



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

**ESTUDIO DEL PROCESO DE AHUMADO FRÍO DE FILETES DE  
CABALLA (*SCOMBER JAPONICUS*). EVALUACIÓN Y  
MODELADO DE PARÁMETROS TECNOLÓGICOS**

TESIS DE DOCTORADO

**Silvina Paola Agustinelli**

Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la Universidad  
Nacional de La Plata como requisito para la obtención del  
grado académico de

**DOCTOR EN INGENIERÍA**

**Dirección de Tesis**

Codirector: Dra. Viviana O. Salvadori      Director: Ing. María I. Yeannes

**Jurado de Tesis**

Dra. Stella Alzamora

Dr. Guillermo Hough

**Fecha de defensa oral y pública: 27 de Marzo de 2014**

El presente trabajo de Tesis para optar al título de Doctor de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata fue realizado en el Laboratorio de Preservación y Calidad de Alimentos (Facultad de Ingeniería, UNMdP) y en el Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA-UNLP-CONICET), bajo la dirección de la Ing. María Isabel Yeannes y la codirección de la Dra. Viviana Olga Salvadori

*Dedico este trabajo de tesis a mi hermosa familia por el infinito apoyo brindado y en especial a mis padres, Mirta y Carlos, porque ellos me han dado todo lo que soy como persona, por su amor y confianza en mí. Sobre todo porque los admiro y son mi ejemplo a seguir.*

## **Agradecimientos**

A mi directora, la Ing. María Isabel Yeannes, por darme la oportunidad de trabajar con ella y ser mi guía en el camino de la investigación, por transmitirme sus conocimientos y experiencia. Por su incondicional apoyo, por su cariño y comprensión. Muchas gracias Marisa!

A mi co-directora, la Dra. Viviana Salvadori, por abrirme las puertas del CIDCA y confiar en mi a la distancia. Por mantenerse conectada para recibir y contestar hasta las preguntas más simples. Gracias por su apoyo y su calidez, porque la aprecio mucho.

A la Ing. Lorena Suarez, de la empresa Copeca S.A., por facilitar las muestras de caballa que fueran necesarias para realizar este trabajo.

A la empresa MIA SA, por permitirme utilizar sus instalaciones y equipos para llevar a cabo las experiencias de ahumado.

Al Ing. Diego D'addato por su tiempo y gran ayuda para hacer el proceso de ahumado.

A la Lic. Silvana Guccione, por su aporte en la determinación de la composición de ácidos grasos. A la empresa Omega Sur que gentilmente permitieron el uso del cromatógrafo gaseoso para las determinaciones de los perfiles de ácidos grasos.

A la Lic. Daniela Menchón y la Lic. Andrea Durruty, por darme la oportunidad de trabajar con ellas a la par y ser unas tesoristas excepcionales.

Al Departamento de Ingeniería Química y en Alimentos de la Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, donde se desarrolló esta tesis y a la Facultad de Ingeniería de la UNLP por permitirme ser alumna del doctorado.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por las becas que me permitieron concretar este trabajo de tesis.

A las distintas personas que componen la comunidad de la Facultad de Ingeniería de la UNMDP, que de alguna manera colaboraron con el desarrollo de esta tesis.

A mis compañeros del GIPCAL, Ale, Celia, Gabi, Gerar, Ire, Mari, María Rosa, Moni y Sil, por las horas de trabajo compartidas entre charlas, mates, almuerzos gourmet y

lindos momentos que hicieron más ameno el trabajo de estos años. Gracias por su cariño y su amistad.

A mis amigas, por formar parte de mi vida y por bancarme siempre.

A mi gran y hermosa familia, abuelos, tíos, primos, sobrinos, por que quizás nunca supe explicarles que era una tesis doctoral y sin embargo me apoyaron y alentaron en todo lo que emprendí, haciéndome sentir privilegiada y orgullosa de la familia que tengo. También a los que ya no están y extraño mucho. Gracias a todos por el amor y el cariño brindado siempre.

A mi hermana Mari, porque siendo mi hermana menor es mi mejor consejera siempre. Por ser mi amiga.

A mis suegros, Silvia y Jorge, a mis cuñados y sobri Mati y a los Menendez, por su cariño y por hacerme sentir parte de la familia.

En especial, a Fabi, mi amor y compañero de ruta. Gracias por su paciencia infinita, por su amor y comprensión.

## **Producido de la tesis**

Parte de los resultados presentados en este trabajo de tesis doctoral han sido publicados en revistas internacionales con referato y en Congresos referados:

### **Publicaciones en revistas con referato:**

- **Agustinelli, S. P.**; Salvadori, V. O.; Yeannes M. I. (2013) Determination of the moisture sorption behaviour of osmotically dehydrated mackerel fillets by means of binary and ternary solutions. *Journal of Food Science and Technology International*.

### **Presentaciones en congresos**

- **Agustinelli, S. P.**; Salvadori, V. O.; Yeannes , M. I. Modelado del proceso de secado-ahumado de filetes de caballa (*Scomber japonicus*). Determinación de coeficientes de difusión. XIV Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos (CYTAL), 5º Simposio Internacional de Nuevas Tecnologías y el III Simposio Latinoamericano sobre Higiene y Calidad de Alimentos – AATA – 23/25 Octubre 2013 – Rosario, Santa Fé, Argentina. Resumen en CD.
- Durruty, M. A.; **Agustinelli, S. P.**; Yeannes, M. I. Características fisico-químicas de productos pesqueros ahumados comercializados a nivel regional. XIV Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de Alimentos (CYTAL), 5º Simposio Internacional de Nuevas Tecnologías y el III Simposio Latinoamericano sobre Higiene y Calidad de Alimentos – AATA – 23/25 Octubre 2013 – Rosario, Santa Fé, Argentina. Resumen en CD.
- **Agustinelli, S. P.** ; Ureta M. M.; Salvadori, V. O.; Yeannes, M. I.. Efecto del agregado de azúcar en solución hipertónica sobre las isotermas de filetes de caballa (*Scomber japonicus*) deshidratadas osmóticamente. VIII Congreso Iberoamericano de Ingeniería en alimentos, CIBIAVIII, Lima, Perú. 23 al 26 de Octubre 2011. Trabajo completo en CD
- **Agustinelli, S. P.**; Menchón, D.; Agüeria, D.; Sanzano, P.; Yeannes, M. I. Proceso de deshidratación osmótica de filetes de carpa común (*Cyprinus carpio*). XIII CYTAL proceeding. XIII Congreso CYTAL, Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, 4º Simposio Internacional de Nuevas Tecnologías. Alimentación y energía: globalización y desafíos - AATA – 19/21 Octubre 2011 – Buenos Aires. Trabajo completo en CD.

- **Agustinelli, S. P.; Salvadori, V. O.; Yeannes, M. I.** Evaluación de modelos de isotermas de sorción de filetes de caballa (*Scomber Japonicus*) deshidratados osmóticamente. XIII CYTAL proceeding. XIII Congreso CYTAL, Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, 4º Simposio Internacional de Nuevas Tecnologías. Alimentación y energía: globalización y desafíos - AATA – 19/21 Octubre 2011 – Buenos Aires. Trabajo completo en CD.
- **Agustinelli, S. P.; Guccione, S.; Yeannes, M. I.** Perfil de ácidos grasos en la especie caballa, *Scomber Japonicus*, fresca y en conserva al natural. XIII Congreso CYTAL, Congreso Argentino de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, 4º Simposio Internacional de Nuevas Tecnologías. Alimentación y energía: globalización y desafíos - AATA – 19/21 Octubre 2011 – Buenos Aires. Resumen en CD.
- **Agustinelli, S. P. & Yeannes, M. I.** Cambios en el color del músculo de caballa (*Scomber Japonicus*) durante su almacenamiento congelado. Proceeding de III Convención Internacional Alimentación Saludable para la Comunidad y el Turismo en el marco de II Congreso Latinoamericano y IV del Caribe sobre Higiene y Calidad en la Alimentación. Organizado por ACTAC. Octubre de 2011, la Habana, Cuba. Trabajo completo en CD. ISBN: 9789597003338-0
- **Agustinelli, S. P. & Yeannes, M. I.** Influencia del tiempo de almacenamiento congelado sobre el perfil de ácidos grasos de caballa (*Scomber japonicus*). III Convención Internacional Alimentación Saludable para la Comunidad y el Turismo en el marco de II Congreso Latinoamericano y IV del Caribe sobre Higiene y Calidad en la Alimentación. Organizado por ACTAC, Asociación para la Ciencia y la Tecnología de los Alimentos de Cuba. 26 al 28 de Septiembre del 2011, la Habana, Cuba. Resumen en CD. ISBN: 9789597003338-0
- **Agustinelli, S. P. & Yeannes, M. I.** Efecto del contenido de sal y de la temperatura sobre las isotermas de sorción de filetes de caballa (*Scomber japonicus*) salados. Proceeding de III Convención Internacional Alimentación Saludable para la Comunidad y el Turismo en el marco de II Congreso Latinoamericano y IV del Caribe sobre Higiene y Calidad en la Alimentación. Organizado por ACTAC. Octubre de 2011, la Habana, Cuba. Trabajo completo en CD. ISBN: 9789597003338-0

## Resumen

En la presente tesis se estudió la factibilidad de caracterizar y modelar la tecnología de ahumado aplicada a una especie pesquera pelágica de Argentina, buscando a partir de las experiencias realizadas obtener un producto de alta calidad final.

Se trabajó sobre la especie *Scomber japonicus*, teleósteo de acuerdo a la clasificación científica por tener un esqueleto óseo, por su tipo de hábitat marino se considera pelágico y por su contenido lipídico una especie grasa. Aproximadamente el 76% de las capturas en el Océano Atlántico Sudoccidental, donde se ubican los principales puertos de Argentina, están destinadas a su elaboración como conserva, siendo apreciada por la excelencia del producto que se obtiene. El porcentaje restante se exporta como pescado entero congelado, siendo, por lo tanto este producto y la conserva, los dos productos que se elaboran en Argentina con esta especie. Las estadísticas indican la posibilidad de expansión del mercado incluyendo productos diferentes. Es por ello que la aplicación de tecnologías tradicionales de procesamiento de pescado, como es el ahumado, se presentan como alternativas para el desarrollo de productos alimenticios de alta calidad nutricional.

El presente trabajo de tesis fue desarrollado en la ciudad de Mar del Plata, caracterizada por su actividad portuaria permitiendo la disposición del recurso pesquero, de infraestructura y equipos para realizarla, con el objetivo de transferir a la industria los conocimientos aportados por el mismo.

En este contexto, se analizaron experimentalmente las distintas etapas que componen el proceso de ahumado sobre la especie, desde la materia prima hasta el producto final listo para consumir, considerando tanto los aspectos fisicoquímicos y nutricionales como sensoriales y microbiológicos implicados.

En el **Capítulo 1**, se hace una Introducción a los aspectos generales involucrados en el desarrollo de este trabajo y se describen los objetivos del mismo.

En el **Capítulo 2** se presenta una Revisión Bibliográfica que profundiza sobre las características de la especie pesquera en estudio: caballa (*Scomber japonicus*) y su relevancia comercial para la región. Se detallan también aspectos particulares sobre la tecnología del ahumado, desde sus inicios, tratamiento de las muestras en cada fase, hasta la situación actual del proceso de ahumado de productos pesqueros en el mundo y en Argentina. Además, se presentan los



antecedentes relativos al estudio de las modificaciones fisicoquímicas y la incidencia de distintas variables sobre el proceso.

En el **Capítulo 3** se describen los estudios experimentales realizados, así como la metodología empleada de análisis fisicoquímico, instrumental, sensorial y microbiológico correspondiente a cada caso.

La caracterización de la materia prima utilizada en la presente tesis se detalla en el **Capítulo 4**, donde se describe el efecto del almacenamiento congelado sobre las características físico-químicas, nutricionales y de color de los ejemplares de caballa.

En el **Capítulo 5** se describe y analiza el comportamiento de la matriz de pescado bajo el tratamiento de deshidratación osmótica, a fin de caracterizar y definir dicho proceso. Se evalúa el efecto de las variables composición de la solución hipertónica y tiempo sobre los flujos de transferencia de masa desde los filetes de pescado hacia la solución circundante así como también en sentido inverso. Las curvas obtenidas fueron ajustadas a modelos matemáticos predictivos para la descripción del proceso. En este mismo apartado se estudian y analizan matemáticamente las isotermas de sorción de los filetes de caballa deshidratados osmóticamente a temperatura de refrigeración (5°C) y a 25°C. Se propone un modelo matemático que contempla el efecto de la temperatura y contenido de cloruro de sodio en los filetes previamente deshidratados osmóticamente, sobre el comportamiento de sorción.

En el **Capítulo 6** se presentan los resultados de las experiencias en la etapa de ahumado propiamente dicho, con sus respectivas operaciones de deshidratado y ahumado dentro del horno. Se analiza el efecto de las variables concentración de sal en las muestras, tiempo y temperatura de procesamiento dentro del equipo de ahumado, sobre las características físico-químicas y de calidad del producto final. Asimismo, se analiza el comportamiento de difusión de agua desde la matriz del filete, en función de las variables de proceso, determinando el coeficiente efectivo de difusión ( $D_{eff}$ ) a fin de caracterizar la pérdida de agua que se lleva a cabo dentro del horno de ahumado.

La evaluación sensorial del producto final y su aceptabilidad se presentan en el **Capítulo 7**. En el mismo se detallan los resultados obtenidos a partir del análisis de un panel entrenado en la evaluación de productos pesqueros y del producto estudiado en este trabajo de tesis. Dichos datos permitieron describir el perfil del aroma y sabor del producto ahumado a partir de caballa (*Scomber japonicus*). Junto con el perfil y los descriptores sensoriales obtenidos por el panel entrenado, se confeccionó una prueba de aceptabilidad para estudiar la reacción del consumidor potencial, resultados que se presentan en este capítulo.

En el **Capítulo 8** se detallan las conclusiones generales de este trabajo y en base a ellas, las **Perspectivas futuras**.

De acuerdo a los resultados obtenidos en las experiencias realizadas se caracterizó la materia prima, y se evaluó su comportamiento durante el almacenamiento congelado, resultando apta para la aplicación de las distintas etapas que contempla el proceso de ahumado en frío a fin de obtener un producto de alta calidad. Se realizó el diseño y modelado del proceso de ahumado de filetes de caballa, con resultados satisfactorios en cuanto a la aplicación de modelos empíricos y a la aceptabilidad sensorial del producto así desarrollado.

# ÍNDICE

<b>RESUMEN.....</b>	<b>8</b>
<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>17</b>
1.1    INTRODUCCIÓN.....	17
1.2    OBJETIVOS .....	19
<b>CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
2.1.    LA ESPECIE: CABALLA (SCOMBER JAPONICUS) .....	26
2.1.1    DISTRIBUCIÓN GEOGRÁFICA Y EXPLOTACIÓN DEL RECURSO .....	26
2.1.2    UTILIZACIÓN DEL RECURSO .....	30
2.1.3    CARACTERÍSTICAS BIOLÓGICAS .....	30
2.1.4    ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ESPECIE.....	32
2.1.5    VALOR NUTRICIONAL.....	34
2.1.6    CARACTERÍSTICAS BIOQUÍMICAS PRINCIPALES ASOCIADAS AL DETERIORO QUÍMICO Y BACTERIANO .....	36
2.2    AHUMADO .....	42
2.2.1    ANTECEDENTES .....	42
2.2.2    TECNOLOGÍA DEL AHUMADO .....	45
2.2.2.1    ETAPAS PREVIAS AL AHUMADO.....	47
2.2.2.2    SALADO .....	48
2.2.2.3    DESHIDRATACIÓN Y AHUMADO .....	54
2.2.2.4    ETAPAS DE ENVASADO Y ALMACENAMIENTO .....	60
2.2.3    EVALUACIÓN SENSORIAL APLICADA A PRODUCTOS PESQUEROS AHUMADOS.....	61
2.2.4    MICROBIOLOGÍA .....	63
2.2.5    MODELADO MATEMÁTICO DE LOS PROCESOS DE TRANSFERENCIA DE MASA .....	67
<b>CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>73</b>
3.1    MATERIA PRIMA.....	74
3.2    PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y METODOLOGÍA.....	74
3.2.1    DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN PROXIMAL DE LA MATERIA PRIMA CONGELADA .....	76
3.2.1.1    CONTENIDO DE AGUA.....	76
3.2.1.2    LÍPIDOS TOTALES .....	76

3.2.1.3	PROTEÍNA TOTAL.....	77
3.2.1.4	CENIZAS .....	77
3.2.2	ANÁLISIS DE CAMBIOS FÍSICOQUÍMICOS.....	77
3.2.2.1	EVALUACIÓN DEL NIVEL DE OXIDACIÓN LIPÍDICA. SUSTANCIAS REACTIVAS AL ÁCIDO 2- TIOBARBITÚRICO (TBA-RS).....	77
3.2.2.2	DETERMINACIÓN DEL NITRÓGENO BÁSICO VOLÁTIL TOTAL (NBVT) .....	79
3.2.2.3	DETERMINACIÓN DE HISTAMINA.....	80
3.2.2.4	DETERMINACIÓN DEL PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS .....	80
3.2.2.5	MEDICIÓN INSTRUMENTAL DEL COLOR.....	81
3.2.2.6	DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE CLORURO DE SODIO (CLNa) .....	82
3.2.2.7	DETERMINACIÓN DE CONTENIDO DE SACAROSA.....	82
3.2.2.8	MEDICIÓN DE ACTIVIDAD DE AGUA (AW).....	83
3.3	DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA.....	83
3.4	DETERMINACIÓN DE ISOTERMAS DE SORCIÓN DE FILETES DESHIDRATADOS OSMÓTICAMENTE .....	84
3.5	AHUMADO .....	86
3.6	ANÁLISIS MICROBIOLÓGICOS .....	90
3.6.1	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	90
3.6.1.1	RECuento DE BACTERIAS AEROBIAS MESÓFILAS TOTALES (BAM) Y BACTERIAS PSICRÓTROFAS (BP) .....	90
3.6.1.2	RECuento DE STAPHYLOCOCCUS SPP. IDENTIFICACION DE STAPHYLOCOCCUS AUREUS .....	90
3.6.1.3	INVESTIGACIÓN Y RECuento DE MICROORGANISMOS CLOSTRIDIOS SULFITO-REDUCTORES (CSR) .....	91
3.6.1.4	RECuento DE MOHOS Y LEVADURAS.....	91
3.7	ANÁLISIS SENSORIAL.....	91
3.7.1	ANÁLISIS DESCRIPTIVO DEL AROMA Y SABOR.....	91
3.7.2	PRUEBA DE ACEPTABILIDAD .....	93
3.7.2.1	SELECCIÓN DE PARTICIPANTES, PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y EVALUACIÓN .....	93
3.8	MODELOS MATEMÁTICOS .....	95
3.8.1	PROCESO DE DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA.....	95
3.8.1.1	MODELO DE PELEG .....	95
3.8.1.2	MODELO DE ZUGARRAMURDI & LUPÍN (Z&L).....	96
3.8.1.3	MODELO DE WEIBULL .....	97

3.8.2	PREDICCIÓN DE AW .....	97
3.8.3	ISOTERMAS DE SORCIÓN .....	99
3.9	ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS DATOS .....	100
3.9.1	VALIDACIÓN DE LOS MODELOS.....	100
<b>CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....</b>		<b>102</b>
4.1	RESULTADOS .....	102
4.1.1	COMPOSICIÓN PROXIMAL DE MATERIA PRIMA.....	102
4.1.2	CAMBIOS FÍSICO-QUÍMICOS DURANTE ALMACENAMIENTO .....	104
4.1.2.1	EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO DE NITRÓGENO BÁSICO VOLÁTIL TOTAL(NBVT) .....	104
4.1.2.2	FORMACIÓN DE HISTAMINA .....	106
4.1.2.3	MODIFICACIONES EN EL PERFIL DE ÁCIDOS GRASOS .....	107
4.1.2.4	ANÁLISIS DE LA EVOLUCIÓN DE LA OXIDACIÓN LIPÍDICA: DETERMINACIÓN DEL N° TBA-RS .....	115
4.1.2.5	EVOLUCIÓN DEL COLOR.....	118
4.2	CONCLUSIONES PARCIALES.....	121
<b>CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN Y MODELADO DEL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA</b> .....		<b>125</b>
5.1	RESULTADOS .....	126
5.1.1	TRANSFERENCIA DE MASA.....	126
5.1.1.1	CINÉTICA DE PÉRDIDA DE AGUA Y GANANCIA DE SOLUTOS: CLNA Y SACAROSA .....	126
5.1.2	MODELADO MATEMÁTICO DEL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA DE FILETES DE CABALLA.....	131
5.1.2.1	MODELOS DE WEIBULL Y DE PELEG PARA EXPLICAR EL COMPORTAMIENTO DE DO BAJO SOLUCIONES BINARIAS (S1 Y S4) .....	134
5.1.2.1.1	CAMBIOS EN EL CONTENIDO DE AGUA .....	134
5.1.2.1.2	CAMBIOS EN LA GANANCIA DE CLNA.....	135
5.1.2.2	MODELO DE PELEG PARA EXPLICAR EL COMPORTAMIENTO DE DO BAJO SOLUCIONES TERNARIAS (S2, S3, S5 Y S6).....	136
5.1.2.2.1	PARÁMETROS DEL MODELO PARA LA PÉRDIDA DE AGUA .....	136
5.1.2.2.2	PARÁMETROS DEL MODELO PARA LA GANANCIA DE SAL.....	137
5.1.2.2.3	PARÁMETROS DEL MODELO PARA LA GANANCIA DE SACAROSA .....	138
5.1.3	MODELO DE PELEG GENERAL PARA LA DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA DE FILETES DE CABALLA Y SU VALIDACIÓN.....	139

5.2	ANÁLISIS DEL VALOR DE ACTIVIDAD DE AGUA DE LAS SOLUCIONES HIPERTÓNICAS: COMPARACIÓN DE VALORES EXPERIMENTALES VS. ESTIMADOS .....	140
5.3	DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE SORCIÓN DE HUMEDAD DE FILETES DE CABALLA (SCOMBER JAPONICUS) DESHIDRATADOS OSMÓTICAMENTE .....	141
5.3.1	ASPECTOS FÍSICOQUÍMICOS .....	142
5.3.1.1	ISOTERMAS DE SORCIÓN .....	143
5.3.1.2	MODELOS MATEMÁTICOS .....	145
5.3.1.3	VALIDACIÓN DEL MODELO COMPLETO DE OSWIN MODIFICADO .....	148
5.4	CONCLUSIONES PARCIALES.....	149
<b>CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE AHUMADO EN FRÍO .....</b>		<b>152</b>
6.1	RESULTADOS .....	152
6.1.1	ETAPA DE INMERSIÓN EN SOLUCIÓN HIPERTÓNICA SELECCIONADA.....	152
6.1.2	MODIFICACIONES EN EL CONTENIDO LIPÍDICO – NRO. TBA-RS.....	153
6.1.3	MODIFICACIONES EN EL COLOR INSTRUMENTAL.....	157
6.1.4.1	CAMBIOS EN EL PARÁMETRO A*: .....	157
6.1.4.2	CAMBIOS EN EL PARÁMETRO B*: .....	158
6.1.4.3	CAMBIOS EN EL PARÁMETRO L*: .....	159
6.1.4.4	CAMBIOS EN EL VALOR $\Delta E^*$ .....	160
6.1.5	OPERACIONES DENTRO DEL HORNO DE AHUMADO: DESHIDRATADO Y AHUMADO .....	160
6.1.5.1	MODIFICACIONES EN EL COLOR INSTRUMENTAL.....	160
6.1.6	MODIFICACIONES EN EL COLOR INSTRUMENTAL: EFECTO GLOBAL DEL PROCESO DE AHUMADO.....	166
6.1.7	EVOLUCIÓN DE LA ACTIVIDAD DE AGUA: EFECTO GLOBAL DEL PROCESO DE AHUMADO .....	167
6.1.8	MODELADO DE LA ETAPA DE AHUMADO (OPERACIONES DE DESHIDRATADO Y AHUMADO) DE FILETES DE CABALLA (SCOMBER JAPONICUS). DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES DE DIFUSIÓN ( $D_{EFF}$ ) DE AGUA. ....	170
6.1.9	CALIDAD MICROBIOLÓGICA DEL PRODUCTO FINAL Y COMPORTAMIENTO DE LA FLORA NATIVA DURANTE LAS ETAPAS DEL PROCESO DE AHUMADO.....	172
6.2	CONCLUSIONES PARCIALES.....	175
<b>CAPÍTULO 7. EVALUACIÓN SENSORIAL .....</b>		<b>178</b>
7.1	RESULTADOS .....	178
7.1.1	ANÁLISIS DESCRIPTIVO DEL AROMA Y SABOR.....	178
7.1.2	ACEPTABILIDAD GLOBAL.....	184
7.2	CONCLUSIONES PARCIALES.....	191

<b>CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>194</b>
<b>PERSPECTIVAS FUTURAS .....</b>	<b>198</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>200</b>

# ***CAPÍTULO 1***

---

**INTRODUCCIÓN**

**OBJETIVOS**



# Capítulo 1.

## 1.1 Introducción

Desde los inicios de la historia del género humano se pueden distinguir diferentes formas de relación entre el ser humano y los recursos que el medio le provee, especialmente con el recurso pesquero. Desde la antigüedad, la pesca se consideró un recurso ilimitado y constituyó una fuente importante de alimentos para la supervivencia y posteriormente también de beneficios económicos para quienes se dedicaron a explotarla.

A partir de de 1980 y gracias al desarrollo del concepto de “sustentabilidad”, el recurso pesquero comienza a entenderse como agotable (FAO, 1995; Foladori & Tommasino, 2000). Este cambio de concepción acarrea una nueva mirada hacia las formas de utilizar este tipo de alimento y consecuentemente, la necesidad de realizar su extracción de forma que permita disponer del recurso a través del tiempo. Es decir, comenzó a ordenarse la explotación para que sea sustentable.

En la actualidad y como proyección al futuro, la comunidad científica germina una nueva forma de relación con la pesca. Esta idea considera diversificar la extracción, producción y consumo del recurso pesquero, evitando la explotación permanente (sustentable o no) de las mismas especies. El éxito de esta nueva idea depende, en principio, de lograr desarrollar conocimientos sobre las características de especies que pueden considerarse poco aprovechadas o descartadas para el consumo humano y de los posibles tipos de procesos que pueden ser aplicados a las mismas para el desarrollo de nuevos productos alimenticios de alta calidad nutricional.

El ahumado, como tecnología tradicional de elaboración de productos cárnicos y de pescado, pertenece a los sistemas más antiguos empleados por el hombre para el procesamiento, conservación y consumo de alimentos, practicado ya en la prehistoria y que ha mantenido su importancia hasta nuestros días (AFDO, 1991; Lück, 1981; Möhler, 1980; Multon, 1988; Russell & Gould, 1991; Yeannes, 2006). De acuerdo con la temperatura y la condición del humo se distinguen el ahumado frío (que se produce a temperatura menor a 30 °C) y el ahumado caliente (a temperatura mayor de 60 °C) como los más utilizados actualmente (Lück, 1981; Multon, 1988). Su aplicación como tecnología de conservación está relacionada con un proceso de salado y ahumado, que define su vida útil de acuerdo a la intensidad y al tipo de proceso aplicado. La sinergia entre el agregado de sal al músculo, el efecto antioxidante y antimicrobiano de los componentes del humo (aldehídos, cetonas, alcoholes, hidrocarburos, fenoles, etc.) y la

deshidratación durante el ahumado, confluye en una combinación de factores que define al ahumado como un proceso de conservación (Connell, 1990).

Actualmente debido a la posibilidad de utilización de las nuevas tecnologías de envasado y el uso de la refrigeración, se ha reducido la necesidad de aplicar procesos tan intensos para la preservación de los alimentos. Así, el ahumado es en algunos casos empleado con el único objetivo de modificar caracteres sensoriales (sabor, color y aroma) en productos mínimamente procesados con baja concentración de sal de modo de satisfacer el gusto y necesidades del consumidor.

La especie pesquera que por excelencia se utiliza para ahumar es el Salmón (*Salmo salar*), aplicando en este caso fundamentalmente el proceso de ahumado en frío. Una vasta cantidad de estudios científicos, tesis y reportes técnicos se han realizado sobre esta especie pesquera en cuanto a su comportamiento fisicoquímico, bioquímico, microbiológico y sensorial durante todas las etapas del proceso, considerando las características de la materia prima fresca y congelada, el salado, el ahumado propiamente dicho y durante su conservación y vida útil (Birkeland et al., 2004; Cardinal et al., 2001; Espe et al., 2001; Gallart-Jornet et al., 2007a y b; Løje, 2007; Martínez et al., 2007; Martínez et al., 2012). La acuicultura de esta especie también es una gran fuente de numerosos estudios dado que, gracias a este tipo de producción de recursos pesqueros se han podido controlar factores biológicos que se relacionan con la calidad del salmón fresco, como la composición química, el color, textura y su estabilidad (Dondero et al., 2004; Gómez-Guillén et al., 2000; Montero et al., 2003; Sigholt et al., 1997).

Siendo el ahumado una opción viable para el desarrollo de productos pesqueros, otorgando un agregado de valor a los mismos, se han realizado estudios sobre especies alternativas como son la trucha arcoiris, lubina (Fuentes et al., 2010), caballa (Goulas & Kontominas, 2005), bacaladilla y sardina (Gómez-Guillén et al., 2009), arenque (Cardinal et al. 2006) y pez espada (Muratore & Licciardello, 2005), obteniéndose resultados satisfactorios.

El objetivo en común de estos trabajos es analizar principalmente los cambios en las características fisicoquímicas y sensoriales de acuerdo a la técnica de ahumado aplicada y su efecto sobre la vida útil. Escasos son los estudios donde se tienen en cuenta los conceptos básicos de la ingeniería en alimentos sobre modelado y cinética que permitan generar herramientas aplicables a las necesidades de la industria.

La caballa (*Scomber spp*) se presenta como uno de los recursos pesqueros más importantes en el mundo con una distribución circunglobal desde Nova Scotia hasta la costa este de la Argentina. En ciertos sectores como el Pacífico Oriental y el Pacífico noroccidental esta especie está siendo

plenamente explotada, siendo los países con mayores capturas China (522.663 t) y Perú (527.729 t) en el año 2010. En la Argentina, la especie de caballa, *Scomber japonicus*, es el recurso principal para la industria conservera cuyo objetivo es el mercado interno. Su captura se realiza desde la Zona Común de pesca Argentino-Uruguaya (35 °S) hasta el paralelo de 45 °S, incluyendo el Golfo de San Matías. Presenta una biomasa que ronda las 92.000 t, una Captura Máxima Permisible (CMP) que para el año 2012 fue superior a las 30.000 t, considerando el efectivo norte (14.200 t) y el efectivo sur (16.300 t) (CFP, RE-17-2012-CFP). Su captura en los últimos diez años incremento desde 5.000 t hasta 20.700 t en el año 2012 (Minagri, 2013).

Considerando el alto valor nutricional para la dieta humana que posee la caballa, por su contenido proteico, siendo rica en vitaminas, minerales y ácidos grasos poliinsaturados, la tecnología de ahumado se presenta como una alternativa para elevar su valor comercial, así como diversificar su consumo y el de pescado en general (Bertullo et al., 1996; Perrota et al., 2001).

En esta **tesis** se propone utilizar la tecnología de ahumado para desarrollar un producto pesquero de alta calidad a partir de filetes de caballa (*Scomber japonicus*). Para ello se debe caracterizar la materia prima a utilizar, (muestras congeladas), considerar la etapa de deshidratación osmótica que implica el salado previo a la etapa de ahumado (fenómenos de transferencia de masa, dados por los flujos de pérdida de agua y entrada de solutos al músculo); las distintas operaciones que componen la etapa de ahumado que generan cambios fisicoquímicos y sensoriales y el estudio del perfil sensorial del producto final y su aceptabilidad, generando una fuente de datos que permiten tener un mejor entendimiento de las aplicaciones del proceso.

El desarrollo de un estudio adecuado dará lugar a una utilización más eficiente de este recurso pesquero.

## **1.2Objetivos**

El **objetivo general** del presente trabajo fue caracterizar y modelar el proceso de ahumado de caballa (*Scomber japonicus*), buscando un producto de alta calidad final.

Con el fin de alcanzar este objetivo general se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- Determinar las características fisicoquímicas: composición proximal, valor nutricional y otros parámetros fisicoquímicos (NBVT, TBA-RS, color) de la caballa (*S. japonicus*) y evaluar el efecto de su almacenamiento congelado.

- Analizar el efecto del uso de soluciones binarias (sal y agua) y ternarias (sal, azúcar y agua) sobre la cinética de deshidratación osmótica durante la etapa correspondiente previa al ahumado.
- Analizar modelos matemáticos empíricos existentes y su aplicabilidad en la descripción de la deshidratación osmótica.
- Determinar el comportamiento de las características fisicoquímicas, microbiológicas y de calidad durante el proceso de ahumado en función de las variables a estudiar (tiempos de DO, temperatura dentro del horno). Definir la cinética de deshidratación a partir de la determinación del coeficiente de difusión efectivo ( $D_{eff}$ )
- Determinar el perfil sensorial del filete de caballa ahumada y analizar su aceptabilidad.

# ***CAPÍTULO 2***

## **REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

## **Capítulo 2. *Revisión bibliográfica***

El hombre ha capturado peces para su alimentación desde las primeras etapas de su existencia. Durante milenios sólo satisfacía las necesidades de alimento del momento, propias y de su familia, pero desde que se descubre la posibilidad de extender la vida útil del alimento mediante métodos de conservación como el salado y el ahumado, el pescado se convirtió en un producto comercial desarrollándose otras maneras de captura y transporte, creciendo considerablemente gracias a esta posibilidad, su consumo en zonas costeras y regiones del mundo sin puertos (Ruiter, 1999).

De acuerdo a los informes presentados por FAO (2012), en los últimos 50 años, el suministro mundial de productos pesqueros destinados al consumo humano ha superado el crecimiento de la población mundial, siendo actualmente el recurso pesquero una fuente esencial de alimentos nutritivos y proteínas animales para gran parte de la población mundial. Además, el sector pesquero proporciona ingresos, tanto directa como indirectamente, a una parte considerable de la población mundial. Sin embargo, las contribuciones fundamentales de la pesca a la seguridad alimentaria y el crecimiento económico mundial se ven limitadas por una serie de problemas. Entre ellos, cabe citar las deficiencias de los regímenes de ordenación pesquera, los conflictos por la utilización de los recursos naturales, el uso persistente de prácticas pesqueras inadecuadas, la no incorporación de las prioridades y los derechos de las comunidades pesqueras en pequeña escala, entre otras (FAO, 2012).

La supuesta abundancia relativa, llevó a interpretar que los recursos pesqueros eran prácticamente inagotables; hoy, como resultado de este concepto existe una sobreexplotación, encontrando que ya no quedan caladeros vírgenes en el mundo y en algunos casos se ha llegado a la extinción de ciertas especies. Esto motivó a que se elaboraran normas para disminuir el costo ambiental y social. Un ejemplo de ello es el Código de Conducta para la Pesca Responsable (FAO, 1995), que sirve como orientación para lograr prácticas pesqueras sustentables siendo su aplicación de carácter voluntario.

En relación a la República Argentina, la actividad pesquera se inició en Mar del Plata, comenzando la pesca costera en el siglo pasado y con el ingreso de las corrientes inmigratorias de principios de siglo que aportaron los elementos fundamentales para el desarrollo de las pesquerías marítimas (Rearte, 2002).

La pesca comercial en gran escala, es una actividad económica reciente en la Argentina, considerando que antes de 1960 el principal mercado era exclusivamente el interno.

Hacia el final de la década del 80 se produjo un proceso de transformación productiva en el sector, que provocó una expansión de las capturas y de la producción inédita para los caladeros de la Argentina, que concluyó en 1997 con la sobreexplotación del recurso principal, merluza común (*Merluccius hubbsi*) y la explotación plena de la mayoría de los recursos pesqueros (Rearte, 2002). Es a partir de este año que comienza a regir la actividad pesquera bajo un marco legal cubierto por la Ley 24.922 (Régimen Federal de Pesca). En ella se crea el Consejo Federal Pesquero cuya función principal es la de establecer la política pesquera nacional. Otras funciones de este Consejo son, entre las más importantes, establecer la política de investigación pesquera, la Captura Máxima Permisible por especie y planificar el desarrollo pesquero nacional. En la mencionada ley se establecen una serie de normas que tienen por objeto regular la actividad pesquera a fin de evitar excesos de explotación y prevenir daños al ecosistema.

Sin embargo, desde hace más de una década que existe un riesgo de colapso de los principales recursos pesqueros, debido a una crónica sobreexplotación y a prácticas inadecuadas. El desafío singular es ordenar el uso del medio marino de manera de alcanzar el máximo beneficio presente sin comprometer su estado futuro.

A raíz de estos profundos cambios que se presentan en el actual panorama productivo, las empresas necesitarán, a corto o mediano plazo, contar con información que les posibilite tomar decisiones para diversificar su producción, desarrollar productos y procesos que permitan el aprovechamiento sustentable de especies pesqueras (de mar o agua dulce) así como el aprovechamiento integral de los subproductos de la industria pesquera, usando tecnologías apropiadas.

En este contexto, es que las bases de Tecnología de Obstáculos se presentan como un recurso científico para el desarrollo de productos pesqueros a partir de especies alternativas o excedentarias. En la Tecnología de Obstáculos, Procesos o Factores Combinados se utiliza la acción de diferentes métodos de conservación, adecuadamente combinados para obtener alimentos microbiológicamente estables y con características nutricionales y sensoriales óptimas (Alzamora, 1997; Leistner & Gorris León, 1995). Bajo esta metodología es que se hallan los productos llamados preservas. Estos requieren menores inversiones de capital que los productos congelados o en conservas. Asimismo pueden utilizar en algunos casos fuentes naturales de energía o la utilización de la misma es mínima o inexistente (Yeannes, 2006).

En referencia a este tema, los estudios científicos contemporáneos presentados en revistas internacionales abarcan desde la aplicación de tecnologías tradicionales (salado, marinado, ahumado) sobre nuevas especies pesqueras hasta métodos más sofisticados (irradiación), además de la combinación de los mismos (Badr, 2012; Corzo et al., 2007; Fuentes et al., 2010; Goulas & Kontominas, 2005; Medina-Vivanco et al., 2002; Tomac & Yeannes, 2012, Yeannes, 2006, Yeannes, 2009). Esto permite obtener fuentes de información acerca del uso de estas metodologías, el comportamiento de la matriz del pescado, datos de transferencia de masa y calor dentro de la misma, vida útil del producto obtenido, su perfil sensorial y descriptores que identifican el mismo, entre otros.

El proceso de ahumado comprende una de las tecnologías más tradicionales para la transformación del pescado en un alimento listo para consumir, que se mantiene vigente en la actualidad. Su estudio científico se focaliza principalmente sobre la especie *Salmo salar*, producto que es considerado popular para los consumidores y un commodity de gran importancia para la economía mundial (Birkeland et al., 2004; Cardinal et al., 2001; Espe et al., 2001; Gallart-Jornet et al., 2007b; Løje, 2007; Martinez et al., 2007).

El ahumado de salmón como de distintas especies pesqueras es una práctica común y tradicional en muchos países europeos, así como países de África, Asia y América (Cardinal et al., 2001; Fuentes et al., 2010; Løje, 2007; Njai, 2000). Los productos ahumados varían entre países de acuerdo al procedimiento aplicado, a las especies pesqueras disponibles, al desarrollo tecnológico del país, al gusto de los consumidores, entre otros (Borgstrom, 1965; Cardinal et al., 2001; Cardinal et al., 2006).

En Argentina la producción de pescado ahumado está principalmente asociada a lo artesanal y a los productos gourmet (Cavallera, 2008). Las pequeñas y medianas empresas se encuentran principalmente en la región patagónica donde la producción acuícola de trucha y salmón resulta la materia prima para lograr productos de excelente calidad. Aunque también existen plantas productoras en la provincia de Buenos Aires, puerto de Mar del Plata, donde la materia prima (*Salmo salar*) es importada desde Chile como principal proveedor. Su comercialización es destinada al mercado interno. Sin embargo existe cierta producción que se exporta de acuerdo a los datos presentados por la Oficina Económica y Comercial de la Embajada de España en Buenos Aires acerca de El Mercado de la Pesca en Argentina (Maison, 2013) y por el Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca Argentino (Cavallera, 2008), acerca del ítem pescado ahumado dentro de lo que corresponde a la partida arancelaria 03.05 (Pescado seco, salado o en salmuera; pescado ahumado, incluso cocido antes o durante el ahumado; harina, polvo y "pellets" de pescado, aptos para la alimentación humana, Fig. 2.1). Respecto a los valores presentados en la



Fig. 2.1, el 75% corresponde a la anchoita salada-madurada, siendo el resto los demás ítems mencionados (Minagri, 2013).

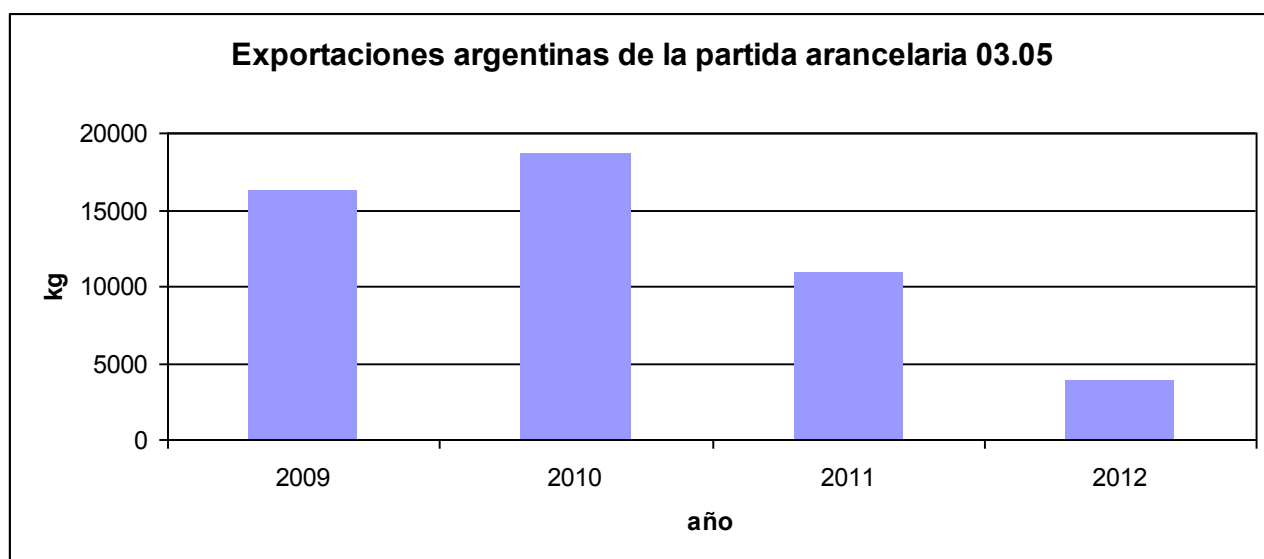


Fig. 2.1- Evolución de las exportaciones de los productos correspondientes a la partida arancelaria 03.05 que contempla los productos pesqueros ahumados (Maison, 2013).

Como puede observarse en el gráfico las exportaciones de estos productos han disminuido en los últimos dos años. De acuerdo a los estudios presentados por Maison (2013) respecto al mercado de la pesca en Argentina, este importante descenso ha sido causado tanto por el incremento de los costos locales de producción, que ha provocado el cese de actividad de algunas empresas, como problemas climáticos y a conflictos con los sindicatos de trabajadores de la pesca que afectó al número de capturas realizadas.

Cavallera (2008) presenta un artículo acerca de los *productos gourmet* en la revista Alimentos Argentinos, publicada por el Ministerio de, Agricultura, Ganadería y Pesca concluyendo que estos alimentos argentinos reúnen excelentes condiciones para que su consumo crezca y se consolide en Argentina y en el mundo, considerando que el aporte de los sectores públicos y privados resulta fundamental para lograr su éxito. Es por ello, que en este trabajo de tesis se consideró importante realizar los estudios sobre una especie con posibilidades de mayor explotación como lo es la caballa (*S. japonicus*) y de fácil acceso a la empresas (puerto Mar del Plata), teniendo un menor costo con respecto a las tradicionalmente utilizadas para el ahumado (salmón, trucha) y con un con alto valor nutricional. Asimismo analizar la aplicación del proceso de ahumado sobre esta especie forma parte del aporte y generación de herramientas de gran utilidad para los elaboradores de estos productos.

## 2.1. La Especie: Caballa (*Scomber japonicus*)

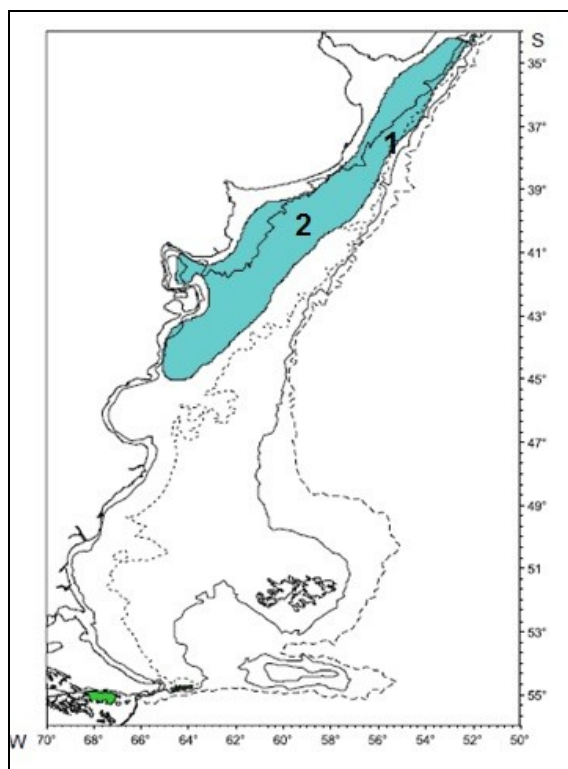
### 2.1.1 Distribución geográfica y Explotación del Recurso

La caballa (*Scomber japonicus*) es una especie cosmopolita que se distribuye (Fig. 2.2) en aguas cálidas y templadas de los océanos Atlántico, Índico y Pacífico (Kühlmann, 1985).



Fig. 2.2- Distribución geográfica mundial (Kühlmann, 1985).

En Argentina la caballa posee una amplia distribución sobre el Océano Atlántico Sudoccidental (Fig. 2.3), extendiéndose desde la Zona Común de pesca Argentino-Uruguaya (35 °S) hasta el paralelo de 45 °S, incluyendo el Golfo de San Matías. De acuerdo a estudios morfométricos, se distinguen dos unidades de manejo (denominadas efectivos) separadas entre sí por el paralelo 39°S: uno de ellos, el “efectivo marplatense” o “norte”, que se distribuye desde el paralelo 35 °S hasta proximidades de Mar del Plata (38 °S), área n° 1 en la Fig. 2.3 y el otro efectivo, del sector “El Rincón”, que lo hace al sur de 39 ° y hasta 45 °S, área n° 2 en la Fig. 2.3, denominándose “efectivo sur” (Cousseau & Perrota, 2000).



**Fig. 2.3-** Distribución geográfica de la especie *Scomber japonicus* en Argentina (Cousseau & Perrotta, 2000).

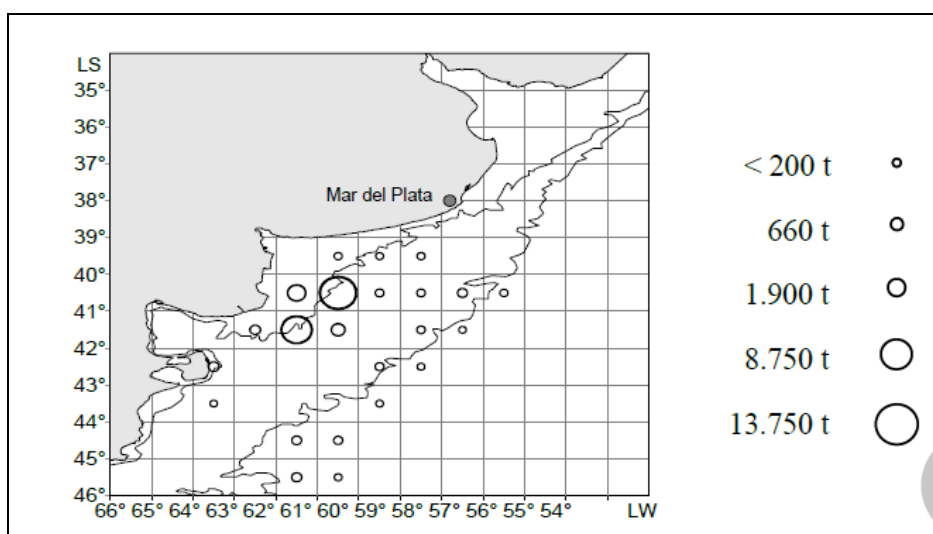
De acuerdo a estudios realizados por el Instituto Nacional de Investigación Desarrollo Pesquero (INIDEP) históricamente la pesquería de caballa se realizó sobre el efectivo norte por la flota de rada con asiento en el puerto de Mar del Plata, hacia fines de la primavera y principios de verano, cuando el recurso se acerca a la costa a reproducirse (Perrotta et al., 2001).

Es a comienzos de la década del noventa que el efectivo sur empieza a ser explotado por embarcaciones de altura, entre agosto y noviembre, en la zona denominada “El Rincón”, entre 39°S y 41 °30’ S, al oeste de 59 °W (Perrotta, 1992). Posteriormente, se incorporan embarcaciones costeras y fresqueras de altura con redes de arrastre de fondo. En la zona de captura norte, los adultos a partir de los 2 años de vida (27 - 29 cm de longitud total), comienzan la migración en octubre, aproximadamente, extendiéndose hasta fines de enero - principios de febrero, coincidiendo con la época reproductiva. Durante este período se lleva a cabo la temporada de pesca (octubre-enero), donde el efectivo es explotado capturando especímenes adultos y esporádicamente juveniles (Perrotta et al., 2001). Al finalizar la misma, cuando la temperatura del mar en superficie supera los 19 °C, los adultos se retiran a aguas intermedias de plataforma de menor temperatura y salinidad con abundante macroplankton y anchoita (*Engraulis anchoita*), proporcionando condiciones adecuadas de alimentación. Por su parte, a profundidades menores de 50 m, las mayores temperaturas y la presencia de microzooplankton garantizan el

desarrollo y la alimentación de huevos y larvas de la especie (Garciaarena & Buratti, 2012; Perrotta et al., 2001).

La pesca de especímenes adultos en el efectivo sur, se lleva a cabo desde fines de invierno y durante la primavera y es efectuada principalmente por buques fresqueros costeros y de altura provenientes de Mar del Plata (Garciaarena & Buratti, 2012).

De acuerdo a los estudios realizados anualmente por el programa Pesquerías de Peces Pelágicos del INIDEP, los mayores desembarques corresponden al efectivo sur (Fig. 2.4).

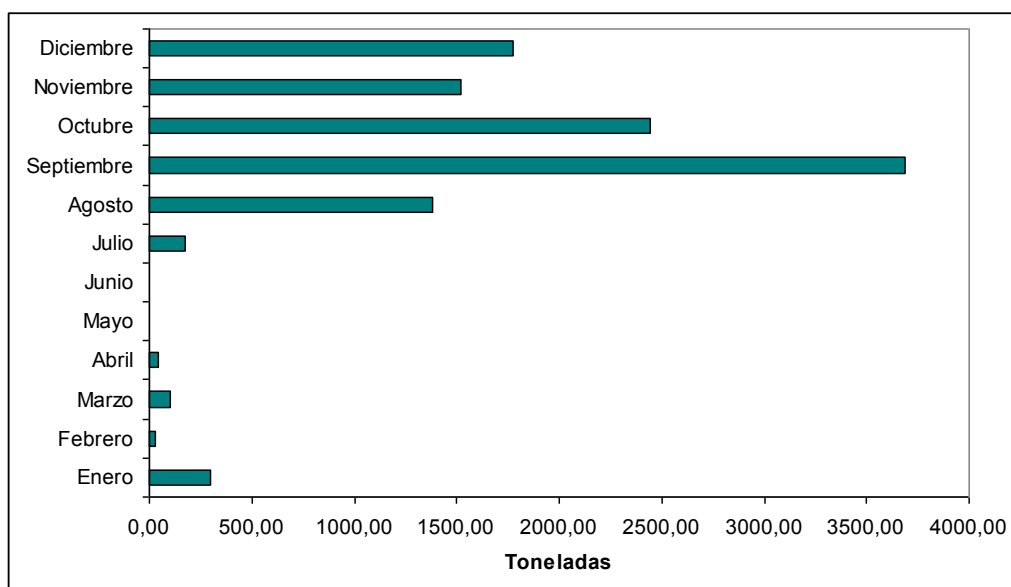


**Fig. 2.4-** Distribución de las capturas de caballa efectuadas al sur de 39° S por la flota comercial. Año 2011. (Garciaarena & Buratti, 2012)

Esta zona resulta de particular interés debido a su importancia tanto en la reproducción como en la cría de diferentes especies del llamado “variado costero” (pesquería demersal<sup>1</sup> multiespecífica), además de especies pelágicas como caballa y anchoita (Garciaarena & Pájaro, 2010).

Los desembarques por mes, como promedio de los valores obtenidos por el Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca (Minagri, 2013) en la última década (2002-2012), se resumen en la fig 2.5.

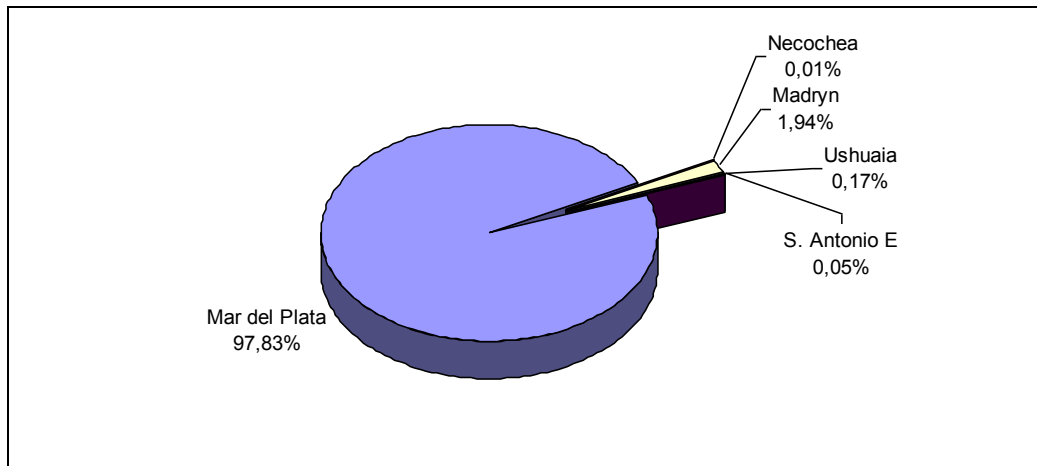
<sup>1</sup> Demersal: especies pesqueras que se alimentan en el fondo del mar y se mueven sólo periódicamente (Huss, 1999)



**Fig.2.5-** Desembarques totales de *Scomber japonicus* por mes. Promedio años 2002-2012 (Minagri, 2013).

Las variaciones en las capturas de la flota marplatense son producidas principalmente por cambios en la accesibilidad del recurso. El factor de la capturabilidad puede aumentar cuando las embarcaciones se desplazan hacia aguas más profundas, o bien si las masas de agua de zonas más oceánicas se aproximan a la costa. Aunque la disponibilidad de caballas en el área de pesca sea abundante, cuando el mercado requiere pocos volúmenes de captura se produce una disminución del esfuerzo y del área de acción de la flota. De esta forma el mercado se convierte en el principal regulador de la magnitud de los desembarques de la especie.

Estos desembarques se centralizan en el puerto de Mar del Plata, donde es procesado el 97,83 % del total capturado, seguido por pequeños porcentajes en los puertos de Puerto Madryn, Ushuahia, Necochea y San Antonio Este (figura 2.6) (Minagri, 2013).



**Fig. 2.6-** Desembarques anuales de *Scomber japonicus* por puerto (Minagri, 2013).

### **2.1.2 Utilización del recurso**

La caballa como recurso pesquero tiene como destino principal la industria conservera (76 %), comercializada en el mercado interno y el resto se exporta como pescado entero congelado, siendo Brasil el principal país importador (Minagri, 2013).

Como conserva es muy apreciada por la excelencia del producto que se obtiene, presentada en aceite o al natural. Esta aptitud se debe a su composición proximal (elevado contenido de lípidos) y características musculares que le permite soportar los tratamientos de cocción necesarios para obtener la conserva (Casales & Yeannes, 1987).

Siendo los meses de agosto a enero los de mayores capturas, actualmente los frigoríficos almacenan los especímenes en sus cámaras de congelación y llegan a subalquilar espacio en otros establecimientos a fin de tener un stock que les permita trabajar durante todo el año.

### **2.1.3 Características Biológicas**

La especie *Scomber japonicus* (Fig. 2.7) es un pez óseo, que pertenece a la familia de los escómbridos, orden de los Perciformes (Tabla 2.1). En Argentina es denominada caballa o “magrú”.



Fig. 2.7- Caballa (*Scomber japonicus*)

Tabla 2.1 – Peces marinos capturados en aguas argentinas (CAA, 2012).

Familia	Especie	Nombre Común
Bothidae	<i>Paralichthys</i> spp	Lenguados
Gadidae	<i>Merluccius merluccius hubbsi</i>	Merluza
Macruridae	<i>Macroronus magellanicus</i>	Merluza de cola
Serramidae	<i>Acanthistius brasilianus</i>	Mero
Sciaemidae	<i>Pogonias cromis</i>	Corvina negra
Sciaemidae	<i>Umbrina canosai</i>	Pargo
Sciaemidae	<i>Micropogon opercularis</i>	Corvina blanca
Sciaemidae	<i>Cynoscion striatus</i>	Pescadilla
Sparidae	<i>Pagrus sedicem</i>	Besugo
Percophidae	<i>Percophis brasiliensis</i>	Pez palo
Ophidiidae	<i>Genypterus blacodes</i>	Abadejo
Pomatomidae	<i>Pomatomus saltatrix</i>	Anchoas de banco
Garangidae	<i>Parona signata</i>	Palometa
Engraulidae	<i>Sardinella aurita</i>	Sardinela
Engraulidae	<i>Engraulis anchoita</i>	Anchoíta
Scombridae	<i>Sarda sarda</i>	Bonito
<b>Scombridae</b>	<b><i>Scomber japonicus</i></b>	<b>Caballa (magrú)</b>
Carcharhinidae	<i>Mustelus schmitti</i>	Gatuso
Carcharhinidae	<i>Mustelus canis</i>	Palomo
Carcharhinidae	<i>Galeorhinus vitaminicus</i>	Cazón vitamínico
Squatinaidae	<i>Squatina</i> spp	Peces ángel
Rajidae	<i>Raja castelnaui</i>	Raya

Hay tres especies de *Scomber* reconocidas hasta la actualidad: *S. scombrus* Linnaeus, 1758 (Caballa del Atlántico), *S. japonicus* Houttuyn, 1782 (Caballa, magrú), y *S. australasicus* Cuvier, 1831 (Caballa pintoja). De éstas *S. scombrus* difiere principalmente en carecer de vejiga natatoria. Sin embargo, la gran cantidad de similitudes entre *S. scombrus*, *S. japonicus* y la *S. australasicus* indican que pueden ser emplazados dentro del mismo género (Hernández & Ortega, 2000).

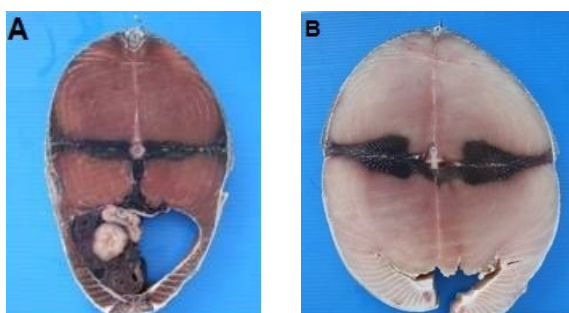
*S. japonicus* es una especie pelágica de tamaño medio que presenta ciertas características que lo distingue de los pelágicos de pequeño tamaño (clupeiformes, engraulidos) y de los grandes migradores (grandes túnidos). Por ejemplo, tiene una gran longevidad, con una tasa de

crecimiento singular; una gran flexibilidad en los requerimientos de alimentación y en aspectos del comportamiento; mantiene circuitos migratorios de alimentación y puesta, aunque a menor escala que los grandes túnidos (Draganik, 1995).

En cuanto a sus caracteres externos distintivos presenta cuerpo alargado y redondo (robusto), hocico puntiagudo y pedúnculo caudal delgado. Ojos grandes, con borde anterior y posterior recubiertos por una membrana o párpado adiposo, bien desarrollado y visible, cavidad ocular rodeada de un anillo óseo cerrado. Dos aletas dorsales bastante separadas y dos pequeñas carenas o quillas a cada lado del pedúnculo o eje caudal, cola profundamente horquillada con 5 pínulas dorsales y anales muy características. Dorso azul verdoso brillante surcado por una serie de líneas transversales sombreadas (atigradas), azul negruzco en la parte superior de la cabeza, costados metalizados y vientre blanco iridiscente. Boca ancha, de mandíbulas no extensibles con filas o hileras de dientecillos cónicos. Cuerpo cubierto enteramente de escamas muy pequeñas y de tamaño casi igual. Aletas grises y pectorales con base oscura (Cousseau & Perrota, 2000).

#### **2.1.4 Estructura y composición química de la especie**

El tejido muscular del pez puede dividirse en músculo claro y músculo oscuro, siendo la proporción entre los mismos dependiente de la actividad del pez (Huss, 1999). Esto se debe a que ambos músculos representan dos sistemas motores separados que operan de forma independiente y utilizan distintos sustratos como combustible. El músculo oscuro cumple funciones en los movimientos de nado continuo (aeróbico) mientras que el músculo claro actúa como reserva de energía para nados cortos (anaeróbico) con alta actividad. La caballa pertenece al grupo de las especies pelágicas, que nadan de forma casi continua, por lo que el contenido de músculo oscuro puede llegar hasta un 48% de su peso (Huss, 1999). El músculo oscuro está situado debajo de la piel, a lo largo de los laterales del cuerpo y en las regiones asociadas a una gran actividad como lo es la zona cercana a la cola y aletas (Fig. 2.8 y 2.9).



**Fig. 2.8-** Corte transversal y distribución del músculo rojo en las especies pelágicas (A) Bonito y (B) Atún.





**Fig. 2.9-** Corte transversal y distribución del músculo rojo en las especies caballa, *Scomber japonicus*. C: Caballa Fresca y D: Caballa Cocida

El alto contenido de mioglobina, enzimas y contenido lipídico en el músculo oscuro respecto al músculo claro, lo hacen altamente susceptible al deterioro por reacciones de oxidación (Huss, 1999).

En cuanto a la composición proximal, el principal constituyente químico es el agua, cuyo valor supera el 60% en los resultados presentados por distintos estudios en la especie *S. japonicus* (Ver tabla 2.2).

**Tabla 2.2** Composición química proximal de la caballa (*S. japonicus*) de acuerdo a distintas referencias

Proteínas	Lípidos	Cenizas	Agua	Fuente
23,45	11,83	2,26	62,46	Casales et al. (1991)
22,63	0,18	1,57	75,13	Celik (2008)
20,56	1,57	1,63	75,15	Celik (2008)
21,62	1,01	1,4	75,21	Celik (2008)
18,8	18,9	2,09	60,2	Oduro et al. (2011)
19,8	4,8	1,2	73,5	Quiroz Cáceda (2003)

Las proteínas y los lípidos son los componentes mayoritarios. La suma de estos tres constituyentes químicos supera el 95% de la composición total del pescado. En la recopilación de datos de composición proximal presentada en la tabla 2.2 puede observarse que el contenido de agua y de lípidos presentan una alta variabilidad, estrechamente relacionada con factores como la alimentación, nado migratorio, cambios sexuales relacionados con el desove, la estación del año, entre otros (Huss, 1999). En general, está aceptado que la suma del contenido de agua y el de lípidos de las especies grasas constituyen alrededor del 80% del filete (Love, 1970) y que, por otro lado, en la misma especie pesquera, estos dos constituyentes están relacionados inversamente (Yeannes & Almandos, 2003).

La caballa como especie grasa se diferencia de las especies magras en cuanto a la distribución del contenido lipídico en el músculo. Los lípidos se sitúan tanto en el músculo oscuro como en las

células de depósito ubicadas en el músculo blanco, en el tejido subcutáneo, en los músculos del vientre y en los músculos que mueven las aletas y cola. Mientras que en las especies magras utilizan el hígado como depósito de energía.

En general se distinguen, como en todas las especies de peces óseos dos grandes grupos de lípidos: los fosfolípidos y los triglicéridos. Los fosfolípidos constituyen la estructura integral de la unidad de membranas en la célula, por lo tanto, se denomina lípidos estructurales. Todos los fosfolípidos se encuentran almacenados en las estructuras de la membrana celular, el retículo endoplasmático y otros sistemas tubulares intracelulares, como también en las membranas de los organelos como las mitocondrias. Los triglicéridos son lípidos empleados para el almacenamiento de energía en depósitos de grasas, generalmente dentro de células especiales rodeadas por una membrana fosfolipídica y una red de colágeno relativamente débil. El músculo oscuro contiene triglicéridos dentro de las células musculares, dado que este músculo es capaz de metabolizar directamente lípidos para la obtención de energía. En el músculo oscuro las reservas de energía son catabolizadas completamente a CO<sub>2</sub> y agua, mientras que en el músculo claro se forma ácido láctico (Connell, 1990; Huss, 1999).

Como se observa en la tabla 2.2 el contenido de lípidos presenta una alta variación en los resultados obtenidos por los distintos autores, siendo principalmente atribuidas estas diferencias a cambios estacionales (Huss, 1999). Esta variación estacional se relaciona principalmente con el ciclo reproductivo de la especie. Los lípidos almacenados son utilizados durante las épocas de migración y durante el desarrollo de las gónadas (Huss, 1999). Sánchez Pascua et al., (2001) utilizando lotes de caballa, para producir pasta de pescado, provenientes de dos períodos distintos del año, determinaron que los porcentajes de agua y de lípidos fueron significativamente diferentes en ambos lotes con una marcada amplitud en los valores, siendo 76,46 % el contenido de agua y 53,33% de lípidos en diciembre y 1,35 y 25,65% en febrero, respectivamente. Mediante un análisis gonadal determinaron que las muestras capturadas en febrero se encontraban en reposo gonadal con un mayor contenido lipídico; mientras que las muestras capturadas en diciembre estaban en período de pre desove. Estos cambios en la composición atribuidos a la estacionalidad han sido estudiados en la especie *Scomber japonicus* por Celik (2008), mientras que Wallace (1991) determinó los mismos cambios en el contenido graso en la *S. scombrus*, así como también lo hizo Aubourg et al. (2005) y Grégoire et al. (1994) entre otros autores.

### **2.1.5 Valor nutricional**

Desde el punto de vista nutricional, el músculo de pescado se puede comparar favorablemente con otros alimentos de origen animal tales como la carne roja, los huevos y la leche. Se considera

como una fuente de proteínas rica en aminoácidos esenciales (lisina, metionina, cisteína, treonina, triptófano, entre otros), de minerales (K, P, Mg, I y Fe) y de vitaminas (grupos A, D y E).

Las proteínas de alto valor biológico son el componente más importante en cuanto al aporte que brinda la carne de pescado para la alimentación humana. El alto grado de aprovechamiento de la proteína de pescado obedece a la clase y relación existente entre los aminoácidos que la componen, sobre todo en lo referente a aminoácidos esenciales. Las proteínas se pueden dividir en estructurales (actina, miosina, tropomiosina y actomiosina), sarcoplasmáticas (mioalbúmina, globulina y enzimas) y proteínas del tejido conectivo (colágeno) (Suzuki, 1987). Además de proteínas, el músculo del pescado contiene otros componentes nitrogenados (nitrógeno no proteico, NNP) que son importantes tanto para el sabor que otorgan como para el deterioro de los productos pesqueros, constituyendo entre el 9 y el 18 % del nitrógeno total en los teleósteos (Huss, 1999). Los principales componentes de esta fracción son: bases volátiles como el amoníaco y el óxido de trimetilamina (OTMA), creatina, aminoácidos libres, nucleótidos y bases purínicas. La determinación de estos compuestos tiene amplia aplicación práctica, ya que estos, son indicadores de frescura, para la evaluación de la calidad de los productos pesqueros (Huss, 1999).

La cantidad de nitrógeno, referido a peso fresco, oscila entre 2,1 y 3%, el 20% de cuya cifra corresponde al sarcoplasma, el 20% al tejido muscular contráctil y el 5% al tejido conjuntivo (estroma).

Por otro lado, la caballa posee características en su composición lipídica que la enriquece desde el punto de vista nutricional, debido a la presencia de dos de los ácidos grasos más importantes: Ácido Eicosapentaenoico (EPA) y el Ácido Docosahexaenóico (DHA). El consumo de pescado relacionado con aspectos de la salud humana ha sido principalmente vinculado con estos ácidos grasos. El EPA y el DHA se conocen por generar beneficios para la salud, particularmente en lo relacionado a enfermedades cardíacas y en la reducción del riesgo de enfermedades relacionadas con la demencia como el mal de Alzheimer (Connor, 2000; Hibbeln et al, 2006; MacLean et al., 2006).

En este sentido, de acuerdo a estudios realizados, la especie pesquera *S. japonicus* constituye una fuente muy importante de aminoácidos esenciales y de los ácidos grasos  $\omega$ -3, previamente mencionados (Oduro et al., 2011). En la siguiente tabla (Tabla 2.3) se resumen los porcentajes de los ácidos grasos presentes en la caballa obtenidos a partir de diferentes fuentes bibliográficas y en distintas especies *Scomber*. La alta variabilidad en el porcentaje de cada ácido graso como en la presencia o no de los mismos en el contenido lipídico de una misma especie ha sido adjudicada a parámetros estacionales como son factores relacionados con la alimentación, o con el ciclo

gonadal o diferencias en la temperatura del agua, indicio también de su procedencia (Kjær et al., 2009; Maestre et al., 2011; Stickney & Andrews, 1972; Wallace, 1991).

**Tabla 2.3-** Porcentaje de ácidos grasos en distintas especies *Scomber*

ÁCIDO GRASO		PROMEDIO (%)							
		IMARPE (1996) en <i>Scomber japonicus</i>	Bae & Lim (2012) en <i>S. japonicus</i>		Zuta et al. (2003) en <i>S. Scombrus</i>	Maestre et al. (2011) en <i>S. scombrus</i>	Ke et al. (1977) en <i>S. scombrus</i>		Nazemroaya et al. (2011) en <i>S. commersoni</i>
			M. Claro	M. Oscuro			M. Claro	M. Oscuro	
C 14:0	Mirístico	5,4			5,1±0,9	3,11±0,11	6,1	6,4	6,5±0,14
C 15:0	Palmitoleico	0,7							
C 16:0	Palmitico	18,4	20,78±0,14	20,41±0,48	19,9±2,1	22,93±0,12	15,7	18,6	26,43±0,43
C 17:0	Margárico	0,6							2,41±0,27
C 18:0	Esteárico	2,8	5,72±0,075	5,06±0,12	3,6±0,9	5,01±0,10	3,2	3	7,89±0,29
C 24:0	Tetracosanoico		1,27±0,04	3,11±0,76					0,37± 0,01
C 16:1	Palmitoleico	5,6	5,22±0,06	5,05±0,08	5,8±0,8	4,01±0,18	5,9	6,2	
C 17:1	Margaroleico								4,6±0,3
C 18:1 ω9	Oleico	20,7	26,77±0,05	22,94±0,71	9,1±1,1	19,38±0,48	10,7	10,8	
C 18:1 ω7	Cis-Vaccenico		4,05±0,01	3,64±0,18		3,90±0,05			
C 20:1 ω9	Gadoleico	0,2	20,5±0,15	2,42±0,12	9,1±1,7	1,68±0,04	12,5	9,4	0,3±0,03
C 22:1 ω9	Erúxico				13,6±1,3	0,41±0,01	16	13,7	
C22:1 ω11	Cetoleico					0,81±0,14			
C 18:2 ω6	Linoleico	0,9	1,52±0,09	1,45±0,25	1,3±0,9	1,2±0,04			0,66±0,1
C 18:3 ω6	Linolénico				2,2±0,8				
C 18:3 ω3	A-Linolénico	<0,5				1,2±0,05			1,08±0,12
C 18:4 ω3	Estearidónico					2,71±0,14	2,7	2,8	
C 20:4 ω6	Araquidónico	1,4	1,92±0,12	1,88±0,07	<0,5	1,21±0,02			1,98±0,04
C 20:4 ω3	Eicosatreanoico				1,1±0,8	1,48±0,05			
C 20:5 ω3	Eicosapentanoico	14,1	9,0±0,39	8,42±0,33	8,0±0,5	9,47±0,03	7,4	6,4	3,85±0,14
C 22:5 ω3	Clupanodoico	2,9	1,88±0,03	1,62±0,22		1,1±0,05			
C 22:6 ω3	Docohexaenoico	16,3	15,06±0,46	16,18±0,42	9,7±1,2	18,10±0,4	11,6	13,2	12,99± 0,06

### 2.1.6 Características bioquímicas principales asociadas al deterioro químico y bacteriano

La caballa por su condición de especie pesquera grasa con una alta proporción en ácidos grasos insaturados, junto con la presencia de componentes prooxidantes (hemo-pigmentos y compuestos bioquímicamente catalíticos) sumado a su alto contenido de músculo rojo, que implica concentraciones elevadas del aminoácido L-histidina libre, es propensa al deterioro bioquímico y

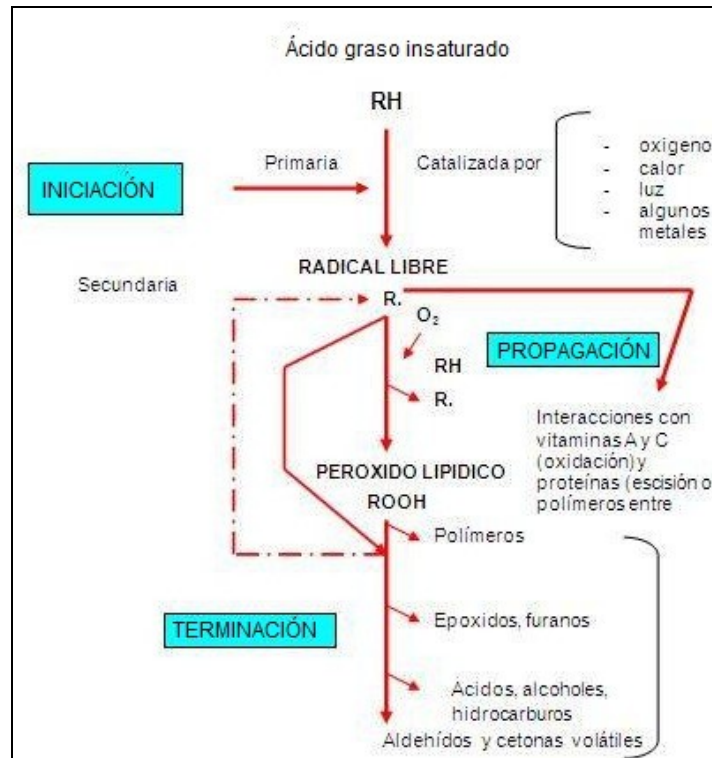
microbiológico si las condiciones sanitarias e higiénicas de manipuleo inicial y tecnológicas durante la elaboración no son las correctas (Dingle, 1976; Lehane & Olley, 2000; Maestre et al., 2011). Esto resulta en el mejor de los casos, en la reducción de su calidad sensorial y nutricional hasta ser inaceptable para el consumo humano por contener compuestos potencialmente tóxicos (aminas biógenas).

La oxidación lipídica es uno de los factores principales de deterioro en los productos pesqueros, donde se desarrollan sustancias, de las cuales algunas tienen sabores y olores desagradables (rancio). Algunas pueden también contribuir a los cambios de textura mediante uniones covalentes a las proteínas musculares (Hidalgo et al., 1991; Huss, 1999). En los tejidos de los peces se encuentran sistemas antioxidantes eficientes que permiten mantener estable el alto contenido de lípidos insaturados (Hultin, 1992; Huss, 1999). Luego de la muerte, cesan las funciones bioquímicas y fisicoquímicas regulatorias que operan en el animal vivo y se agotan las fuentes de energía del músculo. Este cese de funciones involucra cambios que aceleran la oxidación lipídica, como es la pérdida del sistema antioxidante endógeno (Maestre et al., 2011; Petillo et al., 1998) y la disgregación de las membranas que implica que los componentes internos entren en contacto (Hultin, 1992). El progreso de este proceso de deterioro depende principalmente del tipo de especie y de la temperatura de almacenamiento. A su vez, también se ha destacado en distintos estudios que la oxidación lipídica difiere entre los tejidos musculares de un mismo ejemplar, es decir, entre el músculo oscuro y el claro. Así, Sohn et al. (2005) determinaron que el contenido de productos de la oxidación lipídica era mayor en el músculo oscuro que en el claro en distintas especies pesqueras, en general clasificadas como especies grasas, encontrando también que el porcentaje lipídico inicial era superior en el músculo oscuro. Es decir que la velocidad de oxidación resultó ser más rápida en el músculo oscuro que en el claro, durante el almacenamiento de las piezas en hielo. De acuerdo a su análisis, estas diferencias significativas están relacionadas no solo con el contenido lipídico de ambas secciones, sino también con la formación de metamioglobina a partir de la oxidación de la mioglobina. La mioglobina es el pigmento predominante en la mayoría de los tejidos musculares de los peces y es bien conocido que el alto contenido de mioglobina en el músculo oscuro contribuye al color marrón rojizo del mismo y que al oxidarse pasa a un color marrón oscuro (Connell, 1990; Huss, 1999; Lee et al., 2003). Los investigadores Sohn et al. (2005) encontraron que estos dos procesos de oxidación están estrechamente relacionados, concluyendo que tanto el contenido lipídico como de mioglobina son factores fundamentales al momento de considerar las razones asociadas a la susceptibilidad del músculo oscuro a la oxidación lipídica y rancidez. Petillo et al. (1998) amplían esta asociación al pescado entero, obteniendo un modelo que relaciona también el contenido de hierro (factor pro-oxidante) y de ácido ascórbico (antioxidante) con la oxidación lipídica, con buenos resultados de correlación ( $R^2=0,997$ ). Las diferencias entre el músculo oscuro y claro también fueron halladas por Ke et al. (1977) en las distintas partes de caballa (*S. scombrus*) durante su almacenamiento

congelado y por Dulavick et al. (1998) en la especie *Pollachius virens* L., especie pesquera gádida magra, también congelada.

En general, hay dos tipos de reacciones principales que pueden provocar la alteración de los lípidos: oxidativas e hidrolíticas. Estas pueden ser catalizadas por enzimas microbianas, intracelulares o digestivas del mismo pescado o de forma no enzimáticas. Las especies grasas como la caballa son altamente susceptibles a la oxidación lipídica, generando el deterioro aún a temperaturas debajo de 0 °C.

El proceso de oxidación de los ácidos grasos, es iniciado a partir de la abstracción de un protón, producida enzimáticamente o no, proveniente de un carbono alílico dentro de la acilcadena de los ácidos grasos con más de un doble enlace (Fig. 2.10) (Huss, 1999). El correspondiente radical alílico formado se combina con oxígeno para producir un radical peroxilo, el cual propaga la cadena por nuevas abstracciones de protones en moléculas de ácidos grasos, resultando en hidroperóxidos lipídicos. Finalmente, la propagación continúa hasta que uno de los radicales es removido mediante reacción con otro radical o con un antioxidante del cual resulta un radical mucho menos reactivo. Entre estos antioxidantes se encuentran los carotenoides y el  $\alpha$ -tocoferol (Vitamina E) que pueden donar átomos hidrógeno a los radicales formados en la fase inicial. El humo de la madera contiene fenoles los cuales pueden penetrar la superficie del pescado durante el ahumado y proporcionar de esta forma alguna protección contra la oxidación lipídica (Huss, 1999).



**Fig. 2.10-** Esquema básico de la reacción de oxidación de lípidos (Aubourg, 1999).

Los hidroperóxidos formados son susceptibles a una disociación homolítica por pérdida de un protón o de un radical hidroxilo. En cualquiera de los dos casos, al igual que ocurre con los diversos productos formados a partir del radical peroxilo, se produce la transformación de estos radicales en compuestos más estables o bien sufren una rotura para dar lugar a productos secundarios de oxidación a la vez que se generan nuevos radicales. Estos productos secundarios –principalmente aldehídos, cetonas, alcoholes, pequeños ácidos carboxílicos y alcanes- originan un extenso espectro de olores y en algunos casos decoloración amarillenta. Algunos de los aldehídos pueden ser determinados como "sustancias reactivas al ácido tiobarbitúrico" (TBA-RS) (Hidalgo et al., 1991; Huss, 1999).

Los iones metálicos son de gran importancia en el primer paso de la autooxidación de los lípidos, como catalizadores de la formación de especies reactivas al oxígeno, como lo es el radical hidróxilo. Este radical reacciona inmediatamente con los lípidos o cualquier otra molécula en el lugar donde ha sido generado. Los hidroperóxidos de los ácidos grasos pueden también ser formados enzimáticamente, catalizados por la enzima lipoxigenasa, la cual está presente en los diferentes tejidos del pescado en cantidades variables y cuya acción está principalmente relacionada con el pescado fresco (Huss, 1999).

La hidrólisis de los lípidos puede ser conducida por enzimas microbianas y endógenas. El primer paso de esta reacción es la hidrólisis y la rotura de los triglicéridos en glicerina y ácidos grasos libres. Los ácidos grasos libres son sustrato de lipooxidasas bacterianas que degradan aldehídos y cetonas que producen aromas rancios (Aubourg, 1999; Connell, 1990; Huss, 1999).

La oxidación lipídica resulta ser, por ende, el principal factor de deterioro bioquímico para la especie *S. japonicus* pues, debido a su composición, este tipo de alteración puede prevalecer aún a temperaturas bajo cero. Por ello es muy importante su control y el análisis de las muestras antes de ser liberadas al mercado para su consumo como producto intermedio o producto final.

El músculo del pescado recién capturado es estéril, debido a que el sistema inmunológico del pez previene el crecimiento de bacterias en el músculo, la piel, además de la barrera que generan las mucosas para su desarrollo. Cuando el pez muere, el sistema inmunológico colapsa y las bacterias proliferan libremente. Durante el almacenamiento, las bacterias invaden el músculo penetrando entre las fibras musculares. Durante el almacenamiento en hielo, la población bacteriana se duplica en aproximadamente 1 día y después de 2 o 3 semanas alcanza unas  $10^8$  -  $10^9$  ufc (unidades formadoras de colonia), por gramo de músculo o  $\text{cm}^2$  de piel, siendo necesario niveles de  $10^8$  -  $10^9$  ufc/g de bacterias específicas del deterioro para ocasionarlo (Huss, 1999). Al comparar los compuestos químicos desarrollados durante el deterioro natural del pescado y el pescado estéril, se demuestra que la mayoría de los componentes volátiles son producidos por bacterias. Los sustratos para la producción de sustancias volátiles son los carbohidratos (como el lactato y la ribosa), los nucleótidos (como la inosina monofosfato y la inosina) y otras moléculas de nitrógeno no proteico (NNP).

En el caso de la especie *S. japonicus* la mayor problemática está asociada con la formación bacteriana de una amplia variedad de aminas, como resultado de la descarboxilación directa de los aminoácidos. La caballa, como otros escómbridos (atún, bonito, jurel) tiene la particularidad de presentar un alto contenido de histidina libre en su tejido muscular, principalmente en el músculo rojo (Taylor, 1986). La histidina es un aminoácido esencial, el cual se encuentra presente principalmente en los pigmentos (hemoglobina, mioglobina y hematina), en los citocromos (especialmente en el citocromo C) y en enzimas como la catalasa. La formación bacteriana de histamina depende de la disponibilidad de histidina libre, la acción descarboxilasa y de las condiciones del medio (temperatura, pH). Para que ocurra la formación de histamina deben coexistir los tres factores mencionados (Guizani et al., 2005; Yeannes, 1995).

La intoxicación escombroide o por histamina se relaciona generalmente con el consumo de pescado deteriorado y/o contaminado con una carga microbiana capaz de provocar la descarboxilación de histidina libre por acción enzimática, atribuida fundamentalmente a



*Morganella morganii*, *Proteus* spp. como las bacterias más rápidamente formadoras de histamina y también a la acción de las *Clebsiela pneumoniae*, *Enterobacteriaceae*, *Clostridium* spp y *Lactobacillus* spp, resultando en un alto contenido de la amina biógena histamina (Graü et al., 2003; Lehane & Olley, 2000; Taylor, 1986). Presenta síntomas y tratamientos similares a los asociados con las alergias alimentarias, que pueden ir desde manifestaciones cutáneas, respiratorias, digestivas hasta llegar a una grave afectación general (Lehane & Olley, 2000; Paredi & Yeannes, 1987; Taylor, 1986). La inadecuada manipulación y conservación del pescado favorecen la contaminación y proliferación de microorganismos, que no solo pueden afectar directamente la salud del individuo, sino también hacerlo de manera indirecta a través de los metabolitos que se forman, como en el caso de la histamina a partir de la histidina. El contenido de histamina en los ejemplares recién capturados es despreciable (Lehane & Olley, 2000), sin embargo, la carga microbiana nativa y la incorporada en los procedimientos post-captura encuentran en el pescado un medio propicio para su desarrollo y crecimiento. De acuerdo a la reglamentación nacional se establece para Histamina en pescados: que el valor medio de un conjunto de muestras de un mismo lote, deberá ser inferior a los 100 ppm y ninguna muestra podrá tener un valor superior a 200 ppm, previniendo así el posible riesgo de intoxicación escombroides o por histamina (art. 23.12.12, decreto 4238/68, SENASA).

Por lo tanto, es posible considerar como “peligro” la formación de histamina en este producto, por lo que debe ser considerada su prevención al diseñar las variables del proceso (Paredi y Yeannes, 1987; Yeannes, 1995; Yeannes, 2006).

Otro importante índice de deterioro y desarrollo de bacterias relacionadas con el mismo, puede medirse a partir de la determinación del total de bases nitrogenadas volátiles (NBVT). El término general NBVT incluye la medición de los productos obtenidos a partir de la degradación de compuestos nitrogenados no proteicos: trimetilamina (TMA, producida por deterioro bacteriano), dimetilamina (DMA, producida por enzimas autolíticas durante el almacenamiento en congelación), amoníaco (producido por desaminación de aminoácidos y catabolitos de nucleótidos) y otros compuestos nitrogenados básicos volátiles asociados con el deterioro de los productos pesqueros (Huss, 1999). La determinación de NBVT es utilizada a nivel internacional para evaluar la frescura de productos frescos y congelados, ya que se considera representativa del grado de alteración de los productos del mar (Ciarlo et al., 1987; Huss, 1999). De acuerdo al Código Alimentario Argentino (Cap VI, Art. 253) en pescado fresco y congelado, excluyendo los escualos, el valor de NBVT establecido como límite máximo tolerable es de 30 mg/100 g, por encima del cual se considera que el pescado no es apto para el consumo humano. De acuerdo a Connell (1990), la cantidad de bases volátiles considerado como límite de aceptabilidad para pescados de agua fría, conservado en hielo, es de 30-35 miligramos de nitrógeno por 100 gramos. En relación a la especie *S. japonicus* se ha determinado que en pescado fresco el valor de NBVT

se encuentra entre 18-43,3 mg/100g de pescado (Checmarev, comunicación personal, 17 de febrero 2014; Etienne, 2005). En cuanto al parámetro y su relación con el deterioro es recomendado por distintos autores el uso de determinaciones complementarias para definir el descarte o no de las muestras (Burgaard & Jorgensen, 2010; Casales & Yeannes, 1990; Chang et al., 1998; Nazemroaya et al., 2011).

## **2.2 Ahumado**

Dentro de los métodos de conservación utilizados en pescados se encuentra el ahumado, el cuál habitualmente se realiza en combinación con el salado y se conserva por refrigeración, congelación o tratamientos térmicos.

*“El humo, símbolo de lo efímero, señal de meditación, holocausto, ceremonia de culto de la humanidad primitiva, humo de la pipa de la paz, evocación de costumbres misteriosas, humo y gases de escape, nubes amenazantes en el cielo de nuestra civilización técnica. Acompaña al hombre desde los tiempos más remotos, fascinante para unos, molesto para otros.” (Möhler, 1980)*

Los productos obtenidos mediante esta tecnología se ubican dentro de lo que se denominan preservas - debido a que no llevan tratamiento térmico, o el mismo es suave- siendo el factor principal de conservación su actividad de agua ( $a_w$ ) reducida (0,877-0,971) y su concentración de sal (hasta un 10% g/g b.h.), lo cual dificulta el desarrollo microbiano y garantiza su estabilidad comercial (Deng et al., 1974; Fuentes et al., 2010; Goulas & Kontominas, 2005).

### **2.2.1 Antecedentes**

El proceso de ahumado es una de las técnicas más antigua de conservación aplicada, en principio, a carnes y pescado, practicado ya en la prehistoria y que ha mantenido su importancia hasta nuestros días (Möhler, 1980).

Luego del descubrimiento del fuego, el ahumado habría surgido de forma accidental cuando el hombre tratando de secar la caza del día, se percató que el humo transfería a la carne un olor y un gusto agradable característicos y sobre todo que aumentaba considerablemente la duración del producto (Möhler, 1980).

El ahumado como técnica actual de conservación de pescado ubica sus inicios en las zonas costeras, donde la necesidad de almacenar el excedente de la pesca llevaba a la utilización de técnicas como el secado al sol, la cocción por fuego, el salado y el ahumado a fin de extender el tiempo de almacenamiento para su posterior consumo (Rehbronn & Rutkowski, 1989). Luego, las

investigaciones describen viviendas en las que el hogar tenía siempre una instalación central, donde el humo salía hacia arriba y debajo del techo se colgaban las piezas expuestas al humo sin control alguno (Fig. 2.11).



**Fig 2.11-** Ahumadero tradicional con chimenea de piedra o chapa de hierro (Horne, 1982).

Datos bien documentados sobre el proceso de ahumado datan de la Edad Media. En el Reino Unido y en otros países de Europa, donde con el tiempo se ha optimizado el proceso de ahumado, los productos originales se obtenían a partir de un salado en exceso y un ahumado que duraba varias semanas. De esta forma, los productos tenían una larga vida útil conferida por la alta concentración de sal y por los tiempos de ahumado y deshidratado empleados (Möhler, 1980).

Por varios siglos el proceso de ahumado fue utilizado en combinación con la deshidratación para conservar el pescado, considerándose más cercano a un proceso artesanal que a un proceso tecnológico/industrial. La técnica se fue perfeccionando gradualmente en cuanto al tiempo del

proceso, temperaturas, ubicación de las piezas de pescado respecto al humo, mejorando así la metodología original primitiva.

Hoy en día, los investigadores concentran sus estudios en las distintas etapas que componen el proceso de ahumado y en los equipos utilizados a fin de incorporar avances tecnológicos permitiendo un mejor control del proceso aplicado y minimizando los efectos de variables inicialmente incontrolables como son la biología y química de la materia prima (Cardinal et al., 2001; Montero et al., 2003).

En principio, se ha determinado que el poder conservante del ahumado no se debe solo al humo, sino que resulta de la combinación de diferentes factores, como son la previa incorporación de sal, la deshidratación parcial de los tejidos que se produce a lo largo de las diferentes etapas del proceso y la acción conservante de los componentes del humo. Estas etapas generan cambios físicos y químicos en la materia prima como, por ejemplo, el valor de pH, aw, color, textura, etc., que permiten retrasar los procesos microbiológicos y oxidativos causantes del deterioro, además de conferir al producto final características sensoriales muy apreciadas por el consumidor (Connell, 1990; Pigott & Tucker, 1990; Rehbronn & Rutkowski, 1989).

Dependiendo de la metodología de ahumado aplicada, los productos pesqueros ahumados tendrán una vida útil en refrigeración que podrá variar entre el corto período correspondiente a un pescado fresco hasta el de un pescado seco salado (Pigott & Tucker, 1990).

En cuanto a las características sensoriales, éstas dependerán del gusto de los consumidores en los distintos países y las regiones, pudiéndose encontrar dentro de un mismo país variaciones en cuanto a procesos y productos.

En los países del norte de Europa es una práctica común, siendo el salmón ahumado un producto que en principio se catalogaba como alimento “delicatesen” o “gourmet”, mientras que en la actualidad se presenta como de consumo general (Cardinal et al., 2001). El desarrollo de la acuicultura ha sido de gran importancia para el crecimiento del mercado de estos productos, permitiendo a los productores de pescado ahumado tener acceso a materia prima fresca de calidad uniforme todo el año. En este tipo de productos el ahumado es aplicado, de acuerdo al producto con fines sensoriales y se utiliza en combinación de otras técnicas de conservación a fin de preservar el producto ahumado. En general las piezas son ligeramente saladas y el ahumado se lleva a cabo en hornos automatizados que permiten controlar las condiciones del aire circundante, tiempo y temperatura (Horne, 1982).

En países con áreas cercanas a la costa o donde la cadena de frío no se ha desarrollado, principalmente en los países en vías de desarrollo, el ahumado constituye uno de los métodos elegidos para la conservación artesanal del pescado, junto con el salado y el secado (Njai, 2000).

El ahumado en la Argentina es utilizado fundamentalmente por los pescadores artesanales y deportivos y por varias pequeñas empresas que elaboran productos como lonjas y lomitos de salmón ahumado, truchas y salmón ahumado en aceite, no existiendo empresas dedicadas específicamente al mismo. Esto se relaciona con la alta complejidad del proceso y con la falta de conocimiento tecnológico con el que cuentan las empresas para lograr un producto de calidad uniforme y responder a las características que solicita el mercado.

### **2.2.2 Tecnología del Ahumado**

El proceso de ahumado combina etapas de deshidratación y de incorporación de compuestos químicos a la matriz del pescado a partir del humo, logrando la conservación del producto y el flavor deseado, entendiéndose por flavor a la sensación que causa un alimento en la boca al ser percibido por la combinación de gusto, olfato, trigémino y tacto, al que se le debe agregar notas visuales y auditivas que también influyen en esta percepción (Delwiche, 2004; Guirao, 2005).

Actualmente en algunos países, como Estados Unidos de Norteamérica y Canadá, la mayoría de los países europeos y gran cantidad de países asiáticos y africanos donde el consumo de estos productos es elevado, los procesos han sido estudiados sobre la base de las especies utilizadas de forma tal que estos productos pesqueros son ahumados el tiempo suficiente como para impartir el sabor, color y aroma característico, combinando con una ligera deshidratación. Gracias al desarrollo de las tecnologías de refrigeración y envasado es que ha sido posible reducir los tiempos e intensidades de las distintas etapas que componen el proceso de ahumado y lograr productos suavemente salados y ahumados (Piggott y Tucker, 1990). Las etapas del proceso varían de acuerdo al producto final deseado, teniendo en cuenta la materia prima y los requerimientos del consumidor. En la Fig. 2.12 se presenta un diagrama de flujo general del proceso de ahumado, comenzando desde la captura hasta el almacenamiento.



**Fig. 2.12.** Diagrama de flujo general de la tecnología de ahumado (Løje, 2007).

Además de las etapas presentadas en la Fig. 2.12, el proceso de congelado también puede incluirse entre las diferentes etapas. La materia prima utilizada en los ahumaderos puede ser fresca o congelada de acuerdo al nivel de producción y a la disponibilidad de la especie pesquera requerida. La congelación también se utiliza luego del ahumado para facilitar, por ejemplo, en el salmón el fileteado previo al envasado. Asimismo, el almacenamiento del producto final puede

llevarse a cabo a temperaturas de congelación antes de su comercialización, a fin de facilitar la logística (Gómez-Estaca et al., 2010; Rehbronn & Rutkowski, 1989).

### **2.2.2.1 Etapas previas al Ahumado**

Todas las operaciones previas al ahumado tienen su importancia en la obtención de productos aptos para el consumo humano, de alta calidad final y en la extensión de su vida útil. Los procesos de salado y ahumado no pueden por sí mismos enmascarar o disminuir posibles deterioros o defectos presentes en la materia prima. Es por ello que la calidad del producto final depende principalmente del estado de la materia prima (Connell, 1990). Desde el momento de la captura, el pescado debe ser manipulado y preservado adecuadamente. Esto incluye la aplicación del arte de pesca correspondiente a la especie pesquera, la utilización de hielo o refrigeración durante el almacenamiento en la bodega de la embarcación, en el transporte y en la recepción en planta a fin de minimizar los daños por deterioro autolítico, microbiano y mecánico (Connell, 1990; Huss, 1988; AFDO, 1991). Las condiciones aplicadas para el cuidado de la materia prima también dependerán del tipo de especie pesquera. De acuerdo a los estudios realizados por Zugarramurdi et al. (2004) la calidad de la materia prima tiene una relación directa y lineal con la calidad del producto final, indicando que respecto a las especies pesqueras grasas el acondicionamiento a bordo durante la captura como la manipulación en planta tiene una gran influencia sobre la calidad de los productos tipo preserves (curados o ahumados) más que sobre las conservas. El uso de materia prima de baja calidad genera operaciones más laboriosas y una reducción en la capacidad de producción, encontrándose que el estado de las especies grasas tiene mayor efecto sobre el producto final que las especies magras.



**Fig. 2.13-** Recepción y control de materia prima en planta (Prentice, 2003).

La evisceración debe realizarse con sumo cuidado a fin de no dañar el estómago e intestino. Se debe lograr el mayor desangrado y limpieza antes de continuar con las siguientes etapas. De esta

forma se evita que la sangre gotee a lo largo del pescado, machando la piel y deteriorando la apariencia del producto final. El tipo de corte dependerá del producto ahumado que se desea lograr. Se pueden obtener troncos de pescado (descabezado y eviscerado), filetes simples, filetes mariposa y diversos cortes especiales.



**Fig. 2.14-** Tareas de corte y eviscerado.

#### **2.2.2.2 Salado**

En la actualidad, el tratamiento de salado aplicado a los productos ahumados como pretratamiento tiene como objetivo principal el refinamiento del gusto y del aspecto y en segundo lugar, una mayor duración de los productos, pues disminuye la actividad de agua y por lo tanto también lo hace la actividad microbiológica (Barbosa-Cánovas et al., 2007, Pigott & Tucker, 1990;). Asimismo, este proceso le atribuye firmeza al músculo. El salado del pescado puede ser de menor o mayor intensidad, pudiendo alcanzar en el caso de los salados más intensos, contenidos de sal del 20% (g ClNa/100 g pescado); de esta forma, se consigue conservar el pescado prácticamente inalterable a temperatura ambiente durante un periodo prolongado de tiempo.

El salado puede realizarse mediante el contacto directo de las piezas con sal (vía seca), a partir de la inmersión de las muestras en una solución hipertónica (vía húmeda), o por inyección directa en la matriz; siendo esta última una metodología más rápida y limpia (Fig. 2.15).





**Fig. 2.15-** Equipo inyector de salmuera (Yeannes, 2006)

En el proceso de salado en seco el pescado se espolvorea con sal sobre el anverso y reverso generando capas de pescado que se apilan intercalando con capas de sal común. El tiempo de salado puede variar desde unas horas hasta varios días dependiendo del producto requerido trabajando a temperaturas por debajo de los 10 °C (FAO, 1983). En general, este tipo de proceso tiene el inconveniente que no se logran salazones regulares u homogéneas. La cantidad de sal utilizada no guarda una relación estricta con la masa de pescado a salar. Por lo tanto, es inevitable que distintos ejemplares, o, incluso, partes de un mismo pescado resulten con diferente grado de salazón (Rehbronn & Rutkowski, 1989).

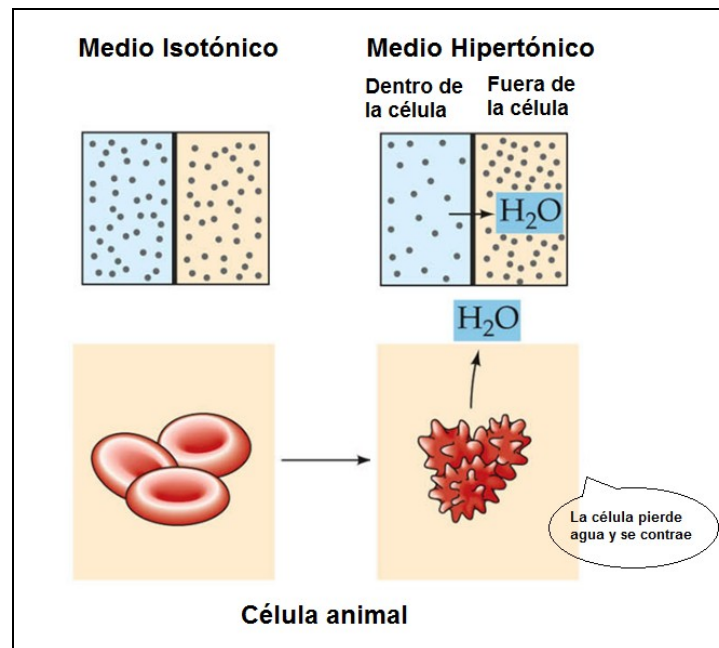
Mediante “vía húmeda”, o también considerado como un proceso de deshidratación osmótica, DO, las muestras son inmersas en una solución hipertónica durante un tiempo estipulado (Fig.2.16) En general se utilizan soluciones saturadas al 70-80% en sal. Durante la inmersión de las piezas, la concentración de la salmuera disminuye con el tiempo de salado, debido a los flujos de agua y solutos generados por el proceso de deshidratación osmótica de la matriz del pescado. Para controlar el nivel de concentración de la solución hipertónica, se utilizan en general relaciones de salmuera a pescado superior a 1:1 en peso, asegurándose así una concentración constante y un producto final uniforme en contenido de sal y humedad (Codex Alimentarius, 1983).



**Fig. 2.16-** Bins de anchoita (*Engraulis anchoita*) en salado vía húmeda. Foto: Yeannes, Mar del Plata, 2009.

Sin embargo, dada la importancia en el consumo de alimentos con bajo contenido en sodio existe una tendencia a que las soluciones utilizadas sean menos saturadas (Pigott & Tucker, 1990). La ganancia y distribución de la sal en el músculo de pescado dependerá del método de salazón aplicado, como también del estado de rigor del filete, del contenido lipídico de la especie pesquera, del espesor de las muestras, de la relación pescado/solución, la composición de la mezcla de solutos como agentes deshidratantes, el tiempo y la temperatura, entre otros factores (Bohuon et al., 1998; Czerner & Yeannes, 2010; Gallart-Jornet et al., 2007b; Martínez et al., 2012; Medina-Vivanco et al., 2002).

Durante el proceso de salado se generan dos flujos de masa simultáneos y opuestos dentro de la matriz del pescado: difusión de solutos hacia el músculo y pérdida de agua desde el músculo (Barat et al., 2002). Estos procesos de transferencia de masa ocurren como consecuencia de las diferencias de presión osmótica dentro de las células musculares y fuera de ellas (agente de salado) (Czerner & Yeannes, 2010; Gallart-Jornet et al., 2007b). La Fig. 2.17 es un esquema del proceso de deshidratación osmótica generado en la matriz del músculo de pescado.



**Fig. 2.17-** Deshidratación Osmótica: efecto del proceso de salado sobre la célula animal (Averill & Eldredge, 2006).

Durante el salado en seco, los solutos que componen el agente deshidratante difunden hacia dentro del músculo de pescado mientras que el agua es extraída desde el músculo de pescado. Debido a este proceso se ha reportado que en muestras de salmón las fibras musculares tienden a contraerse, causando la reducción en el peso del filete luego del salado en seco y por lo tanto su rendimiento final (Cardinal et al., 2001; Sigurgisladóttir et al., 2000).

En el salado vía húmeda, la difusión de agua hacia el medio circundante se reduce debido a que los filetes están inmersos en una solución. De este modo, el producto obtenido luego de alcanzar el equilibrio presenta un mayor rendimiento comparado con el obtenido vía seca (Cardinal et al., 2001). El equilibrio se establece cuando se igualan los potenciales químicos a ambos lados de la membrana (Czerner & Yeannes, 2010). Esto depende principalmente de la reducción de la actividad de agua dentro de las membranas celulares del pescado.

Por otro lado, el salado mediante inmersión permite controlar la oxidación lipídica que se ve favorecida por el contacto con el aire durante la salazón en seco. Aubourg & Ugliano (2002) y Goulas & Kontominas (2005) observaron que el contacto directo del músculo de pescado con la sal seca promueve la oxidación lipídica. Mientras que Connell (1990) recomienda para las especies pesqueras magras un tratamiento de salado en seco, para las especies pelágicas, que poseen una mayor concentración de lípidos, asegura que el salado bajo inmersión en solución hipertónica permite obtener excelentes productos, pues se limita el contacto con el aire y por lo tanto la oxidación que pudiera ocurrir.

En cuanto al proceso de DO propiamente dicho, existen numerosos estudios experimentales para determinar el efecto de las variables del proceso sobre la transferencia de masa, siendo las principales:

- **Agente osmótico:** la solución osmótica utilizada debe tener una baja actividad acuosa, a fin de asegurar la diferencia necesaria con el alimento y así potenciar la deshidratación. Las soluciones concentradas de ClNa han sido las más comúnmente utilizadas en pescados y carnes, debido al sabor que le imparte al alimento. Otros agentes osmóticos usados en conjunto con la sal son: sacarosa, jarabe de maíz, glucosa o con alcoholes de alto peso molecular como sorbitol, glicerol, polietilenglicol o reemplazado en parte o totalmente por otra sal como el cloruro de potasio (ClK).

A iguales concentraciones iniciales, cuanto mayor peso molecular tiene el agente osmótico complementario (como en el caso de los polisacáridos) menor es la ganancia de sólidos (difunden poco hacia el interior del tejido) y la pérdida de agua es igual o mayor. Collignan & Raoult-Wack (1994) observaron este efecto al comparar la cinética de deshidratación osmótica de filetes de bacalao en soluciones ternarias de sal y sacarosa y la combinación sal y jarabe de maíz. Cabe aclarar que la actividad acuosa final del producto depende tanto de la pérdida de agua como de la ganancia de sólidos.

De acuerdo a Collignan et al. (2001) la adición de sacarosa a soluciones salinas incrementa la fuerza impulsora del proceso de deshidratación debido a que el peso molecular de la misma hace que se mantenga sobre la superficie del alimento, generando un alto gradiente de concentración que promueve la pérdida de agua; se han observado efectos sinérgicos entre el azúcar y la sal (Medina-Vivanco et al., 2002).

- **Concentración de la solución:** El intercambio de masa se ve favorecido usando una solución altamente concentrada. La pérdida de agua se incrementa más que la ganancia de sólidos cuando hay un aumento en la concentración de la solución osmótica (Collignan & Raoult-Wack, 1994; Gallart-Jornet et al., 2007b; Santchurn et al., 2007).

En cuanto al rendimiento de las muestras deshidratadas en soluciones salinas Gallart-Jornet et al. (2007b) estudiaron el efecto de la concentración de las mismas. Ellos determinaron que al aumentar el contenido de sal en solución, las muestras de filete de salmón (*Salmo salar*) presentaban una mayor pérdida de masa, estando estrechamente relacionada la difusión de sal con el estado de las proteínas y su capacidad de retención de agua. De esta forma, el uso de soluciones salinas menos concentradas aumenta la capacidad de retención de agua, debido al bajo grado de desnaturalización proteica y por lo tanto resulta en un rendimiento total más alto en el proceso de deshidratación osmótica.

Similares resultados fueron obtenidos por Barat et al. (2002) en sus estudios sobre filetes de bacalao (*Gadus morhua*).

- **Temperatura:** La velocidad del proceso de ósmosis esta directamente afectada por la temperatura. La pérdida de agua se incrementa con la temperatura así como la ganancia de sólidos, como ha sido reportado por Medina-Vivanco et al. (2006) en filetes de tilapia (*Oreochromis niloticus*) y en sardina (*Sardinella aurita*) por Bellagha et al. (2007) y Corzo & Bracho (2004). Estos últimos autores determinaron que el efecto de la temperatura (30-38 °C) resultó ser más significativo en las muestras tratadas con concentraciones de sal intermedias (0,15 g/l y 0,18 g/l), lo que también se relaciona con el estado de desnaturalización de las proteínas y su capacidad de retención de agua. Czerner (2011) estudió las variaciones en la cinética de salado de anchoita (*Engraulis anchoita*) a partir de la variación de la temperatura (5-18°C), entre otras variables. De acuerdo a sus resultados, el efecto de la temperatura fue altamente significativo sobre el contenido de agua y de sal en función del tiempo ( $p < 0,001$ ).

Adicionalmente, el aumento de la temperatura reduce la viscosidad de la solución osmótica, favoreciendo la difusión de los solutos.

- **Contenido graso de las muestras:** La composición química de la materia prima y principalmente su contenido graso pueden afectar el proceso de ósmosis. Los lípidos forman parte del músculo y también se encuentran como una capa subcutánea, constituyendo una barrera a la difusión tanto del agua hacia el exterior como de los solutos hacia su interior (Collignan et al., 2001; Huss, 1999). Gallart-Jornet et al. (2007a) realizaron un estudio comparativo del salado de una especie magra (bacalao, *Gadus morrhua*) y de una especie grasa (salmón, *Salmo salar*), determinando en esta última una menor velocidad de transferencia de masa. Los autores mencionan que la grasa constituye un factor limitante para la penetración de la sal, ya sea debido a que ésta reemplaza la fase acuosa -que sirve de vector para la transferencia de masa- o debido a que puede representar una barrera física. Esta misma relación entre la difusión y el factor intrínseco “contenido de lípidos” fue determinado por Birkeland et al. (2004) en filetes de salmón (*Salmo salar*) con diferentes porcentaje graso (15.6–21.1%). Czerner (2011) obtuvo dos modelos que relacionan las velocidades de pérdida de agua y ganancia de sal en función del contenido lipídico (2,69-7,76%) en muestras de anchoita (*Engraulis anchoita*), indicando que un mayor contenido de lípidos retarda el proceso de deshidratación osmótica, requiriendo un mayor tiempo de salado para alcanzar el estado de equilibrio.
- **Agitación de la solución osmótica:** la aplicación de un sistema de agitación durante el proceso de deshidratación osmótica presenta diferentes resultados de acuerdo al soluto utilizado en la solución hipertónica. Los autores Bouhon et al. (1998) simularon la transferencia de masa en alimentos utilizando un disco de gel bajo convección natural y forzada en una solución concentrada, determinando como las condiciones externas

afectaban la transferencia de masa. Así, al utilizar una solución salina, la agitación no resultó necesaria, solo con convección natural la sal difundió hacia dentro del gel. En cambio en una solución saturada de sacarosa, la transferencia de masa se ve limitada por la formación de una capa superficial sobre el disco de gel, que se remueve mediante la agitación. Por otro lado, Schmidt et al. (2009) determinaron que la agitación era necesaria para la deshidratación de piezas de pollo inmersas en soluciones salinas. Así también, Larrazábal & Camacho (2008) trabajaron con filetes de salmón en soluciones ternarias de sal y sacarosa y obtuvieron resultados opuestos a los presentados por Bouhon et al. (1998) en cuanto a que la agitación permitió aumentar la pérdida de agua considerando ambos solutos.

El método de salado mediante inyección consiste en la incorporación de salmuera en las muestras de pescado mediante una serie de agujas adecuadamente distribuidas y con diferente nivel de penetración, que lo hacen directamente sobre el tejido muscular por presión (Birkeland et al., 2003). La presión que ejercen dichas agujas permite la distribución de sal entre las fibras, independizándose inicialmente del proceso de difusión. Durante las operaciones posteriores, dentro del horno de ahumado y durante el almacenamiento, es que ocurre la difusión de la sal dentro de las muestras (Birkeland et al., 2003; Løje, 2007). Esta metodología de salado permite mejorar el rendimiento de producción, disminuir el tiempo necesario para esta etapa en relación con los otros métodos y es un sistema mucho más higiénico y de menor manipuleo.

### **2.2.2.3 Deshidratación y Ahumado**

La etapa de ahumado comprende las operaciones de deshidratación y ahumado propiamente dicha, que se realizan en el horno de ahumado, equipo diseñado a tal efecto. La fase de deshidratación inicial previo al ahumado se comporta como una etapa de preparación del producto para ser expuesto luego a los componentes del humo. El aire en circulación forzada y con una humedad relativa controlada remueve el exceso de humedad en las muestras lo que permite una mejor absorción del humo (Pigott & Tucker, 1990). Como resultado, las proteínas disueltas en la salmuera se concentran junto con la sal generando una película vidriada, que es importante porque impide la pérdida de jugos y sabores naturales del tejido muscular del pescado y forma una superficie suave y atractiva en la que el humo se deposita uniformemente (Pigott & Tucker, 1990; Rehbronn & Rutkowski, 1989; Codex Alimentarius, 1983).

Durante el ahumado propiamente dicho ocurren procesos de condensación, difusión y absorción entre el alimento y el humo. Como resultado, se obtienen generalmente cambios deseables en el alimento respecto al color, textura, aroma y sabor. Estos cambios dependerán de las condiciones en que se lleva a cabo el ahumado, la composición del humo o del humo líquido utilizado y la composición del alimento. Dentro de los métodos tradicionales se distinguen el ahumado frío

(temperatura < 30 °C) y el ahumado caliente (temperatura > 60 °C), mientras que el uso de humo condensado se utiliza como alternativa a la aplicación de un flujo de humo, controlando así los componentes del mismo que son depositados sobre las piezas de pescado (Hattula et al., 2001; Lück, 1981; Multon, 1988).

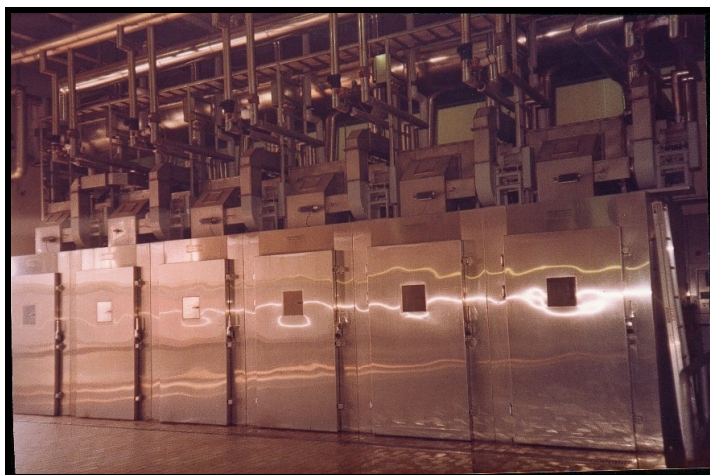
- **Ahumado en frío:** este tipo de ahumado se utiliza generalmente para pescado previamente salado y/o deshidratado sumando así una barrera más para la conservación del producto final. Se lleva a cabo a temperaturas que se encuentran entre 20 y 30 °C, siendo que el interior de la matriz del pescado no debe superar los 28 °C a fin de evitar la cocción (Birkeland et al., 2004; Pigott & Tucker, 1990). Las directrices de la AFDO (1991) recomiendan que el ahumado en frío no debe superar los 32,2 °C por más de 20 h o 10 °C por más de 24 h. De acuerdo al Codex Alimentarius (1983) la temperatura en el músculo de pescado no debe exceder los 29 °C por períodos superiores a unos pocos minutos, a fin de evitar que las proteínas se coagulen, por lo que no tendría la elasticidad ni flexibilidad del producto debidamente ahumado en frío.

De acuerdo a la literatura científica relativa al tema, las condiciones del proceso dependen del producto final al que se quiere llegar, aunque generalmente el tiempo de ahumado puede rondar entre 2 a 12 horas bajo una humedad relativa entre 60-75% (Birkeland et al., 2004; Gómez-Guillén et al., 2009). Durante el ahumado el producto absorbe componentes volátiles provenientes del humo y pierde agua. El flavor característico del pescado ahumado en frío se debe principalmente a los fenoles presentes en el humo.

- **Ahumado en caliente:** Si bien las diversas operaciones practicadas en este tipo de ahumado son semejantes a las del ahumado en frío, se trabaja con parámetros diferentes de tiempo y temperatura. La temperatura puede llegar a los 80 °C, por lo que finalmente se obtiene un producto con un cierto grado de cocción y el proceso, por lo general, dura de 30 a 60 minutos. En este caso, se produce desnaturalización de proteínas por la acción del calor y algunos de los compuestos con efecto conservante se pierden al transformarse en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, como consecuencia de la temperatura más alta (Pigott & Tucker, 1990; Rehbronn & Rutkowski, 1989).

Para ambos tipos de ahumado, el proceso comienza con una deshidratación inicial de las muestras previamente saladas, donde se forma una película brillante típica de estos productos, para absorber los componentes del humo. El ahumado puede realizarse en un horno artesanal o mecánico. El horno artesanal es una simple chimenea en la que se cuelga el pescado sobre una hoguera de aserrín, que arde lentamente a fin de producir humo, siendo una combustión incompleta, aunque también puede ser una cámara a la que se transfiere el humo producido en el horno localizado cerca de la misma (Rehbronn & Rutkowski, 1989).

Industrialmente el equipo está constituido por un generador de humo y una cámara de ahumado, estas cámaras están conectadas entre sí por conductos transportadores de humo y de aire. Este tipo de sistemas ofrece grandes ventajas, es posible controlar mejor el caudal de humo, la temperatura de combustión, se puede realizar una serie de combinaciones entre la fuente generadora de humo y la cámara de humo, haciendo posible el enfriamiento del mismo y el mezclado con aire o vapor de agua (Pigott & Tucker, 1990).



**Fig. 2.18-** Ahumaderos. Dinamarca. Foto: Yeannes, 1991.

Para tener mayor estabilidad en el ahumado se debe considerar el suministro constante del humo en condiciones homogéneas, para esto se han desarrollado distintos métodos tomando como referencia los productos obtenidos con los métodos convencionales (Tabla 2.4)

**Tabla 2.4-** Métodos alternativos de generación de humo

<b>Método alternativo</b>	<b>Procedimiento</b>
Generadores de humo sin llama	Ahumadores eléctricos o a gas
Generadores de humo a fricción	Discos de acero giratorio que producen el humo al frotar contra la madera. La temperatura del humo en este caso está condicionada a la velocidad de rotación del plato, a la presión que ejercen los trozos de madera sobre el mismo y el caudal de aire que circula en él.
Ahumadores electrostáticos	Aceleran la dispersión de las partículas de humo sobre el alimento a través de un campo eléctrico. Se obtiene un sabor demasiado suave.
Utilización de "humo líquido"	El humo de madera recién producido se enfría a 0°C y se introduce en agua, aplicándolo después directamente al alimento o tras extracción por aceite.
Obtención de humo por aire caliente	Consiste en suministrar aire comprimido caliente, entre 300 y 400 °C, al aserrín en la zona de combustión. El humo producido es transportado a través de un ventilador hacia la cámara de ahumado.

Fuentes: Martínez et al., 2007; Pigott & Tucker, 1990; Sigurgisladóttir et al., 2000



En relación al tipo de madera o leña de árboles y arbustos adecuados para ahumar existe una tendencia general a utilizar madera o leña dura (roble, nogal, abedul, álamo, aliso, algarrobo y arce), seleccionándose de aquellas presentes o cercanas al lugar en que se realizará esta operación; las maderas resinosas blandas dan al producto un sabor acre mientras que las maderas duras producen un humo con mayor cantidad de fenoles, que conservan y además dan un aroma característico al producto. A menudo se le adicionan mezclas de especias “blend” que le otorgan una característica típica al producto (Rebhronn & Rutkowski, 1989).

La madera o leña para producir humo puede presentarse en diversas formas, desde troncos hasta virutas y aserrín, seleccionada dependiendo de la clase de instalación de ahumado que se utilice. El material se prepara expresamente para esta finalidad, deberán estar exentos de polvo y sustancias extrañas, los desperdicios de la industria maderera no suelen ser apropiados sobre todo si están impregnados de cola y otros adhesivos como lacas y barnices (Figuroa Rodríguez et al., 2010).

La combustión completa de la madera conduce a la formación de gas carbónico, vapor de agua y cenizas, mientras que la combustión incompleta lleva a la formación del humo, siendo el resultado de reacciones de descomposición como oxidación, polimerización y condensación muy complejas a partir de la celulosa, hemicelulosa y lignina de la madera (Möhler, 1980).

El humo contiene mas de un millar de compuestos, habiéndose aislado e identificado mediante diversas técnicas analíticas más de 300 componentes, siendo los principales los siguientes: fenoles, carbonilos, ácidos, furanos, alcoholes y esterers, lactosas e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) (Chan et al., 1975; Kostyra & Barylko-Pikielna, 2006; Moret et al., 1999; Varlet et al., 2007b; Yurchenko & Mölder, 2005). Su composición química ofrece grandes diferencias debido a factores que intervienen en la formación de sus componentes tales como tipo de madera, tipo de generador, contenido de humedad de la madera, temperatura de combustión, caudal de aire, método de ahumado y temperatura del humo.

Dichos componentes del humo se pueden dividir en cuatro grandes clases. Los componentes ácidos, que contribuyen al sabor y a la formación de un endurecimiento superficial, los componentes fenólicos que proveen sabor, color y capacidad de preservación, los carbonílicos que reaccionan con proteínas y otras fuentes de nitrógeno que le dan el color a ahumado de los alimentos y por último los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) que son la porción indeseable del humo, ya que son considerados cancerígenos (Moret et al., 1999; Möhler, 1980; Sérot et al., 2004).

Existen diferentes reacciones químicas entre los componentes del humo y la matriz del producto ahumado que generan principalmente los caracteres sensoriales de los mismos. Así la coloración final es conferida primeramente por la sedimentación de sustancias colorantes, productos volátiles del grupo de los fenoles, los cuales experimentan además oscurecimiento por polimerización u oxidación (Möhler, 1980). La superficie absorbe también sustancias en forma de partículas procedentes de los carbohidratos, las más importantes son el furfural y sus derivados. Sin embargo la causa principal de la coloración reside en las reacciones químicas de la superficie de los alimentos con sustancias pertenecientes al grupo de los carbonilos, denominado pardeamiento no enzimático de Maillard (Opstvedt, 1988). La intensidad y conservación del color dependen de muchos factores como la proporción acuosa de la superficie, pH del sustrato y grado y duración del calentamiento (Opstvedt, 1988).

En cuanto al sabor y el aroma a ahumado, los principales componentes volátiles involucrados son los compuestos fenólicos. De acuerdo a Cardinal et al. (2001) y Sérot et al. (2004) las condiciones de proceso determinan el contenido de compuestos fenólicos que se depositará sobre las piezas ahumadas y por lo tanto el flavor conferido.

Por último está la reacción de los carbonilos, especialmente del formaldehído, que es una de las más importantes en relación a la acción del humo sobre las proteínas. La liberación de agua entre el formaldehído y dos grupos NH, convierte las pequeñas moléculas en otras mayores y los grupos NH se unen entre sí formando parte de las moléculas proteicas. Si se producen varias uniones, sobreviene una reticulación irreversible que tiene gran influencia sobre la solubilidad, la gelatina se endurece y el colágeno fresco se hace insoluble en agua (Möhler, 1980).

Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) constituyen la causa principal de los reparos higiénicos que se han esgrimido contra los productos ahumados. En el caso específico de los productos de la pesca la posibilidad de presencia de estos es considerada peligrosa si el proceso de ahumado no se lleva a cabo bajo condiciones controladas (Mölher, 1980; Moret et al., 1999). Es así que la formación de estos compuestos está principalmente ligada a variables de proceso como el diseño del generador de humo, temperatura de combustión y grado de ahumado (Moret et al., 1999).

Durante el ahumado en caliente se absorbe de ocho a nueve veces más 3,4 benzopireno que en el ahumado en frío, en cuanto a los niveles de HAP en general son máximos en los productos ahumados en caliente y los ahumados en frío de forma prolongada (Rubio Armendáriz et al., 2006). El pescado deshidratado mediante aire caliente de forma directa sobre llamas de gas o petróleo puede también contener estas sustancias. Así en el caso de este peligro para la salud en pescado ahumado se ha determinado que el mismo puede ser evitado por una correcta operación

de ahumado, por ejemplo evitando temperaturas superiores a 400 °C, utilizando ahumaderos higiénicamente diseñados y utilizando humo condensado, donde estas sustancias no están presentes (Yeannes, 2006).

Los procedimientos actuales en los que es posible controlar la generación del humo y es posible modificar la composición del humo antes de su aplicación al alimento, reducen notablemente la posibilidad de existencia de estos tóxicos como resultado del ahumado (Rubio Armendáriz et al., 2006). De acuerdo al Código Alimentario Argentino en su artículo 171 se indica que los productos ahumados no deberán contener cantidad mayor de 1 ppb de 1,2 benzopireno, 3,4 benzopireno, fluoreno, fenantreno y otros hidrocarburos policíclicos de acción tóxica o nociva para la salud. La unión europea bajo la reglamentación N° 835/2011, indica que para los productos pesqueros ahumados el límite máximo en el contenido de benzopireno es 5 µg/kg y de la suma del benzopireno más benzoantraceno, fluoreno y criseno los 30 µg/kg.

- **Ahumado con humo líquido:** este tipo de ahumado ha sido ampliamente utilizado en los alimentos, pues permite obtener características que son similares a la de los productos ahumados de forma tradicional. En este sentido, se presenta como una alternativa para evitar la presencia de HAP en los alimentos, pues mediante un proceso de purificación del humo líquido pueden ser reducidos en su contenido.

Este tipo de humo consiste en un condensado acuoso de humo filtrado que puede presentarse como un líquido concentrado, en un soporte oleoso o como polvo sólido (Montazeri et al., 2012).

Las principales ventajas del empleo de humo líquido son los mínimos costos de instalación y de funcionamiento, la reducción del tiempo de ahumado y que esta técnica permite obtener una coloración homogénea e uniforme en el producto final (Montazeri et al., 2012).

Básicamente, los compuestos generados en la combustión de la madera pueden procesarse de dos modos diferentes, bien por simple condensación del humo, dando lugar a un condensado del que se elimina el alquitrán y los HAP, o bien por retención de los componentes del humo en soportes físicos que luego se emplearán en la elaboración del alimento ahumado. Como soportes líquidos se emplea agua, aceite, vinagre y soluciones hidroalcohólicas y como soportes sólidos se emplean azúcares, almidones, dextrinas, goma arábiga, especias, sales, hidrolizados de proteínas y sistemas coloidales como gelatinas, siendo su aplicación desde la formulación del alimento hasta pulverización sobre la superficie del mismo.

#### 2.2.2.4 Etapas de envasado y almacenamiento

Los últimos pasos constituyen el envasado y el almacenamiento. Las piezas o filetes ahumados se preparan para el empaque y se puede envasar en recipientes plásticos, de vidrio en aceite o al vacío para mantenerlos en refrigeración por 4 a 6 semanas o congelados de 2-4 meses.

En el contexto de los alimentos percederos, las condiciones de envasado a vacío o en atmósferas modificadas son bacteriostáticas, es decir, reducen la velocidad de crecimiento de los microorganismos, pero no son bactericidas ni para los microorganismos aerobios ni anaerobios (Gould, 1992). Además, por ejemplo el envasado al vacío implica el peligro con microorganismos anaerobios, en especial el *Clostridium botulinum* (Solomon & Lilly, 2001). Al eliminarse el oxígeno del entorno atmosférico del producto, se crean condiciones favorables para su crecimiento, aunque la presencia de otros agentes oxidantes puede minimizar los efectos de las bajas concentraciones de oxígeno. Este riesgo, sin embargo es mayor en casos de temperaturas altas o en prolongados tiempos de conservación que debe ser controlado con otras barreras (Huss, 1999).



**Fig. 2.19-** Envasado al vacío en bolsas individuales (Fagotti, 2012).

También se pueden encontrar productos ahumados en conserva enlatados los cuales tienen una vida útil aún mayor debido a la combinación con un tratamiento térmico.

Las condiciones de almacenamiento es otro factor a considerar en conjunto con las características intrínsecas del producto, la tendencia actual en este tipo de productos es a utilizar almacenamientos refrigerados o congelados que permitan disminuir la intensidad del ahumado y la obtención de productos con un suave flavor a ahumado. En cuanto a la conservación, el efecto de disminuir la temperatura de almacenamiento se relaciona con la disminución en la velocidad de las reacciones químicas y crecimiento de los microorganismos. La temperatura de refrigeración apropiada, es generalmente inferior a la temperatura mínima de crecimiento de la mayoría de los

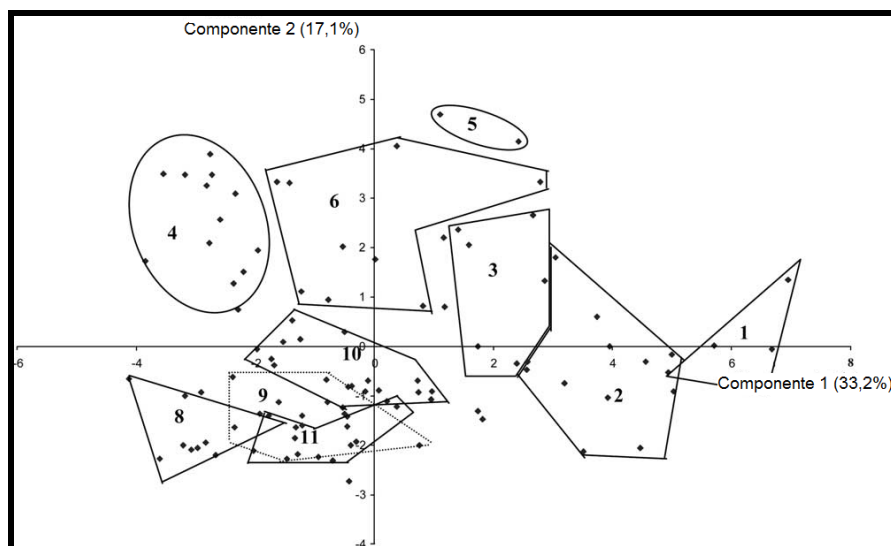
microorganismos productores de intoxicaciones alimentarias, aumentando también considerablemente el tiempo de generación de los microorganismos psicrófilos y psicrótrófos (deteriorantes) (Huss, 1999). Sin embargo, si su población inicial es alta, los alimentos refrigerados pueden alterarse en poco tiempo. A temperaturas de congelación se logran paralizar la mayoría de los procesos de alteración, químicos y microbiológicos. Solo las reacciones de oxidación continúan a muy baja velocidad, sobre todo en especies pesqueras grasas (Barbosa-Cánovas et al., 2007; Burgaard & Jørgensen, 2010; Martínez et al., 2010).

### **2.2.3 Evaluación sensorial aplicada a productos pesqueros ahumados**

El proceso de ahumado otorga al pescado características particulares de sabor, olor, textura y color, que se diferencian principalmente dependiendo de las condiciones de producción en cada etapa, además de las características de la especie pesquera utilizada y sus modificaciones en cada una de ellas (Cardinal et al., 2004). La evaluación de las características sensoriales de este tipo de productos permitirá caracterizarlo y analizar el efecto de la combinación de diferentes factores sobre su aceptabilidad. El análisis sensorial descriptivo puede ser considerado como el primer paso en la caracterización sensorial de un alimento, proveyendo una terminología predefinida para describir percepciones sensoriales lo más objetivamente posible. Con este análisis se puede desarrollar un perfil del alimento el cual lo define y permite la comparación entre diferentes productos (Espinosa Manfugás, 2007). En el caso de los productos ahumados se pueden encontrar en la literatura científica trabajos que proponen posibles términos junto con sus respectivas referencias para describir el flavor de los mismos. Así, Ojeda et al. (2002) presenta un lenguaje descriptivo junto con un set de referencias químicas, soluciones de fácil preparación, para la evaluación de sabores y aromas relacionados con el ahumado. Asimismo Varlet et al. (2007a) y Cardinal et al. (2006) realizaron también una lista de descriptores con sus respectivas referencias para definir el aroma a ahumado pero en este caso teniendo en cuenta la interacción del humo con la matriz del pescado para determinar la terminología.

Los compuestos fenólicos provenientes del humo han sido identificados como los principales responsables del flavor en los productos ahumados (Durnford, & Shahidi, 1998; Varlet et al., 2006; Cardinal et al., 2006).

Los autores Cardinal et al. (2001) realizaron un estudio sobre la calidad del salmón ahumado, demostrando que el mercado europeo ofrece una amplia gama de productos con diferentes niveles de sal y diferentes contenidos de fenoles (los criterios utilizados hasta ahora como indicadores de la intensidad del tratamiento de ahumado), permitiendo estas características sensoriales clasificar a los productos en diferentes grupos (Fig. 2.20 y tabla 2.5).



**Fig. 2.20-** Grupos identificados de distintos tipos de salmón ahumado en frío comercializados en el mercado europeo, a partir de los descriptores sensoriales (Cardinal et al., 2001).

**Tabla 2.5-** Características sensoriales de los principales grupos obtenidos a partir del estudio y análisis de distintos tipos de de salmón ahumado en frío comercializados en el mercado europeo (Cardinal et al., 2001).

Grupo	Descripción sensorial de cada grupo
1	Muy rosado, apariencia no transluciente, textura suave, olor y flavor intenso, tono a cenizas frías, leve firmeza, sabor salado (muy alto)
2	Color Rosado, apariencia no transluciente, textura suave, y flavor intenso, tono a madera quemada y cenizas frías, leve firmeza, sabor salado (alto), textura grasosa
3	Color intermedio entre rosado y anaranjado, tono suave a madera quemada y pescado crudo, leve firmeza, sabor salado, textura pastosa
4	Color anaranjado y homogéneo, apariencia transluciente y estrías visibles, olor y flavor global intenso, tono amino intenso, leve ahumado y salado, textura pastosa
5	Color intermedio entre rosado y anaranjado, color heterogéneo, olor y flavor global intenso, tono amino y a goma, salado leve, textura pastosa
6	Anaranjado, apariencia transluciente, apariencia grasosa, olor global intenso, tono amino intenso, nivel de sal medio
7	Anaranjado homogéneo, olor y flavor global intenso, tono a cenizas frías, textura firme y crujiente, salado
8	Anaranjado intenso y homogéneo, apariencia transluciente, leve olor, tono a pescado crudo, textura firme y crujiente
9	Anaranjado intenso y homogéneo, intensidad media del olor, aroma y flavor a madera quemada, suave a cenizas frías, textura firme, nivel medio de sal
10	Anaranjado, olor y flavor intermedio, tono a pescado crudo, suave tono a madera quemada, textura pastosa
11	Anaranjado homogéneo, apariencia grasosa y transluciente, olor y flavor a madera quemada, tono a pescado, textura firme

Por otra parte, el estudio de preferencia, llevado a cabo en el mismo proyecto con los consumidores de varios países europeos, indicó que no a todos los consumidores les gusta el mismo tipo de producto. Estas preferencias están relacionadas con propiedades sensoriales específicas. Mientras que algunas personas requieren de un fuerte olor a humo y sabor, otros quieren un flavor de humo específico. El control de esta característica de humo puede ser de interés real a los fabricantes que deseen adaptar sus productos a la demanda del consumidor.

Bajo este contexto, se hace necesario obtener una terminología descriptiva específica para cada producto ahumado en particular, a partir del trabajo y del entrenamiento exhaustivo del panel de evaluadores sobre dicho producto.

#### **2.2.4 Microbiología**

No solo los aspectos sensoriales son importantes en el producto final, la calidad microbiológica juega un papel fundamental en los productos ahumados. La estabilidad microbiológica de los alimentos ahumados depende de diferentes variables que involucran a la materia prima y al proceso propiamente dicho, a partir de la combinación de los siguientes factores (Connell, 1990; Olafsdóttir et al., 2005; Plahar et al., 1999; Truelstrup Hansen et al., 1995; Zotos et al., 2001):

- Salado, que reduce la  $a_w$  y por tanto inhibe el crecimiento de muchos microorganismos patógenos y responsables del deterioro (aunque se requiere una reducción inferior a 0,95 para que el efecto sea significativo).
- Deshidratación superficial, lo que origina una barrera física al paso de los microorganismos y un ambiente hostil para cualquier proliferación microbiana aerobia.
- Deposición de sustancias antioxidantes fenólicas, que retrasan la autooxidación lipídica (y la rancidez) de los lípidos del pescado generalmente insaturados
- Deposición de sustancias antimicrobianas tales como fenoles, formaldehído y nitritos.

En un extremo se pueden considerar a los productos ahumados tradicionales, usualmente con un alto nivel de sal y con la aplicación de un ahumado intenso, lo que resulta en productos estables por un período de tiempo bastante largo, por varias semanas a 0 °C o por varios días a 15-20 °C (Connell, 1990). En el otro extremo se ubicarían los productos que son ligeramente salados y ahumados, obteniéndose una estabilidad que depende de condiciones extrínsecas, como la temperatura de almacenamiento y el envasado (vacío, atmósfera modificada) (Connell, 1990).

La temperatura alcanzada en el ahumado en caliente es tal que resulta en la desnaturalización de enzimas y llega casi a esterilizar el producto (Kolodziejska et al., 2002; Poulter, 1988; Pigott & Tucker, 1990).

En cambio, los productos ahumados en frío contienen una microflora representativa de la materia prima, por lo que las buenas prácticas de manufactura son fundamentales, esto acompañado de otros sistemas de aseguramiento de calidad tal como el HACCP, así como también de un contenido de sal en la fase acuosa no inferior al 3% a fin a evitar el crecimiento del *Clostridium botulinum*, entre otros microorganismos (IFT, 2001).

El perfil microbiológico en el pescado ahumado en frío puede estar compuesto por microflora nativa y por bacterias deteriorantes adquiridas durante el procesamiento y manipulación, siendo que no se encuentran presentes de forma natural en el pescado ni en los productos pesqueros (Huss et al., 1995; Huss, 1999; Leroi et al., 1998).

La microflora propia del pescado fresco y recién capturado está condicionada por la zona geográfica de captura, época del año, alimentación del pescado, método de producción en el caso de la acuicultura y medio ambiente y en el que se encuentran los especímenes y su cercanía a zonas contaminadas (Huss, 1999). Entre los posibles presentes en este grupo se encuentran *Pseudomonas* spp., *Aeromonas* spp. y *Vibrio* spp y en menor medida, *Clostridium botulinum*, *Listeria monocytogenes* y Bacilos. La mayoría se encuentran en el pez vivo y su presencia en el pescado es en general inevitable (Huss et al., 1995, Pigott & Tucker, 1990). Se trata en su mayoría de bacterias gram-negativas psicrótrofas, es decir que si bien crecen bien a temperaturas cercanas a 0 °C, el desarrollo óptimo es a los 20 °C siendo su recuento inicial en el rango de  $10^2$ - $10^3$  ufc/ml.

En cuanto a la microflora por contaminación posterior, pueden encontrarse *Salmonella* spp., *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, además de incrementarse la flora nativa si la condiciones son óptimas para su crecimiento (Huss, 1995; Martínez et al., 2011; Pigott & Tucker, 1990).

Las distintas etapas que componen el proceso de ahumado junto con la aplicación de un efectivo programa de Análisis Peligros y Puntos Críticos de Control (HACCP) incorporando Procedimientos Operativos Estándares de Saneamiento (SSOPs) y buenas prácticas de manufactura (BPM), se traducen en productos finales con un bajo contenido microbiano (Huss et al., 1995).

Comenzando por la etapa de salado, el principal factor para controlar el crecimiento microbiano está relacionado con el porcentaje de sal que incorpora el tejido muscular y con ello, la disminución de su actividad de agua. En la tabla 2.6 se resumen los niveles necesarios de aw para el crecimiento y formación de toxinas producidas por patógenos relacionados con enfermedades transmitidas por los alimentos.



**Tabla 2.6-** Efecto del valor de aw sobre el desarrollo y producción de toxinas de alguno de los patógenos asociados a las enfermedades transmitidas por los alimentos (Tapia et al., 2008; Troller, 1989).

Microorganismo	aw mínima	
	Crecimiento	Formación de toxinas
<i>Salmonella spp.</i>	0,94	-
<i>Clostridium perfringens</i>	0,95	-
<i>Bacillus cerus</i>	0,93	-
<i>Vibrio parahemolyticus</i>	0,94	-
<i>Staphylococcus aureus</i>	0,86	0,89
<i>Listeria monocytogenes</i>	0,93	-

Truelstrup Hansen et al. (1995) compararon el efecto del contenido de sal en filetes de salmón ahumado, producidos exactamente bajo las mismas condiciones solo que diferían en el porcentaje de sal, 2,2 y 4,6 % g/g b.h. De acuerdo a sus resultados, las muestras más saladas presentaron una vida de anaquel mayor (3 semanas) que las muestras con menos contenido de sal.

En general, mediante un salado intenso se logra una aw por debajo de 0,900 previniendo así el desarrollo de la mayoría de los microorganismos (para *Staphylococcus aureus* es necesario aw <0,86), sin embargo a nivel sensorial resulta en ciertos casos un producto inaceptable para el consumidor (Barbosa-Cánovas et al., 2007; Pigott & Tucker, 1990).

Así, el uso de CINA es generalmente combinado con otras técnicas de preservación y/o con otros agentes depresores de la aw, que en conjunto permiten obtener un producto estable, siendo compatible con la naturaleza del alimento respecto a los caracteres organolépticos (Leistner & Gorris León, 1995; Multon, 2000).

Si bien no existe un requerimiento legal en cuanto al contenido de sal en los productos ahumados, se recomienda un nivel mínimo de 3% g/g b.h. (aw≈ 0,960) de forma homogénea en toda la pieza de pescado (Huss et al., 1995). Mediante este grado de salazón y junto con el almacenamiento refrigerado (T<5°C), siendo ambos punto críticos de control, se logra prevenir el desarrollo de *C. botulinum* y por lo tanto el de un posible peligro de intoxicación alimentaria (Huss et al., 1995). Estas condiciones resultan dar una amplia protección contra el desarrollo de otras bacterias como *Aeromonas spp.* En cuanto a la microflora incorporada durante el procesamiento, estas son principalmente mesofílicas y su crecimiento potencial esta probablemente limitado a la competencia con la flora nativa, siendo que los productos no son mantenidos a temperaturas

altas. El control de estos microorganismos deberá estar enfocado en condiciones de higiene adecuadas durante el proceso (Truelstrup Hansen, 1995).

En cuanto al uso de otros agentes depresores de la actividad de agua, su combinación está principalmente ligada a la menor ganancia de solutos con la consecuente mayor pérdida de agua, logrando así un producto con un menor porcentaje de sal (Collignan et al., 2001). Troller (1989) indica que, respecto al uso de distintos solutos, sucede que en ciertos casos el efecto sobre un mismo microorganismo difiere. Así ellos indican que, bajo un mismo valor de  $a_w$ , las cepas de *Staphylococcus aureus* resultan inhibidas con mayor alcance mediante el uso de glicerol que con ClNa. Collignan et al. (2001) informan que el uso de soluciones concentradas para el salado vía húmeda, permite disminuir la carga microbiana debido a la descontaminación producida por alta concentración de solutos en la interfase producto/solución.

Respecto a las operaciones dentro del horno de ahumado, la deshidratación inicial contribuye a la disminución en la  $a_w$  y con ello a la disminución de la población microbiana. El ahumado propiamente dicho implica la sedimentación y difusión de diferentes sustancias volátiles (formaldehído, fenoles, ácidos orgánicos) en los filetes y con ello el agregado de compuestos bacteriostáticos y bactericidas (Cardinal et al., 2001; Sérot et al., 2004).

Los autores Asita & Campbell (1990) estudiaron el efecto de distintos extractos líquido de humo, obtenidos a partir de diferentes maderas. Sus resultados indicaron que de forma general los extractos fueron más activos contra las bacterias Gram-positivas que contra las bacterias Gram-negativas, concluyendo también que el humo proveniente de diferentes maderas, de acuerdo a su composición, tiene un efecto particular sobre la población microbiana.

El ahumado en frío puede teóricamente eliminar o disminuir el contenido inicial de patógenos psicrótrofos presentes por contaminación en los filetes antes de ser ahumados, pues se ha determinado que los componentes de extractos de humo líquido poseen cierto efecto inhibitorio sobre *Listeria monocytogenes*, *Clostridium botulinum* y *Aeromonas hydrophila* (Faith et al. 1992; Truelstrup Hansen, 1995; Suñen et al., 2003). También han sido hallados resultados de inhibición sobre *Escherichia Coli* 157:H7; *Bacillus cereus*; *Staphylococcus aureus*; *Listeria innocua*, entre otros (Estrada-Muñoz, et al., 1998; Suñen et al., 1998).

Luego, mediante las etapas de envasado al vacío y el almacenamiento refrigerado se logra reducir y controlar el número de bacterias, a partir de la extracción del oxígeno y de la disminución de la velocidad de las reacciones químicas y del crecimiento de los microorganismos (Huss, 1988; Huss et al., 1995).

### 2.2.5 Modelado matemático de los procesos de transferencia de masa

La industria alimentaria requiere la utilización de métodos y modelos matemáticos a los efectos de predecir tiempos de proceso en alimentos sometidos a operaciones de transferencia de masa tales como la deshidratación osmótica y el secado y así poder diseñar sus aplicaciones comerciales. El modelado matemático ha sido ampliamente utilizado en las operaciones de procesamiento de alimentos, basándose en los mecanismos de transporte fundamentales que rigen el proceso (Cussler, 2007).

En este sentido el diseño del proceso de deshidratación osmótica de los alimentos implica el análisis de dos flujos a contracorriente de transferencia de masa: el agua fluye del alimento hacia la solución y el soluto se transfiere de la solución al alimento. Para desarrollar un modelo fenomenológico que describa la transferencia de masa durante este proceso se deberían conocer los fundamentos relacionados con la física y la termodinámica del sistema, como así también los mecanismos y la cinética de transferencia de masa. Asimismo, una descripción realista de las características físicas de la deshidratación osmótica implica la consideración de la difusión entre las células, dentro del volumen celular y a través de las membranas de la célula (Marcotte & Le Maguer, 1992; Yao & Le Maguer, 1996). Sin embargo, en la mayoría de los estudios el proceso de deshidratación osmótica se modela de forma sobre-simplificada a través de la segunda ley de Fick, considerando despreciable la resistencia de transferencia de masa en la solución (Azuara et al., 1992; Medina- Vivanco et al., 2002). En el caso de difusión en una sola dirección toma la forma:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Esta ecuación se resuelve en forma analítica para la difusión del agua en un sólido en una dimensión, teniendo en cuenta una distribución de humedad inicial uniforme y una resistencia externa despreciable para la transferencia de masa así como el efecto de la contracción. Siendo así las condiciones de contorno:

$$\begin{aligned} W &= W_0 & 0 < x < L & & t = 0 \\ W &= W_\infty & x = L & & t \geq 0 \\ \frac{dW}{dx} &= 0 & x = 0 & & t > 0 \end{aligned} \quad \text{Ecs. 2.2}$$

Cuando, además, se supone que las propiedades permanecen constantes y la estructura es homogénea, existe una solución analítica para las formas regulares (Crank, 1975) que tiene la

forma de una serie infinita. Para el sencillo caso de una placa plana con concentración constante de soluto y/o agua en la superficie ( $W_e$ ) dicha solución adopta la forma:

$$Y = \frac{W - W_e}{W_0 - W_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \exp\left[-(2n-1)^2 \frac{\pi^2 D_{eff} t}{L^2}\right] \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde Y es un número adimensional que representa el contenido de humedad del sólido,  $W_0$  es el contenido de humedad inicial en base seca;  $W_e$  es la humedad de equilibrio en base seca; t es el tiempo de secado (h), L es la mitad del espesor del material que se seca (m) y  $D_{eff}$  es la difusividad efectiva ( $m^2/h$ ).

Una característica importante de esta serie es que los exponenciales tienden rápidamente a cero a medida que crece el tiempo, por lo que los métodos simplificados obvian los términos de orden superior. De manera que para tiempos largos esta serie puede ser simplificada:

$$Y = \frac{W - W_e}{W_0 - W_e} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left[-\frac{\pi^2 D t}{4L^2}\right] \quad \text{Ec. 2.4}$$

Esto se puede escribir como

$$Y = \frac{W - W_e}{W_0 - W_e} = A e^{-kt} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde: k= constante de secado ( $h^{-1}$ ) obtenida a partir de la pendiente del gráfico  $\ln Y$  vs t (h):

$$k = \frac{\pi^2 D}{4L^2} \quad \text{Ec. 2.6}$$

El modelo fenomenológico de Crank, consiste en una solución de la ley de Fick y representa el mecanismo difusivo. Este modelo ha sido ampliamente empleado en la descripción de la DO de diversos productos cárnicos y pesqueros, mediante soluciones analíticas de la ecuación de Fick para geometrías clásicas y con condiciones iniciales y de contorno bien definidas (Gallart-Jornet et al., 2007a; Medina-Vivanco et al., 2002; Mujaffar & Sankat, 2005; Schmidt et al., 2009; Sobukola &

Olatunde, 2011; Tsironi et al., 2009; entre otros). Además de permitir caracterizar el comportamiento de DO, a partir del modelo de Crank se puede calcular el coeficiente de difusión ( $D_{eff}$ ) de solutos hacia el tejido muscular y de agua hacia la solución circundante. La obtención de los  $D_{eff}$  resulta importante en el análisis, el diseño y la optimización del proceso de deshidratación osmótica. Según lo indicado previamente, en general, el método de la solución lineal de la ley de Fick con el volumen constante (Método de la Pendiente) ha sido utilizado para estimar los coeficientes de difusión durante la deshidratación osmótica de diferentes productos. Sin embargo, como el modelo de difusión se convierte en un modelo empírico cuando se aplica a la transferencia de masa en alimentos sólidos, los valores de estos coeficientes deben ser utilizados cuidadosamente. Asimismo, en la práctica, el modelo de Crank tiene algunas limitaciones en su aplicación, pues ciertos supuestos no son totalmente realistas, como por ejemplo los cambios significativos en el volumen o el espesor en los alimentos durante el tratamiento, o inclusive el uso de soluciones hipertónicas de alta viscosidad indicaría que la resistencia de transferencia de masa en la solución no podría ser despreciada (Collignan et al. 2001; Ochoa-Martínez & Ayala Aponte, 2005). En ese respecto, diversas aproximaciones simplificadas a la solución exacta implican distintos grados de exactitud en las predicciones de concentraciones y coeficientes de difusión (Azuara et al., 1992).

De esta forma, con el fin de comprender y caracterizar los fenómenos de transferencia de masa, se hace necesario recurrir al uso de modelos complejos, sin embargo en la práctica no resultan totalmente útiles para la industria alimentaria. En ese sentido y teniendo en cuenta estos aspectos de aplicación, es que se han empleado diferentes enfoques empíricos y semi-empíricos para estudiar este proceso, lo que permite el modelado de la cinética de transferencia de masa durante la deshidratación osmótica, incluyendo parámetros con significado físico. Debe considerarse que estos modelos son válidos sólo bajo condiciones de trabajo similares a las cuales fueron obtenidos y en ciertos casos, no permiten la extrapolación fuera del rango experimental. En la literatura pueden encontrarse revisiones bibliográficas que recopilan y detallan los diversos modelos empíricos aplicados a la DO de alimentos así como trabajos que analizan la bondad de ajuste de distintos modelos a sus datos experimentales (Czerner & Yeannes, 2010; Ochoa-Martínez & Ayala Aponte, 2005; Ochoa Martínez et al., 2007; Schmidt et al., 2009; Sobukola & Olatunde, 2011; Tsironi et al., 2009).

En este contexto, el modelo empírico propuesto por Peleg (1988) como una ecuación de dos parámetros se ha utilizado para el modelado del comportamiento de deshidratación de productos cárnicos y de pescado (Schmidt et al., 2009; Corzo & Bracho, 2006, 2007; Czerner & Yeannes, 2010) así como para el ajuste de curvas de sorción de diferentes alimentos (Sopade et al., 2007; Turhan et al., 2002). Este versátil modelo permite ser utilizado independizándose del tamaño,

forma o estructura de las muestras así como de las variables de proceso tales como la temperatura, la concentración, la relación de masa - solución a producto o agitación.

Zugarramurdi & Lupin (1980) propusieron un modelo empírico para explicar el comportamiento de salazón de pescado, en cuanto a las cinéticas de ganancia de sal y pérdida de agua. Czerner y Yeannes (2010) aplicaron este modelo y la ecuación de Peleg para estudiar la deshidratación osmótica con diferentes cortes de anchoíta salada, obteniendo una predicción más precisa de las condiciones de pérdida de agua y de equilibrio que con la ecuación de Peleg. Buenos resultados de ajuste también fueron obtenidos para las curvas experimentales de DO de filetes de sardina (*Sardinella aurita*) y de yellowtail (*Trachurus mccullochi* Nichols) bajo diferentes condiciones de procesamiento (Bellagha et al., 2007; Berhimpon et al., 1990; Corzo & Bracho, 2005).

En cuanto al proceso de deshidratación, resulta de gran importancia para su diseño el conocimiento de la isoterma de sorción del alimento a deshidratar dentro del horno, permitiendo estimar los tiempos necesarios de tratamiento bajo condiciones establecidas de humedad y temperatura (Delgado & Sun, 2002). Se define como isoterma de sorción de humedad de un producto a la relación de equilibrio obtenida entre la  $a_w$  del alimento y el contenido de humedad que este contiene, a una determinada temperatura (Barbosa-Cánovas et al., 2007; Comaposada et al. 2000). De acuerdo al formato de la curva que se obtiene al ajustar los datos de  $a_w$  con el contenido de humedad en equilibrio, Brunauer et al. (1940) clasificó los materiales en cinco categorías. Dicha forma puede ser afectada por distintos factores como la temperatura, la presencia de solutos específicos en la matriz del alimento, en las condiciones en que es determinada la isoterma, entre otros (Farahnaky et al., 2009; Kabil et al., 2012). Acerca del efecto de la presencia de solutos en la matriz del alimento, se han hecho estudios sobre el comportamiento de la isoterma cuando el soluto era un electrolito o cuando no lo era, preferentemente analizando el efecto de forma individual. Lioutas et al. (1984) determinaron que el contenido de sal afecta de forma significativa la humedad de equilibrio, en su estudio acerca del comportamiento de sorción de mezclas de sal y proteína muscular. Resultados similares fueron obtenidos por Comaposada et al. (2000) y Bellagha et al. (2005) en carne de cerdo y en filetes de sardina (*Sardinella aurita*), respectivamente. En cuanto al efecto de solutos no electrolíticos, como azúcares, los estudios están principalmente dirigidos a frutas osmóticamente deshidratadas (Farahnaky et al., 2009; Jain et al. 2010). En general se ha informado que los alimentos ricos en componentes solubles como azúcares o sal muestran un comportamiento de tipo III (Fennema, 1996).

Debido a la complejidad de la matriz de los alimentos, la predicción de las isotermas de forma teórica se hace muy laboriosa y con tendencia a sumar errores de predicción. Es por ello que en general las curvas son obtenidas de forma experimental y luego ajustados a modelos teóricos y

empíricos obtenidos por diferentes autores, que permiten reproducir el comportamiento de absorción como una aproximación a la realidad.

El primer modelo fue la ecuación de BET presentada por Brunauer, Emmett y Teller en 1940, para el rango de  $a_w$  de 0,05 a 0,40 (Iglesias & Chirife, 1984). Años más tarde se desarrolló el modelo de GAB, siendo una de las correlaciones más aplicadas hasta hoy en día. Se considera uno de los modelos que mejor se ajusta a los datos experimentales de mayor interés en el área de los alimentos, en el rango de  $a_w$  de 0,10 a 0,90; aunque también se ha encontrado cierta sensibilidad de los parámetros que resultan en ajustes inexactos (Labuza & Altunakar, 2008; Quirijns et al. 2005; Singh et al., 2001).

Actualmente existen un centenar de modelos obtenidos por distintos autores, presentados como correlaciones logarítmicas (o potencia) con distinto número de parámetros (Al-Muhtaseb, et al., 2002; Andrade et al., 2011). Boquet et al. (1979) y Chirife & Iglesias (1978) presentaron una clasificación de estos modelos para describir las isotermas de sorción de alimentos y productos alimenticios. Así, las ecuaciones de Halsey (Iglesias & Chirife, 1976) y Oswin (citado por Boquet et al. (1979)) se recomiendan como las opciones que mejor se ajustan al grupo de los productos cárnicos. Hadrich et al. (2008) y Guochen et al. (2009) obtuvieron buenos resultados con el modelo de Oswin al describir con una alta precisión las isotermas de adsorción de filetes de sardina (*Sardinella aurita*) y de muestras de camarón (*Pandalus borealis*), respectivamente. Aktaş & Gürses (2005) también hallaron buenos resultados de ajuste con el modelo de Halsey, al estudiar el comportamiento de adsorción de humedad en fetas de un producto cárnico deshidratado denominado Pastirma.

En este contexto, es importante mencionar que hay pocos autores que estudiaron el comportamiento de isotermas de sorción de pescado y productos pesqueros y la información es, en general, escasa. Por otra parte, se encontraron muy pocos estudios sobre el comportamiento de sorción de productos pesqueros tratados osmóticamente (Curran & Poulter, 1983; Bellagha et al., 2005).

En resumen, en la actualidad se cuenta con modelos empíricos que facilitan la caracterización de un determinado proceso de transferencia de masa, independizándose de variables complejas de proceso o del propio alimento. No obstante, para un resultado confiable del ajuste, es preciso efectuar otros ensayos experimentales que convaliden el modelo elegido.

# *CAPÍTULO 3*

---

## **MATERIALES Y MÉTODOS**



### Capítulo 3. *Materiales y Métodos*

A fin de cumplir con los objetivos planteados se llevaron a cabo las siguientes experiencias:

- a) Caracterización de la materia prima durante su almacenamiento congelado
- b) Caracterización de la etapa de deshidratación osmótica
- c) Obtención de isotermas de sorción
- d) Caracterización de la etapa de ahumado
- e) Caracterización y aceptabilidad sensorial del producto final.

A continuación se muestra un diagrama de flujo de las experiencias que se planificaron (Fig. 3.1) con el fin de facilitar la comprensión de la explicación de las mismas

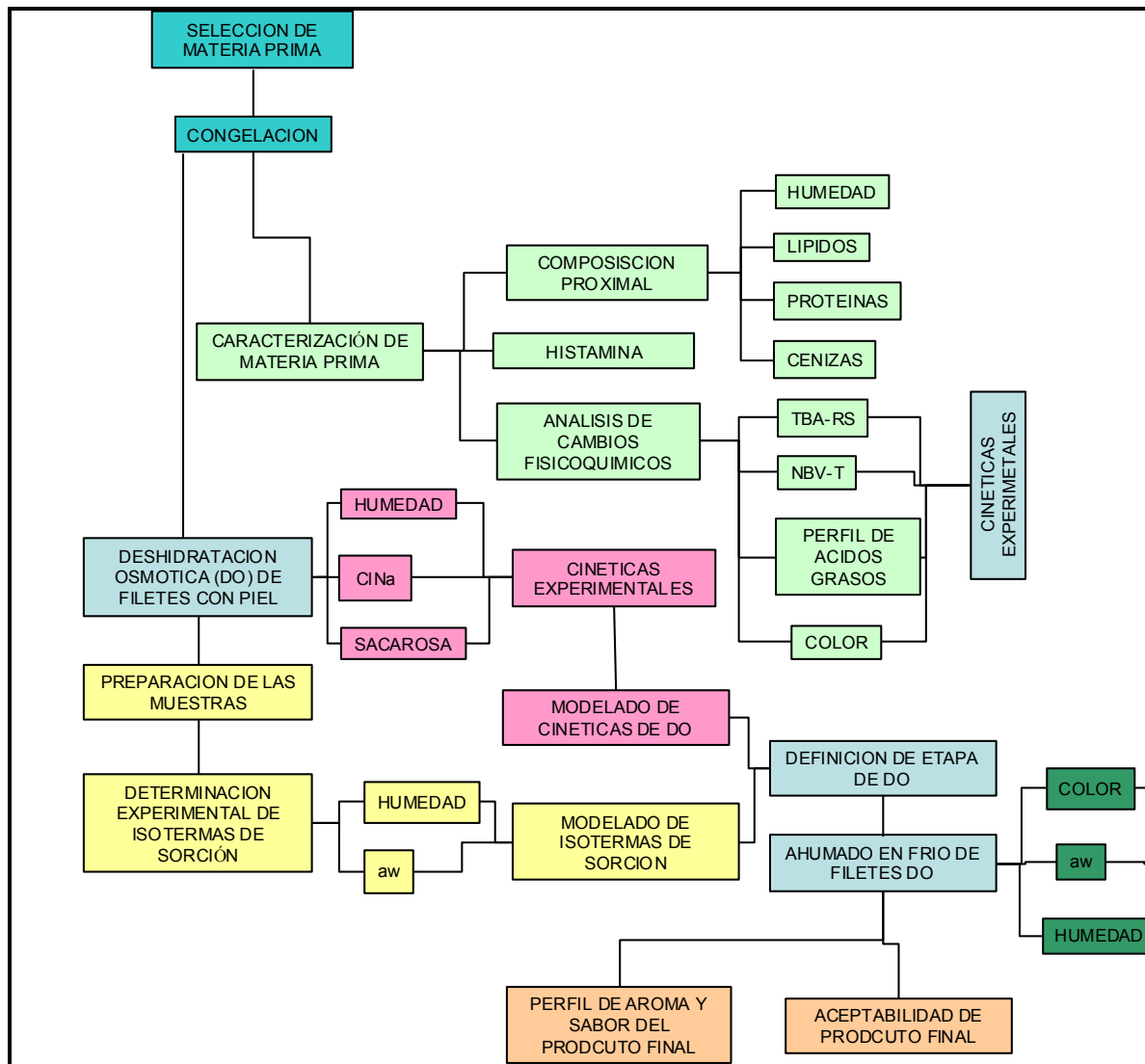


Fig. 3.1- Diagrama de flujo de las experiencias realizadas

### **3.1 Materia prima**

Las experiencias fueron realizadas sobre la especie pesquera *Scomber japonicus*. Las muestras utilizadas, durante tres años consecutivos, se obtuvieron en los meses de agosto a octubre durante la denominada “temporada de zafra”, correspondiente a la época de mayor captura, con el objeto de estandarizar la composición proximal de las mismas, que de lo contrario se verían afectadas por la estacionalidad y ciclo de vida. El área denominada ‘El Rincón’, ubicada entre los paralelos 39° y 41° 30’ Sur, al oeste del meridiano 59° Oeste, es la zona donde se realizaron las capturas por la flota de buques fresqueros de altura que salen diariamente. Los ingenieros y operarios de planta son encargados de la recepción del pescado, controlando calidad, temperatura y acondicionamiento con hielo del mismo. Es aquí donde el pescado es lavado a fin de eliminar contaminación superficial de las muestras, para ser posteriormente clasificado de acuerdo a su peso y tamaño. Las muestras seleccionadas para el presente estudio se encontraron en el rango de pesos 450-650 g y de longitud total 25 a 30 cm.

### **3.2 Preparación de muestras y metodología**

Las muestras seleccionadas fueron preparadas en las instalaciones de la empresa frigorífica MIA SA, empresa instalada en la ciudad de Mar del Plata dedicada a la elaboración de pescados de mar, crustáceos y productos marinos; para luego ser trasladadas al laboratorio. Las piezas se acondicionaron en cajas plásticas cribadas (60 x 40 x 15 cm) para su posterior congelación, proceso llevado a cabo en un túnel estático que mediante forzadores de aire (amoníaco como gas refrigerante) que permite llegar a una temperatura de -30°C dentro del recinto, siendo su capacidad de producción de 16 t que se congelan en 720 min. (Fig. 3.2).

El objetivo de esta etapa de preparación fue contar con un stock de materia prima congelada, debido a que no se captura esta especie durante todo el año, por razones de estacionalidad de acuerdo a lo detallado en el capítulo 2, sec. 2.1.4.

El uso de cajas plásticas cribadas tiene como objetivo facilitar el proceso de congelación, pues permiten el flujo de aire frío entre las muestras y el contacto directo de este flujo con las mismas. Al finalizar, la temperatura de las piezas se encuentra en un rango de  $-20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Luego, las muestras son colocadas en bolsas de polietileno y en cajas de cartón, como envase secundario, a fin de evitar la deshidratación, impactos y posibles daños físicos de las mismas (Fig. 3.3).



**Fig. 3.2-** Túnel de congelación



**Fig. 3.3-** Muestras de caballa congeladas, envasadas en nylon y caja de cartón

Las cajas de cartón fueron trasladadas al Laboratorio del Grupo de Investigación Preservación y Calidad de Alimentos (GIPCAL) de la Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del

Plata (UNMdP), para ser almacenadas en un freezer comercial a  $-19 \pm 1^\circ\text{C}$  hasta el momento de su utilización en las diferentes experiencias.

Este mismo proceso se repitió durante cada año de trabajo a fin de contar con materia prima de alta calidad para las experiencias de laboratorio.

De acuerdo a los estudios planificados se utilizaron distintas cantidades de muestras, siendo un total de 178, considerando lo siguiente:

- a) Caracterización de la materia prima durante su almacenamiento congelado: 18 piezas
- b) Caracterización de la etapa de deshidratación osmótica: 50 piezas
- c) Obtención de isotermas de sorción: 50 piezas
- d) Caracterización de etapa de ahumado: 40 piezas
- e) Caracterización y aceptabilidad sensorial de producto final: 20 piezas

### **3.2.1 Determinación de la composición proximal de la materia prima congelada**

Teniendo en cuenta lo descrito en la introducción acerca de la variabilidad estacional que presenta esta especie pesquera sobre su composición proximal, es de gran importancia obtener estos valores al momento de comenzar la experiencia. Para su completa caracterización se realizaron las determinaciones sobre muestras obtenidas a partir de la homogeneización individual, utilizando un Omni-mixer (Omni International Inc.), del filete entero, músculo oscuro y músculo claro. Se utilizaron las siguientes técnicas de laboratorio:

#### **3.2.1.1 Contenido de agua**

El contenido de agua se determinó mediante el secado en estufa a  $105 \pm 1^\circ\text{C}$  de 5 g de homogenato, hasta tener peso constante (AOAC, 1990. Sec. 984.25). Las determinaciones se realizaron por triplicado.

#### **3.2.1.2 Lípidos totales**

Para su determinación se utilizó el método de hidrólisis ácida (AOAC, 1990. Sec. 922.06) cuyo objetivo es liberar el material graso mediante el hidrolizado, para luego poder extraer la grasa total con el solvente apropiado. Este método es indicado para alimentos frescos como para todo alimento sometido a algún tipo de procesamiento o tratamiento térmico (Masson et al., 1997).

Se pesaron 2 g de muestra en un erlenmeyer de 150 ml previamente tarado. Se agregaron 2 ml de etanol, con agitación continua hasta humedecer totalmente la muestra. Se adicionaron 10 ml de solución de ácido clorhídrico (25 partes de HCl y 11 partes de agua) y se colocó en baño

termostático a 70-80 °C durante 30 minutos. Durante el calentamiento se agitó el erlenmeyer a intervalos de 5 min. Una vez finalizada la etapa de calentamiento, se agregaron 10 ml de etanol y se transfirió la mezcla a una ampolla de decantación. Se agregaron 25 ml de éter etílico y 25 ml de éter de petróleo. Se dejó reposar hasta lograr la separación de las fases. Se filtró la fase superior sobre un erlenmeyer de 125 ml previamente tarado. Estos últimos pasos de extracción del líquido remanente se repitieron dos veces utilizando 15 ml de cada éter. Se evaporó el éter en un baño termostático a 80 °C y luego en estufa a 100 °C hasta peso constante. Se determinó el contenido de grasa presente en la muestra mediante la diferencia de peso del erlenmeyer vacío y con el residuo graso, luego de la evaporación. Esta determinación se realizó por duplicado.

### **3.2.1.3 Proteína total**

Este contenido se determinó utilizando el método de Kjeldahl (AOAC, 1993. Sec. 920.152). El método se basa en la digestión de la muestra con ácido sulfúrico concentrado usando sulfato de cobre como catalizador. Se le agregó a la muestra NaOH 40% y se destiló el nitrógeno liberado hacia una solución de ácido bórico. El destilado fue titulado con ácido sulfúrico normalizado. Se utilizó el factor 6,25 para transformar el nitrógeno total en proteína total. Esta determinación se realizó por duplicado (Kirk et al., 1996).

### **3.2.1.4 Cenizas**

La determinación de cenizas se realizó por incineración en mufla (AOAC, 1993. Sec. 923.03). La determinación se llevó a cabo a partir del extracto seco, el que se calcinó utilizando triángulo de Pipa sobre mechero Bunsen hasta que la muestra carbonizada no desprendió más humo. Posteriormente se incineró en mufla a temperatura de 550 °C hasta obtener cenizas blancas (AOAC, 1993 Sec. 945.46). El contenido de total de cenizas se obtuvo a partir de la diferencia entre el peso inicial de la muestra húmeda y el peso final de la muestra luego de la calcinación. Esta determinación se realizó por duplicado.

## **3.2.2 Análisis de cambios fisicoquímicos**

### **3.2.2.1 Evaluación del nivel de oxidación lipídica. Sustancias reactivas al ácido 2-Tiobarbitúrico (TBA-RS)**

El deterioro de los productos pesqueros durante procesamiento está principalmente relacionado con cambios químicos en el contenido lipídico. El alto contenido de ácidos grasos mono y poliinsaturados de los productos pesqueros define la alta susceptibilidad de los mismos al deterioro por oxidación lipídica, siendo este el principal factor de alteración (Labuza et al., 1980).

Como fue explicado en el *capítulo 2 sec. 2.1.6*, los radicales libres formados en la etapa inicial del proceso de oxidación reaccionan con los ácidos grasos poliinsaturados extrayendo átomos de

hidrógeno y generando como productos de reacción compuestos altamente reactivos que, junto con el oxígeno, producen peróxidos de ácidos grasos.

Estos peróxidos son radicales libres que pueden reaccionar con otros ácidos grasos, iniciando un nuevo ciclo de auto-oxidación. Los productos primarios de la oxidación lipídica son hidroperóxidos que pueden ser determinados mediante la técnica del índice de peróxidos. Estos hidroperóxidos son inestables y se descomponen generando ácidos grasos e hidrocarburos de cadena corta como aldehídos, cetonas, entre otros, que participan en la formación de “off odors” relacionados con la rancidez. Precisamente la metodología utilizada para el seguimiento de la oxidación lipídica se basa en la reacción entre estos aldehídos más estables formados con el ácido tiobarbitúrico, (Cervantes et al., 1982; Czerner & Yeannes, 2010).

A partir de esta reacción entre los productos aldehídicos secundarios provenientes de la oxidación de los ácidos grasos insaturados y el ácido 2-tiobarbitúrico (TBA) se obtienen compuestos coloreados que son analizados por espectrofotometría (Pokorny et al., 1989). La medición del TBA-RS se realiza a una longitud de onda de 532 nm, utilizando el malonaldehído (MDA) como estándar para su cuantificación (Fernández et al., 1997).

La extracción se realizó de acuerdo a la metodología descrita por Tironi et al. (2007). Se pesaron 2 g de muestra y se homogeneizaron con 16 ml de TCA al 5% p/v. Posteriormente las muestras se llevaron a un baño de agua y hielo, durante 30 minutos y luego fueron filtradas. Se tomó una alícuota de 2 ml del filtrado y se adicionaron 2 ml de TBA al 0,5% p/v. Los tubos cerrados se incubaron en baño termostático a 70 °C durante 30 min, en oscuridad (Botsoglou et al., 1994). Se enfriaron y se realizó la lectura de la absorbancia a 532 (pigmento rosado) para malonaldehído (Kosugi et al., 1987). Se utilizó un espectrofotómetro (Shimadzu® UV-1601 PC, Kyoto, Japan) para realizar las mediciones y el número de TBA-RS se determinó de acuerdo a la ecuación de Ley de Lambert- Beer (Ec. 3.1):

$$Cont. MDA = \frac{Abs \cdot M \cdot Vf \cdot Ve \cdot 1000}{\varepsilon \cdot l \cdot Va \cdot m} \quad Ec. 3.1$$

siendo,

*Cont. MDA*: contenido de MDA medido en mg/kg de muestra

*Abs*: absorbancia medida

*M*: peso molecular de sustancias reactivas al TBA. Lectura a 532 nm, es el PM del MDA (72g)

*Vf*: volumen de alícuota del extracto+volumen de solución de TBA

*Ve*: volumen del extracto (16 ml)

*Va*: volumen de la alícuota

$m$ : masa de muestra

$b$ : camino óptico (1 cm)

$\epsilon$ : coeficiente de extinción molar del compuesto coloreado.  $\epsilon_{532nm} = 1,56 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (correspondiente al MDA)

### **3.2.2.2 Determinación del Nitrógeno Básico Volátil Total (NBVT)**

El indicador de calidad comúnmente utilizado en pescado es el valor que representa el total de bases nitrogenadas volátiles totales (Nitrógeno Básico Volátil total –NBVT) (Ciarlo et al., 1987; Huss, 1988). Estas aminas volátiles son principalmente amoníaco, dimetilamina (DMA) y trimetilamina (TMA). La proporción en la que estos compuestos se encuentran presentes dependerá de la especie, el grado y tipo de deterioro.

Los cambios postmortem que pueden generar las bases volátiles están relacionados con el crecimiento de microorganismos capaces de reducir el OTMA dando TMA. Por otro lado, mediante la acción enzimática; provocando la descomposición autolítica de OTMA a DMA y formaldehído (FA); y la degradación autolítica del adenosin trifosfato (ATP) que conduce a la producción de amoníaco (Huss, 1988).

La determinación de NBVT se realizó por el método Lücke y Geidel modificada por Giannini et al. (1979). Se colocaron en un balón 10 g de la muestra homogeneizada exactamente pesados y se agregaron 300 ml de agua destilada, 2 ml de antiespumante siliconado y 5 g de óxido de Magnesio. Se realizó la destilación de las bases nitrogenadas, siendo las mismas recogidas en una solución de ácido bórico al 2%, hasta obtener un volumen de 230 ml en el vaso colector. El destilado se tituló con ácido sulfúrico normalizado utilizando un indicador de pH mixto (1 parte de rojo de metilo y 3 partes de verde de bromocresol). El viraje del indicador es de color verde a gris, a un pH de 5,2. Estas determinaciones se realizaron por duplicado.

El resultado se expresa como mg de NBVT por 100 g de muestra húmeda y se calculó de acuerdo a la Ec. 3.2:

$$NBVT(mg/100g) = \frac{V \cdot N \cdot 140,08}{m}$$

Ec. 3.2

siendo,

$V$ : Volumen de ácido sulfúrico gastado en la titulación (ml).

$N$ : Normalidad del ácido sulfúrico (0,1)

$m$ : gramos de muestra.

### **3.2.2.3 Determinación de Histamina**

La técnica utilizada fue la cromatografía en capa fina propuesta en la Estación de Investigación Torry (Reino Unido) modificada por Baranowski (1985). Para la preparación de las muestras se trituró y homogeneizó una porción del músculo. Se pesaron 5 g, se colocaron en un erlenmeyer y se adicionaron 35 ml de metanol. Se calentó en baño de agua a 60 °C durante 15 minutos. Se mezcló, filtró y luego se almacenó en heladera hasta la siembra.

El cromatograma fue preparado utilizando un papel Watman de 15 x 15 cm. En la parte inferior se siembra con jeringa Hamilton 5µl de cada muestra más su duplicado lavando la misma con solución de metanol agua entre cada muestra y luego se siembran las soluciones estándar de histamina e histidina. La solución estándar de Histidina se preparó disolviendo 10 mg de Histidina. HCl. H<sub>2</sub>O en 10 ml de agua destilada y la solución patrón de histamina se preparó disolviendo 10 mg de Histamina. 2HCL en 10 ml de agua. El estándar menor utilizado fue de 40 ppm.

Se secó el cromatograma con un secador de aire caliente sobre la parte sembrada y se colocó en la cuba para dejar correr los solventes durante 1 hora. Se retiró el mismo y se llevó 15 min a estufa de 35 °C. Luego se roció con spray de solución de ninhidrina y se colocó en estufa a 100°C durante 30 min para su revelado. Se eluyen las manchas de estándares y muestras y se leen en espectrofotómetro. Se realiza la curva de calibrado a fin de interpolar el valor de la muestra y obtener el valor de histamina.

### **3.2.2.4 Determinación del perfil de ácidos grasos**

Los aceites de pescado son ricos en ácidos grasos poliinsaturados (AGPI), como el ácido eicosapentaico (EPA) y el docosahexaenoico (DHA). El grado de insaturación de estos ácidos los hace propensos al desarrollo de oxidación lipídica, disminuyendo la calidad de los productos pesqueros, incluso durante el almacenamiento congelado (Huss, 1999).

A fin de evaluar los posibles cambios generados durante el almacenamiento congelado se analizó el perfil de ácidos de grasos en la caballa los que fueron determinados en forma independiente en el músculo oscuro, en el claro y en el filete entero.

Los lípidos totales fueron extraídos de acuerdo al método de Bligh & Dyer (1959) a partir de 100 g de muestra húmeda, utilizando una mezcla cloroformo-metanol-agua (2:2:1.8, v/v/v). Se obtuvieron dos extractos de lípidos independientes a partir de cada homogenato de músculo oscuro, claro y filete entero, siendo almacenados bajo atmósfera de nitrógeno y en oscuridad a -18 °C para su posterior análisis.

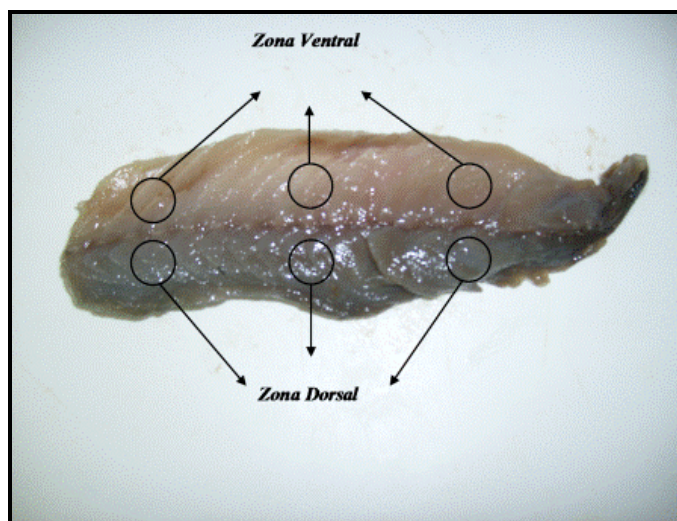


El perfil de ácidos grasos fue determinado por cromatografía gas-líquido, utilizando KOH en metanol como agente de transesterificación. Se disolvieron 100 mg de extracto graso en hexano y se trataron con KOH 1M (en metanol) durante 10 min a 70 °C. Para la separación de los ácidos grasos se utilizó un cromatógrafo gaseoso (Shimadzu® GC-17A, Kyoto, Japón) equipado con columna capilar de sílica fundida (Omegawax 320, Supelcò, Bellefonte, PA, USA) (30 m x 0,32 mm d.i.; 0,25 mm film) y detector de ionización en llama (FID). El volumen de inyección fue de 1 µl, por duplicado. El cromatógrafo se programó con las siguientes condiciones: temperatura inicial, 190 °C; rampa 1,5 °C/min; temperatura final, 225 °C (isoterma de 13 min); temperatura del inyector y del detector, 250 °C. Se utilizó nitrógeno como gas portador con un caudal de 25 cm/s. Los tiempos de retención y áreas de los picos se procesaron utilizando el software Shimadzu® SMI Class – GC 10. Los ácidos grasos fueron identificados mediante la comparación de sus tiempos de retención y áreas de los picos con las mezclas de estándares de referencia (PUFA-1, Marine Source Supelco® Cat. No 4-7033), diluida en hexano (50 mg/ml). Los ácidos grasos se cuantificaron a través de la relación porcentual de las áreas de los picos con respecto al área total.

### **3.2.2.5 Medición instrumental del Color**

El color es un descriptor muy importante que define la calidad en la mayoría de los alimentos. En particular en la especie pesquera en estudio, el cambio de color puede ser asociado al deterioro debido a la oxidación lipídica (Chaijan et al., 2005; Hamre et al., 2003) dado el alto contenido de ácidos grasos insaturados, por dicha razón es importante medir este parámetro de forma objetiva.

Las mediciones de color se realizaron utilizando un colorímetro portátil (Lovibond, SP60, Reino Unido), con un iluminante D65 y observador de 10° como referencia y bajo la escala de color CieLab (CIE, 1978). En este espacio de color, L\* es un indicador de la luminosidad que varía entre el color negro (-100) y blanco (+100), a\* indica la cromaticidad en el eje del color verde (-60) hasta el rojo (+60), y b\* la cromaticidad en el eje azul (-60) a amarillo (+60). Se realizaron mediciones de color sobre la parte dorsal y ventral de los filetes de caballa por triplicado. En la Fig. 3.4 se indican los puntos donde se colocó el colorímetro para determinar el color promedio de cada zona.



**Fig. 3.4-** Zonas del filete donde fue ubicado el colorímetro para determinar el color de las muestras.

Para cada punto de muestreo se utilizaron tres filetes, resultando en un total de nueve mediciones para cada una de las zonas. Estos resultados se utilizaron para calcular las diferencias de color con las muestras frescas ( $t=0$ , referencia), mediante la Ecuación 3.1 (CIE, 1978).

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_r^*)^2 + (a^* - a_r^*)^2 + (b^* - b_r^*)^2} \quad \text{Ec. 3.3}$$

### **3.2.2.6 Determinación de contenido de cloruro de sodio (ClNa)**

El contenido de ClNa fue determinado por duplicado utilizando el método de Mohr adaptado a los alimentos como contenido total de cloruros (Kirk et al., 1996). Las cenizas obtenidas a partir de la calcinación de la materia seca de las muestras a 500 °C (AOAC, 1993), se trasvasaron a un matraz 100 ml, completando el volumen con agua destilada. Este procedimiento se realizó a fin de disminuir los errores de cálculo. Se realizó una titulación de precipitación sobre tres alícuotas de cada uno de los extractos utilizando Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ ) como solución valorada y cromato de potasio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) como indicador. En el punto final, los iones cromato se combinan con los iones plata, para formar cromato de plata, rojo, escasamente soluble.

### **3.2.2.7 Determinación de contenido de sacarosa**

La concentración de sacarosa se determinó por duplicado mediante un kit enzimático (Boheringer Mannheim / R-Biopharm, Alemania) midiendo la absorbancia ( $\lambda = 340 \text{ nm}$ ) de las soluciones extraídas de las muestras. Los extractos de las muestras se prepararon de acuerdo con el instructivo del proveedor para muestras que contienen grasa. Siguiendo este procedimiento, se pesaron 5 g del homogenato de la muestra a analizar en un recipiente de 100 ml, agregando agua destilada y mezclando. Luego, se colocaron los recipientes en un baño termostático a 60-65°C por

20 min a fin de lograr fusión de la grasa involucrada. Por último se colocaron en baño de hielo para permitir que la grasa se separe y finalmente se procedió al filtrado de la solución. A partir del filtrado claro se determinó el contenido de sacarosa, tomando tres alícuotas de cada extracto y usando los reactivos enzimáticos preparados de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

### 3.2.2.8 Medición de Actividad de agua (aw)

La determinación de aw se llevó a cabo por duplicado mediante un higrómetro digital Aqualab, modelo CX-2T (Decagon®, Pulman, Estados Unidos).

### 3.3 Deshidratación osmótica

El proceso de deshidratación osmótica se llevó a cabo mediante la inmersión de filetes de caballa con piel en soluciones hipertónicas compuestas por sal y sacarosa. En total se probaron 6 soluciones cuyo contenido en solutos se presenta en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1** – Composición de soluciones hipertónicas

Solución	g/l		%	
	ClNa	Sacarosa	ClNa	Sacarosa
S1	120	----	12	0
S2	120	350	8,2	23,8
S3	120	700	6,6	38,4
S4	180	----	18	0
S5	180	350	11,7	22,9
S6	180	700	9,6	37,2

La composición de las mezclas fue seleccionada a fin de asegurar valores de actividad de agua menores a los de la materia prima y generando un gradiente de concentración con una baja ganancia de solutos (Collignan & Raoult-Walk, 1994; Deumier et al., 1996; Medina-Vivanco et al., 2006; Radic et al., 1990).

Los filetes fueron colocados en recipientes plásticos junto con las soluciones hipertónicas, en una relación 1:4 (filetes:solución), teniendo en cuenta la utilizada por Medina-Vivanco et al., (2006) y que resultara adecuada. La temperatura del sistema fue mantenida a  $14\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mediante la colocación de los contenedores plásticos en una estufa con control automático.

Se retiraron muestras a los quince minutos del inicio de la inmersión y luego cada cincuenta minutos, tomando dos piezas en cada punto de muestreo, hasta finalizar las 6 horas de tratamiento. Antes de la homogeneización, se eliminó la humedad superficial con papel absorbente, se midió color de acuerdo a la metodología de Sec. 3.2.2.5.

Los filetes enteros fueron homogeneizados utilizando un Omni-Mixer (Omni International Inc.) en un baño de hielo. El homogenato obtenido fue utilizado para determinar los contenidos de agua, sal y sacarosa,  $a_w$  de acuerdo a las técnicas descritas anteriormente (Sec. 3.2.1.1. y 3.2.2.6 – 8).

### **3.4 Determinación de isothermas de sorción de filetes deshidratados osmóticamente**

Luego de la deshidratación osmótica bajo seis tratamientos diferentes, se determinó el comportamiento de sorción de los filetes después de 6 h de inmersión.

Para determinar las isothermas de sorción se obtuvieron en los filetes pares de valores de actividad de agua y contenido de humedad. Estas determinaciones se realizaron experimentalmente mediante el método gravimétrico estándar recomendado por el proyecto COST90 (Spiess & Wolf, 1987), con las modificaciones propuestas por Trujillo et al. (2003) para la obtención de isothermas de sorción de carne. Este método implica el mantenimiento de las muestras bajo una atmósfera circundante con una actividad de agua conocida y controlada dentro de un recipiente cerrado hasta lograr el equilibrio entre los valores de  $a_w$  de la muestra y la atmósfera. Trujillo et al. (2003) proponen ciertos cambios en el recipiente donde se coloca la muestra junto con la solución salina, cuyo valor de  $a_w$  es conocido, a fin de disminuir el tiempo necesario para lograr el equilibrio.

Los cambios propuestos por Trujillo et al. (2003) se relacionan con la disminución del tiempo necesario para lograr el equilibrio, modificando la geometría de los recipientes contenedores, la distancia entre la solución saturada y la muestra dentro de los recipientes y la masa de las muestras y su preparación. Las modificaciones propuestas permiten minimizar las resistencias externas que afectan la transferencia de masa.

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, en la fig. 3.5 se presenta una imagen del recipiente utilizado para realizar las experiencias. Se consideró que el tamaño del mismo fuera suficiente para acomodar una sola muestra, siendo el diámetro aproximadamente igual al alto ( $\approx$  60 mm). Se utilizó una malla cribada para contener las muestras, colocándose la misma sobre un soporte plástico. Este sistema se ubicó dentro del recipiente a unos 15 mm sobre la solución salina a fin de reducir la distancia de difusión y acelerar el proceso.



**Fig. 3.5-** Sistema utilizado para lograr el equilibrio entre humedad de las muestras y de la atmósfera circundante.

La preparación de las muestras también afecta la velocidad de transferencia de masa. El proceso de difusión puede ser acelerado aumentando el área expuesta y disminuyendo el espesor de las muestras, es decir aumentando la relación superficie/volumen. Por ello, las muestras colocadas en los recipientes correspondían a pequeñas porciones ( $\approx 2$  g) del homogenato de la muestra original, distribuidos sobre una superficie de  $314 \text{ mm}^2$ , dentro de la malla cribada.

A partir de estas modificaciones y siguiendo el procedimiento de COST90 se determinaron las isothermas de sorción. Se prepararon siete soluciones salinas saturadas que comprendieron el rango de  $a_w$  de 0,33 hasta 0,98. Los valores de  $a_w$  de las soluciones saturadas de sal a distintas temperaturas se presentan en la tabla 3.2 (Barbosa-Cánovas et al., 2007).

**Tabla 3.2-** Actividades de agua ( $a_w$ ) de soluciones saturadas de sal a diferentes temperaturas (Barbosa-Cánovas et al., 2007)

Sal	Fórmula	Actividad de Agua ( $a_w$ )		
		5°C	15°C	25°C
Sulfato de Potasio	$\text{K}_2\text{SO}_4$	0,985	0,979	0,973
Nitrato de Potasio	$\text{KNO}_3$	0,963	0,954	0,936
Cloruro de Potasio	$\text{KCl}$	0,877	0,859	0,843
Sulfato de Amonio	$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$	0,824	0,817	0,803
Cloruro de Sodio	$\text{ClNa}$	0,757	0,756	0,753
Yoduro de Potasio	$\text{KI}$	0,733	0,71	0,689
Cloruro de Magnesio	$\text{MgCl}_2$	0,336	0,333	0,328

Los frascos cerrados con las muestras se almacenaron en estufas y refrigeradores con sistemas de control de temperatura a fin de mantener constante este parámetro. Las muestras junto con la malla de contención, fueron pesadas a intervalos regulares en una balanza analítica hasta que la diferencia de pesaje fuera igual o menor a 0,002 g, obtenida en dos pesadas consecutivas. De esta forma se asume que la humedad de las muestras ha llegado al equilibrio con la atmósfera

circundante (Fontana et al., 2007). El contenido de agua de las muestras se determina inmediatamente después de haber logrado el equilibrio, mediante la técnica explicada en la sección 3.2.1.1 del presente capítulo.

Una vez obtenidos los puntos experimentales se procedió al modelado de las isotermas de sorción.

### 3.5 Ahumado

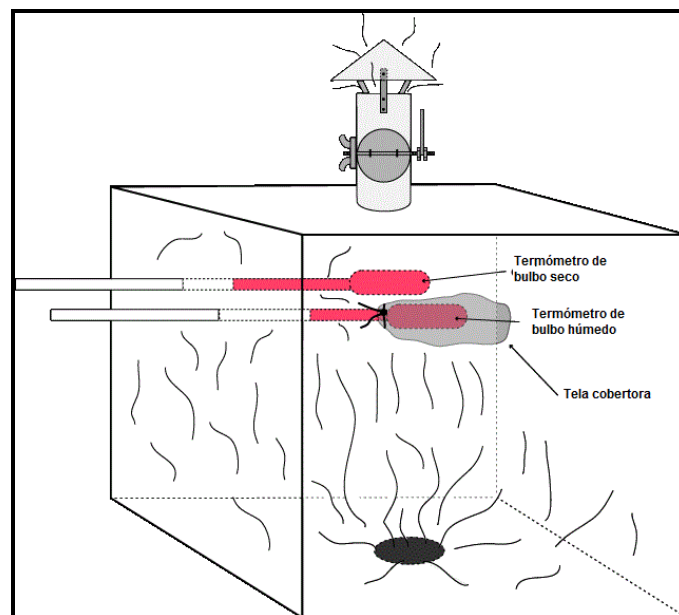
El proceso de ahumado se llevó a cabo en un equipo automatizado diseñado para productos pesqueros. Se utilizó un horno de ahumado (Fig. 3.6 A y B) marca Kerres, de procedencia alemana, modelo H-1950/1, perteneciente a la empresa frigorífica pesquera MIA SA (Mar del Plata Buenos Aires, Argentina), donde se encontraba el equipo. Mediante una pantalla de control digital (Fig. 3.6-C) se programan distintos tipos de procesos (cocción, secado, ahumado) y las condiciones de los mismos (tiempo, temperatura, humedad relativa). Al mismo tiempo, esta pantalla permite visualizar y controlar los parámetros establecidos durante el tratamiento aplicado, información que proviene de sensores internos que posee el equipo para determinar temperatura y humedad.



**Fig. 3.6-** **A-**Horno de ahumado cerrado. **B-**Horno abierto. **C-**Pantalla Control Digital. **D-** Generador de humo, sistema de provisión de aserrín.

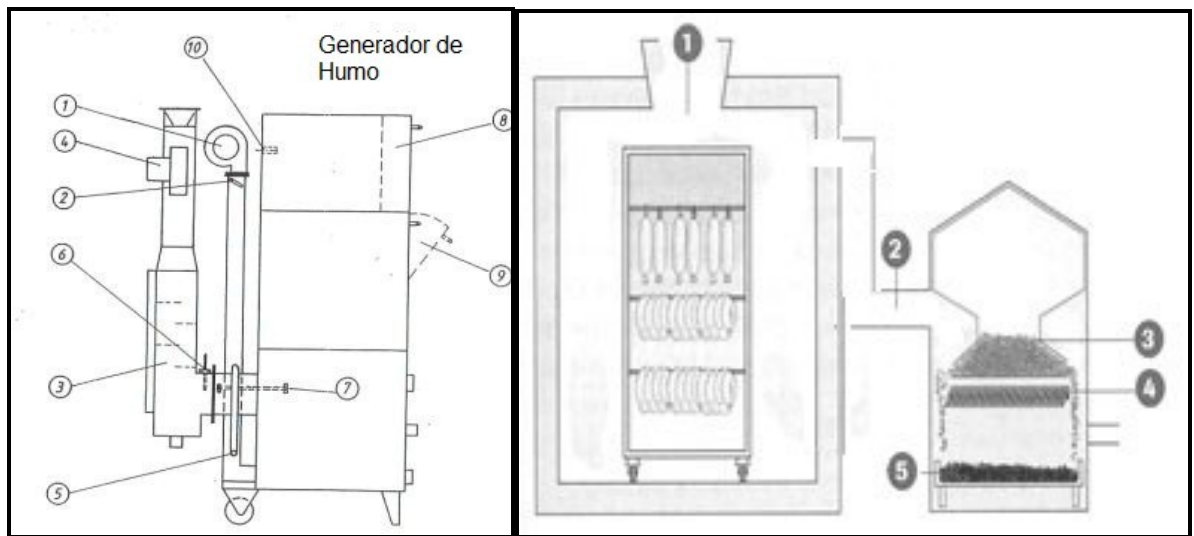
El equipo cuenta con sensores del tipo PT100, cuyo componente principal es alambre de platino que a 0 °C tiene 100 ohms y que al aumentar la temperatura aumenta su resistencia eléctrica.

Este alambre se encuentra dentro de una vaina, en un extremo está el elemento sensible (alambre de platino) y en el otro está el terminal eléctrico de los cables, completando el sistema de PT100. Para medir temperatura y humedad se utilizan dos sensores independientes de este tipo, solo que uno de ellos está recubierto por un material textil (gasa). En este sistema, uno de los sensores es usado como sensor de bulbo seco y el otro como bulbo húmedo. El flujo de aire ambiente que atraviesa el sensor de bulbo húmedo evapora parte del agua que se encuentra en el paño dependiendo de la humedad y temperatura del aire ambiente (Arian S.A., 2010). Esta evaporación produce en el sensor de bulbo húmedo un efecto refrigerante disminuyendo el valor de temperatura. Al mismo tiempo el sensor de bulbo seco mide la temperatura del aire ambiente. El valor de humedad relativa depende de la diferencia psicrométrica de los valores de temperatura de ambos sensores. Un esquema simple se presenta en la figura 3.7.



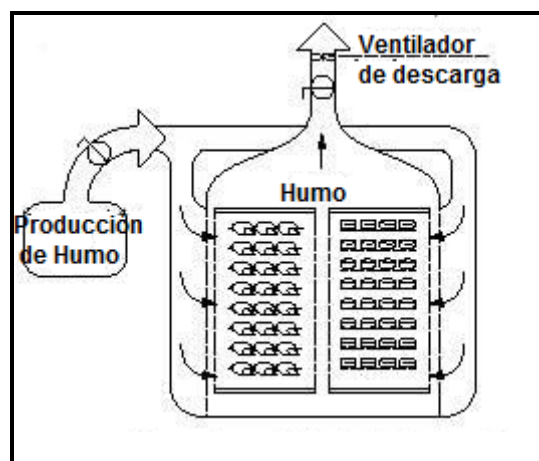
**Fig. 3.7-** Esquema simple del método bulbo seco y bulbo húmedo para determinar humedad y temperatura (Marianski, 2005).

El generador de humo (Fig. 3.8 A) se encuentra separado de la cabina principal, permitiendo el control y temperatura del humo producido con un encendido eléctrico. El aserrín (Fig. 3.8 B- (3)) se mueve desde la zona de carga hacia la de combustión (Fig. 3.8 B-4) mediante un agitador que lo distribuye homogéneamente sobre una placa calentada eléctricamente, permitiendo su encendido. Un separador de humo (Fig. 3.8 A-(7)), que es básicamente una pulverización de agua fría, se encuentra en la parte inicial de la tubería de humo y sirve para aumentar la pureza del humo eliminando sustancias indeseables mediante su lavado. La temperatura ideal para la generación de humo entre 200 °C y 400 °C. Luego, el humo se transporta directamente desde el generador a la cámara de ahumado a través de una conexión tubular (Fig. 3.8 B-(2)). El aserrín quemado se recoge en la parte inferior (Fig. 3.8 B- (5)).



**Fig. 3.8- A-**Esquema del generador de humo, siendo: (1) entrada de aire por ventilador, (2) entrada de aire secundaria (3) trampa para retener hollín, (4) entrada de aire con regulador de ingreso, (5) conexión de agua, (6) termómetro, (7) pulverizador de agua, (8) cabina de control, (9) contenedor de aserrín (carga). **B-** Conexión entre el generador de humo con encendido eléctrico (4) y la cámara de ahumado (1), siendo: (2) entrada de humo a la cámara, (3) el aserrín, (4) agitador y (5) aserrín quemado. (Heinz & Hautzinger, 2007)

El generador posee una conexión lateral al horno de ahumado, para luego distribuir el humo de forma horizontal dentro de la cámara, lo que permite trabajar con piezas de pescado colocadas sobre las parrillas del mismo (Fig. 3.9).

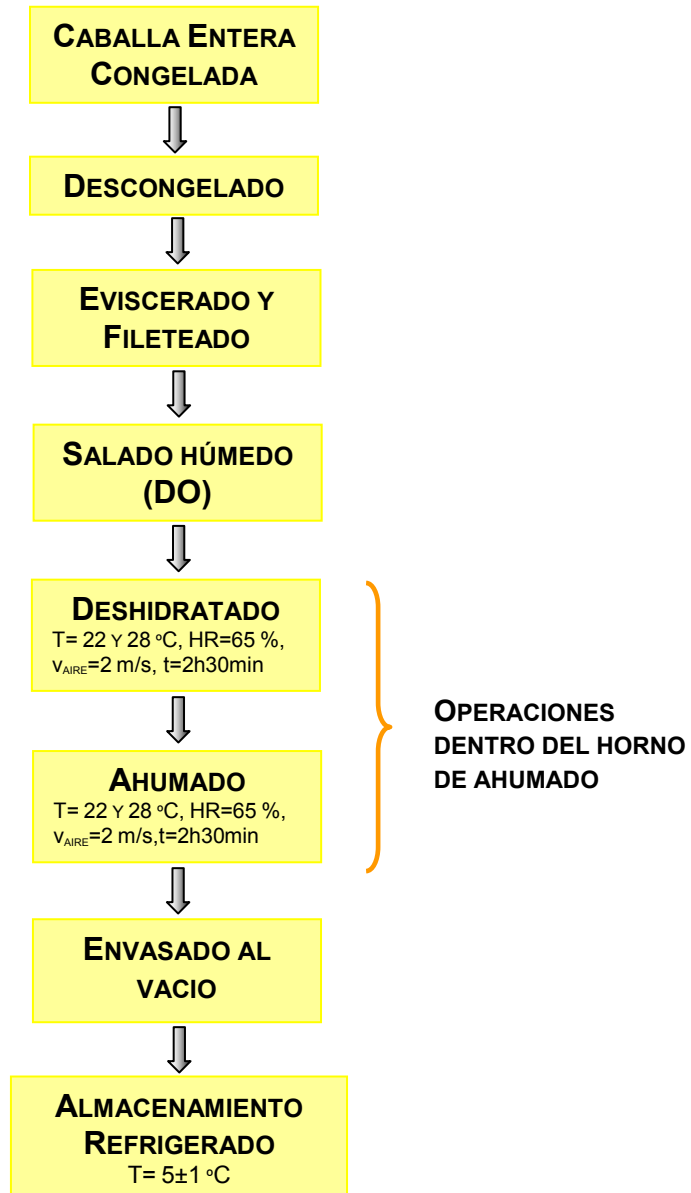


**Fig. 3.9-** Esquema de distribución del humo dentro del horno de ahumado (Vaz-Velho & Caballero, 2003).

La cámara de ahumado posee 12 parrillas para colocar las piezas de pescado, logrando así una capacidad aproximada de 80 -120 kg, dependiendo del tipo de producto que se desee procesar.



Para la presente tesis se programó efectuar un deshidratado y ahumado en frío ( $T < 30^{\circ}\text{C}$ ) para los filetes de caballa con piel. En la fig. 3.10 se representa el diagrama de flujo utilizado, partiendo de caballa entera congelada.



**Fig. 3.10**-Diagrama de flujo de la tecnología de ahumado aplicada

Se planificaron experiencias a dos temperaturas, 22 y 28 °C. Se consideraron estas temperaturas de acuerdo a las condiciones de trabajo encontradas en literatura científica respecto al ahumado en frío de distintas especies pesqueras (Birkeland et al., 2004; Gómez-Guillén et al., 2009; Leroi et al., 1998) y teniendo en cuenta que si la temperatura interna del filete supera los 30°C puede

producirse una cocción del mismo (Codex Alimentarius, 1987; Huss et al., 1995). En el proceso de ahumado se consideraron dos operaciones: deshidratado y ahumado de acuerdo a lo explicado en la revisión bibliográfica. Los tiempos utilizados de cada fase fueron 2h 30 min. Estos tiempos fueron definidos teniendo en cuenta la metodología de otros trabajos científicos referidos al estudio del ahumado en frío de pescado, en los que la materia prima tenía similitudes en la composición proximal y el espesor del filete (Leroi et al., 1998; Fuentes et al., 2010). La humedad relativa y la velocidad de circulación del aire fueron programadas en 65% y 2 m/s, de acuerdo al rango de HR utilizadas para ahumado en frío de productos pesqueros (60-75%) y el valor de velocidad del aire sugerido por la FAO (Waterman, 1976) para el secado de productos pesqueros. Durante el proceso se retiraron dos filetes a tiempos preestablecidos a fin de analizar el comportamiento del color instrumental, la pérdida de agua y la consecuente aw en las muestras.

### **3.6 Análisis Microbiológicos**

#### **3.6.1 Preparación de las muestras**

Se procesaron 10 g de muestra de forma aséptica con 90 ml de diluyente en un homogeneizador circular (Stomacher 400). El diluyente consistió en una solución salina (0,85% NaCl) con 0,1% de peptona (ICMSF, 1983). En un recinto estéril se realizó la toma de alícuotas de la muestra y la siembra. Las mismas se efectuaron por duplicado en los distintos medios de cultivos, realizando diluciones decimales progresivas con diluyente estéril, para la determinación de recuentos de los distintos microorganismos. Se realizaron los recuentos de microorganismos, utilizando los medios de cultivo y condiciones de incubación específicos para cada microorganismo de acuerdo a ICMSF (1983). El cálculo de recuentos microbianos se realizó a partir del número de colonias desarrolladas en la placa, teniendo en cuenta tanto el factor de dilución como el volumen del inóculo sembrado en cada caso y expresando los resultados como unidades formadoras de colonias (ufc)/g de alimento.

##### **3.6.1.1 Recuento de Bacterias Aerobias Mesófilas totales (BAM) y Bacterias Psicrótrofas (BP)**

Se cuantificaron las BAM y BP por recuento en placa, por siembra en Agar para Conteo (APC) cuya composición es: Triptona 5 g; extracto de levadura 2,5 g; glucosa 1 g; agar-agar 12 g; en 1000 ml de agua destilada; pH 7,0. La siembra se realizó en superficie con espátula Drigalsky estéril. Las placas se incubaron a  $35 \pm 0,5$  °C durante 48 horas para el recuento de BAM y a  $7 \pm 0,5$  °C durante 10 días para las BP (ICMSF, 1983).

##### **3.6.1.2 Recuento de *Staphylococcus* spp. Identificación de *Staphylococcus aureus***

Para la determinación de presencia de *Staphylococcus* spp, se realizó la siembra en superficie en Agar Baird Parker (90 ml con: 6,3 ml de glicina (20% p/v), 1 ml de telurito de potasio (1%p/v), y 5 ml de yema de huevo) incubando a  $35 \pm 0,5$  °C durante 48 horas (ICMSF, 1983). Para la

identificación de posibles colonias de *S. aureus* se utilizó el test de coagulasa y siembra en agar sal de manitol (ICMSF, 1983).

### **3.6.1.3 Investigación y recuento de microorganismos clostridios sulfito-reductores (CSR)**

Se sembró 1 ml de muestra en Agar Sulfito Polimixina-Sulfadiazina (SPS) en placa. El medio utilizado es selectivo para microorganismos sulfito-reductores. El sulfito sódico, por la acción sulfita reductora de la mayor parte de los *Clostridium*, se reduce a sulfuro. El sulfuro, al reaccionar con el citrato de hierro, da lugar a sulfuro de hierro, que se manifiesta formando un precipitado negro alrededor de las colonias. Se incubó a  $35 \pm 0,5$  °C durante 48 h en jarras de anaerobiosis. Para confirmar la presencia de *C. perfringens*, las colonias negras se cultivaron en agar nitrato movilidad (ICMSF, 1983).

### **3.6.1.4 Recuento de mohos y levaduras**

Se realizó el recuento en placa de mohos y levaduras utilizando Agar H&L (Britania). La siembra se realizó en superficie. Las placas se incubaron a  $25 \pm 0,5$  °C durante 5 días.

## **3.7 Análisis Sensorial**

### **3.7.1 Análisis descriptivo del aroma y sabor**

El perfil del aroma y sabor del producto final fue desarrollado por panelistas entrenados en la evaluación de productos pesqueros pertenecientes al Grupo de Investigación Preservación y Calidad de Alimentos (GIPCAL), Departamento de Ingeniería Química. FI. UNMDP.

Para, ello se llevaron a cabo dos tipos de sesiones: a) preliminares de desarrollo de descriptores y entrenamiento, donde se analizó los posibles descriptores a evaluar, se consensuó la definición de los mismos, la escala, las posibles referencias a utilizar y se confeccionaron las planillas de evaluación y b) sesiones de aplicación donde se pusieron en práctica las planillas elaboradas.

La metodología de entrenamiento y evaluación se llevó a cabo siguiendo los lineamientos de las normas IRAM 20005 (1996) "Análisis sensorial. Guía general para selección, entrenamiento y seguimiento de los evaluadores".

De esta forma, en una primera instancia, el panel, compuesto por ocho profesionales en el área de alimentos, recibió sesiones de entrenamiento, donde los panelistas trabajaron en conjunto con el líder del panel. Éste último, con el rol de dirigir y organizar cada reunión, presentó distintas muestras de productos pesqueros ahumados, con variaciones respecto al producto de filete de caballa ahumado desarrollado en el presente trabajo de tesis, a fin de identificar aromas y gustos, indicando distintas consignas a los panelistas para que comenten que palabra o descriptor sería adecuado para definir ese producto en las diferentes características. Luego, por consenso, quedó

seleccionado el vocabulario estandarizado a utilizar y se diseñaron las escalas estructuradas para cada descriptor. A fin de obtener la mayor fidelidad en los datos obtenidos se analizaron y seleccionaron los posibles estándares de referencia.

Estas sesiones fueron realizadas en cabinas individuales, como se muestra en la Fig. 3.11 A, y en mesada para análisis grupal (Fig. 3.11 B) para lograr el consenso del vocabulario, la estructura de las planillas y los estándares de referencia.



**Fig. 3.11-** Área de entrenamiento del panel. **A-** Cabinas individuales. **B-** Mesa para análisis grupal.

Luego, a partir de los descriptores seleccionados y las planillas confeccionadas, los panelistas evaluaron el aroma y sabor de los filetes de caballa ahumados en frío. Se realizaron 2 sesiones de evaluación de 2 muestras de filetes de caballa ahumada a 22 y 28 °C, por duplicado. Por sesión se evaluaron 4 muestras presentadas en recipientes de poliestireno expandido codificados con 3 dígitos al azar a temperatura entre 10-15 °C. Se colocaron 20 g, aproximadamente, de cada muestra en los recipientes codificados con números de 3 cifras utilizando la Tabla de números al azar (ICMSF, 1983). El orden de presentación de las muestras, para su evaluación, fue al azar. Como neutralizante se empleó agua mineral y se esperó de 2 a 3 min entre la evaluación entre una muestra y otra.

El puntaje que cada evaluador indicó sobre las escalas estructuradas fue analizado en conjunto estadísticamente y finalmente dispuestos en forma de gráfico radial a fin de representar el perfil del alimento (Pedrero & Pangborn, 1989). La evaluación se llevó a cabo en cabinas individuales 2 h previo al almuerzo.

### 3.7.2 Prueba de Aceptabilidad

#### 3.7.2.1 Selección de participantes, preparación de las muestras y evaluación

Se realizaron pruebas exploratorias de aceptación con 65 personas de distinto sexo, siendo todos estudiantes y docentes universitarios de la Universidad privada de la Fraternidad de Agrupaciones Santo Tomás de Aquino (FASTA), de la ciudad de Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina. Si bien la participación fue voluntaria, se aplicaron los siguientes criterios de inclusión: encontrarse entre 20 y 65 años de edad; consumir pescado; conocer los productos ahumados, que consume habitualmente o si consumiría productos pesqueros ahumados. Los participantes evaluaron dos muestras de caballa ahumada a distinta temperatura (22 y 28 °C) y una muestra de salmón rosado con humo líquido comercializado en la ciudad de Mar del Plata y adquirido en pescadería local. Las muestras fueron presentadas como se muestra en la imagen (Fig. 3.12), dispuestas de forma similar, utilizando como soporte una rodaja de pan, dentro de recipientes plásticos iguales, con tapa y rotulados.



Fig. 3.12- Presentación de las muestras

Para la codificación de las muestras se utilizaron números de tres dígitos seleccionados de la Tabla de números al azar (ICMSF, 1983). Las mismas se presentaron a los participantes aleatoriamente.

Los participantes evaluaron las muestras (Fig. 3.13), calificando la aceptabilidad global de cada muestra, los distintos descriptores a partir de las escalas de “punto ideal” (Just About Right - JAR) y comparando la preferencia de las mismas por ordenamiento.



**Fig. 3.13-** Consumidores evaluando las muestras.

Se utilizó una escala hedónica verbal y facial de 7 puntos para que el consumidor evalúe su preferencia global. El mayor valor de agrado correspondió a “me gusta muchísimo” y el de menor agrado a “me disgusta muchísimo”. En la siguiente tabla se muestra la escala utilizada y el correspondiente puntaje.

**Tabla 3.3-** Escala hedónica y puntaje asignado.

	Me disgusta muchísimo	Me disgusta bastante	Me disgusta ligeramente	No me gusta ni me disgusta	Me gusta ligeramente	Me gusta bastante	Me gusta muchísimo
Escala							
Puntaje	1	2	3	4	5	6	7

Se evaluó la preferencia en cuanto al gusto de los consumidores utilizando la metodología JAR (Just-about-right). En el método JAR se utiliza una escala de medición de la adecuación del nivel de un descriptor en un producto. Aunque hay muchas variantes de escalas JAR, las más frecuentes suelen constar de cinco o siete puntos. En este trabajo se incluyó una escala de cinco puntos para evaluar los descriptores: intensidad global del aroma, a ahumado, a pescado, apariencia global, intensidad global del sabor, a ahumado, a pescado y salado. En la tabla 3.4 se ejemplifica la presentación en la planilla utilizada, con uno de los parámetros evaluados.

**Tabla 3.4-** Escala JAR para los descriptores evaluados

- Para los descriptores mencionados indique su juicio colocando una cruz en el casillero correspondiente

	Muestra (código)	Muy bajo 1	2	Justo 3	4	Muy alto 5
INTENSIDAD GLOBAL DEL AROMA						

Finalmente se les pidió a los evaluadores que ordenaran las muestras de acuerdo a su grado de preferencia.

### 3.8 Modelos matemáticos

#### 3.8.1 Proceso de deshidratación osmótica

A fin de analizar el fenómeno de transferencia de masa durante la deshidratación osmótica se utilizaron los siguientes modelos empíricos que permiten interpretar la información experimental:

##### 3.8.1.1 Modelo de Peleg

El modelo de Peleg (1988) adaptado al proceso de deshidratación osmótica está dado por las ecuaciones Ec. (3.4) para ganancia de sólidos y por Ec. (3.5) para pérdida de agua

$$Y_{st} = Y_{s0} + \frac{t}{k_1 + k_2 t} \quad \text{Ec. 3.4}$$

$$Y_{wt} = Y_{w0} - \frac{t}{k_3 + k_4 t} \quad \text{Ec. 3.5}$$

donde:

$Y_{st}$  y  $Y_{wt}$ : fracción másica de sólidos y agua (base seca, g/g b.s.) a tiempo  $t$  (h), respectivamente

$Y_{s0}$  y  $Y_{w0}$ : fracción másica de sólidos y de agua (base seca, g/g b.s.) a  $t=0$

$k_i$ : parámetros del modelo

Las constantes  $k_1$  y  $k_3$  se relacionan con la velocidad de transferencia de masa de sólidos y agua, respectivamente, al inicio del proceso ( $t=t_0$ ):

$$\left. \frac{dY_{st}}{dt} \right|_{t=0} = \frac{1}{k_1}$$

$$\left. \frac{dY_{w0}}{dt} \right|_{t=0} = -\frac{1}{k_3}$$

Ec. 3.6

A partir de las constantes  $k_2$  y  $k_4$  se pueden estimar los contenidos de sólidos y de agua en el equilibrio, respectivamente. A  $t \rightarrow \infty$ , la Ec. 3.7 presenta la relación entre los valores de equilibrio sólidos/agua ( $Y_{ie}$ ) y las constantes.

$$Y_{ie} = Y_{i0} + \frac{1}{k_2}$$

Ec. 3.7

$$Y_{ie} = Y_{i0} - \frac{1}{k_4}$$

El modelo de Peleg permite predecir la cinética de deshidratación en alimentos usando datos de experiencias realizadas a tiempos cortos (Czerner & Yeannes, 2010; Turhan et al., 2002).

### 3.8.1.2 Modelo de Zugarramurdi & Lupín (Z&L)

El siguiente modelo fue propuesto por Zugarramurdi & Lupín (1980) para explicar la dinámica de salado de pescado, la cual presenta un acercamiento exponencial a los valores de agua y sal de equilibrio.

$$\frac{dX_i}{dt} = -k \cdot (X_i^{eq} - X_i)$$

Ec. 3.8



donde:

$X_i$  : fracción másica de agua y sólidos (base seca, g/g b.s.) a tiempo  $t$  (h)

$X_i^{eq}$  : fracción másica de agua y sólidos (base seca, g/g b.s.) en el equilibrio

$k$  : constante de velocidad específica ((g/g b.s.)h<sup>-2</sup>)

La integración de la Ec. 3.9 teniendo en cuenta la condición inicial  $X_i(0) : X_i^0$ , resulta en:

$$X_i = X_i^0(e^{-kt}) + X_i^{eq}(1 - e^{-kt}) \quad \text{Ec. 3.9}$$

### 3.8.1.3 Modelo de Weibull

El modelo de Weibull fue aplicado para describir el comportamiento de sistemas que tienen cierto grado de variabilidad como lo es la cinética de deshidratación osmótica (Corzo & Bracho, 2008; Cunha et al., 1998). Luego de ser integrado sobre la variable tiempo, a fin de obtener un modelo cinético, puede ser descrito como:

$$Y_i = \frac{X_i - X_{i\infty}}{X_{i0} - X_{i\infty}} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\beta}\right)^\alpha\right] \quad \text{Ec. 3.10}$$

Donde siendo  $X_i$ ,  $X_{i\infty}$  y  $X_{i0}$  las concentraciones en g/g para un determinado tiempo  $t$ , en equilibrio e inicial, respectivamente,  $\beta$  el parámetro de escala del modelo,  $\alpha$  el parámetro de forma del modelo, y  $t$  el tiempo de deshidratación o muestreo.

Los parámetros de los modelos para cada una de las condiciones experimentales fueron obtenidos por regresión no lineal, utilizando el software OriginPro 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA).

### 3.8.2 Predicción de aw

Luego de la etapa de deshidratación osmótica, se determinó experimental y matemáticamente el valor de aw de las soluciones hipertónicas utilizadas. De forma experimental se aplicó la metodología explicada en el presente capítulo sección 3.2.2.8. A fin de determinar la posible predicción de dichos valores y facilitar el trabajo práctico en el laboratorio se estudió la fiabilidad de modelos predictivos que dependen de la concentración de solutos en las soluciones. Sereno et al. (2001) presenta una recopilación de distintas ecuaciones y modelos propuestos para determinar la aw, recomendando la ecuación de Ross (1975) (Ec. 3.11) para mezclas multicomponentes:

$$a_w = \prod_i^n (a_{wi}^0) \quad \text{Ec. 3.11}$$

donde  $a_{wi}^0$  representa la actividad de agua de cada componente presente en la solución.

Dado que las soluciones hipertónicas utilizadas contienen sacarosa y sal, se deben utilizar otros modelos para determinar el aporte de cada componente a la  $a_w$  final e la solución (Chirife, 1978; Baeza et al., 2010). Estas ecuaciones serían:

- *Ecuación de Pitzer* (Pitzer, 1973), para soluciones binarias de agua y un soluto electrolito (ClNa):

$$a_w = \exp\left(\frac{B_m}{m}\right) \quad \text{Ec. 3.12}$$

Donde  $m$  representa la molalidad del electrolito en solución y  $\phi$  es un coeficiente del soluto en solución acuosa, que se calcula mediante la ecuación:

$$\phi = \frac{A}{1 + B_m} \quad \text{Ec. 3.13}$$

$$F = A \left[ \frac{I^2}{1 + B_m} \right] \text{ y } I = \sqrt{\sum (m_i Z_i^2)} \quad \text{Ec. 3.14}$$

Donde  $u_m$  y  $u_x$  son los números de iones, y  $u_{total}$  es el número total de iones:

$$u_{total} = u_m + u_x \quad \text{Ec. 3.15}$$

$Z_i$  es la carga iónica y  $B_{mx}$  es un segundo coeficiente que se calcula a partir de los valores de  $B_{mx}(0)$  y  $B_{mx}(1)$  que para el cloruro de sodio se corresponden con 0,0765 y 0,2664, respectivamente (Barbosa-Cánovas et al., 2007).

$$B_{mx} = \frac{C_{mx}}{m} \quad \text{Ec. 3.16}$$

$C_{mx}$  es un tercer coeficiente (0,00127 para el ClNa) y que representa la fuerza iónica de la solución.  $A$  y  $B$  equivalen a 0,392 y 1,2, respectivamente.

- *Modelo de Norrish* (Norrish, 1966):

El aporte de la sacarosa a la actividad de agua final de la solución puede ser estimado utilizando la siguiente ecuación para solutos no electrolitos en solución:

$$a_w = X_w \left[ e^{\frac{K_s}{X_w}} \right] \quad \text{Ec. 3.17}$$

Donde  $X_w$  es la fracción molar del agua,  $X_s$  = la fracción molar del soluto y K es una constante empírica que toma el valor de -6,47 para la sacarosa (Norrish, 1966).

### 3.8.3 Isotermas de sorción

Los datos experimentales de humedad y  $a_w$  fueron ajustados a tres modelos empíricos recomendados por (Boquet et al., 1979) y por (Lioutas et al., 1984) para la obtención de ecuaciones que representan satisfactoriamente la isoterma de sorción de productos a base de carne roja y pescado.

Smith (1947) desarrolló un modelo empírico para describir la isoterma de sorción de biopolímeros de alto peso molecular. De acuerdo a su teoría existen dos fracciones que absorben agua en la superficie seca: la primera exhibe un calor de condensación mayor que lo normal y la segunda fracción consiste en multicapas de moléculas de agua condensada, que efectivamente previenen la posible evaporación de la capa inicial. El autor propone que el contenido de humedad en la segunda fracción es proporcional al logaritmo de la diferencia entre la  $a_w$  de la muestra y el agua pura. El modelo de Smith se describe en la siguiente ecuación:

$$X = A - B \cdot \ln(1 - a_w) \quad \text{Ec. 3.18}$$

Donde X es el contenido de humedad (kg agua/kg b.s.), A es la cantidad de agua absorbida por la primera fracción y B es la cantidad de agua en la fracción multicapas.

El modelo de Oswin (citado por Bouquet et al. (1979)) es un modelo puramente empírico que viene descrito en la ecuación 3.18

$$X = C \cdot \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^D \quad \text{Ec. 3.19}$$

siendo C (kg agua/kg b.s.) y D las constantes características en el modelo de Oswin.

Halsey (Iglesias & Chirife, 1976) desarrollo el siguiente modelo (Ec. 3.20) semiempírico que proporciona una expresión para la condensación en multicapas a una distancia relativamente alejada de la superficie (Al-Muhtaseb et al., 2002).

$$X = \left( \frac{-E}{\ln(a_w)} \right)^{(1/F)} \quad \text{Ec. 3.20}$$

siendo E (kg agua/kg b.s.) y F las constantes características en el modelo de Halsey.

### 3.9 Análisis estadístico de los datos

Se utilizó el diseño completamente aleatorizado y un análisis de varianza factorial (ANOVA), de una y dos vías de acuerdo a los factores analizados. Posteriormente se compararon las medias mediante el Test de Tukey ( $p < 0.05$  ó  $p < 0.01$ ). Se utilizó el software R project (R Development Core Team, 2008).

Los modelos matemáticos utilizados en la presente tesis fueron ajustados a los datos experimentales utilizando el software OriginPro® versión 8.0 (OriginLab Corporation, Northampton, MA). La bondad de ajuste se evaluó mediante el coeficiente de determinación ( $R^2$ ), el valor p y el error cuadrado medio (RMSE, Ec 3.21).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{X_i - X_{ip}}{X_i} \right)^2} \quad \text{Ec. 3.21}$$

Donde,

donde:  $X_i$ : valor experimental

$X_{ip}$ : valor predicho por el modelo

$n$ : número de datos experimentales

#### 3.9.1 Validación de los modelos

Una vez resuelto el modelo, es necesaria su validación a fin de mostrar su fiabilidad. Una manera de validar el modelo es extrapolar los resultados obtenidos a otras condiciones experimentales y ver la capacidad de ajuste del modelo en dichas condiciones (Azura et al., 1992; Ferro Fontan, et al., 1982; Hadrich et al., 2008). Para ello se utilizaron los resultados del salado empleado en los filetes que finalmente fueron sometidos a ahumado, ya que este conjunto de datos no fue empleado en la obtención de los parámetros de ajuste que permiten predecir el comportamiento de sorción (**Cap. 5**). Así mismo, también se utilizó el análisis de la correlación lineal entre los valores experimentales y los obtenidos mediante los modelos, a fin de determinar su ajuste a la linealidad ideal.

# ***CAPÍTULO 4***

## **CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA**

## **Capítulo 4. Caracterización de la materia prima**

*Caracterización de la materia prima. Estudio sobre cambios físico-químicos y calidad lipídica durante su almacenamiento en estado congelado.*

El proceso de congelación de productos pesqueros es una manera efectiva de lograr un largo tiempo de conservación. La calidad del producto luego del proceso de congelación y almacenamiento congelado dependerá de varios factores como son: la especie pesquera, el estadio biológico de la especie, la temperatura y condiciones de manipulación durante su captura y en planta, temperatura y velocidad de congelación, temperatura y tiempo de almacenamiento, procedimiento de descongelación (Burgaard, 2010; Burgaard & Jørgensen, 2010; Maestre et al., 2011; Sigholt et al., 1997).

De acuerdo a la condición de estacionalidad, mencionada precedentemente, de la especie en estudio, se hace necesario tener un stock de materia prima para ser utilizada durante el año, que se realiza manteniendo las piezas congeladas a temperatura de congelación (<-18°C).

Con el objeto de analizar la influencia del almacenamiento la materia prima congelada, en el presente capítulo se detallan y analizan los resultados de los estudios realizados en caballa (*Scomber japonicus*), teniendo en cuenta cambios en distintos parámetros fisicoquímicos relacionados con el posible deterioro y la oxidación lipídica, en función del tiempo y la temperatura de almacenamiento congelado.

### **4.1 Resultados**

#### **4.1.1 Composición proximal de materia prima**

En la Tabla 4.1 se presentan los resultados de la composición proximal promedio de la caballa con cinco días de almacenamiento congelado y luego de su descongelación, como filete entero y en las secciones de músculos claro y oscuro. Los porcentajes de ambos músculos respecto al filete con piel, en base húmeda, fueron 75% y 18% para el músculo claro y oscuro, respectivamente. El porcentaje restante corresponde a la piel.

**Tabla 4.1.** Composición proximal de filete descongelado de caballa (*Scomber japonicus*) y de los músculo claro y oscuro. (n=3)

Compuesto Contenido en g/100 g b.h.	Filete entero	Músculo Claro	Músculo oscuro
Agua	61,89 ± 0,54 <sup>b</sup>	64,97 ± 0,69 <sup>a</sup>	62,13 ± 0,86 <sup>b</sup>
Proteínas	20,69 ± 0,7	23,03 ± 0,85	21,94 ± 0,64
Lípidos*	15,86 ± 0,91 <sup>a</sup>	11,99 ± 0,10 <sup>b</sup>	15,37 ± 0,94 <sup>a</sup>
Cenizas*	1,57 ± 0,05 <sup>a</sup>	1,45 ± 0,07 <sup>a</sup>	1,22 ± 0,05 <sup>b</sup>

\*presentan diferencias significativas con un nivel de significancia del 95%. Letras minúsculas diferentes en una misma fila indican que existen diferencias significativas entre los valores

Como puede observarse el filete entero de caballa (*Scomber japonicus*) está compuesto principalmente por agua, seguido por proteínas como segundo componente mayoritario. En este caso particular las muestras presentaron un contenido de lípidos cercano al 16% y de cenizas superior al 1,50%. La información obtenida en relación a la composición se encuentra dentro del rango de los valores disponibles en la bibliografía para esta especie (Cap. 2, Tabla 2.2). Como ha sido explicado anteriormente, la composición del músculo de pescado depende de factores intrínsecos de la especie como edad, sexo, estado del ciclo reproductivo en el que se encuentre la misma, así como también de factores externos como el ambiente en el que se captura y la estación del año (Casales et al., 1991; Connel, 1990; Huss, 1999; Sanchez Pascua et al., 2001; Undeland et al., 1998). Las especies grasas como la caballa presentan mayor amplitud en el rango de contenido lipídico (Sanchez Pascua et al., 2001; Yeannes y Almandós, 2003), siendo un factor que condiciona el planteo del procesamiento (Huss, 1999).

Respecto a la composición de los músculos claro y oscuro, se encontraron diferencias significativas en el contenido de agua, lípidos y de cenizas de cada uno ( $p < 0,05$ ). El contenido graso del músculo oscuro fue mayor que el valor obtenido en el músculo claro, mientras que el contenido de agua y cenizas fue inferior.

La relación inversa entre los porcentajes de agua y lípidos y que la suma de ambos se corresponde con valores cercanos al 80 % de la composición proximal total ha sido comentada en la introducción, que como puede observarse se obtuvo en estos resultados y que puede ser útil para estimar el contenido de los restantes compuestos a partir de la determinación de contenido de agua (Suzuki, 1987; Yeannes & Almandós, 2003).

Como otras especies pelágicas, la caballa almacena los lípidos como tejido graso subcutáneo, en la zona ventral, en la zona caudal en mayor proporción y en células grasas distribuidas en todo el tejido corporal. La alta concentración de lípidos en el músculo oscuro es característica de las

especies pesqueras migratorias que tienen un nado continuo en el mar (Chaijan, 2005; Huss, 1999; Undeland et al., 1998). Esto permite al músculo metabolizar los lípidos directamente como energía, necesaria para sus largos viajes. Mai & Kinsella (1979) explican que tanto el músculo claro como el oscuro representan dos sistemas motores que operan de forma independiente y que utilizan distintos sustratos como combustible, diferencia que se ve reflejada en la composición proximal de ambos músculos.

En cuanto al contenido de cenizas, si bien el músculo oscuro se caracteriza por tener un porcentaje de elementos traza (hierro, cobre) entre cinco y ocho veces superior al músculo claro (Decker & Hultin, 1990; Undeland et al., 1998), este último presenta un contenido superior en sales minerales como macroelementos (sodio, potasio), relacionados con la función que cumple el músculo claro respecto a la respiración y el consumo energético breve e intenso (Fennema, 1996; Suzuki, 1987), lo que explicaría la diferencia encontrada entre estos músculos.

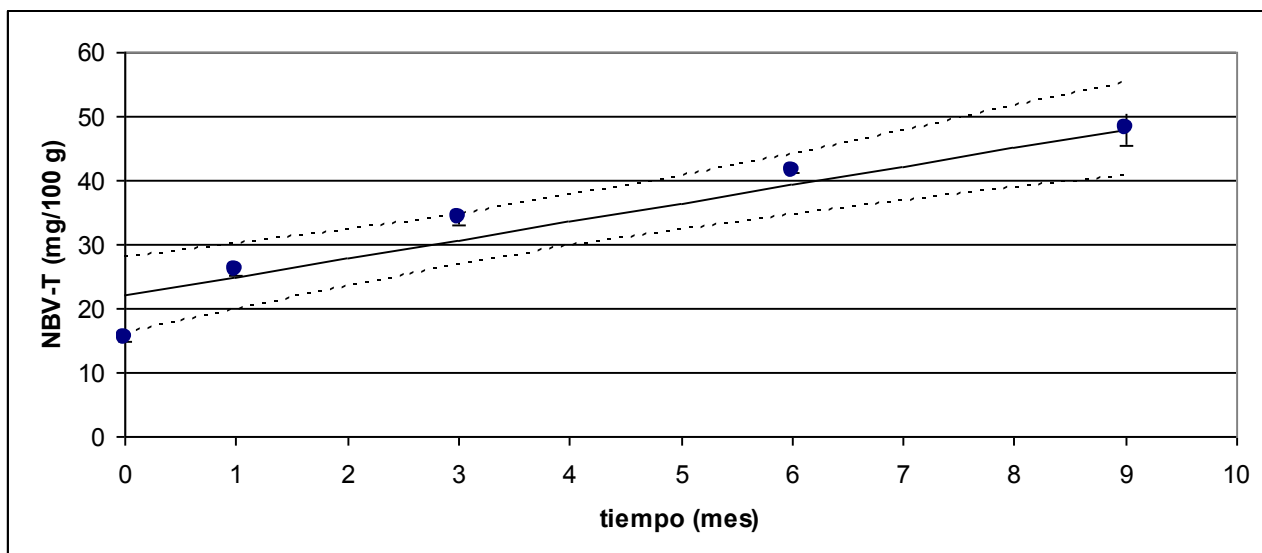
#### **4.1.2 Cambios físico-químicos durante almacenamiento**

##### **4.1.2.1 Evolución del contenido de Nitrógeno Básico Volátil Total (NBVT)**

El valor inicial de NBVT para la caballa luego de cinco días de almacenamiento congelado a  $-19 \pm 1$  °C, fue de  $15,48 \pm 0,36$  mg/100 g de muestra húmeda. Este valor es indicativo del estado de frescura en que se encuentran las muestras al momento de comenzar las experiencias de almacenamiento congelado. Valores similares se han encontrado en trabajos que utilizan como materia prima esta especie u otras como merluza y anchoita (Ciarlo et al., 1987; Gómez-Estaca et al., 2010; Nazemroaya et al., 2011).

En la figura 4.1 se puede observar la evolución del contenido de NBVT en el músculo de caballa (*Scomber japonicus*) entera durante su almacenamiento congelado.





**Fig. 4.1-** Evolución del contenido de NBVT en el músculo durante el almacenamiento congelado de caballa entera. El área entre las líneas punteadas comprende el intervalo de confianza del 95% para la regresión estimada.

De acuerdo a los resultados obtenidos las muestras de caballa entera congelada a  $-19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  superan a los tres y seis meses de almacenamiento el límite indicado por el CAA y Unión Europea, respectivamente, en general para las especies frescas y congeladas. Se debe considerar que los valores reglamentados, tanto en el CAA, como en Unión Europea, son para teleósteos en general, sin especificar especies y que no contemplan los resultados de las investigaciones mencionadas precedentemente que muestran el efecto sobre estas bases nitrogenadas volátiles del proceso de congelación.

Asimismo, de acuerdo a lo explicado por Connell (1990) y Huss (1999), cada especie pesquera presenta diferente comportamiento ante un mismo proceso en función de su composición, ambiente y temporada de captura, duración del rigor mortis, otras condiciones intrínsecas de los peces y la forma en que fueron capturados y manipulados, lo que explicaría la diferencia en los valores encontrados por diversos autores, incluidos los resultados de esta tesis. Así, Nazemroaya et al. (2011) trabajando con caballa (*Scomberomorus commersoni*) (teleósteo) y tiburón (*Carcharhinus dussumeri*) (elasmobránqueo) obtuvieron valores de 35,58 y 41,73 mg /100g, respectivamente, luego de seis meses de almacenamiento, habiendo iniciado el estudio con muestras frescas con valores de 14,83 para caballa y 13,86 mg/ 100 g para tiburón. Gómez-Estaca et al. (2010) analizaron el efecto del almacenamiento congelado de dorado (*Coryphaena hippurus*) y sardina (*Sardina pilchardus*), sobre sus características fisicoquímicas como las bases nitrogenadas volátiles, observando que luego de 3 meses a  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ , el valor de NBVT para la sardina aumentó de 18,1 a 25,1 mg/100 g; mientras que en el dorado obtuvieron un valor de 21 mg/100 g a los 8 meses, habiendo comenzado con 15 mg/100 g.

A fin de determinar el efecto del tiempo de almacenamiento sobre el desarrollo de bases nitrogenadas volátiles, se buscó una correlación entre los mismos proponiendo una regresión lineal. Se obtuvo la siguiente ecuación:

$$NBVT = 2,8681 \cdot t + 22,045 \quad R^2 = 0,888 \quad \text{Ec. 4.1}$$

Considerando la aproximación a una cinética de orden cero, la pendiente se corresponde con la velocidad de desarrollo de bases nitrogenadas volátiles durante el almacenamiento congelado, en unidades de mg NBVT/100g b.h. /mes. El ajuste de regresión es presentado en la Fig. 4.1 junto con el intervalo de confianza del 95%.

Dado que se está trabajando sobre un producto congelado, las posibles aminas volátiles presentes provienen principalmente de la actividad enzimática sobre el OTMA y de los aminoácidos libres, que llevan a la acumulación de dimetilamina y de amoníaco, respectivamente (Connell, 1990; Huss, 1999).

#### **4.1.2.2 Formación de Histamina**

La caballa es un escómbrido y de acuerdo a lo comentado en la introducción, es necesario determinar el contenido de histamina en las muestras, dado que la misma es una sustancia tóxica que puede generar sintomatología variable de acuerdo al contenido de la misma, pudiendo llegar a ser mortal (decreto 4238/68, SENASA).

Mediante la metodología detallada en el Capítulo 3, Sec.3.2.2.3, las muestras analizadas durante todo el período de almacenamiento presentaron valores de histamina inferiores a 40 ppm. Estos resultados demuestran que los especímenes utilizados para el presente trabajo de tesis se encuentran aptos para el consumo humano- El decreto 4238/68 de SENASA (Argentina) Capítulo 1, punto 23.12.12 establece para *Histamina en pescados que el valor medio de un conjunto de muestras de un mismo lote, deberá ser inferior a los 100 ppm y ninguna muestra podrá tener un valor superior a 200 ppm*, previniendo así el posible riesgo de intoxicación escombroide o por histamina.

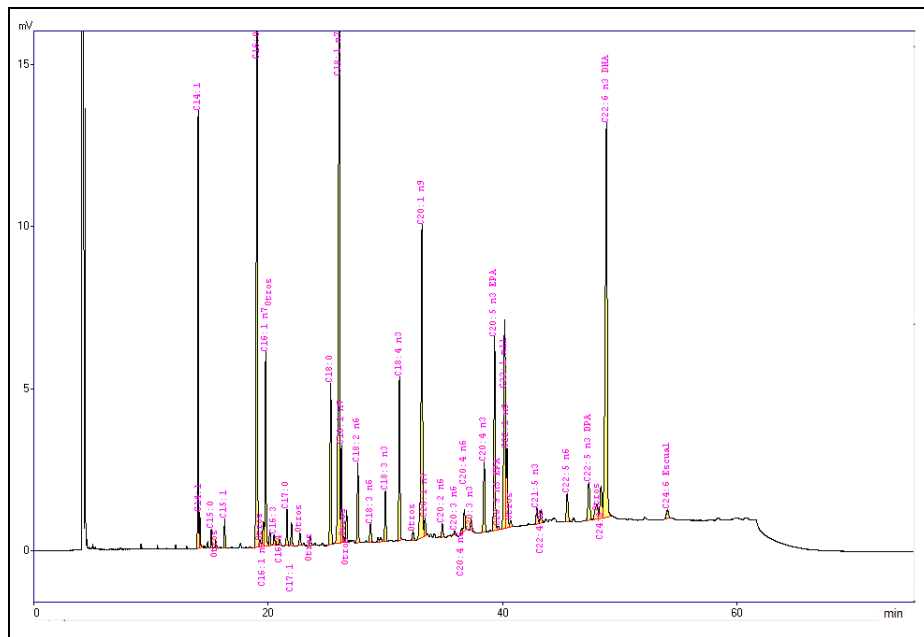
Dichos resultados también permiten inferir que al momento de la captura las muestras de caballa fueron manipuladas bajo condiciones higiénicas y almacenadas en frío de forma correcta. De acuerdo al trabajo de investigación presentado por Taylor (1986), la contaminación del pescado luego de la captura, con bacterias productoras de histamina, a partir de la descaboxilación de histidina, puede ocurrir en varios niveles de la línea de producción: a bordo del buque de pesca,

en la planta de procesamiento, en el sistema de distribución (pescado fresco y congelado), o en los restaurantes y hogares. Esta contaminación puede ser evitada mediante la aplicación de buenas prácticas de higiene y manipulación. Por otro lado, el desarrollo de dichas bacterias y la formación de histamina a partir de histidina libre es inducida por temperaturas superiores a los 7 °C durante su manipulación, ya que los niveles alcanzados dependen principalmente de la combinación de los factores temperatura y tiempo (Guizani et al., 2005). Lehane & Olley (2000) en su revisión acerca de la intoxicación por consumo de pescado con histamina, indica que una vez que la amina biogénica ha sido generada en el músculo de pescado, resiste los tratamientos térmicos de cocción y esterilización, como los de refrigeración y congelación, por lo que no puede ser eliminada.

#### **4.1.2.3 Modificaciones en el perfil de ácidos grasos**

Durante el almacenamiento congelado de las especies grasas como la caballa los procesos de deterioro asociados a la oxidación no se ven interrumpidos, continuando muy lentamente (Aubourg, 1999; Ke et al., 1977). El alto grado de ácidos grasos insaturados que poseen las especies pesqueras hace que este proceso prevalezca aún a temperaturas bajo cero, generando pérdidas en la calidad nutricional y sensorial en las mismas.

Mediante la metodología de cromatografía gas-líquido se identificaron 34 ácidos grasos individuales. Los compuestos que se encontraban presentes en trazas fueron englobados en la categoría de "Otros". La Fig. 4.2 es un cromatograma representativo de los resultados obtenidos donde se pueden observar los tiempos y el orden de elución de cada uno de los ácidos grasos que se encuentran en la caballa. De acuerdo a la columna utilizada en el cromatógrafo (Materiales y Métodos, Sec. 3.2.2.4), el orden de elución depende del carácter no polar de los compuestos, definido por el número de carbonos y el grado de insaturación. Los compuestos con mayor carácter no polar serán los que permanezcan más tiempo retenidos en la columna. Luego del solvente (hexano), el primer pico que se observa en el cromatograma corresponde al ácido graso miristoléico (C 14:1), que eluye a los 14 min aproximadamente y por último los que tienen mayor cantidad de carbonos como el ácido docosahexaenoico (DHA, C 22:6  $\omega$ 3) que eluye a los 50 min aproximadamente.



**Fig. 4.2-** Cromatograma representativo de la separación y determinación del perfil de ácidos grasos en la caballa mediante cromatografía gaseosa.

El análisis de los fragmentos principales de cada espectro dio como resultado los perfiles de ácidos grasos mostrados en la tabla 4.2, donde se presentan los valores correspondientes a la muestra entera de caballa y a los músculos claro y oscuro, durante los doce meses de almacenamiento.

**Tabla 4.2-** Perfil de Ácidos grasos del filete de la caballa (*Scomber japonicus*) y de los músculos claro y oscuro de la misma especie (g/100 g lípidos).

Ácidos grasos	FILET ENTERO												MÚSCULO CLARO												MÚSCULO OSCURO											
	Tiempo de almacenamiento congelado (meses)												Tiempo de almacenamiento congelado (meses)												Tiempo de almacenamiento congelado (meses)											
	1	3	6	9	12	1	3	6	9	12	1	3	6	9	12	1	3	6	9	12	1	3	6	9	12											
<b>C 14:0</b>	4,96±0,08 <sup>AB</sup>	5,27±0,24 <sup>B</sup>	5,38±0,00 <sup>AB</sup>	5,76±0,37 <sup>B</sup>	7,24±0,13 <sup>Ca</sup>	4,18±0,08 <sup>B</sup>	4,84±0,16 <sup>Ac</sup>	4,84±0,00 <sup>Ac</sup>	6,07±0,55 <sup>Bb</sup>	9,87±0,01 <sup>A</sup>	5,02±0,41 <sup>ABc</sup>	5,04±0,34 <sup>ABc</sup>	4,95±0,35 <sup>C</sup>	5,52±0,37 <sup>Bb</sup>	8,21±0,49 <sup>Ba</sup>	0,30±0,02 <sup>a</sup>	0,31±0,03 <sup>a</sup>	0,27±0,01 <sup>a</sup>	0,38±0,05 <sup>b</sup>	0,17±0,00 <sup>b</sup>	0,25±0,06 <sup>Bc</sup>	0,26±0,03 <sup>C</sup>	0,24±0,00 <sup>Ac</sup>	0,30±0,03 <sup>Ab</sup>	0,38±0,03 <sup>Bc</sup>	0,38±0,03 <sup>Bc</sup>	0,10±0,06 <sup>Ba</sup>									
<b>C 15:0</b>	13,54±0,34 <sup>Ac</sup>	15,80±0,15 <sup>Bb</sup>	17,25±0,00 <sup>AB</sup>	20,68±0,09 <sup>AB</sup>	21,77±0,71 <sup>Ba</sup>	15,29±0,06 <sup>Bc</sup>	16,30±0,55 <sup>Bbc</sup>	17,19±0,00 <sup>Ac</sup>	20,08±0,86 <sup>Ab</sup>	22,25±1,41 <sup>Aa</sup>	14,22±0,27 <sup>Ac</sup>	17,01±1,50 <sup>B</sup>	17,26±0,01 <sup>Ab</sup>	19,15±0,10 <sup>b</sup>	21,76±0,72 <sup>Ba</sup>																					
<b>C 16:0</b>	0,65±0,04 <sup>AB</sup>	0,64±0,01 <sup>AB</sup>	0,65±0,00 <sup>AB</sup>	0,74±0,00 <sup>bc</sup>	0,95±0,14 <sup>Ac</sup>	0,57±0,01 <sup>Aa</sup>	0,64±0,01 <sup>Aa</sup>	0,56±0,01 <sup>AB</sup>	0,62±0,01 <sup>AB</sup>	0,70±0,00 <sup>Ac</sup>	0,51±0,01 <sup>Aa</sup>	0,65±0,02 <sup>AB</sup>	0,57±0,01 <sup>Ab</sup>	0,63±0,01 <sup>ABc</sup>	0,71±0,00 <sup>Ba</sup>																					
<b>C 17:0</b>	2,07±0,02 <sup>AB</sup>	2,02±0,06 <sup>B</sup>	3,54±0,00 <sup>AB</sup>	4,13±0,00 <sup>AB</sup>	5,02±0,49 <sup>AB</sup>	2,94±0,13 <sup>Ba</sup>	3,09±0,42 <sup>AB</sup>	3,23±0,01 <sup>AB</sup>	3,69±0,41 <sup>AB</sup>	3,94±0,71 <sup>Aa</sup>	3,30±0,06 <sup>Ba</sup>	3,68±0,65 <sup>Ba</sup>	4,08±0,00 <sup>Ba</sup>	4,58±0,64 <sup>Ba</sup>	4,40±0,25 <sup>Ba</sup>																					
<b>C 24:0</b>	1,00±0,01 <sup>B</sup>	1,03±0,01 <sup>B</sup>	1,08±0,06 <sup>B</sup>	1,36±0,01 <sup>B</sup>	1,57±0,23 <sup>B</sup>	0,88±0,07 <sup>A</sup>	0,91±0,01 <sup>A</sup>	0,87±0,09 <sup>A</sup>	0,96±0,50 <sup>A</sup>	1,10±0,05 <sup>A</sup>	1,17±0,11 <sup>B</sup>	1,19±0,15 <sup>B</sup>	1,31±0,15 <sup>B</sup>	1,53±0,13 <sup>B</sup>	1,65±0,02 <sup>B</sup>																					
<b>Σ SFA</b>	22,52±0,21 <sup>Ad</sup>	25,07±0,47 <sup>Bcd</sup>	28,16±0,06 <sup>ABC</sup>	33,05±1,30 <sup>ABb</sup>	36,62±1,43 <sup>AB</sup>	24,10±0,01 <sup>Ac</sup>	26,04±1,17 <sup>ABc</sup>	26,94±4,07 <sup>Bc</sup>	31,73±0,46 <sup>AB</sup>	38,05±0,65 <sup>Aa</sup>	24,59±0,0 <sup>C</sup>	27,86±2,46 <sup>Ab</sup>	28,44±0,53 <sup>ABc</sup>	31,71±1,44 <sup>Ab</sup>	36,84±0,44 <sup>ABa</sup>																					
<b>C 14:1</b>	0,50±0,01	0,52±0,02	0,48±0,01	0,75±0,01	0,80±0,56	0,43±0,00	0,42±0,02	0,52±0,02	0,73±0,27	0,82±0,21	0,42±0,02	0,43±0,15	0,48±0,00	0,75±0,22	0,85±0,08																					
<b>C 15:1</b>	0,48±0,03	0,52±0,01	0,44±0,00	0,45±0,05	0,41±0,29	0,44±0,00	0,41±0,01	0,45±0,21	0,46±0,18	0,37±0,26	0,41±0,00	0,41±0,01	0,42±0,00	0,43±0,02	0,45±0,24																					
<b>C 16:1</b>	1,93±0,06 <sup>Bc</sup>	2,71±0,04 <sup>Bc</sup>	3,41±0,44 <sup>AB</sup>	4,11±0,29 <sup>b</sup>	5,00±1,13 <sup>AB</sup>	3,66±0,91 <sup>AB</sup>	3,92±0,19 <sup>AB</sup>	3,47±0,01 <sup>AB</sup>	4,20±0,75 <sup>AB</sup>	4,73±0,37 <sup>ABa</sup>	2,95±0,44 <sup>Bb</sup>	2,91±0,39 <sup>ABb</sup>	2,96±0,00 <sup>AB</sup>	3,47±0,31 <sup>AB</sup>	4,51±0,05 <sup>Ba</sup>																					
<b>C 17:1</b>	0,55±0,03	0,53±0,02	0,43±0,00	0,55±0,02	0,61±0,43	0,42±0,01	0,40±0,04	0,43±0,02	0,47±0,04	0,47±0,33	0,33±0,07	0,42±0,07	0,44±0,00	0,52±0,06	0,41±0,12																					
<b>C 18:1 ω9</b>	12,41±0,31 <sup>Bc</sup>	14,33±0,09 <sup>Bbc</sup>	13,94±0,59 <sup>Ab</sup>	14,46±0,11 <sup>Ab</sup>	13,32±0,71 <sup>Aa</sup>	11,61±0,03 <sup>AB</sup>	12,55±0,37 <sup>AB</sup>	14,06±0,00 <sup>Ab</sup>	15,07±0,81 <sup>AB</sup>	15,98±0,14 <sup>ABa</sup>	11,53±0,73 <sup>BAb</sup>	11,67±0,39 <sup>AB</sup>	12,69±0,00 <sup>AB</sup>	16,11±0,03 <sup>AB</sup>	16,23±0,51 <sup>Ba</sup>																					
<b>C 18:1 ω7</b>	1,99±0,12 <sup>AB</sup>	2,07±0,02 <sup>Aa</sup>	1,85±0,04 <sup>AB</sup>	1,95±0,08 <sup>Aa</sup>	1,90±0,04 <sup>AB</sup>	1,90±0,32 <sup>AB</sup>	1,75±0,11 <sup>Ba</sup>	1,63±0,00 <sup>AB</sup>	1,01±0,28 <sup>Bc</sup>	0,98±0,16 <sup>Bc</sup>	nd	1,90±0,58 <sup>Ba</sup>	1,68±0,00 <sup>AB</sup>	0,00±0,06 <sup>Cbc</sup>	nd																					
<b>C 20:1 ω9</b>	9,65±0,21 <sup>AB</sup>	10,11±0,18 <sup>Aa</sup>	8,33±0,01 <sup>AB</sup>	5,57±0,04 <sup>C</sup>	4,97±0,15 <sup>Ac</sup>	9,57±1,14 <sup>Aa</sup>	7,33±0,31 <sup>Bb</sup>	6,32±0,00 <sup>Bc</sup>	4,89±0,46 <sup>C</sup>	3,15±0,05 <sup>Bd</sup>	nd	12,78±0,80 <sup>Ba</sup>	8,46±0,66 <sup>Bb</sup>	5,53±0,05 <sup>C</sup>	5,20±0,07 <sup>Ac</sup>																					
<b>C 20:1 ω7</b>	0,59±0,09	0,57±0,08	0,40±0,06	0,44±0,07	0,43±0,14	0,40±0,02	0,43±0,02	0,43±0,02	0,42±0,11	0,37±0,16	nd	0,40±0,21	0,46±0,15	0,45±0,09	0,50±0,04																					
<b>C 22:1 ω9</b>	3,82±0,00 <sup>A</sup>	2,67±0,03 <sup>Ab</sup>	1,82±0,00 <sup>Bc</sup>	1,83±0,21 <sup>Ac</sup>	1,62±0,19 <sup>Ac</sup>	3,93±0,48 <sup>AB</sup>	2,15±0,33 <sup>C</sup>	2,75±0,01 <sup>AB</sup>	1,68±0,25 <sup>C</sup>	1,40±0,09 <sup>Ac</sup>	3,53±0,20 <sup>Aa</sup>	2,16±0,34 <sup>Bc</sup>	2,44±0,01 <sup>Ab</sup>	1,70±0,08 <sup>C</sup>	0,98±0,16 <sup>Ad</sup>																					
<b>C 22:1 ω11</b>	9,02±0,36 <sup>AB</sup>	7,13±0,20 <sup>Ab</sup>	6,08±0,00 <sup>ABC</sup>	4,49±0,11 <sup>Ac</sup>	4,00±0,06 <sup>Ac</sup>	7,99±0,07 <sup>Ba</sup>	6,30±0,24 <sup>Bb</sup>	5,24±0,01 <sup>Bb</sup>	4,10±0,67 <sup>Bc</sup>	3,87±0,38 <sup>Ac</sup>	7,01±0,14 <sup>Ba</sup>	7,14±0,25 <sup>Aa</sup>	6,32±0,00 <sup>Aa</sup>	4,77±0,15 <sup>Ab</sup>	3,43±0,34 <sup>Bc</sup>																					
<b>Σ MUFA</b>	40,93±0,50 <sup>1</sup>	41,15±0,21 <sup>ab</sup>	37,18±0,91 <sup>2</sup>	34,60±0,30 <sup>BC</sup>	32,07±1,17 <sup>C</sup>	40,33±1,11 <sup>b</sup>	35,67±0,47 <sup>AB</sup>	35,29±6,25 <sup>3</sup>	33,00±0,24 <sup>C</sup>	32,13±0,10 <sup>C</sup>	38,96±0,51 <sup>b</sup>	35,89±1,68 <sup>bb</sup>	36,09±0,16 <sup>3</sup>	33,72±0,13 <sup>C</sup>	32,55±0,73 <sup>C</sup>																					
<b>C 16:3</b>	0,42±0,02	0,26±0,01	0,20±0,02	0,21±0,00	0,20±0,10	0,13±0,03	0,16±0,00	0,16±0,00	0,24±0,01	0,24±0,02	0,25±0,23	0,18±0,02	0,17±0,00	0,16±0,01	0,13±0,01																					
<b>C 16:4</b>	0,18±0,12 <sup>Bb</sup>	0,15±0,03 <sup>Ab</sup>	0,13±0,01 <sup>AB</sup>	0,12±0,00 <sup>b</sup>	0,48±0,02 <sup>Ba</sup>	0,73±0,25 <sup>Aa</sup>	0,00±0,08 <sup>Ab</sup>	0,00±0,08 <sup>Ab</sup>	0,21±0,01	0,24±0,04	nd	nd	0,11±0,00 <sup>Aa</sup>	0,16±0,04 <sup>Aa</sup>	0,15±0,11 <sup>Ca</sup>																					
<b>C 18:2 ω6</b>	1,87±0,11	1,50±0,03	1,60±0,00	1,55±0,01	1,52±0,23	1,89±0,62	1,65±0,10	1,38±0,01	1,30±0,16	1,25±0,22	1,92±0,91	1,56±0,21	1,37±0,00	1,35±0,14	1,20±0,08																					
<b>C 18:3 ω6</b>	0,46±0,07 <sup>AB</sup>	0,43±0,01 <sup>AB</sup>	0,48±0,04 <sup>AB</sup>	0,51±0,06 <sup>B</sup>	0,51±0,04 <sup>B</sup>	nd <sup>1</sup>	0,00±0,10 <sup>AB</sup>	0,45±0,31 <sup>AB</sup>	0,45±0,14 <sup>B</sup>	0,43±0,31 <sup>B</sup>	nd	nd	0,38±0,11 <sup>AB</sup>	0,41±0,04 <sup>B</sup>	0,41±0,15 <sup>B</sup>																					
<b>C 18:3 ω3</b>	1,05±0,03 <sup>AB</sup>	1,03±0,00 <sup>AB</sup>	1,09±0,00 <sup>AB</sup>	0,78±0,00 <sup>b</sup>	1,08±0,05 <sup>AB</sup>	0,92±0,02 <sup>Ba</sup>	1,13±0,07 <sup>Ba</sup>	0,92±0,00 <sup>AB</sup>	1,03±0,00 <sup>BB</sup>	1,01±0,52 <sup>AB</sup>	0,97±0,23 <sup>Ba</sup>	0,94±0,29 <sup>Bb</sup>	0,75±0,00 <sup>BB</sup>	0,81±0,09 <sup>Bb</sup>	1,10±0,06 <sup>Bb</sup>																					
<b>C 18:4 ω3</b>	3,91±0,23 <sup>Aa</sup>	3,86±0,02 <sup>Aa</sup>	3,43±0,00 <sup>AB</sup>	2,37±0,00 <sup>B</sup>	2,63±0,42 <sup>AB</sup>	3,48±0,76 <sup>AB</sup>	3,68±0,20 <sup>Aa</sup>	3,53±0,01 <sup>AB</sup>	3,96±0,59 <sup>AB</sup>	2,40±0,24 <sup>AB</sup>	1,86±0,03 <sup>Ba</sup>	2,69±0,62 <sup>Ba</sup>	2,37±0,00 <sup>Ba</sup>	2,82±0,09 <sup>Ba</sup>	2,24±0,18 <sup>Aa</sup>																					
<b>C 20:2 ω6</b>	0,23±0,01	0,24±0,01	0,22±0,00	0,21±0,08	0,20±0,06	0,27±0,01	0,25±0,02	0,25±0,02	0,23±0,32	nd	0,29±0,02	0,26±0,39	0,28±0,13	0,14±0,08	0,11±0,00																					
<b>C 20:3 ω6</b>	0,28±0,02	0,21±0,01	0,17±0,02	0,15±0,04	0,11±0,04	0,28±0,04	0,00±0,08	0,00±0,11	0,11±0,08	0,22±0,66	0,31±0,37	0,20±0,04	0,10±0,07	0,14±0,04	0,17±0,06																					
<b>C 20:3 ω3</b>	0,28±0,03 <sup>b</sup>	0,27±0,03 <sup>a</sup>	0,22±0,04 <sup>a</sup>	0,15±0,01 <sup>a</sup>	0,14±0,01 <sup>a</sup>	0,22±0,10 <sup>b</sup>	0,21±0,03 <sup>a</sup>	0,15±0,02 <sup>a</sup>	0,17±0,03 <sup>a</sup>	0,10±0,07 <sup>a</sup>	0,27±0,03 <sup>b</sup>	0,20±0,03 <sup>a</sup>	0,20±0,05 <sup>a</sup>	0,17±0,01 <sup>a</sup>	0,17±0,04 <sup>a</sup>																					
<b>C 20:4 ω6</b>	0,50±0,03 <sup>a</sup>	1,13±0,30 <sup>a</sup>	1,14±0,02 <sup>a</sup>	0,84±0,00 <sup>a</sup>	0,33±0,08 <sup>b</sup>	0,32±0,05 <sup>b</sup>	0,64±0,00 <sup>a</sup>	0,64±0,00 <sup>a</sup>	0,54±0,06 <sup>a</sup>	0,27±0,03 <sup>b</sup>	0,41±0,03 <sup>b</sup>	0,53±0,16 <sup>a</sup>	0,67±0,10 <sup>a</sup>	0,75±0,16 <sup>a</sup>	0,29±0,02 <sup>b</sup>																					
<b>C 20:4 ω3</b>	1,79±0,02 <sup>Aa</sup>	1,37±0,07 <sup>AB</sup>	1,15±0,09 <sup>AB</sup>	1,11±0,21 <sup>Aa</sup>	1,01±0,01 <sup>Ab</sup>	0,95±0,03 <sup>Ba</sup>	1,62±0,41 <sup>Aa</sup>	1,15±0,00 <sup>Aa</sup>	1,05±0,02 <sup>Aa</sup>	1,03±0,11 <sup>Aa</sup>	1,64±0,12 <sup>Aa</sup>	1,65±0,48 <sup>Aa</sup>	1,28±0,00 <sup>Aa</sup>	0,97±0,13 <sup>Aa</sup>	1,52±0,06 <sup>Aa</sup>																					
<b>C 20:5 ω3</b>	5,02±0,01 <sup>Aa</sup>	4,66±0,01 <sup>AB</sup>	4,42±0,00 <sup>BB</sup>	4,08±0,18 <sup>AB</sup>	4,00±0,47 <sup>AB</sup>	3,85±0,27 <sup>Ba</sup>	5,31±0,45 <sup>Aa</sup>	5,21±0,00 <sup>Aa</sup>	4,69±0,45 <sup>Aa</sup>	3,93±0,47 <sup>AB</sup>	3,97±0,29 <sup>Ba</sup>	4,19±0,28 <sup>Ba</sup>	3,83±0,00 <sup>Ba</sup>	3,80±0,43 <sup>Ba</sup>	2,89±0,74 <sup>Aa</sup>																					
<b>C 21:5 ω3</b>	0,39±0,03	0,40±0,04	0,25±0,01	0,21±0,01	0,15±0,01	0,26±0,01	0,39±0,03	0,49±0,00	0,15±0,03	0,10±0,06	0,57±0,04	0,40±0,20	0,26±0,00	0,12±0,02	0,17±0,10																					
<b>C 22:4 ω6</b>	nd	0,49±0,07	0,40±0,01	0,53±0,02	0,23±0,05	0,53±0,06	0,42±0,08	0,42±0,00	0,53±0,08	nd	0,00±0,19	0,00±0,35	0,38±0,00	0,50±0,05	0,46±0,08																					
<b>C 22:5 ω6</b>	0,73±0,10	0,95±0,07	0,93±0,00	1,09±0,11	0,58±0,01	0,62±0,20	0,91±0,13	1,03±0,00	1,02±0,07	0,40±0,13	0,89±0,24	0,87±0,08	0,98±0,00	0,99±0,08	0,44±0,17																					
<b>C 22:5 ω3</b>	1,84±0,01	1,37±0,00	1,14±0,07	0,99±0,22	0,85±0,07	1,82±0,06	1,22±0,18	1,15±0,00	0,97±0,18	0,87±0,06	1,11±0,10	1,34±0,14	0,80±0,00	1,10±0,17	0,85±0,02																					
<b>C 22:6 ω3</b>	16,45±0,01 <sup>Aa</sup>	14,98±0,68 <sup>Bb</sup>	13,49±0,01 <sup>Bb</sup>	13,49±0,00 <sup>AB</sup>	10,99±0,43 <sup>ABc</sup>	16,84±0,51 <sup>Aa</sup>	16,74±0,71 <sup>Bb</sup>	14,57±0,71 <sup>Bb</sup>	13,48±0,18 <sup>AB</sup>	9,87±0,41 <sup>Bc</sup>	17,63±0,21 <sup>Aa</sup>	17,28±0,61 <sup>Aa</sup>	16,99±0,00 <sup>Aa</sup>	13,41±0,62 <sup>Ab</sup>	11,22±0,46 <sup>Ac</sup>																					
<b>C 24:6</b>	0,30±0,04	0,26±0,03	0,31±0,00	0,11±0,01	nd	0,35±0,06	0,26±0,07	0,25±0,00	0,06±0,00	0,00±0,12	nd	0,16±0,04	0,06±0,07	nd	nd																					
<b>Σ PUFA</b>	35,61±0,32 <sup>Aa</sup>	33,57±1,14 <sup>AB</sup>	30,78±0,12 <sup>ABC</sup>	28,52±0,19 <sup>ACd</sup>	25,01±2,48 <sup>Ad</sup>	33,44±0,57 <sup>AB</sup>	34,59±0,81 <sup>Aa</sup>	31,75±0,87 <sup>AB</sup>	30,07±0,74 <sup>AB</sup>	23,09±0,92 <sup>Bc</sup>	32,08±1,25 <sup>BAb</sup>	32,48±1,42 <sup>AB</sup>	31,01±0,24 <sup>AB</sup>	27,79±0,51 <sup>ABc</sup>	24,51±1,48 <sup>ABC</sup>																					
<b>Otros<sup>2</sup></b>	0,94±0,60 <sup>AB</sup>	0,20±0,88 <sup>Aa</sup>	3,88±0,73 <sup>AB</sup>	3,83±1,41 <sup>AB</sup>	5,30±0,12 <sup>AB</sup>	2,13±1,68 <sup>BB</sup>	3,70±0,11 <sup>ABa</sup>	6,02±1,30 <sup>AB</sup>	5,19±0,96 <sup>BB</sup>	6,73±1,46 <sup>BB</sup>	4,37±1,82 <sup>BB</sup>	3,76±0,64 <sup>Ba</sup>	4,46±0,92 <sup>AB</sup>	6,78±0,81 <sup>BB</sup>	6,11±0,31 <sup>Bb</sup>																					
<b>Σ ω3</b>	31,05±0,28 <sup>Aa</sup>	28,20±0,77 <sup>AB</sup>	25,39±0,09 <sup>ABc</sup>	23,39±0,27 <sup>Ac</sup>	21,05±1,23 <sup>Bd</sup>	28,46±0,52 <sup>Ba</sup>	30,46±1,09 <sup>Aa</sup>	27,33±0,72 <sup>AB</sup>	25,72±0,26 <sup>AB</sup>	19,65±0,16 <sup>Bc</sup>	28,26±0,61 <sup>Ba</sup>	28,89±2,10 <sup>AB</sup>	26,67±0,04 <sup>AB</sup>	23,35±0,51 <sup>ABc</sup>	21,09±1,87 <sup>Bc</sup>																					
<b>Σ ω6</b>	4,08±0,12 <sup>ABc</sup>	4,96±0,38 <sup>AB</sup>	4,94±0,03 <sup>AB</sup>	4,89±0,09 <sup>b</sup>	3,48±0,20 <sup>Ac</sup>	3,91±0,36 <sup>BBc</sup>	3,87±0,27 <sup>BB</sup>	4,16±0,15 <sup>AB</sup>	4,18±0,45 <sup>BB</sup>	2,57±0,59 <sup>AB</sup>	3,23±0,22 <sup>Bc</sup>	3,43±0,72 <sup>Ba</sup>	4,18±0,26 <sup>Ba</sup>	4,28±0,03 <sup>Bb</sup>	3,27±0,50 <sup>Bc</sup>																					
<b>Σ ω6/Σ ω3</b>	0,13±0,17 <sup>Aa</sup>	0,18±0,31 <sup>AB</sup>	0,19±0,01 <sup>AB</sup>	0,21±0,00 <sup>b</sup>	0,17±0,01 <sup>AB</sup>	0,14±0,02 <sup>ABa</sup>	0,13±0,01 <sup>AB</sup>	0,15±0,06 <sup>Bb</sup>	0,16±0,02 <sup>Bb</sup>	0,13±0,04 <sup>Ba</sup>	0,11±0,04 <sup>Bb</sup>	0,12±0,04 <sup>Bb</sup>	0,16±0,03 <sup>BB</sup>	0,18±0,00 <sup>Ba</sup>	0,14±0,03 <sup>Bb</sup>																					
<b>(EPA + DHA)/C16</b>	1,59±0,04 <sup>Aa</sup>	1,24±0,05 <sup>Bb</sup>	1,04±0,00 <sup>Bb</sup>	0,85±0,01 <sup>Ac</sup>	0,69±0,02																															

Inicialmente la fracción de monoinsaturados representó el porcentaje mayor de ácidos grasos en las tres secciones estudiadas. Los porcentajes de ácidos grasos totales fueron para el filete entero 22,62%, 40,93% , 35,61%, para el músculo claro 24,10%, 40,33% y 32,48% y para el oscuro 24,59%, 38,96% y 34,07%, correspondientes a las sumatorias individuales de AGS, AGMI y AGPI, respectivamente. Resultados similares se han encontrado en la literatura científica, donde los AGMI prevalecen sobre los AGS y AGPI en el perfil lipídico.

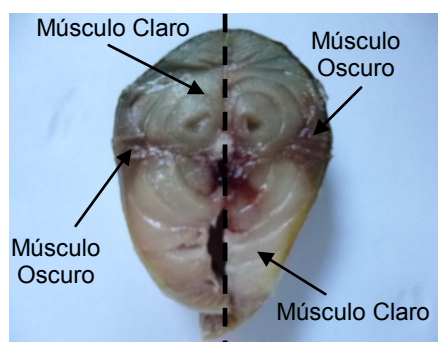
Ke et al. (1977), cuyo trabajo se basa en el estudio del efecto del almacenamiento congelado en la especie *Scomber scombrus* y Maestre et al. (2011) trabajando bajo condiciones de refrigeración con la misma especie, presentaron resultados que coinciden con los obtenidos en la presente tesis, en cuanto a la relación de las distintas fracciones que componen el perfil de ácidos grasos.

Sohn et al. (2005), estudiando el perfil de *Scomber scombrus*, obtuvieron que los AGS son mayoritarios tanto en el músculo claro como en el oscuro. Estas discrepancias en los resultados obtenidos por los distintos autores respecto al estudio de la misma especie pesquera, han sido relacionadas por Huss (1999) tanto debido a factores extrínsecos como cambios estacionales en el alimento, temperatura y salinidad del agua, como también a factores intrínsecos de la especie, su ciclo de vida, migraciones o situación de desove, donde los requerimientos energéticos son mayores. En el capítulo de revisión bibliográfica se presenta una tabla (Tabla 2.3, Sec. 2.1.5) resumen con datos del perfil de ácidos grasos obtenido por distintos autores.

Haciendo un análisis completo del perfil de ácidos grasos, se determinó que tanto en la caballa entera como en ambos músculos individuales los ácidos grasos con mayor porcentaje fueron el ácido palmítico (C 16:0), el ácido oleico (C 18:1  $\omega$ 9), el eicosenoico (C 20:1  $\omega$ 9), el ácido docosenoico (C 22:1  $\omega$ 11) y el ácido docosahexaenoico (DHA, C 22:6  $\omega$ 3). En la fracción de ácidos grasos saturados el C 16:0 fue mayoritario, mientras que dentro de los monoinsaturados el porcentaje de ácidos grasos  $\omega$ 9 fue superior. El ácido graso DHA presentó un porcentaje mayor que el ácido eicosapentaenoico (EPA, C20:5  $\omega$ 3), dentro de los ácidos poliinsaturados, resultados que coinciden con los encontrados por Maestre et al. (2011) y por Stolyhwo et al. (2006) ambos en la especie pesquera *Scomber scombrus*.

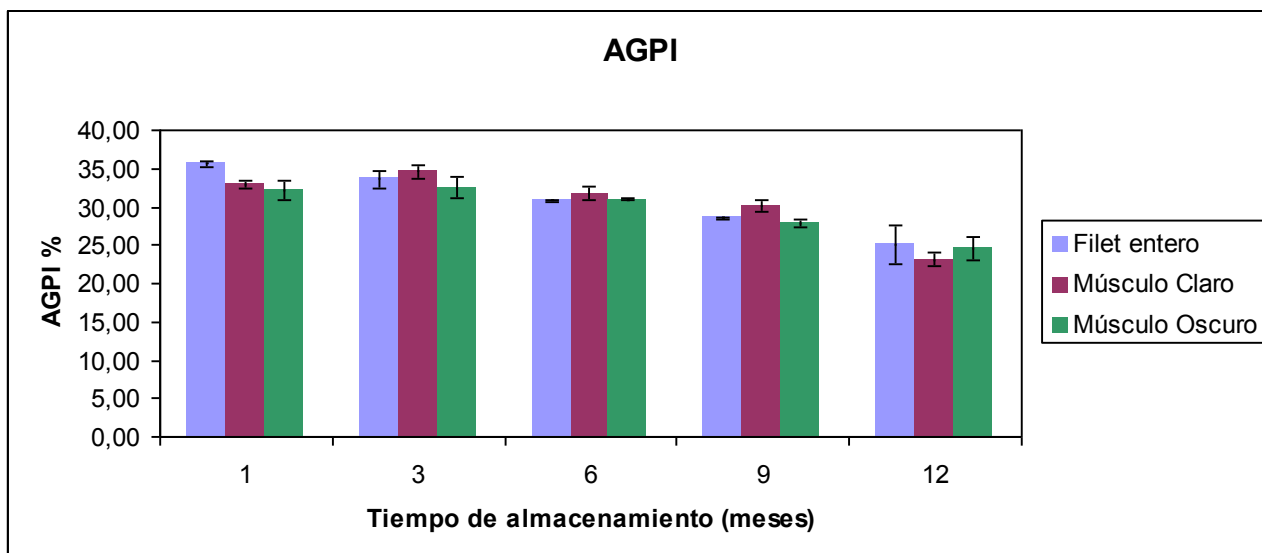
De acuerdo a los resultados obtenidos, el contenido de DHA y de ácidos grasos  $\omega$ 3, entre otros componentes, fue superior a los hallados en bibliografía sobre distintas especies pesqueras de mar y de agua dulce, indicando la importancia de la caballa para la nutrición y salud humana (Guler et al., 2008; Özogul et al, 2007).

Mediante el análisis estadístico utilizando el test de Tukey para comparar medias, se encontró que el contenido de DHA fue significativamente superior en el músculo oscuro que en el músculo claro. Ke et al. (1977) estudiaron la composición del perfil de ácidos grasos en los músculos claro y oscuro y en la piel de la especie *Scomber scombrus*, encontrando también que el contenido de DHA es superior en el músculo oscuro que en el claro. Undeland et al. (1998) estudiaron el efecto del almacenamiento congelado en diferentes partes del arenque (*Clupea harengus*). Estos autores encontraron que los valores iniciales del perfil de ácidos grasos indicaron una mayor concentración de DHA y EPA en la zona central del arenque, mientras que en la sección debajo de la piel la concentración de EPA prevalecía y en la sección interna prevalecía el DHA. De acuerdo a su análisis, esta diferencia se debe a la distribución de triglicéridos (TG) y fosfolípidos (FL) dentro de las piezas de pescado y al perfil de ácidos grasos en ambas clases de lípidos. La proporción entre TG y FL decrece dentro de la pieza de pescado comenzando desde debajo de la piel hasta la parte interna. Mai & Kinsella (1979) trabajaron sobre los músculos claro y oscuro de la especie *Catostomus commeroni* encontrando que la clase de lípidos TG son más ricos en EPA que en DHA, mientras que los FL presentan una relación inversa. Esto se relaciona con los datos obtenidos en la presente tesis, pues el músculo oscuro se encuentra principalmente en la parte media de las piezas enteras y el músculo claro en la parte interna (Fig. 4.3), lo queda un indicio de las posibles relaciones entre las clases de lípidos y con ello la composición de ácidos grasos en las mismas.



**Fig. 4.3-** Corte transversal en la caballa (*Scomber japonicus*), donde se indican los músculos claro y oscuro

Por otro lado, como se mencionó previamente, cada músculo representa sistemas motores que operan independientemente y utilizan diferentes sustratos como combustible (Huss, 1999). Las diferencias significativas entre ambos músculos están relacionadas con las funciones fisiológicas de cada uno. Las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 resumen las modificaciones en el contenido total de ácidos grasos de acuerdo a su clasificación como AGPI, AGMI y AGS, comparándose los cambios que resultan en ambos músculos y en la caballa entera.

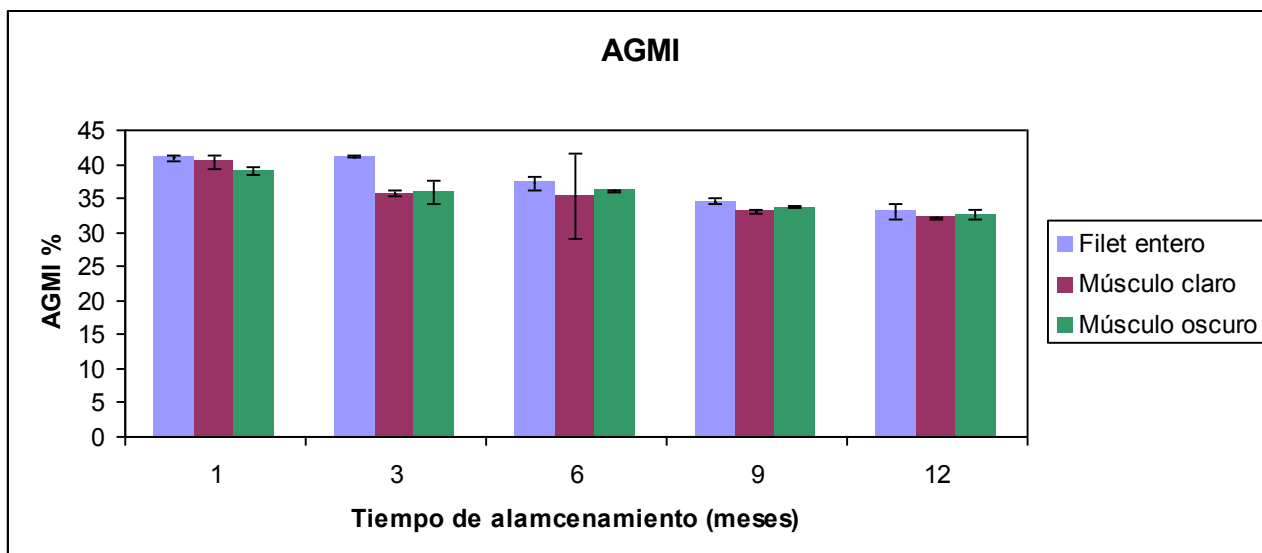


**Fig. 4.4-** Evolución de la fracción de ácidos grasos poliinsaturados (AGPI) durante el almacenamiento congelado de caballa entera a  $-19^{\circ}\text{C}$ . Estudio sobre filete entero y las secciones músculo claro y oscuro.

Comenzando por los ácidos grasos poliinsaturados, se observa en la Fig. 4.4 que el contenido presenta una tendencia general de disminución con el tiempo, en el filete entero y en ambos músculos. Los resultados estadísticos indican un significativo ( $p < 0,05$ ) cambio en esta fracción con una disminución porcentual luego de doce meses de almacenamiento del 29,77%, 23,19% y 27,81%, para la caballa entera, el músculo claro y oscuro, respectivamente. La diferencia entre ambos músculos es fluctuante, donde en ciertos meses el contenido en el músculo claro es superior, llegando finalmente a doce meses de almacenamiento donde no se presentaron diferencias significativas entre el contenido de AGPI en ambos músculos, aunque la reducción de este valor fue superior en el músculo oscuro.

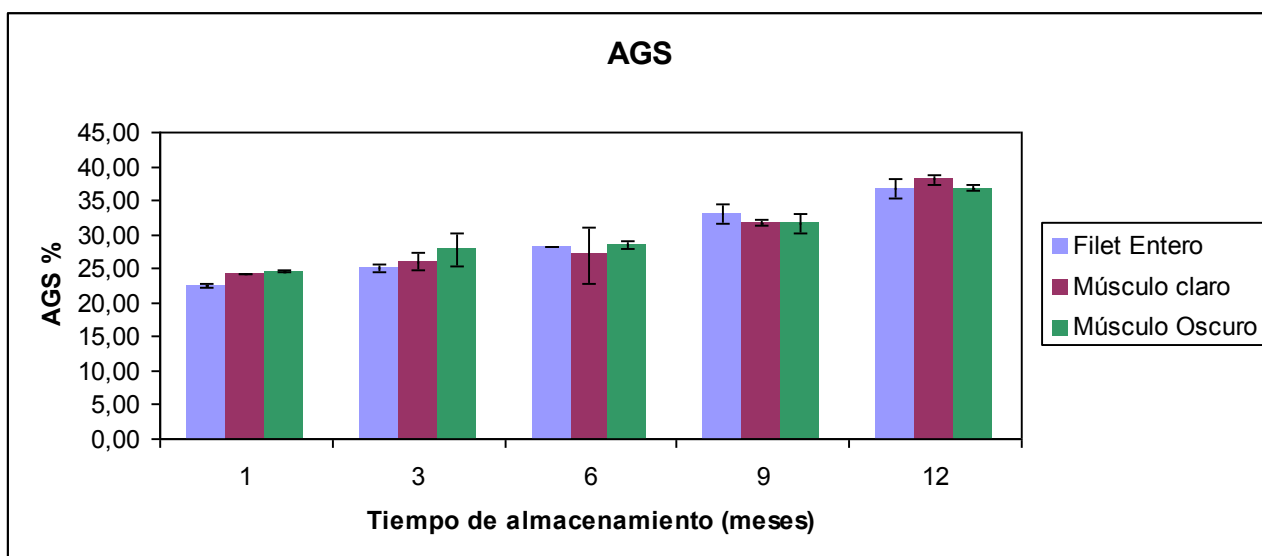
En cuanto a los ácidos grasos monoinsaturados (Fig. 4.5) también se presenta una tendencia de disminución en las tres secciones estudiadas aunque en menor medida respecto a los AGPI, resultando que en ambos músculos no existe diferencia significativa en los valores totales ( $p > 0,05$ ).





**Fig. 4.5-** Cambios en la fracción de ácidos grasos monoinsaturados (AGMI) durante el almacenamiento congelado de caballa entera a  $-19^{\circ}\text{C}$ . Estudio sobre filete entero y las secciones músculo claro y oscuro.

Estas disminuciones en los ácidos grasos insaturados (AGMI y AGPI) coinciden con el aumento en el contenido de AGS (Fig. 4.6).



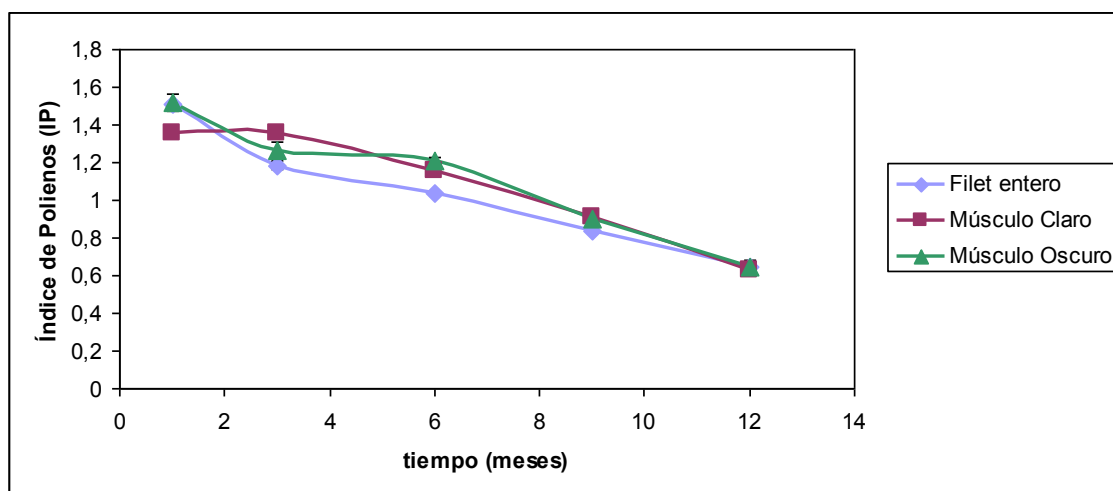
**Fig. 4.6-** Modificaciones en la fracción de ácidos grasos saturados (AGS) durante el almacenamiento congelado de caballa entera a  $-19^{\circ}\text{C}$ . Estudio sobre filete entero y las secciones músculo claro y oscuro.

De manera semejante, en ambos músculos de la caballa como en la muestra entera, el contenido de ácidos grasos insaturados fue mayor que el contenido de ácidos grasos saturados ( $\text{AGPI} + \text{AGMI} > \text{AGS}$ ), lo que sugiere que esta especie pesquera es proclive a la oxidación lipídica. De acuerdo a lo detallado anteriormente, durante el almacenamiento, el contenido de ácidos grasos insaturados disminuyó significativamente en contraste con los ácidos grasos saturados.

Si bien no se han encontrado estudios que analicen el efecto del almacenamiento congelado sobre el perfil de cada músculo en una misma especie pesquera, sí se han encontrado trabajos que estudian el perfil de las piezas enteras. Nazemroaya et al. (2011) estudiaron los cambios en la fracción lipídica durante el almacenamiento congelado a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  en caballa (*Scomberomorus commersoni*), encontrando resultados similares a los hallados en la presente tesis.

Otro índice que es utilizado para determinar la oxidación lipídica es el índice de polienos (IP), que relaciona la variación de los AGPI- $\omega$ 3 EPA y DHA respecto al contenido del ácido graso saturado palmítico, C16:0. De acuerdo a Lubis & Bukle (1990) este parámetro es una buena herramienta para determinar la oxidación pues relaciona solo los dos ácidos grasos poliinsaturados de mayor concentración (EPA y DHA), cuyos niveles pueden ser medidos con una precisión razonable dado que presentan unos de los picos más altos en la cromatografía gaseosa.

Los valores iniciales fueron 1,51, 1,35 y 1,52 para el filete entero, el músculo claro y oscuro, respectivamente. Estos valores fueron superiores a los hallados por Ke et al. (1977) cuyos resultados fueron 0,995 y 0,896 para el músculo claro y oscuro, respectivamente, obtenidos para caballa (*Scomber scombrus*) congelada durante dos meses a  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La diferencia en los resultados utilizando este índice confirma la predisposición de la especie pesquera en estudio a la oxidación lipídica, incluso a temperaturas por debajo de los  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por otro lado, Vázquez et al. (2013) trabajaron con la misma especie pesquera que Ke et al. (1977), utilizaron piezas enteras almacenadas a  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  y obtuvieron un valor de IP 0,97 al mes de comenzar el estudio. El efecto de la temperatura de almacenamiento y el efecto del tiempo de almacenamiento se ve representado en los valores obtenidos por los autores mencionados previamente. Los cambios del IP durante el almacenamiento congelado se presentan en la Fig. 4.7.

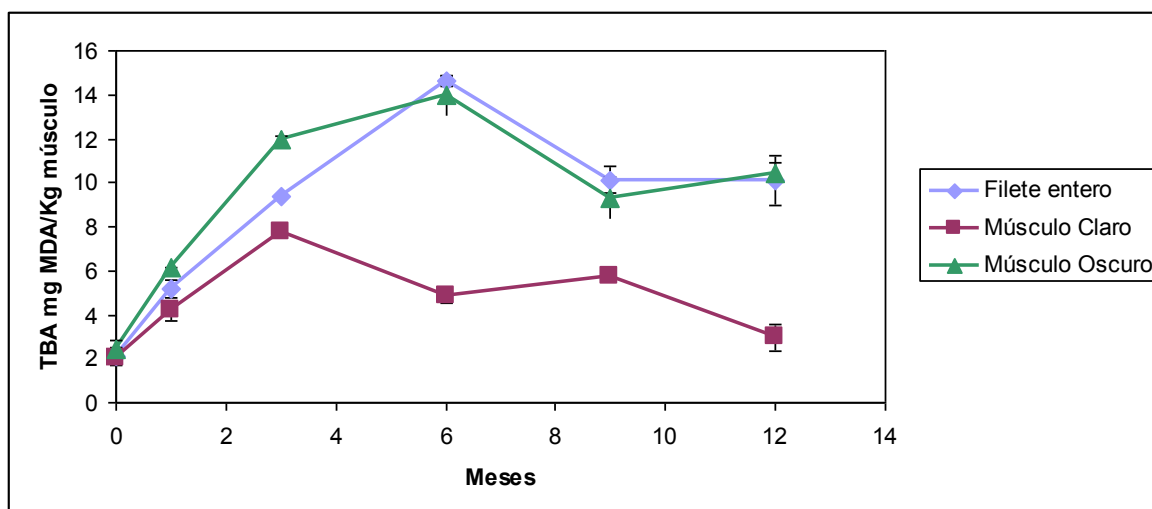


**Fig. 4.7-** Modificaciones en el Índice de Polienos (IP) durante el almacenamiento congelado de caballa entera a  $-19^{\circ}\text{C}$ . Estudio sobre filete entero y las secciones músculo claro y oscuro

De acuerdo a los resultados obtenidos, se visualiza una tendencia de decrecimiento continuo y significativo ( $p < 0,05$ ) del IP para las secciones estudiadas durante todo el tiempo de almacenamiento a  $-19^{\circ}\text{C}$ , indicando la pérdida de ácidos grasos poliinsaturados. Las diferencias de este índice entre ambos músculos solo se encontraron significativas ( $p < 0,05$ ) en la toma de muestra correspondiente al primer mes de almacenamiento. La disminución total luego de doce meses en el freezer comercial fue 57,36%, 53,84% y 57,31%, para el filete entero, músculo claro y oscuro, respectivamente. Tendencia de disminución similar fue encontrada por Nazemroaya et al. (2011) en una especie de caballa (*Scomberomorus commersoni*). Por otro lado, Vázquez et al. (2013) trabajando con caballa (*Scomber scombrus*) observaron una leve tendencia de disminución de IP, si bien no fueron estadísticamente significativos. Este análisis se presenta como uno de los criterios para evaluar la rancidez oxidativa por efecto del tiempo de almacenamiento a  $-19^{\circ}\text{C}$  (Ke et al., 1977).

#### 4.1.2.4 Análisis de la Evolución de la oxidación lipídica: Determinación del nº TBA-RS

El desarrollo del proceso de oxidación lipídica en el filete entero de la caballa y en los músculos claro y oscuro, durante 12 meses de almacenamiento a  $-19^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , se presenta en la Fig. 4.8, en términos de cambios en el valor del nº TBA-RS.



**Fig.4.8-** Evolución del nº TBA-RS a  $\lambda = 532 \text{ nm}$  durante el almacenamiento congelado de caballa entera a  $-19^{\circ}\text{C}$ . Estudio sobre filete entero y las secciones músculo claro y oscuro.

Los valores iniciales en los ejemplares de caballa, para el filete entero, el músculo claro y el oscuro, fueron de  $2,105 \pm 0,437$ ,  $2,008 \pm 0,210$  y  $2,456 \pm 0,372 \text{ mg MDA/kg}$ , respectivamente, sin presentar diferencias significativas entre ellos ( $p > 0,05$ ). Los valores de TBA-RS en caballa fresca hallados en literatura se encuentran en un rango amplio que comprende desde valores muy bajos como el obtenido por Vazquez et al. (2013) de  $0,5 \text{ mg MDA /kg}$  hasta aproximadamente  $5 \text{ mg MDA/kg}$  muestra (Stodolink, 2005). Esta alta variabilidad se relaciona con la susceptibilidad propia

de la carne de pescado a las condiciones de captura, manipulación, forma de almacenamiento y tiempo de guarda en las bodegas de las embarcaciones hasta su procesamiento en tierra, sumado al porcentaje de lípidos y grado de insaturación de los ácidos grasos que presenta la caballa, haciendo que el estado inicial de las muestras sea tan diferente (Huss, 1990).

Durante el almacenamiento, los valores de TBA-RS aumentan significativamente ( $p < 0,05$ ) en ambos músculos, siendo los valores del músculo oscuro significativamente superiores a los del músculo claro en todo el período de almacenamiento ( $p < 0,05$ ) y similares a los valores medidos en el filete entero. Estos resultados coinciden con lo estudiado en varias especies pesqueras, incluida la caballa, que indica que el músculo oscuro es más proclive a la oxidación que el músculo claro.

En principio, esto puede relacionarse directamente con el contenido lipídico en ambos músculos. La relación entre el porcentaje de lípidos de ambos músculos, calculada como  $\frac{\% \text{ lípidos}_{\text{músculo oscuro}}}{\% \text{ lípidos}_{\text{músculo claro}}}$ , resultó ser de 1,28, de acuerdo a los valores presentados en la tabla 4.1. Sohn et al. (2005) en su estudio sobre oxidación lipídica en seis especies pesqueras grasas frescas, presentaron el contenido inicial de lípidos en ambos músculos de cada muestra y obtuvieron una relación similar a la obtenida en esta tesis. Los valores presentados por Sohn et al. (2005) se encuentran en el rango de 1,1-9,2, siendo la caballa (*Scomber japonicus*) la que presentó el valor inferior y *Cololabis saira* la que presentó la mayor diferencia. Resultados similares fueron determinados por Undeland et al. (1998) en caballa (*Scomber scombrus*).

El alto contenido de lípidos, mayoritariamente insaturados, es uno de los factores que revela la susceptibilidad del músculo oscuro, pues estos comprenden el sustrato para iniciar las reacciones de autooxidación e hidrólisis (Huss, 1999; Maestre et al., 2011). Asimismo, la diferencia encontrada en el desarrollo del proceso de oxidación lipídica entre ambos músculos ha sido también estudiada por varios autores en términos de componentes pro-oxidantes y cinética antioxidante. Undeland et al. (1998) concluyen que el músculo oscuro presenta el balance más desfavorable entre pro y antioxidantes que resultan en la menor estabilidad de los lípidos.

En la Fig. 4.8 puede observarse que en el músculo oscuro el valor de TBA-RS muestra una tendencia de crecimiento rápido y constante hasta los seis meses de almacenamiento, llegando a un valor máximo de  $13,46 \pm 1,64$  mg MDA/kg. Luego la concentración de MDA decrece. En el músculo claro la concentración de TBA-RS aumenta constantemente hasta los tres primeros meses de almacenamiento llegando a un valor máximo de  $7,72 \pm 0,1$  mg MDA/kg, luego disminuye hasta llegar al valor de  $2,95 \pm 0,63$ . Un comportamiento similar fue hallado por Sohn et al. (2005) en la especie *Seriola quinqueradiata* sugiriendo que la descomposición de los hidroperóxidos a compuestos de oxidación secundarios (aldehídos, cetonas, ácidos grasos de cadena corta) es

más rápida en el músculo oscuro que en el músculo claro. De acuerdo a sus resultados, los valores de TBA-RS en el músculo oscuro aumentaron significativamente mientras que en el músculo claro disminuyeron levemente, siempre por debajo de los valores obtenidos en el otro músculo.

El músculo oscuro es caracterizado por tener altos contenidos de hierro en su estado ión ferroso libre ( $\text{Fe}^{+2}$ ) y en estado reducido en las hemoproteínas, actuando este compuesto como catalizador del proceso de oxidación, considerándose así como un compuesto pro-oxidantes (Hultin, 1992). En los estudios realizados por Undeland et al. (1998) en arenque, el contenido de hierro en el músculo oscuro (22,5 mg /kg) fue ocho veces el valor hallado en el músculo claro (3 mg/kg), encontrando también un mayor contenido de cobre. Un alto contenido de hierro fue también obtenido por Sánchez-Zapata et al. (2011) en el músculo oscuro de atún (*Thunnus albacares*), con un valor hierro total de 32,11 mg/kg de muestra y de hierro hemo de 23,56 mg/kg. En cuanto a la caballa, Decker & Hultin, (1990) determinaron que en el músculo oscuro la concentración de hierro en su forma ión libre fue cinco veces mayor que en el músculo claro.

Petillo et al. (1998) estudiaron en profundidad el sistema antioxidante de ambos músculos en la caballa (*Scomber scombrus*) encontrando que los antioxidantes liposolubles presentan una concentración superior en el músculo oscuro que en el claro y que los hidrosolubles como el ascorbato no presentan diferencia significativa. Así concluyen que el proceso de oxidación que se produce en el músculo oscuro por sobre el músculo claro está relacionado con el alto contenido de pro- oxidantes que contiene el músculo oscuro.

La Fig. 4.8, se observa un decrecimiento de los valores de nro. de TBA-RS tanto en ambos músculos como en el filete entero, relacionándose con otras reacciones de oxidación lipídica que llevan a la descomposición de los productos secundarios. La oxidación lipídica es un proceso complejo que involucra la formación de diferentes clases de compuestos, siendo la mayoría inestable y por lo tanto susceptible a la descomposición y a la formación de compuestos de cadena corta o a la reacción con otras moléculas (Huss, 1999). Resultados similares han sido hallados en desmenuzado de caballa (*Scomber scombrus*) congelada (Losada et al., 2007), en filetes de la especie gádida *Micromesistius poutassou* (Aubourg, 1999) y en filetes de salmón (Tironi et al., 2010).

Respecto al filete entero, éste presenta un comportamiento de aumento constante hasta los seis meses, llegando a un máximo de  $14,65 \pm 0,25$  mg MDA/kg, similar al obtenido en el músculo oscuro. Si bien en el filete entero el porcentaje de músculo blanco es mayoritario (Suzuki, 1987), el proceso de oxidación es principalmente influenciado por los cambios generados en el músculo oscuro y en la piel, siendo estas secciones ricas en componentes pro-oxidantes y con un alto

contenido lipídico insaturado (Ke et al., 1977; Undeland et al., 1998). Resultados similares en caballa entera (*Scomber scombrus*) fueron obtenidos por Stodolnik et al. (2005) durante su almacenamiento a  $-20^{\circ}\text{C}$ , llegando a un valor máximo ( $\approx 20$  mg MDA/kg) luego de 5 meses de tratamiento, considerando ese tiempo como límite de vida útil de las muestras de acuerdo también con el análisis sensorial de las mismas.

Özyurt et al. (2009) menciona que el valor de TBA-RS sugerido por Nunes et al. (1992) para pescado almacenado en hielo, es 8 mg MDA/kg y para pescado fresco estaría entre 3 y 5 mg MDA/kg, pudiendo existir variaciones en estos valores sugeridos, de acuerdo a las especies y al procesamiento.

Existen estudios que muestran que si bien el valor obtenido supera los sugeridos el producto sigue siendo apto para su consumo (Stodolnik et al., 2005). De manera que los resultados provenientes de este trabajo de tesis efectúan un aporte al conocimiento de esta temática en cuanto al comportamiento de la caballa almacenada a temperaturas de congelación, considerando que el mismo es un tema suficientemente complejo debido a la cantidad de variables involucradas y que los resultados deberían analizarse considerando cada caso particular antes de intentar llegar a valores límites generales recomendados.

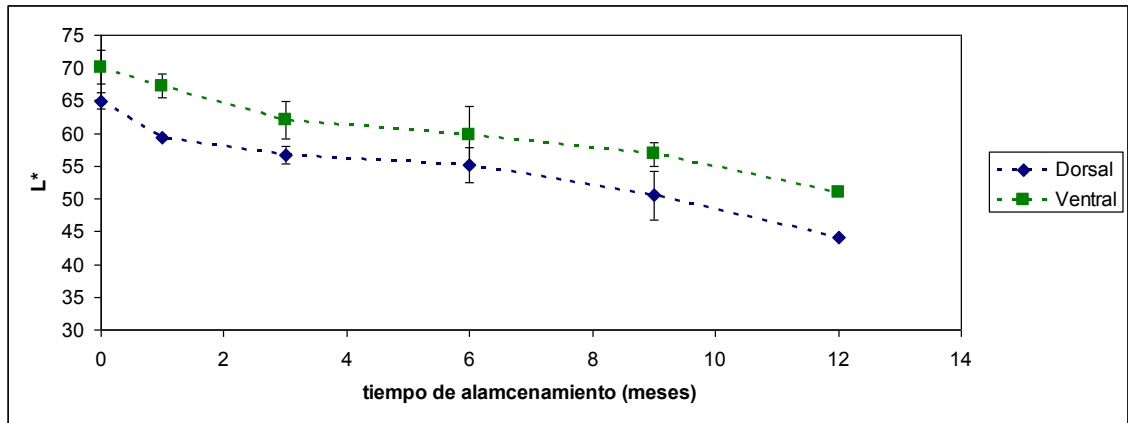
#### **4.1.2.5 Evolución del Color.**

A fin de realizar un análisis objetivo, se tomaron mediciones en el filete de caballa en la zona dorsal y ventral de forma individual, de acuerdo a la metodología detallada en el Cap. 3 Sec. 3.2.2.5.

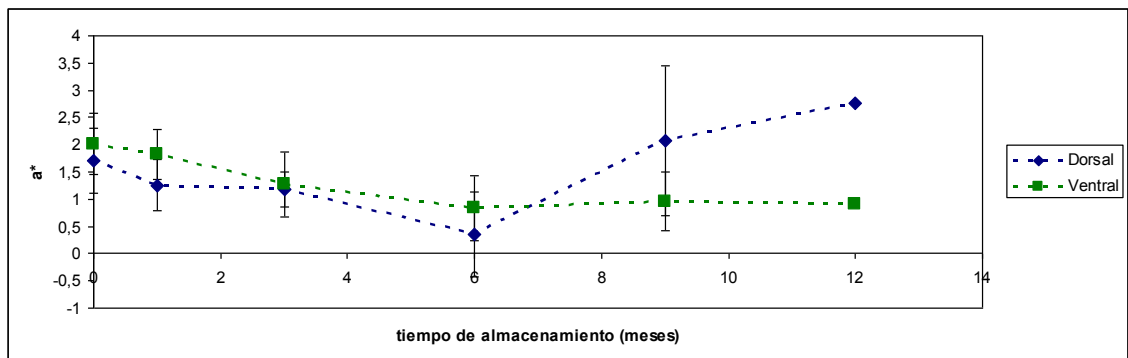
Comenzando por el valor de  $L^*$ , relacionado con la luminosidad, se encontró que la zona ventral presentó inicialmente un valor promedio igual a  $70,075 \pm 0,120$ , siendo significativamente ( $p > 0,05$ ) mayor al de la zona dorsal que resultó ser en promedio  $64,975 \pm 0,643$ . El valor  $L^*$  también está relacionado con la coloración blanca de las muestras. Así, la zona ventral, de acuerdo a los resultados obtenidos, resultó ser más clara y con mayor luminosidad que la zona dorsal. Esta diferencia es propia de las especies pesqueras y se relaciona con el camuflaje natural que tienen las mismas para su protección. La coloración más oscura de la parte dorsal hace que sea más difícil para el predador (humano u otra especie pesquera) verlo pues el color se confunde con los fondos oscuros del agua y del mar o de un lago. Mientras que la coloración más clara hace confusa la visión por debajo pues se contrasta la luminosidad de la zona ventral con la luz de fondo de la atmósfera iluminada por el sol (Ameztoy et al., 2011).

En cuanto al parámetro  $a^*$ , en el espacio de color CIE  $L^*a^*b^*$ , el valor inicial obtenido en la zona ventral fue  $2,015 \pm 0,121$  y en la zona dorsal  $1,715 \pm 0,190$ . Mediante la comparación de medias

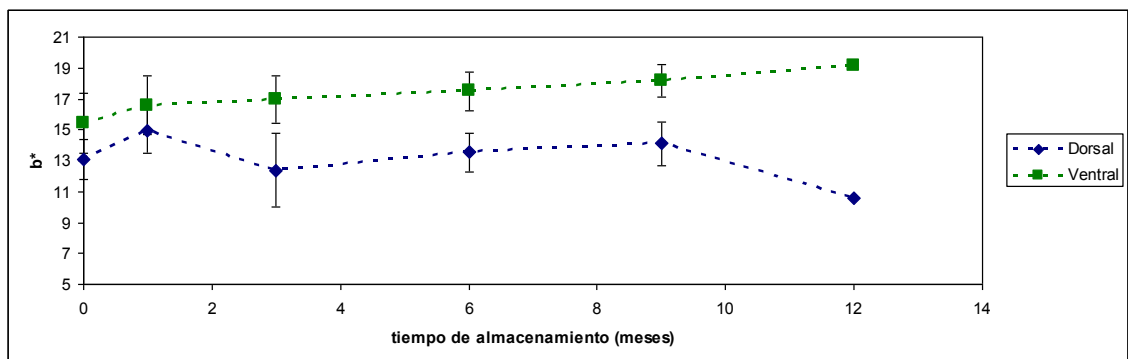
por el test de Tukey no se encontraron diferencias significativas ( $p > 0,05$ ). El valor de  $b^*$  inicial fue  $13,070 \pm 0,254$ , para la zona ventral y dorsal respectivamente. Estos valores tampoco fueron significativamente ( $p < 0,05$ ) diferentes. Los cambios durante el tiempo de almacenamiento a  $-19 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  se presentan en las figuras 4.9, 4.10 y 4.11 para los parámetros evaluados  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ , respectivamente, con los valores medios junto con las desviaciones estándar.



**Fig. 4.9-** Modificaciones en el parámetro  $L^*$  durante el almacenamiento a  $-19 \text{ }^\circ\text{C}$ , en secciones dorsal y ventral del filete



**Fig. 4.10-** Modificaciones en el parámetro  $a^*$  durante el almacenamiento a  $-19 \text{ }^\circ\text{C}$ , en secciones dorsal y ventral del filete



**Fig. 4.11-** Modificaciones en el parámetro  $b^*$  durante el almacenamiento a  $-19 \text{ }^\circ\text{C}$ , en secciones dorsal y ventral del filete

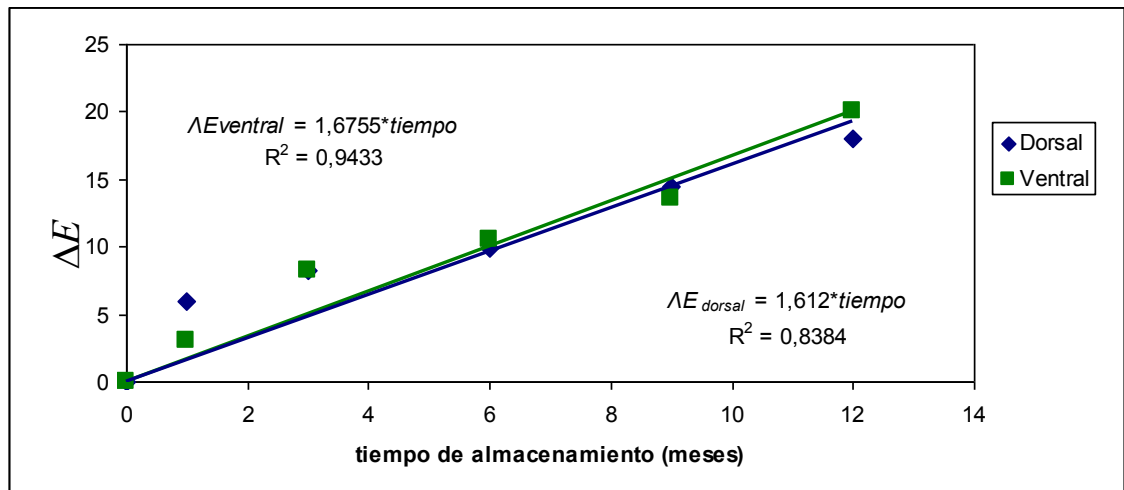
El valor de  $L^*$  presenta una tendencia de disminución lineal constante ( $R^2 > 0,95$ ) en ambas secciones estudiadas, siendo los valores en la zona ventral significativamente más altos que en la zona dorsal ( $p < 0,05$ ) en todo el período de almacenamiento. En cuanto a la pérdida de luminosidad en ambas partes, esto puede relacionarse con la deshidratación provocada por la congelación de las muestras. Si bien las muestras han sido almacenadas con los mayores recaudos (nylon cobertor y caja de cartón corrugado), la deshidratación es un proceso difícil de evitar, debido a que el agua tiende a evaporar desde la superficie del producto y condensa en el interior de la caja (Connell, 1990), en parte asociada a las inevitables posibles fluctuaciones de la temperatura del ambiente de almacenamiento. Resultados similares de detrimento del parámetro  $L^*$  fueron hallados por Hamre et al. (2003) en arenque (*Clupea harengus L.*). Ellos determinaron que luego de un tiempo prolongado (30 semanas) de almacenamiento congelado, las muestras perdieron apariencia de fresca y su coloración fue más grisácea.

En cuanto al parámetro  $a^*$ , las tendencias fueron significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ) en ambas zonas a partir del mes nueve, si bien la misma no presentó una gran amplitud. En la zona ventral presentó una decoloración estadísticamente significativa ( $p < 0,05$ ) a partir del tercer mes de almacenamiento sin presentar una gran amplitud.

Las diferencias entre los resultados en el parámetro  $b^*$  en la zona dorsal no son estadísticamente significativas, si bien en la zona ventral mostraron un aumento significativo hacia la coloración amarilla. La zona ventral tiene una tendencia mayor hacia el aumento del color amarillo. Estos cambios que indican una mayor decoloración se podrían relacionar con el proceso oxidativo que ocurre durante el almacenamiento, lo que podría deberse a la polimerización de las bases de Schiff (Wetterskog & Undeland, 2004). Las bases de Schiff se forman a partir de la reacción entre aldehídos, generados durante la oxidación lipídica y grupos amino proteicos, lo que induce la pérdida de propiedades funcionales de las proteínas (Chopin et al., 2007). Esta relación entre la coloración amarilla y las reacciones de pardeamiento no enzimático fue estudiado por Tongnuanchan et al. (2011) en films elaborados a partir de proteína muscular de tilapia (*Oreochromis niloticus*), correlacionando los valores más altos de TBA con los valores altos del parámetro  $b^*$ . La presencia de mayor contenido graso, como los posibles residuos de vísceras o sangre que quedarían luego de la evisceración, tendrían influencia en los cambios de color.

Una análisis global de las modificaciones en el color puede obtenerse a partir del cálculo de  $\Delta E$  (Ec. 3.4 , Cap. 3 Sec. 3.2.2.5 ) (CIE, 1978), tomando como referencia los valores iniciales de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ . En la Fig.4.12 se presenta la evolución del  $\Delta E$  en ambas secciones estudiadas.





**Fig. 4.12-** Evolución del valor  $\Delta E$  durante el almacenamiento de caballa a  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Los resultados indican que en la zona ventral como en la dorsal se producen cambios en los parámetros de color durante el almacenamiento a  $-19\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Luego de 12 meses en ambas zonas los cambios en el color fueron similares. De acuerdo a los análisis realizados previamente sobre cada coordenada de color, los cambios obtenidos en el valor de  $L^*$  presentarían el mayor aporte en los resultados de  $\Delta E$  determinados, el de  $b^*$  sería un 10% del correspondiente a  $L^*$  y el aporte de  $a^*$  sería despreciable. Dado que el  $L^*$  se encuentra relacionado con la deshidratación, esta sería la principal razón de los cambios obtenidos en el color, existiendo un aporte en estos cambios dados por la oxidación lipídica.

#### **4.2 Conclusiones parciales**

La especie pesquera en estudio, *Scomber japonicus*, se caracterizó por tener un alto contenido de grasa ( $15,86 \pm 0,91\%$ ), con un porcentaje significativamente superior en el músculo oscuro respecto al músculo claro. Esta condición de especie grasa y la predisposición del pescado al deterioro, dieron como resultado cambios en distintos parámetros fisicoquímicos que resultan índices de dicho deterioro.

El valor inicial de NBVT en caballa congelada fue de  $15,48 \pm 0,36\text{ mg}/100\text{ g}$  muestra b.h. Durante el almacenamiento congelado este índice presentó una tendencia de aumento lineal ( $R^2:0,888$ ). Dado que la temperatura ( $-19 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) de almacenamiento impide el desarrollo microbiano, este aumento sería a expensas de la actividad autolítica.

El valor inicial de histamina fue inferior a 40 ppm (menor al límite de 100 ppm establecido por las reglamentaciones nacionales y internacionales). Este comportamiento se mantuvo durante todo el almacenamiento.

Esta especie presentó un alto grado de insaturación en los componentes lipídicos, siendo el porcentaje de estos compuestos (AGMI y AGPI) aproximadamente el doble del contenido de los lípidos saturados (AGS). Se determinaron elevadas concentraciones de ácidos grasos  $\omega_3$ , entre ellos EPA y DHA lo que ubica a esta especie en aquellas con los mayores valores de este tipo de ácidos grasos. El músculo oscuro se caracterizó por tener un contenido de DHA significativamente superior al hallado en el músculo claro.

Se determinó que existió un aumento en el contenido de AGS con la coincidente disminución de AGMI y AGPI luego de doce meses de almacenamiento.

No se hallaron diferencias significativas entre los valores obtenidos para ambos músculos al final del almacenamiento.

El Índice de Polienos (IP) relaciona los contenidos de EPA + DHA con el ácido graso saturado palmítico (C 16:0), permitiendo observar la tendencia a la oxidación. La disminución total luego de doce meses en el freezer comercial fue 57,36%, 53,84% y 57,31%, para el filete entero, músculo claro y oscuro, respectivamente.

Los valores iniciales de TBA-RS determinados no presentaron diferencias significativas entre los diferentes músculos. Sin embargo durante el almacenamiento, el comportamiento entre los músculos fue diferente observándose un aumento importante ( $p < 0,05$ ) en este valor para el músculo oscuro con respecto al claro. También se pudo observar que el comportamiento del filete fue similar al del músculo oscuro, lo que estaría indicando la importancia de los recaudos ante la oxidación que deben ser tomados en las siguientes operaciones del proceso: DO, deshidratado y ahumado. Las diferencias observadas entre los músculos fueron atribuidas principalmente al contenido lipídico determinado en cada uno, el que fue mayor en el músculo oscuro y que se traduce también en un mayor porcentaje de insaturación.

Los resultados obtenidos a partir del estudio del color instrumental indicaron las siguientes tendencias:

- $L^*$ , presentó el mismo comportamiento a la disminución en ambas zonas como consecuencia de la deshidratación de las muestras, correlacionando linealmente ( $R^2 > 0,95$ ) con el tiempo de almacenamiento.
- En el valor de  $a^*$  las tendencias fueron significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ) en ambas zonas a partir del mes nueve, si bien la misma no presentó una gran amplitud.
- En el valor de  $b^*$ , la zona dorsal no presentó diferencias significativas, si bien la zona ventral presentó un aumento significativo hacia la coloración amarilla. Estos cambios en las

coordenada  $b^*$  estarían influenciados principalmente por la oxidación del contenido graso a partir de la formación de compuestos coloreados (bases de Schiff, amarillo).

- El parámetro  $\Delta E$ , mostró cambios en el color durante todo el tiempo de almacenamiento y en ambas se determinaron valores similares luego de 12 meses. Los cambios obtenidos en los resultados de  $\Delta E$  estuvieron principalmente influenciados por el aporte de la disminución en la coordenada  $L^*$ , con un aporte menor de  $b^*$  y el de  $a^*$  despreciable. Dado que el  $L^*$  se encuentra relacionado con la deshidratación, esta sería la principal razón de los cambios obtenidos en el color, existiendo un aporte en estos cambios dados por la oxidación lipídica

La heterogeneidad del filete en cuanto a lo distintos tipos de músculos que lo conforman, las diferencias en la composición proximal de cada uno de ellos y los diferentes comportamientos hallados durante el almacenamiento, muestran la complejidad de la materia prima utilizada y explican la evolución de los cambios fisicoquímicos durante el mismo.

# *CAPÍTULO 5*

## **C**ARACTERIZACIÓN Y MODELADO DEL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN OSMÓTICA Y DEL COMPORTAMIENTO DE SORCIÓN

## **Capítulo 5. Caracterización y modelado del proceso de Deshidratación Osmótica**

*Deshidratación Osmótica. Evaluación de soluciones binarias (sal y agua) y ternarias (sal, sacarosa y agua) en filetes de caballa. Determinación de cinéticas de deshidratación y modelado. Determinación experimental y matemática de isotermas de sorción.*

La deshidratación osmótica en la industria pesquera es una tecnología de procesamiento que se utiliza para elaborar productos finales e intermedios en líneas de producción de preserves, productos salados en sus diferentes clases: verde, madurado y secado, ahumados, enlatados, marinados, etc. La mezcla de sal y azúcar en soluciones ternarias ha sido utilizada como un método ventajoso para la deshidratación de los alimentos, dando lugar a pérdidas de agua más altas sin un excesivo dulzor o salazón del producto y sin llegar a los límites de la saturación (Collignan & Raoult-Wack, 1994).

Durante el proceso de deshidratación los contenidos de solutos y agua cambian definiendo un período dinámico de transferencia de masa hasta llegar al equilibrio. Para diseñar este proceso, es necesario poder predecir la velocidad de esta transferencia de masa. Con el fin de modelar este proceso, se han utilizado distintos enfoques. La alta complejidad del sistema hace que sea difícil utilizar modelos matemáticos rigurosos; en la mayoría de los casos se han propuesto modelos empíricos o semiempíricos.

En el presente capítulo se presentan y analizan los resultados de las experiencias de deshidratación osmótica realizadas sobre filetes de caballa (*Scomber japonicus*) utilizando las condiciones descritas en la Sec.3.3 del Capítulo 3, Materiales y Métodos. Asimismo, se analiza el comportamiento de sorción del producto deshidratado osmóticamente considerando las variables y metodología experimental detallada en el Cap. 3 (Sec. 3.4). Los datos obtenidos en las experiencias de deshidratación osmótica y de sorción fueron ajustados a modelos matemáticos adecuados a fin de poder predecir la respuesta de la matriz de la caballa ante determinadas variables de proceso.

Si bien Radic et al. (1990) realizaron un inventario de los alimentos de aw intermedia, elaborados y consumidos en Latinoamérica, donde se observa que las concentraciones de sal se encuentran entre un 10 y 15%, se tuvieron en cuenta las tendencias actuales del consumo de alimentos hacia aquellos de menor contenido en sal, por lo tanto, las soluciones utilizadas para la DO de los filetes de caballa fueron preparadas con concentraciones más bajas de ClNa e incorporando a su vez

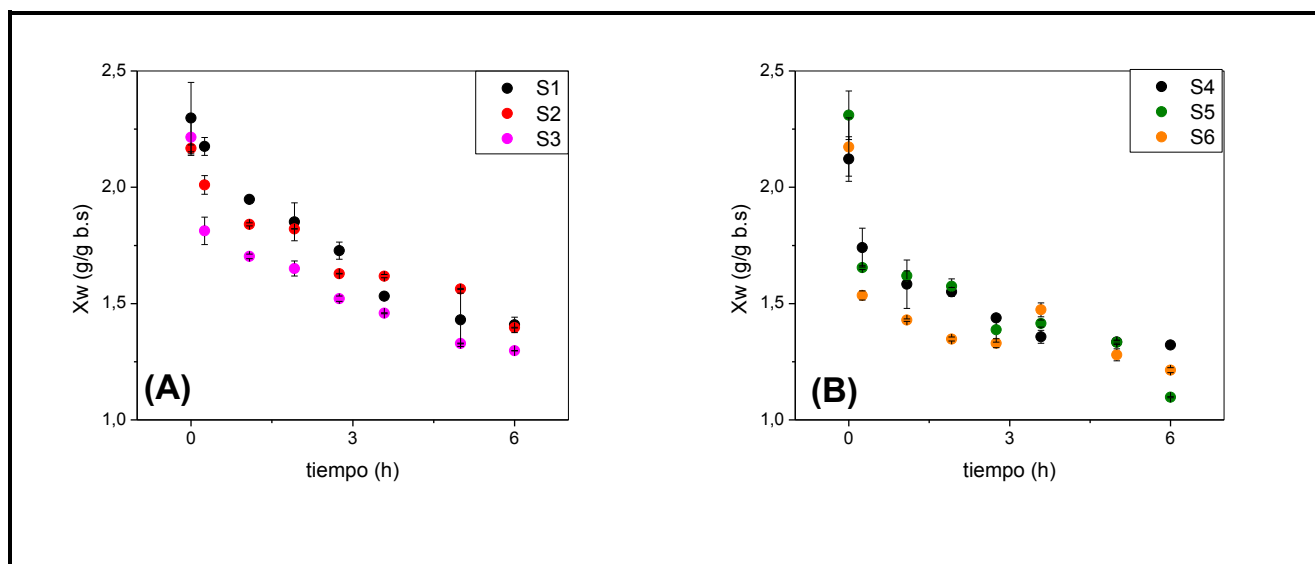
otro soluto como la sacarosa, que colabora en la deshidratación osmótica y limita la difusión de sal (Raoult-Wack, 1994; Santchurn et al., 2007).

## 5.1 Resultados

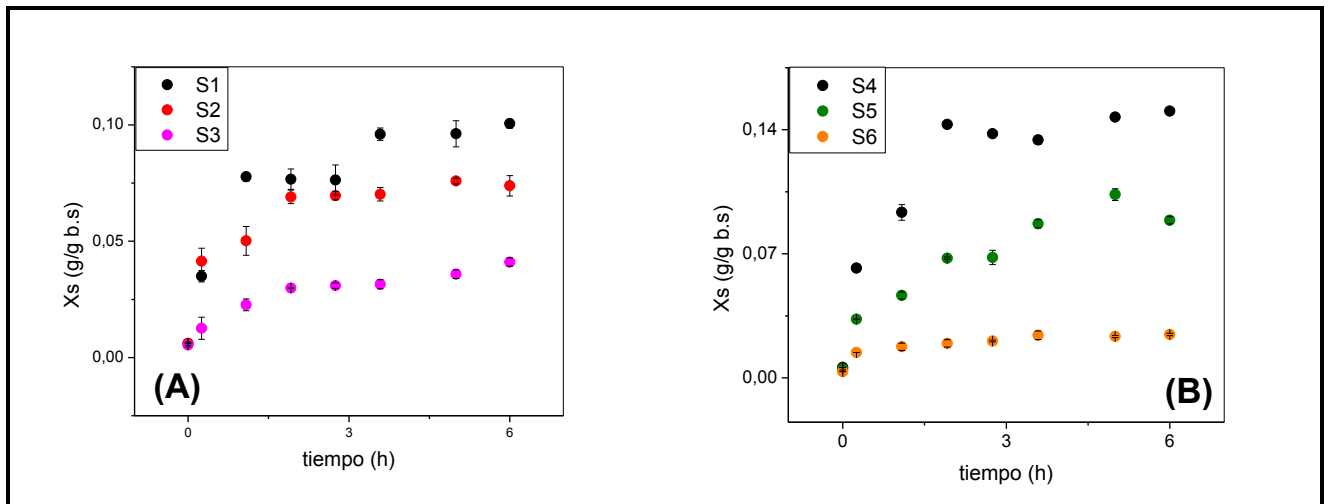
### 5.1.1 Transferencia de masa

#### 5.1.1.1 Cinética de pérdida de agua y ganancia de solutos: ClNa y sacarosa

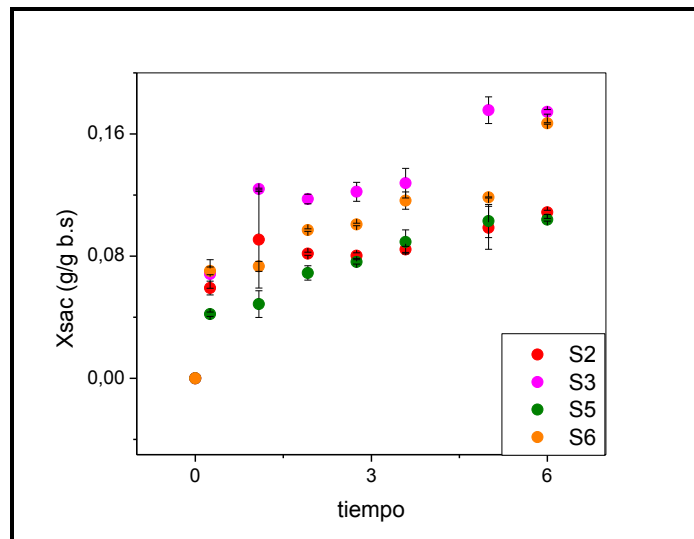
En las figuras 5.1, 5.2 y 5.3 se presentan los resultados obtenidos para la evolución del contenido de agua ( $x_w$ ), de sal ( $x_s$ ) y de sacarosa ( $x_{sac}$ ), respectivamente, durante la deshidratación osmótica de filetes de caballa bajo las distintas condiciones estudiadas, empleando 6 soluciones de inmersión, S1 a S6, cuyas composiciones se detallaron en el capítulo de materiales y métodos (Tabla 3.1). En los gráficos se consideran las variables tiempo y concentración de las soluciones hipertónicas.



**Fig.5.1**-Cinética de reducción en el contenido de agua en filetes de caballa tratados con soluciones binarias y ternarias. (A) muestras tratadas con soluciones S1, S2 y S3 y (B) con soluciones S4, S5 y S6,



**Fig.5.2**-Cinética del contenido de sal en los filetes de caballa tratados con soluciones binarias y ternarias. (A) muestras tratadas con soluciones S1, S2 y S3 y (B) con soluciones S4, S5 y S6,



**Fig.5.3**-Cinética de ganancia de Sacarosa en filetes de caballa tratados con soluciones ternarias

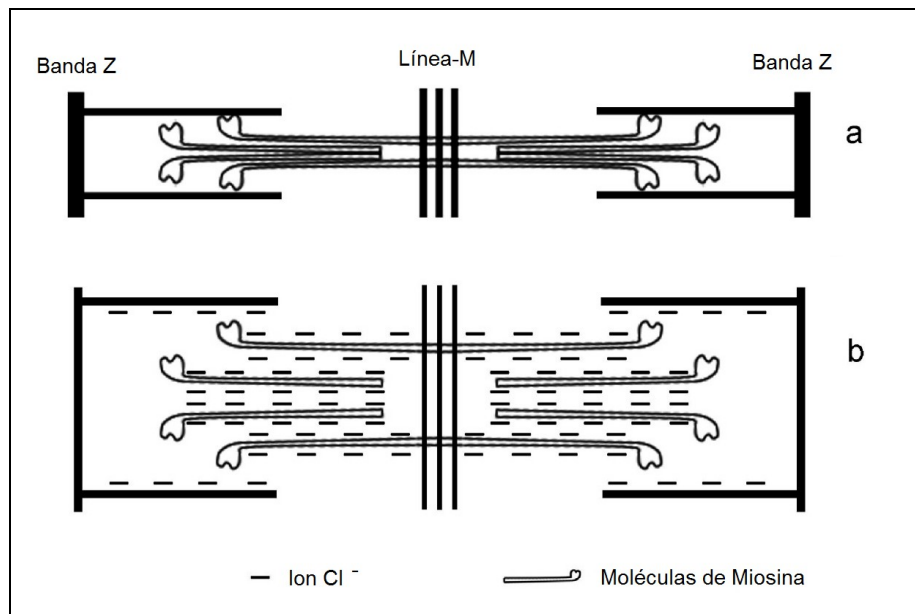
En primera instancia, se observa que bajo todas las condiciones experimentales, las curvas de pérdida de agua y ganancia de solutos en función del tiempo presentaron el comportamiento exponencial característico de transferencia de masa típico de los tratamientos de deshidratación osmótica (Collignan & Raoult-Walk, 1994; Medina-Vivanco et al., 2002; Ochoa-Martínez & Ayala-Aponte, 2005).

En los gráficos 5.1 (A) y (B) se compara la cinética de deshidratación de las muestras tratadas en una solución con igual concentración de sal y diferentes concentraciones de sacarosa. De acuerdo a ello, esta cinética de deshidratación indicó que tanto para las muestras tratadas con soluciones binarias como ternarias el contenido de agua se reduce durante el tiempo de inmersión, logrando

diferentes comportamientos de acuerdo al tratamiento aplicado. Al analizar el efecto de la concentración de sal de la solución de inmersión, se observa que las muestras tratadas con la concentración más alta (Fig. 5 (B)) presentaron valores de contenido de agua significativamente inferiores a los obtenidos con las soluciones menos concentradas en sal (Fig. 5 (A)), a lo largo de todo el tratamiento. Esto coincide con los resultados hallados en otras especies pesqueras respecto al efecto de la concentración de sal en la salmuera sobre la pérdida de agua desde el tejido muscular hacia la solución circundante (Corzo & Bracho, 2006; Gallart-Jornet et al., 2007a, 2007b; Thorarinsdóttir et al., 2004). Por el contrario, la concentración de sacarosa sólo produce una reducción significativa en el contenido de agua en las primeras horas de tratamiento (< 2 h) en las muestras inmersas en las soluciones más concentradas en solutos (S3 y S6). A tiempos más largos no se encontraron diferencias significativas en el contenido de agua final de las distintas muestras estudiadas, tratadas con idéntica concentración de sal y distinta concentración de sacarosa.

Las diferencias encontradas en el proceso de transferencia de masa durante la deshidratación osmótica de los filetes de caballa, están relacionadas no solo con el efecto de cada soluto sobre la matriz del filete sino también con la composición proximal de la misma (Collignan & Raoult-Walk, 1994; Gallart-Jornet et al., 2007; Medina-Vivanco et al., 2002). Collignan et al. (2001) indica, en su reseña acerca de la deshidratación osmótica de carnes y pescado, el comportamiento que tiene tanto la sal como la sacarosa como agentes osmodeshidratantes y el efecto de la interacción entre los mismos. De acuerdo a ello, la sal interviene en dicho proceso a nivel celular, mientras que la sacarosa se mantiene en la superficie del alimento, limitando la difusión de la sal e induciendo a la pérdida de agua principalmente por difusión (Collignan & Raoult-Walk, 1994; Collignan et al., 2001). La sal solubiliza las proteínas miofibrilares provocando el denominado efecto “swelling” (hinchamiento de las proteínas) y el aumento de la capacidad de las proteínas de retención de agua (Barat et al. 2002; Offer & Trinick, 1983; Puolanne & Halonen, 2010; Thorarinsdóttir et al., 2002). De acuerdo a Offer & Trinick (1983) los iones  $Cl^-$  se unen a los filamentos de actina y miosina, generando un debilitamiento de la interacción entre las cadenas a partir de un incremento en las cargas negativas y consecuentemente, un aumento en las fuerzas de repulsión, lo que resulta en la hinchazón del músculo (Fig. 5.4). La capacidad máxima de retención se ha estimado en aproximadamente el 5 – 6% (1M) de sal. En concentraciones más altas (9-10%), las proteínas miofibrilares se desnaturalizan y pierden su capacidad de retención de agua (*salting out*), lo que resulta en enlaces proteína-proteína más fuerte, contracción del músculo y la deshidratación del mismo (Bertram et al., 2004; Liu et al., 2009; Offer & Trinick, 1983; Thorarinsdóttir et al., 2002).

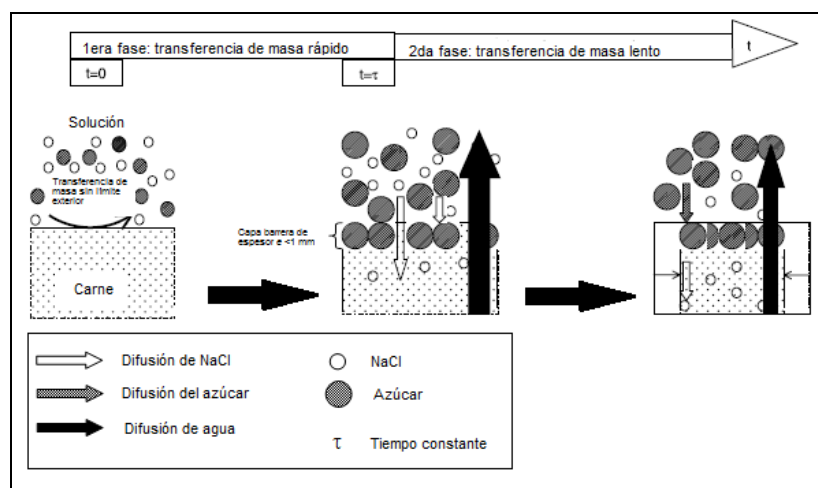




**Fig. 5.4** - Formación del complejo anión  $\text{Cl}^-$  - proteínas miofibrilares relacionado con el incremento en la capacidad de retención de agua del músculo. (a) esquema de sarcómero sin hinchamiento. (b) vista de la red miofibrilar completamente hinchada luego de la absorción de  $\text{ClNa}$ . (Liu et al., 2009)

La sacarosa no forma tales complejos con las proteínas por lo que solo interviene en la deshidratación sin afectar la estructura proteica (Callow, 1947; Medina-Vivanco et al., 2007). Es decir que probablemente el agregado de sacarosa y el aumento en la concentración en la solución hipertónica provoquen la deshidratación osmótica, mientras que el  $\text{ClNa}$  actúa sobre la deshidratación osmótica y también en el aumento de la capacidad de retención de agua del tejido muscular, a través de la solubilización de las proteínas miofibrilares. Sin embargo, en los resultados experimentales obtenidos ambos solutos fomentan a la deshidratación de las muestras.

Santchurn et al. (2007) estudiaron los procesos de transferencia de masa que suceden en una porción de carne durante su deshidratación osmótica en soluciones ternarias de sal y sacarosa (Fig. 5.5). Determinaron que existe una etapa inicial de transferencia de masa, caracterizada por una rápida velocidad de difusión tanto de solutos hacia el alimento como de agua hacia la solución, donde se forma una capa concentrada de solutos sobre la superficie de la carne, cuya formación depende principalmente del peso molecular del soluto empleado, además de la sal. La presencia de esta capa delgada en la superficie favorece inicialmente la difusión de agua desde el centro del producto (alto contenido de agua) hacia la interfase (bajo contenido de agua), limitando la difusión de solutos hacia el tejido muscular.



**Fig. 5.5-** Representación esquemática de los mecanismos de transferencia de masa durante la inmersión de una porción de carne en una solución ternaria (agua + ClNa + azúcar). (Santchurn et al., 2007)

Por otro lado, se presenta un limitante para la transferencia de masa que está dado por la propia composición proximal de las muestras de caballa. El alto contenido graso (>10%) que contienen los filetes analizados actúa como barrera en el proceso de deshidratación osmótica. De acuerdo a los estudios realizados por Gallart-Jornet et al. (2007) al comparar la deshidratación de una especie pesquera magra con una grasa, el contenido lipídico resultó ser un limitante al transporte de solutos y de agua debido a su hidrofobicidad. Los autores Medina-Vivanco et al. (2002) trabajaron sobre filetes de la especie pesquera tilapia (*Oreochromis niloticus*) analizando su deshidratación osmótica en soluciones binarias (ClNa y agua) y ternarias (ClNa, sacarosa y agua). De acuerdo a su caracterización proximal, se trata de una especie magra con un contenido lipídico cercano al 1% (Chaijan, 2011). Sus resultados indicaron que los filetes de tilapia reducen su contenido de agua en aproximadamente un 25% luego de 5h de inmersión en una solución compuesta por 25 g ClNa/100 g de agua y 66,67 g sacarosa/100 g de agua; siendo que en los filetes de caballa bajo las condiciones de S6 (18 g de ClNa/100 g agua y 70 g de sacarosa/100 g agua), sin ser condiciones exactamente iguales y luego de 6 h de tratamiento, el contenido finalmente se reduce un 18,09% respecto a su valor inicial, revelando el efecto del contenido lipídico en las muestras sobre el proceso de DO.

En cuanto a la difusión de sal hacia el interior del filete (Fig. 5.2 A y B), se determinó un efecto significativo de la concentración de sal en solución sólo en las muestras tratadas con soluciones binarias (S1 y S4): al aumentar la concentración de sal en solución las muestras presentaron una mayor ganancia de este soluto. En cambio en las muestras inmersas en las soluciones ternarias, la difusión de sal se vio afectada por la presencia de la sacarosa ( $p < 0,001$ ) observándose que la ganancia de sal disminuye a medida que aumenta la concentración de sacarosa de la solución de inmersión. Collignan & Raoult-Walk (1994) estudiaron la ganancia de solutos y la pérdida de agua

durante la deshidratación osmótica de filetes de bacalao tratados con soluciones de sacarosa y sal. De acuerdo a sus resultados, ellos concluyen que existe una competencia entre ambos solutos y, debido al bajo peso molecular de ClNa, éste penetra mucho más fácilmente. Estos resultados coinciden con los trabajos encontrados en literatura científica donde se estudia la inmersión de carnes y pescado en soluciones hipertónicas ternarias, teniendo como objetivo lograr la deshidratación del producto y limitar la absorción de ClNa (Bohuon et al., 1998; Collignan & Raoult-Wack, 1994; Collignan et al., 2001; Deumier et al., 1996; Medina-Vivanco et al., 2002; Santchurn et al., 2007).

En cuanto a la cinética de ganancia de sacarosa (Fig. 5.3), el comportamiento resultó similar al de la sal en las muestras tratadas en soluciones binarias, es decir que al aumentar la concentración de sacarosa en solución fue mayor el contenido de este soluto en las muestras. Se llevó a cabo un análisis de varianza y de comparación de medias a fin de determinar la influencia del tiempo y la composición de las soluciones sobre el contenido de sacarosa en las muestras resultando significativas ambas variables ( $p < 0,001$ ). A su vez, se detectó interacción entre la *composición* y el *tiempo de inmersión* ( $p < 0,001$ ). Así, las muestras tratadas con soluciones más concentradas en sacarosa obtuvieron una ganancia mayor de este soluto, independientemente del contenido de sal en solución. En cambio el efecto de la sal en solución no resultó ser igual sobre la ganancia de sacarosa, respecto a las dos concentraciones de este soluto estudiadas. En las muestras inmersas en las soluciones ternarias con el menor contenido de sacarosa (S2 y S5), la sal solo presentó un efecto significativo hasta las dos horas de tratamiento, actuando como barrera para la difusión de sacarosa en el músculo. Luego las curvas se solaparon y no se encontraron diferencias significativas hasta el final de la experiencia. En cambio las muestras tratadas con soluciones más concentradas en sacarosa (S3 y S6) presentaron diferencias en el contenido de dicho soluto durante casi todo el tiempo de inmersión, siendo significativo el efecto de sal en solución sobre la ganancia de sacarosa en las muestras. Es decir que a una concentración más baja de sacarosa en solución, el contenido de sal solo es significativo a tiempos cortos; mientras que si el tratamiento es con una solución más concentrada en sacarosa, la sal en solución pasa a tener un efecto significativo ( $p < 0,001$ ) mayor que se observa durante todo el tiempo de inmersión.

Esto permite limitar los tiempos dispuestos para el proceso de deshidratación osmótica, conociendo el efecto de la sal durante el tratamiento de las muestras y considerando la composición de la solución hipertónica (Collignan & Raoult-Wack, 1994; Medina-Vivanco et al., 2002).

### **5.1.2 Modelado Matemático del proceso de deshidratación osmótica de filetes de caballa**

Las curvas de ganancia de solutos y pérdida de agua fueron ajustadas a tres modelos empíricos utilizados comúnmente para modelar el proceso de deshidratación osmótica de distintos alimentos

(Agustinelli et al., 2013a; Azoubel & Xidieh Murr, 2004; Checmarev et al., 2013; Corzo & Bracho, 2006a, 2006b, 2007, 2008; Czerner & Yeannes, 2010; Schmidt et al., 2009; Sopade et al., 2007; Turhan et al., 2002). En las tablas 5.1, 5.2 y 5.3 se presentan los valores de los parámetros estadísticos de cada modelo empírico obtenidos a partir del ajuste de los datos experimentales de contenido de humedad, cloruro de sodio y sacarosa, respectivamente.

**Tabla 5.1-** Coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y RMSE para la predicción del contenido de agua en las muestras a partir del modelado de los datos experimentales

Modelos	S1		S2		S3		S4		S5		S6	
	CINa <sub>12%</sub>	Sac <sub>0%</sub>	CINa <sub>8,2%</sub>	Sac <sub>23,8%</sub>	CINa <sub>6,6%</sub>	Sac <sub>38,4%</sub>	CaINa <sub>18%</sub>	Sac <sub>0%</sub>	CINa <sub>11,7%</sub>	Sac <sub>22,9%</sub>	CINa <sub>9,6%</sub>	Sac <sub>37,2%</sub>
	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE
Peleg	0,986	0,040	0,944	0,060	0,895	0,097	0,950	0,061	0,836	0,144	0,933	0,078
Z&L	0,985	0,040	0,934	0,065	0,838	0,120	0,886	0,091	0,806	0,170	0,918	0,086
Weibull	0,986	0,040	0,986	0,040	0,945	0,070	0,955	0,057	0,824	0,149	0,944	0,071

**Tabla 5.2-** Coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y RMSE para la predicción del contenido de CINa en las muestras a partir del modelado de los datos experimentales

Modelos	S1		S2		S3		S4		S5		S6	
	CINa <sub>12%</sub>	Sac <sub>0%</sub>	CINa <sub>8,2%</sub>	Sac <sub>23,8%</sub>	CINa <sub>6,6%</sub>	Sac <sub>38,4%</sub>	CaINa <sub>18%</sub>	Sac <sub>0%</sub>	CINa <sub>11,7%</sub>	Sac <sub>22,9%</sub>	CINa <sub>9,6%</sub>	Sac <sub>37,2%</sub>
	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE
Peleg	0,962	0,007	0,998	1,187	0,973	0,002	0,962	0,010	0,928	0,009	0,946	0,002
Z&L	0,936	0,008	0,910	0,007	0,957	0,003	0,948	0,012	0,919	0,009	0,884	0,002
Weibull	0,940	0,008	0,999	1,104	0,976	0,002	0,959	0,010	0,932	0,009	0,938	0,002

**Tabla 5.3-** Coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y RMSE para la predicción del contenido de Sacarosa en las muestras a partir del modelado de los datos experimentales

Modelos	S1		S2		S3		S4		S5		S6	
	CINa <sub>12%</sub>	Sac <sub>0%</sub>	CINa <sub>8,2%</sub>	Sac <sub>23,8%</sub>	CINa <sub>6,6%</sub>	Sac <sub>38,4%</sub>	CaINa <sub>18%</sub>	Sac <sub>0%</sub>	CINa <sub>11,7%</sub>	Sac <sub>22,9%</sub>	CINa <sub>9,6%</sub>	Sac <sub>37,2%</sub>
	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE	$R^2$	RMSE
Peleg	-	-	0,908	0,010	0,890	0,019	-	-	0,913	0,010	0,783	0,022
Z&L	-	-	0,910	0,010	0,830	0,024	-	-	0,886	0,012	0,758	0,026
Weibull	-	-	0,927	0,009	0,846	0,022	-	-	0,932	0,009	0,829	0,020

De acuerdo a los valores de coeficientes de determinación ( $R^2 > 0,80552$ ), los tres modelos permiten explicar satisfactoriamente la cinética de pérdida de agua y ganancia de sal. Un análisis en particular de cada tipo de tratamiento, involucra el valor de  $R^2$ , el RMSE y la significancia de los parámetros de cada modelo (p-valor). Así para las soluciones binarias, los modelos de Weibull y Peleg presentaron los mayores valores de  $R^2$  ( $> 0,940$ ) y menores RMSE ( $> 0,061$ ), siendo todos los parámetros siempre significativos ( $p < 0,05$ ). Mientras que para las soluciones ternarias, el modelo de Peleg resultó ser el más apropiado para caracterizar los comportamientos de transferencia de masa, debido a sus altos valores de  $R^2$  y bajos valores de RMSE y siendo los parámetros del modelo siempre significativos bajo todas las condiciones experimentales estudiadas. En cuanto a la ganancia de sacarosa, los modelos de Peleg y Z&L presentaron buenos parámetros de ajuste ( $R^2 > 0,758$  y  $RMSE < 0,026$ ) y resultaron ser significativos para representar dicho proceso de difusión hacia el filete.

La ecuación de Peleg se ha aplicado con éxito en procesos de transferencia de masa como es la deshidratación osmótica, para modelar la pérdida de agua y la ganancia de solutos osmo-activos en distintos alimentos. La amplia aplicabilidad de este modelo puede verificarse a partir de los buenos resultados obtenidos en diferentes condiciones de deshidratación osmótica. Park et al. (2002) obtuvieron el mejor ajuste a los datos experimentales con la ecuación de Peleg, al analizar la deshidratación de muestras de pera D' Anjou tratadas con soluciones de sacarosa. Mercali et al. (2011) estudiaron la deshidratación osmótica de rodajas de banana (*Musa sapientum*, Shum) en soluciones ternarias, resultando la ecuación de Peleg adecuada para modelar la pérdida de agua, la absorción de sacarosa y de ClNa, a partir de los valores altos de  $R^2$  ( $R^2 > 0,98$ ) obtenidos por los autores. Schmidt et al. (2009) concluye que el modelo de Peleg fue capaz de representar bien la transferencia de masa durante tratamiento osmótico de cortes de pechuga de pollo en diferentes concentraciones de soluciones binarias de agua y sal. En productos de matriz similar al estudiado en el presente trabajo, filetes de carpa (*Cyprinus carpio*) (Agustinelli et al., 2013a), láminas de sardina brasilera (*Sardinella aurita*) (Corzo & Bracho, 2006b), filetes de bagres (*Clarias gariepinus*) (Sobukola & Olatunde, 2010), distintos cortes de anchoita (*Engraulis anchoita*) (Czerner y Yeannes, 2010) y deshidratación osmótica de lomos de caballa en soluciones de sal y glicerol (Checmarev et al., 2013), el modelo ha sido utilizado con buenos resultados de ajuste para definir los procesos de deshidratación osmótica.

Por otro lado, el modelo Z&L fue desarrollado para explicar los procesos de pérdida de agua y ganancia de ClNa durante el salado de anchoita bajo condiciones de saturación (Zugarraurdi & Lupín, 1980). Por ello es que, si bien los ajustes son buenos para todas las condiciones estudiadas, los coeficientes de determinación son menores y los valores de RMSE mayores que los obtenidos a partir del ajuste con los otros modelos empíricos. Sin embargo, los parámetros están en el orden de los obtenidos por Czerner y Yeannes (2010) quienes concluyeron que el modelo de Z&L resultó en una predicción más precisa de la pérdida de agua y las condiciones de equilibrio para el proceso de salado de *E. anchoita* que el modelo de Peleg. Corzo & Bracho (2006b), indicaron que dicho modelo fue el mejor para predecir el contenido de agua y el contenido de sal en el equilibrio de láminas de sardina deshidratadas osmóticamente bajo diferentes condiciones de concentración de sal y temperatura de la solución hipertónica. Checmarev et al. (2013) obtuvieron una precisión similar entre los modelos Z&L, Weibull y el de Crank, al ajustar los datos experimentales resultantes de la cocción y deshidratación osmótica de lomos de caballa en soluciones de sal y glicerol a distintas temperaturas.

El modelo de Weibull presentó buenos parámetros de ajuste para explicar el comportamiento de pérdida de agua y ganancia de sal en las soluciones binarias (S1 y S4) y en las ternarias menos concentradas en solutos (S2 y S3). Sin embargo los resultados no fueron buenos al ajustar los datos de ganancia de sacarosa, pues los parámetros en general no fueron significativos ( $p > 0,05$ ).

Si bien se trata de un modelo probabilístico, ha sido utilizado para modelar procesos de ingeniería (Cunha et al., 1998), ya que es relativamente sencillo, las aplicaciones del mismo en cuanto a deshidratación osmótica, sin embargo, han sido principalmente en muestras tratadas con soluciones binarias. Así, Corzo & Bracho (2008) obtuvieron buenos parámetros de ajuste al modelar datos experimentales obtenidos a partir del salado de sardinas, aplicando la tecnología de pulso de vacío, variando condiciones de temperatura y concentración de sal. Resultados similares fueron presentados por otros autores al simular la deshidratación osmótica en soluciones de agua y ClNa de pechuga de pollo (Schmidt et al., 2009) y de calamar (Uribe et al., 2011). Mientras que en soluciones de sacarosa y agua se obtuvieron excelentes resultados en el tratamiento de frutas como manzanas (Deng & Zhao, 2008), frutillas (Nuñez-Mancilla et al., 2011) y mango (Khan et al., 2008).

De acuerdo al análisis realizado previamente, los modelos de Peleg y Weibull presentaron mejores resultados de ajuste para predecir el comportamiento de DO con soluciones binarias, mientras que, con soluciones ternarias el modelo de Peleg resultó ser el más apropiado.

#### **5.1.2.1 Modelos de Weibull y de Peleg para explicar el comportamiento de DO bajo soluciones binarias (S1 y S4)**

##### **5.1.2.1.1 Cambios en el contenido de agua**

En la tabla 5.4 se presentan los valores junto con el nivel de significancia de los parámetros cinéticos obtenidos para los modelos de Peleg y Weibull, seleccionados por el ajuste adecuado a los datos experimentales. Teniendo en cuenta el significado físico de los parámetros, el valor obtenido a partir de la inversa de la constante  $k_1$  del modelo de Peleg se relaciona con la velocidad inicial de transferencia de masa, mientras que en el modelo de Weibull la constante  $\alpha_w$  se relaciona con el formato de la curva (adimensional) y  $\beta_w$  es una constante de velocidad (h).

**Tabla 5.4-** Parámetros asociados a cada modelo para representar el contenido de agua en las muestras deshidratadas en soluciones binarias

Soluciones	Modelo de Peleg				Modelo de Weibull			
	$k_{w1}$	p-valor	$k_{w2}$	p-valor	$\alpha_w$	p-valor	$\beta_w$	p-valor
S1      ClNa <sub>12%</sub> Sac <sub>0%</sub>	2,69	1,222E-04	0,65	1,484E-04	3,18	8,901E-07	0,96	2,559E-05
S4      ClNa <sub>18%</sub> Sac <sub>0%</sub>	0,51	1,192E-02	1,23	2,467E-06	0,57	6,630E-03	0,58	3,470E-03

De acuerdo a estas definiciones, los parámetros cinéticos presentan una disminución significativa ( $p < 0,05$ ) al aumentar la concentración de sal en la solución hipertónica. Es decir, siendo que el valor de  $k_{1w}$  (Peleg) obtenido para el tratamiento de las muestras con la S4 resultó ser más bajo

que el hallado con S1, se puede inferir que la velocidad inicial de pérdida de agua sería mayor cuanto mayor es el contenido de ClNa en solución. Estas mismas conclusiones se obtiene a partir del análisis de los valores de  $\beta_w$  del modelo de Weibull, pues siendo un modelo exponencial este parámetro indica el tiempo necesario para que el valor de humedad adimensional alcance un ciclo logarítmico. Así, el tiempo obtenido para la DO con S4 resultó menor que con S1. De acuerdo a Machado et al. (1999) cuanto menor es el valor del factor de forma ( $\alpha_w$ ), más rápido es el proceso de deshidratación, en coincidencia con lo anteriormente analizado. Estas mismas conclusiones fueron obtenidas por Corzo & Bracho (2006 y 2008) en la DO de filetes de sardina (*Sardinella aurita*) al comparar soluciones con distintas concentraciones de ClNa así como por Checmarev et al. (2013) en lomitos de caballa. En términos generales, la tendencia obtenida para los parámetros cinéticos de cada modelo se corresponde con los resultados experimentales, presididos por la concentración de sal en las soluciones, pues superado el valor de un 6%, las proteínas se desnaturalizan y se reduce su capacidad de retención de agua, logrando así la deshidratación de los filetes (Gallart-Jornet et al., 2007b; Schmidt et al., 2009).

#### 5.1.2.1.2 Cambios en la ganancia de ClNa

En la tabla 5.5 se presentan los parámetros correspondientes a los modelos seleccionados (Peleg y Weibull) para ajustar los datos experimentales de ganancia de sal en las muestras tratadas con soluciones binarias.

**Tabla 5.5-** Parámetros asociados a cada modelo para representar el contenido de agua en las muestras deshidratadas en soluciones binarias

Soluciones	Modelo de Peleg				Modelo de Weibull				
	$k_{s1}$	p-valor	$k_{s2}$	p-valor	$\alpha_s$	p-valor	$\beta_s$	p-valor	
S1	ClNa <sub>12%</sub> Sac <sub>0%</sub>	5,98	6,150E-03	10,05	3,345E-06	0,59	9,240E-03	1,16	5,800E-03
S4	CaClNa <sub>18%</sub> Sac <sub>0%</sub>	3,49	5,990E-03	6,41	2,376E-06	0,67	5,050E-03	0,86	3,110E-03

Al igual que la cinética de pérdida de agua, la ganancia de sal se vio afectada significativamente por la concentración de sal en las soluciones. Siendo los parámetros  $k_{1s}$  del modelo de Peleg y  $\beta_s$  del modelo de Weibull indicadores de la velocidad de transferencia de masa, se puede aseverar en una primera instancia que la ganancia de sal es más lenta que el proceso de deshidratación osmótica. Esta conclusión se obtiene a partir de los valores más altos obtenidos de  $k_{1s}$  respecto a los  $k_{1w}$ , siendo que de forma inversa definen la velocidad inicial de transferencia. Lo mismo sucede con los valores de  $\beta_s$  relacionados con el tiempo del proceso. El valor de  $k_{1s}$  y  $\beta_s$  menores en las muestras tratadas con S4 que con S1 indican la diferencia en las velocidades iniciales, siendo más rápido el proceso de ganancia de ClNa bajo las primeras condiciones de DO. En cuanto a los

valores de  $\alpha_s$  no se encontraron diferencias significativas entre los valores obtenidos para cada tratamiento.

### 5.1.2.2 Modelo de Peleg para explicar el comportamiento de DO bajo soluciones ternarias (S2, S3, S5 y S6)

#### 5.1.2.2.1 Parámetros del modelo para la pérdida de agua

De acuerdo a los parámetros estadísticos presentados en la tabla 5.1, el modelo de Peleg resultó ser el más apropiado para ajustar los valores obtenidos a partir de la DO de filetes de caballa con soluciones ternarias. En la tabla 5.6 se encuentran las constantes del modelo.

**Tabla 5.6-** Parámetros asociados a cada modelo para representar el contenido de agua en las muestras deshidratadas con soluciones ternarias

Soluciones	Modelo de Peleg			
	$k_{w1}$	p-valor	$k_{w2}$	p-valor
S2 CINA <sub>8,2%</sub> Sac <sub>23,8%</sub>	2,78	4,830E-03	0,96	1,340E-03
S3 CINA <sub>6,6%</sub> Sac <sub>38,4%</sub>	0,79	3,835E-02	1,06	9,554E-05
S5 CINA <sub>11,7%</sub> Sac <sub>22,9%</sub>	0,21	1,408E-01	1,00	2,683E-05
S6 CINA <sub>9,6%</sub> Sac <sub>37,2%</sub>	0,12	8,263E-02	1,16	7,482E-07

Los valores de la constante relacionada con la cinética de deshidratación ( $k_{1w}$ ) indican una tendencia de disminución con el aumento de la concentración de los solutos en solución. Siendo que dicha constante se evalúa en unidades de velocidad a partir de la inversa de su valor, las muestras tratadas con la solución S6 (CINA: 9,6% y Sac.: 37,2%) presentaron una velocidad de pérdida de agua inicial de aproximadamente el doble que las muestras tratadas con S5 (CINA: 11,7% y Sac.: 22,9%). Lo mismo sucede respecto a S3 y S5, con menor concentración de solutos que S6. Además, los valores de  $k_{1w}$  de las soluciones ternarias resultaron significativamente menores que los obtenidos para las soluciones binarias. Tendencia similar fue obtenida por Agustenelli et al. (2013) en el ajuste de sus datos experimentales con el modelo de Peleg, determinados a partir de la DO de filetes de carpa (*Cyprinus carpio*) en soluciones binarias y ternarias.

Como resultado se obtiene una mayor deshidratación por difusión. Estos mismos autores indican que el efecto de estos solutos sobre la deshidratación es aditivo a bajas concentraciones de



sacarosa (<900 g/l), lo que se corresponde con las tendencias experimentales obtenidas en el presente trabajo de tesis.

En cuanto al valor de equilibrio, obtenido a partir de  $\left(x_{w0} - \frac{1}{k_{2w}}\right)$ , se determinó que a medida que la concentración en la solución aumentaba este valor también lo hacía. Los autores Azoubel & Xidieh Murr (2004), Corzo & Bracho (2006) y Park et al. (2002), no encontraron relación entre el parámetro  $k_{2w}$  y la concentración de solutos en muestras de tomate cherry, filetes de sardina y peras, respectivamente. Mientras que otros autores como Antonio et al. (2008) trabajando papas dulces (variedad Mona Lisa) y Mercali et al. (2011) con banana (*Musa sapientum, shum.*) obtuvieron un aumento en el valor de  $1/k_{2w}$  al aumentar la concentración de solutos. De acuerdo a Ochoa-Martínez & Ayala-Aponte (2005) y Rastogi et al. (2005) el equilibrio se alcanza por la igualdad de los potenciales químicos en ambos lados de la membrana, es decir, cuando las actividades de agua de la solución y el producto se igualan. En cuanto a los resultados obtenidos, el mayor contenido de agua en el equilibrio en las muestras tratadas con soluciones más concentradas, estaría relacionado con la formación de una capa superficial de soluto sobre las muestras, afectando el contenido de agua en el equilibrio pues actuaría como un impedimento para su difusión (Santchurn et al.; 2007).

#### 5.1.2.2 Parámetros del modelo para la ganancia de sal

Los parámetros del modelo de Peleg para predecir la ganancia de sal en los filetes durante la deshidratación osmótica se presentan en la tabla 5.7.

**Tabla 5.7-** Parámetros asociados a cada modelo para representar el contenido de sal en las muestras deshidratadas con soluciones ternarias

	Soluciones	Modelo de Peleg			
		$k_{s1}$	p-valor	$k_{s2}$	p-valor
S2	CINa <sub>8,2%</sub> Sac <sub>23,8%</sub>	5,45	1,075E-02	13,42	1,103E-07
S3	CINa <sub>6,6%</sub> Sac <sub>38,4%</sub>	34,24	1,330E-03	24,60	1,454E-05
S5	CINa <sub>11,7%</sub> Sac <sub>22,9%</sub>	14,05	1,210E-02	8,73	3,670E-04
S6	CINa <sub>9,6%</sub> Sac <sub>37,2%</sub>	16,97	1,620E-02	49,38	2,130E-06

La velocidad inicial de ganancia de sal se predice a partir del valor de  $1/k_{1s}$ . Este parámetro se vio afectado tanto por la concentración de sal como por la de sacarosa significativamente ( $p < 0,05$ ). Así las muestras tratadas con soluciones preparadas con la concentración de sal más alta (S5 y

S6) presentaron una velocidad de ganancia de sal más alta que las muestras inmersas en soluciones con contenido de sal menor. De forma inversa, las soluciones con mayor concentración de sacarosa (S3 y S6) resultaron en muestras con menor velocidad inicial de difusión de sal. Este análisis de  $1/k_{1s}$  se corresponde con la cinética experimental obtenida y el efecto barrera de la sacarosa hacia la ganancia de sal en el músculo de caballa. La misma tendencia se obtuvo con los valores de la constante  $k_{s2}$  que permite predecir el contenido de sal en el equilibrio (Tabla 5.7), siendo que ambos solutos utilizados como agentes osmodeshidratantes presentan efecto significativo ( $p < 0,05$ ) sobre el resultado analítico obtenido.

### 5.1.2.2.3 Parámetros del modelo para la ganancia de sacarosa

Los resultados del ajuste del modelo de Peleg a la cinética de ganancia de sacarosa se presentan en la tabla 5.8.

**Tabla 5.8-** Parámetros asociados a cada modelo para representar el contenido de sacarosa en las muestras deshidratadas con soluciones ternarias

	Soluciones	Modelo de Peleg			
		$k_{sac1}$	p-valor	$k_{sac1}$	p-valor
S2	CINa <sub>8,2%</sub> Sac <sub>23,8%</sub>	1,70	1,232E-01	10,35	3,941E-04
S3	CINa <sub>6,6%</sub> Sac <sub>38,4%</sub>	2,86	5,609E-02	5,98	4,182E-05
S5	CINa <sub>11,7%</sub> Sac <sub>22,9%</sub>	10,47	1,892E-02	8,21	2,623E-04
S6	CINa <sub>9,6%</sub> Sac <sub>37,2%</sub>	4,95	1,265E-01	6,82	8,027E-04

Respecto a la difusión de sacarosa hacia el músculo de pescado, no se encontró una tendencia clara de la velocidad inicial de transferencia, obtenida a partir del parámetro del modelo de Peleg correspondiente ( $k_{1sac}$ ). Sin embargo, se puede detectar un efecto significativo de la concentración de sal en las soluciones sobre la difusión de sacarosa en los primeros instantes de la inmersión. Es decir, las muestras tratadas con soluciones con menor contenido salino (S2 y S3) presentaron velocidades iniciales más altas de difusión de sacarosa.

En cuanto al contenido de sacarosa en el músculo al llegar al equilibrio  $\left( x_{sac0} - \frac{1}{k_{2sac}} \right)$ , el análisis de los valores estimados indicó que solo presentó efecto significativo la concentración de sacarosa en la solución, es decir que un aumento en esta última generó un mayor contenido en las muestras a tiempos largos de inmersión. Como en otros trabajos encontrados en bibliografía el efecto de la concentración de sal sobre la difusión de sacarosa hacia el músculo resulta

insignificante a concentraciones altas de este último soluto (Collignan & Raoult-Wack, 1994; Collignan et al., 2001).

### 5.1.3 Modelo de Peleg general para la deshidratación osmótica de filetes de caballa y su validación

A partir del análisis de los datos experimentales y de su buen ajuste al modelo empírico de Peleg, siendo que las curvas de pérdida de agua parecen solaparse de acuerdo a la concentración de sal en la solución hipertónica, se evaluó la dependencia de los parámetros del modelo con las concentraciones de los solutos en solución.

Mediante regresión lineal se obtuvieron las siguientes expresiones para los parámetros  $k_{w1}$  y  $k_{w2}$ , del modelo de Peleg, en función de las concentraciones de sal y sacarosa:

$$k_{w1} = 8,171 - 43,477 \cdot Conc_{ClNa} - 10,487 \cdot Conc_{Sac}$$

Ecs. 5.1

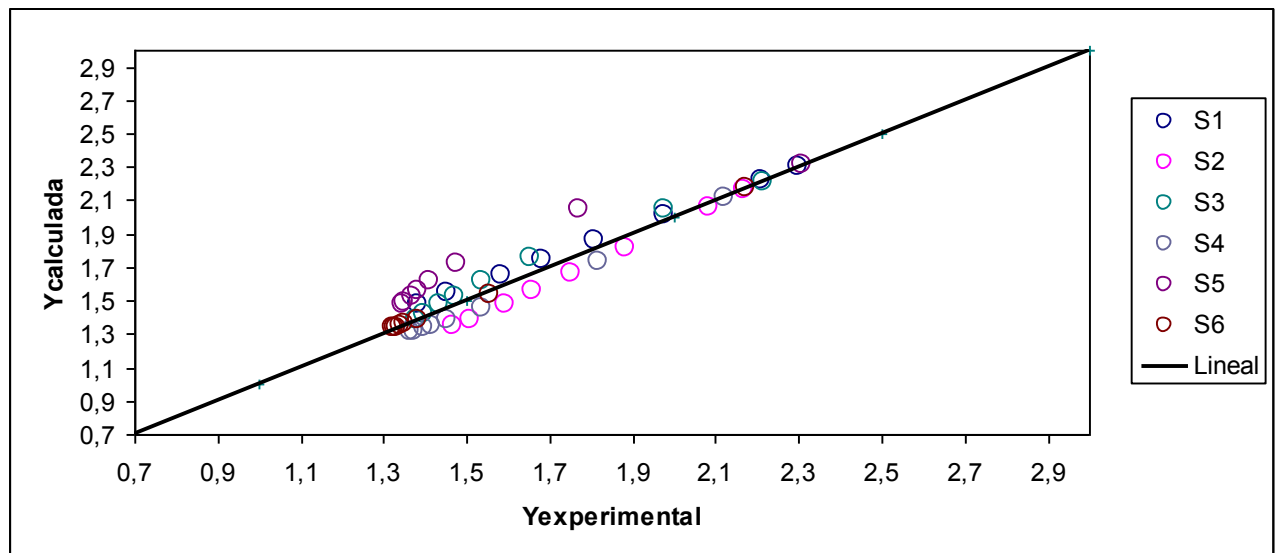
$$k_{w2} = 6,775 \cdot Conc_{ClNa} + 1,633 \cdot Conc_{Sac}$$

El modelo completo de Peleg general para determinar el contenido de agua en las muestras de filetes de caballa, bajo el rango de condiciones de concentración de sal y sacarosa estudiadas, se puede describir como:

$$Y_w = Y_{w0} - \left( \frac{t}{\left( (8,171 - 43,477 \cdot Conc_{ClNa} - 10,487 \cdot Conc_{Sac}) + (6,775 \cdot Conc_{ClNa} + 1,633 \cdot Conc_{Sac}) \cdot t \right)} \right) \quad Ec. 5.2$$

Donde,  $Y_{w0}$  es el contenido inicial de agua en base seca en las muestras,  $Conc_{ClNa}$  y  $Conc_{Sac}$ , concentraciones de cloruro de sodio y sacarosa, respectivamente, en porcentaje y  $t$  el tiempo de inmersión.

En la Fig. 5.6 se representan los valores de contenido de humedad en base seca calculados ( $Y_{calculada}$ ) mediante el modelo completo de Peleg, en función de las concentraciones de los solutos en solución, frente a los valores obtenidos experimentalmente ( $Y_{experimental}$ ) de cada uno de los tratamientos estudiados.



**Fig. 5.6-** Contenido de humedad en los filetes de caballa DO bajo los seis tratamientos estudiados con el modelo de Peleg generalizado, frente a los valores de humedad experimentales.

El ajuste resultante indica que los puntos en general están alineados sobre la recta a 45°, equivalente a un ajuste perfecto. En tal sentido, el modelo planteado mediante la ecuación, permite predecir el comportamiento de deshidratación bajo las condiciones de inmersión estudiadas, como una función del tiempo del proceso de DO y de la concentración de sacarosa y sal de las soluciones hipertónicas.

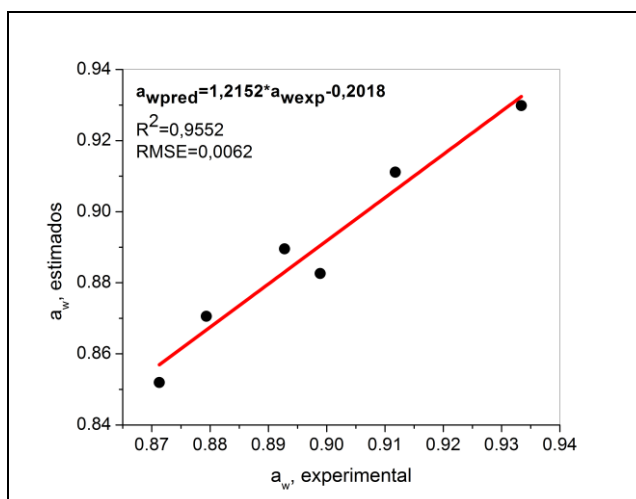
### **5.2 Análisis del valor de actividad de agua de las soluciones hipertónicas: comparación de valores experimentales vs. estimados**

Los procesos de transferencia de masa observados durante el tratamiento de deshidratación osmótica, se relacionan con las diferencias entre el potencial químico dentro y fuera del alimento, generalmente expresado en términos de los coeficientes de actividad correspondientes. Dado que el objetivo principal de los tratamientos osmóticos es la deshidratación del alimento, la actividad de agua tanto del alimento como de la solución es de gran importancia (Czerner & Yeannes, 2010; Sereno et al., 2001).

Así, el conocimiento de la  $a_w$  de la solución hipertónica permite obtener un indicio del gradiente al que estará sometido el alimento para su deshidratación. En la presente sección se evalúan modelos matemáticos (Sec. 3.8.2, Cap.3 Materiales y Métodos) para predecir los valores  $a_w$  de las soluciones y se corroboran con los valores hallados experimentalmente.

En la figura 5.7 se representan las  $a_w$  obtenidas de forma experimental y los valores calculados a partir de las ecuaciones predictivas de Pitzer, Norrish y de Ross, para soluciones binarias de

electrolitos, de no-electrolitos y mezclas de multicomponentes, respectivamente, de acuerdo a lo descrito en el capítulo de Materiales y métodos, Sec. 3.8.2 El ajuste lineal presentó un valor de  $R^2$  de 0,955 y un RMSE por debajo de 0,01. Sereno et al. (2001) obtuvieron ajustes lineales con valores de R y RMSE del orden a los obtenidos en esta tesis, lo que resalta el buen carácter predictivo de la recopilación de modelos que fueron analizados por estos autores.



**Fig. 5.7-**Actividad de agua de soluciones hipertónicas compuestas por ClNa-Sacarosa y Agua: valores predichos vs. experimentales.

Asimismo, los resultados obtenidos a partir del análisis ANOVA de una-vía y test de Tukey para los valores experimentales medidos al final de la etapa de inmersión con los valores estimados, indicaron que no hubo diferencias estadísticamente significativas entre los mismos ( $p$ -valor=0,5563). Según estos resultados teniendo en cuenta que los valores experimentales se midieron al final de la etapa de inmersión y los valores estimados se calcularon con los datos de concentración inicial de cada solución, se puede suponer que la relación 1:4 (muestras:solución) fue apropiada para la experiencia realizada en el presente trabajo de tesis. Esto implica que existe una fuerza impulsora constante que promueve la salida de agua desde el tejido hacia la solución.

Es decir que la actividad de agua (potencial químico), que es una función de los sólidos solubles, es la fuerza impulsora para la transferencia de acuerdo a los estudios realizados por Corzo & Bracho (2004) y por Czerner y Yeannes (2010).

### **5.3 Determinación del comportamiento de sorción de humedad de filetes de caballa (*Scomber japonicus*) deshidratados osmóticamente**

Como resultado de la aplicación del proceso de deshidratación osmótica, analizado previamente, se obtuvo un producto de humedad intermedia, cuya estabilidad microbiológica y sensorial depende del contenido de agua disponible para las reacciones bioquímicas y para el crecimiento

microbiano. Este valor es estimado mediante el parámetro actividad de agua ( $a_w$ ), equivalente a la humedad relativa del aire en equilibrio con el alimento. El conocimiento de las isothermas de sorción, que relacionan  $a_w$  con la humedad relativa, es esencial para el proceso y almacenamiento de productos secos, de humedad baja o intermedia. De acuerdo a la forma de las curvas que resultan de correlacionar la  $a_w$  con la humedad relativa, se han definido cinco tipos de curvas de sorción, clasificadas por Brunauer et al. (1940) para distintos materiales. El formato de la curva de sorción puede ser afectada por factores intrínsecos como composición del material o extrínsecos como la temperatura.

Respecto a los alimentos, el efecto de la composición sobre las isothermas ha sido estudiado principalmente diferenciando los resultados en base a la presencia de compuestos electrolitos y no electrolitos (Mayor et al., 2004; Farahnaky et al., 2009).

Por otro lado, dada la complejidad de la matriz de un alimento, se apela en general a modelos matemáticos que tienen en cuenta las variables más importantes involucradas y que a partir de los datos obtenidos permite reproducir el comportamiento de sorción y la interpolación (Palou et al., 1997) como un acercamiento a la realidad.

El comportamiento de sorción del músculo de pescado ha sido analizado solo en unos pocos trabajos utilizando diferentes concentraciones de cloruro de sodio (Curran & Poulter, 1983; Hubinger et al. 2009) y en general es escasa la información disponible.

Por ello, el objetivo de la presente sección fue determinar las isothermas de sorción de los filetes de caballa deshidratados osmóticamente con diferentes soluciones de sal y azúcar, de acuerdo a las condiciones detalladas en Materiales y Métodos (Sec. 3.4, Cap. 3) a dos temperaturas (5 y 25 °C), estudiar el efecto de las variables de proceso (temperatura y concentración de solutos) sobre el comportamiento de sorción y analizar el ajuste de los datos experimentales a modelos empíricos adecuados para caracterizar las curvas.

### **5.3.1 Aspectos fisicoquímicos**

Los valores promedio de contenido de ClNa, sacarosa y agua en los filetes deshidratados, determinados inmediatamente después de 6 horas de inmersión, se presentan en la Tabla 5.9, encontrándose las referencias del proceso de deshidratación osmótica, previo a la determinación del comportamiento de sorción, en el capítulo de Materiales y Métodos, Sec. 3.4. El análisis estadístico de los resultados indica que las variables concentración de solutos y composición de la solución hipertónica utilizada tienen un efecto significativo sobre la difusión de solutos hacia la matriz del músculo de pescado y la pérdida de agua desde la misma matriz. Estos resultados

fueron analizados previamente mediante el análisis de las cinéticas de pérdida de agua y ganancia de solutos.

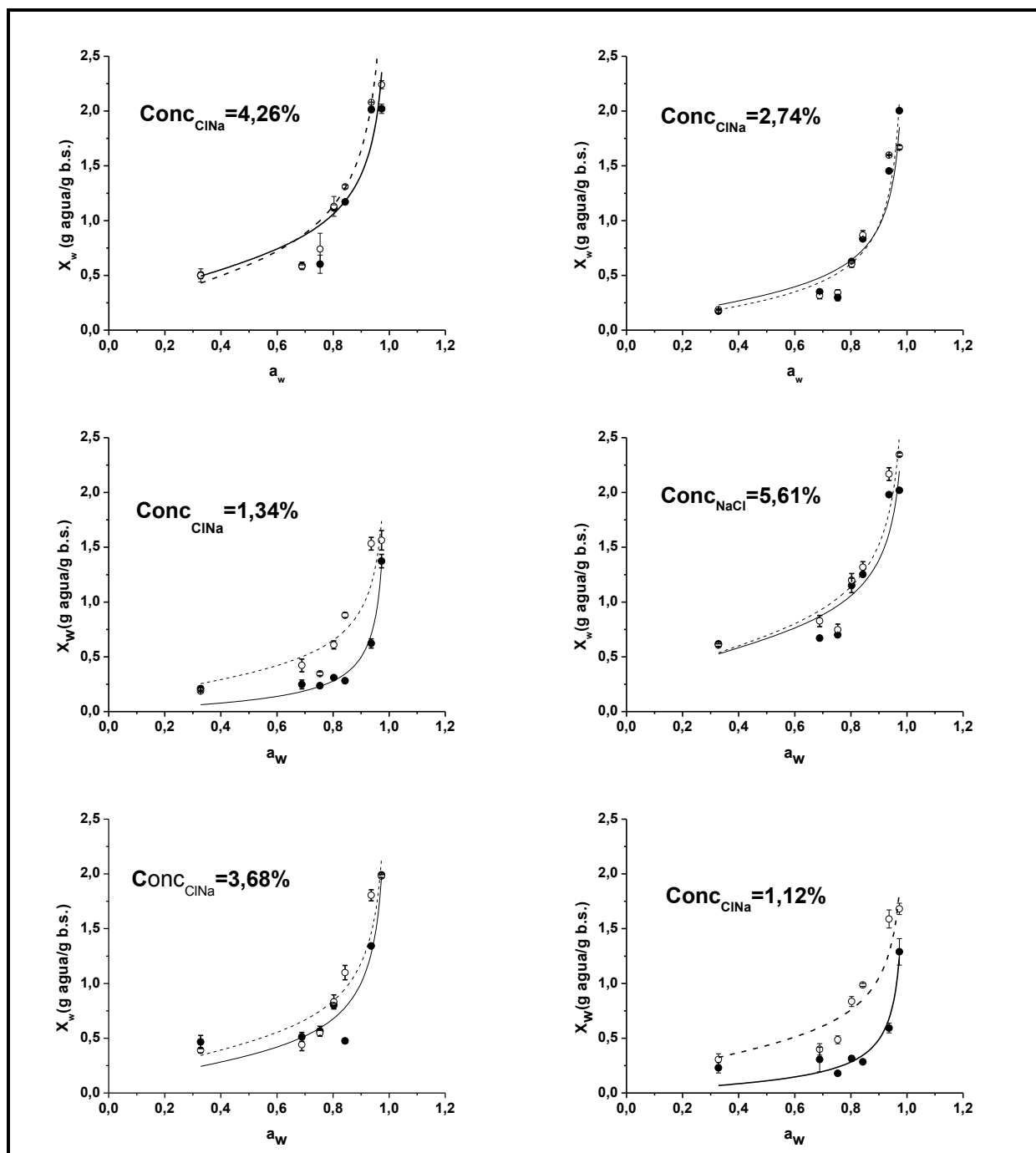
**Tabla 5.9-** Contenidos de ClNa y sacarosa\* en filetes de caballa deshidratados osmóticamente

Solución	Concentración %	ClNa (g/100g b.h.)	Sacarosa (g/100g b.h.)
S1	ClNa <sub>12%</sub> Sac <sub>0%</sub>	4,26±0,01 <sup>b</sup>	n.c.
S2	ClNa <sub>8,2%</sub> Sac <sub>23,8%</sub>	2,74±0,07 <sup>d</sup>	4,49±0,32 <sup>b</sup>
S3	ClNa <sub>6,6%</sub> Sac <sub>38,4%</sub>	1,34±0,17 <sup>e</sup>	7,56±0,11 <sup>a</sup>
S4	ClNa <sub>18%</sub> Sac <sub>0%</sub>	5,61±0,12 <sup>a</sup>	n.c.
S5	ClNa <sub>11,7%</sub> Sac <sub>22,9%</sub>	3,68±0,04 <sup>c</sup>	4,97±0,27 <sup>b</sup>
S6	ClNa <sub>9,6%</sub> Sac <sub>37,2%</sub>	1,12±0,10 <sup>e</sup>	7,55±0,15 <sup>a</sup>

\*valores promedio ± DS. Efecto de las condiciones experimentales, valores con letras diferentes en superíndice, indican diferencias significativas obtenidas mediante (ANOVA) (una vía) y test de Tukey de comparación de medias (p<0,05).  
nc: no contiene

### 5.3.1.1 Isotermas de sorción

Para todas las condiciones ensayadas de DO, detalladas en la tabla 3.1, se determinaron los valores de humedad de equilibrio y actividad de agua de las muestras, a 5 y 25°C los que se presentan en la figura 5.8. La forma de las isotermas resultó ser del tipo III, dentro de los cinco tipos generales de isotermas de sorción clasificados por Brunauer et al. (1940). Resultados similares fueron determinados para otros sistemas con compuestos cristalinos solubles tales como azúcares o sales (Curran y Poulter, 1983).



**Fig. 5.8-** Isotermas de sorción de filetes de caballa deshidratados osmóticamente, obtenidas experimentalmente y estimadas utilizando el modelo de Oswin, a 5 y 25 °C. Siendo (●)25°C y (○)5°C y (—) para Oswin a 25°C y (---) para Oswin a 5°C.

A partir de las curvas presentadas en la figura 5.8, se puede observar que el efecto de la temperatura es perceptible sólo en las muestras con menor contenido de sal ( $C_{\text{ClNa}} = 1,34$  y  $1,12\%$ ). En estas muestras, la disminución de la temperatura induce un aumento significativo ( $p < 0,05$ ) en el contenido de humedad de equilibrio, para un valor de  $a_w$  fijo.

El efecto de la concentración de los solutos (sal y/o sacarosa) en las soluciones hipertónicas sobre las isotermas, se analizó utilizando el contenido final de sal en las muestras como variable. Así,



las muestras inmersas en solución binaria (sal + agua) presentaron una mayor concentración de sal, que las muestras con menor concentración de ClNa (tratamiento con solución ternaria) y por lo tanto, a una  $a_w$  fija, la humedad en equilibrio es mayor.

Como fue explicado por Lewicki (1997), el ClNa tiene una mayor capacidad para atrapar moléculas de agua que otros componentes debido a la interacción iónica lo que se condice con los resultados encontrados en este estudio.

### 5.3.1.2 Modelos matemáticos

En la tabla 5.10 se presentan los resultados obtenidos a partir de aplicar regresión no lineal para ajustar los modelos de sorción (Materiales y Métodos, Sec. 3.8.3) a los datos experimentales. El procedimiento de regresión se repitió cambiando los valores iniciales de los parámetros a fin de encontrar el mejor ajuste.

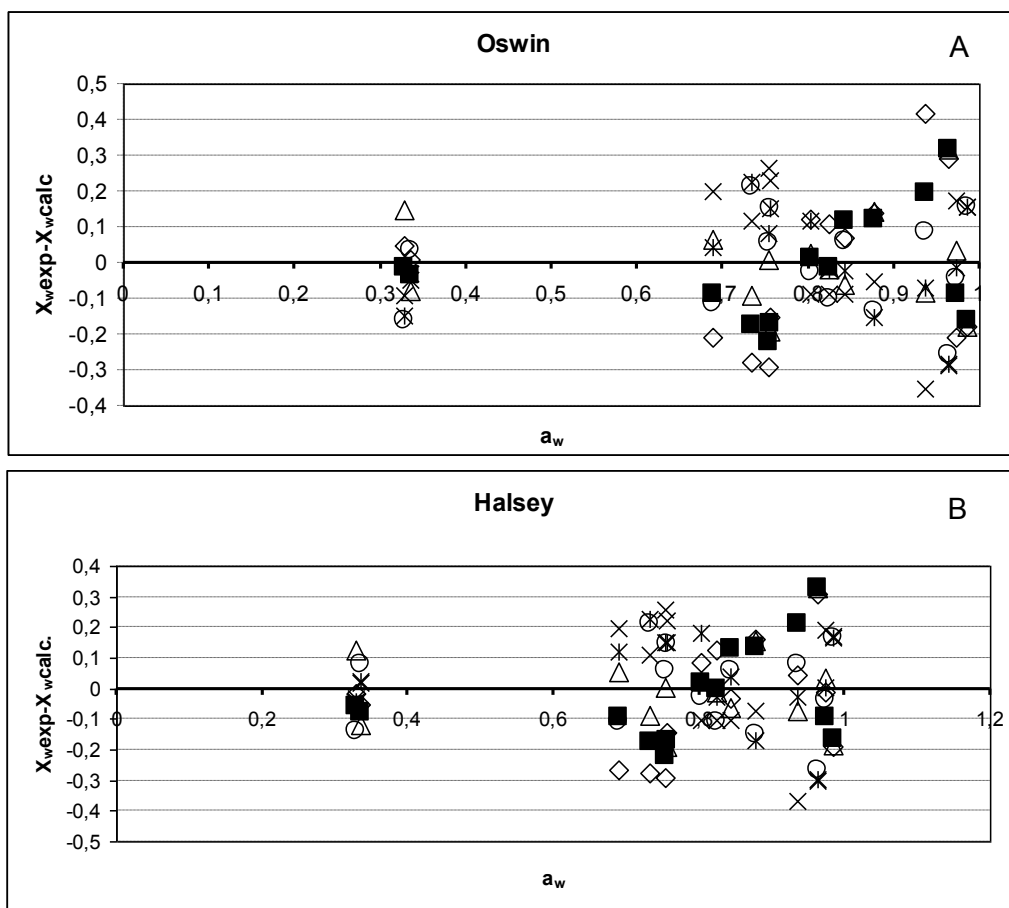
**Tabla 5.10-** Parámetros estimados de los modelos de Smith, Oswin y Halsey para el ajuste a las isotermas de sorción a 5 y 25°C de filetes de caballa deshidratados osmóticamente.

	T (°C)	Smith				Oswin				Halsey			
		Parámetros	p-valor	R <sup>2</sup>	RMSE	Parámetros	p-valor	R <sup>2</sup>	RMSE	Parámetros	p-valor	R <sup>2</sup>	RMSE
S1	5	E= 0,130	3,96E-02	0,931	0,156	A= 0,616	1,97E-02	0,899	0,188	C= 0,197	3,96E-02	0,890	0,197
		F= 0,530	2,77E-04			B= 0,327	1,32E-03			D= 2,892	2,77E-04		
	25	E= 0,089	6,68E-03	0,860	0,206	A= 0,592	2,15E-02	0,827	0,229	C= 0,209	6,68E-03	0,817	0,235
		F= 0,577	1,65E-03			B= 0,370	4,53E-03			D= 2,526	1,65E-03		
S2	5	E= -0,217	1,33E-01	0,940	0,135	A= 0,297	4,40E-03	0,905	0,169	C= 0,063	1,33E-01	0,895	0,178
		F= 0,493	1,97E-04			B= 0,450	1,73E-03			D= 2,120	1,97E-04		
	25	E= -0,318	6,41E-02	0,938	0,142	A= 0,278	5,18E-04	0,949	0,129	C= 0,095	6,41E-02	0,942	0,138
		F= 0,622	2,07E-04			B= 0,563	3,81E-04			D= 1,676	2,07E-04		
S3	5	E= -0,083	4,99E-01	0,927	0,128	A= 0,346	7,21E-03	0,872	0,170	C= 0,060	4,99E-01	0,858	0,178
		F= 0,423	3,12E-04			B= 0,386	3,10E-03			D= 2,460	3,12E-04		
	25	E= -0,183	3,22E-01	0,757	0,176	A= 0,104	1,94E-05	0,957	0,074	C= 0,041	3,22E-01	0,967	0,065
		F= 0,356	6,78E-03			B= 0,713	9,75E-05			D= 1,342	6,78E-03		
S4	5	E= 0,231	1,27E-02	0,942	0,141	A= 0,690	1,43E-02	0,922	0,163	C= 0,256	1,27E-02	0,917	0,168
		F= 0,525	1,80E-04			B= 0,308	5,94E-04			D= 3,065	1,80E-04		
	25	E= 0,224	2,59E-02	0,865	0,186	A= 0,667	2,02E-02	0,839	0,203	C= 0,251	2,59E-02	0,833	0,207
		F= 0,533	1,52E-03			B= 0,332	3,26E-03			D= 2,798	1,52E-03		
S5	5	E= -0,002	9,89E-01	0,931	0,145	A= 0,462	8,03E-03	0,904	0,170	C= 0,109	9,89E-01	0,896	0,177
		F= 0,491	2,78E-04			B= 0,366	1,24E-03			D= 2,591	2,78E-04		
	25	E= 0,026	8,61E-01	0,917	0,170	A= 0,344	3,78E-04	0,904	0,084	C= 0,119	8,61E-01	0,978	0,103
		F= 0,504	1,71E-03			B= 0,487	1,75E-04			D= 2,126	1,71E-03		
S6	5	E= 0,027	8,25E-01	0,924	0,130	A= 0,430	8,15E-03	0,880	0,164	C= 0,081	8,25E-01	0,868	0,172
		F= 0,421	3,50E-04			B= 0,347	2,27E-03			D= 2,730	3,50E-04		
	25	E= -0,135	4,46E-01	0,726	0,172	A= 0,111	1,07E-04	0,926	0,090	C= 0,038	4,46E-01	0,939	0,081
		F= 0,323	9,23E-03			B= 0,674	3,83E-04			D= 1,417	9,23E-03		

De acuerdo con el análisis estadístico, los coeficientes de regresión del modelo de Smith fueron significativamente diferentes de cero ( $p < 0,05$ ) sólo para el ajuste de los datos experimentales de las muestras tratadas con soluciones binarias de sal y agua (S1 y S4). Este modelo también mostró los valores más altos de  $R^2$  e inferiores de RMSE para dichos tratamientos. Lioutas et al. (1984) obtuvo buenos resultados con este modelo en mezclas de sal y carne y Kabil et al. (2012) en muestras de carne deshidratadas osmóticamente con ClNa y con ClNa + NaNO<sub>2</sub>. De acuerdo a las reseñas presentadas por Al- Muhtaseb et al. (2002) y Chirife & Iglesias (1978), el modelo de Smith se usa ampliamente como una ecuación empírica para explicar las isothermas de adsorción de agua de los alimentos. Otros autores como Aktaş & Gürses (2005) y Palou et al. (1997) determinaron que la ecuación Smith no representaba adecuadamente el comportamiento de sorción para un producto a base de carne salada y deshidratada y para snacks a base de maíz, respectivamente.

Los modelos de Oswin y Halsey fueron estadísticamente significativos a un nivel de  $p < 0,05$  (Tabla 5) para todas las condiciones estudiadas. Los valores p (cerca de 0,00) para los coeficientes de dichos modelos, indicaron la alta significancia de los mismos. Asimismo, los valores de los coeficientes de determinación ( $R^2$ ) obtenidos para el modelo de Oswin ( $0,826 < R^2 < 0,957$ ) y de Halsey ( $0,817 < R^2 < 0,978$ ) indican que ambas ecuaciones son adecuadas para ajustar las isothermas de sorción de los filetes de caballa deshidratados osmóticamente.

A fin de completar el análisis estadístico, se analizaron los gráficos de residuales obtenidos con los modelos de Oswin y Halsey. Los gráficos son presentados en la fig. 5.10, donde se observa que los residuales x para ambos modelos siguen un patrón aleatorio y equivalente.



**Fig. 5.10-** Gráfica de residuales para los modelos de Oswin (A) y Halsey (B), incluyendo el efecto de la temperatura.  
 (◇) S1, (□) S2; (△) S3; (x) S4; (✕) S5; (○) S6

Si bien ambos modelos semejan ajustar los datos experimentales con una precisión similar, el modelo de Oswin presentó, en general, valores más altos de  $R^2$  y valores más bajos de RMSE. Estos resultados respaldan las evaluaciones realizadas por Boquet et al. (1978) acerca de la capacidad de ajuste de la ecuación Oswin. Dichos investigadores establecieron que el modelo Oswin describe de forma apropiada las isotermas de sorción de carne y alimentos proteínicos. En cuanto a los productos pesqueros, Bellagha et al. (2005) obtuvieron buenos resultados de ajuste para modelar las isotermas de sorción de sardina salada; Hadrich et al. (2008) también logró buenos resultados para modelar las isotermas de filetes de sardinas (*Sardinella aurita*) frescas y Guochen et al. (2009) en el estudio del comportamiento de sorción de camarones. Por lo tanto, se seleccionó el modelo de Oswin para analizar la influencia del contenido de sal en los filetes sobre las isotermas de sorción modeladas.

Dado que el efecto de la temperatura sobre las isotermas, es significativo a bajas concentraciones de sal en las muestras (Fig. 5.9), el ajuste del modelo a los datos experimentales se llevó a cabo en forma separada, analizando dos grupos: 5 y 25°C. De esta forma, se analizó la dependencia de

los parámetros del modelo de Oswin respecto al contenido de sal ( $C_{CINa}$ ) en el tejido. Se aplicaron polinomios de segundo orden para representar los parámetros del modelo de Oswin, bajo  $C_{CINa}$  que varían de 1,12 a 5,62 g/100g b.h. y una actividad de agua entre 0,32 y 0,98, a cada temperatura. Las ecuaciones obtenidas son:

a 5° C

$$X = (0,0333 \cdot C_{CINa}^2 - 0,1404 \cdot C_{CINa} + 0,5069) \cdot \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{(-0,0133C_{CINa}^2 + 0,0718C_{CINa} + 0,2972)}$$

Ecs. 5.3

a 25° C

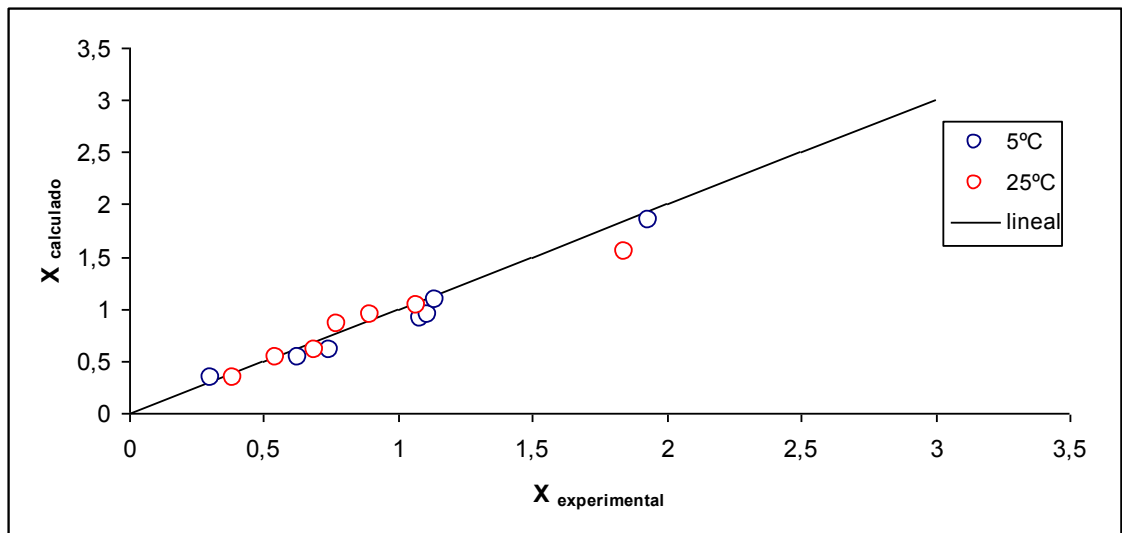
$$X = (0,0064 \cdot C_{CINa}^2 + 0,0915 \cdot C_{CINa} - 0,0148) \cdot \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{(0,0054C_{CINa}^2 - 0,1234C_{CINa} + 0,8403)}$$

Estos resultados indican que la actividad de agua de los filetes depende fuertemente de la concentración final de CINa en el tejido muscular, independientemente de la composición tanto de CINa como de sacarosa de las soluciones de inmersión utilizadas para obtenerlos, pudiendo ser éstas tanto binarias como ternarias.

### 5.3.1.3 Validación del modelo completo de Oswin modificado

A fin de comprobar la validez del modelo propuesto se realizaron experiencias de sorción con filetes de caballa osmóticamente deshidratados con una concentración de sal de  $5,123 \pm 0,087$  g de sal/100g producto húmedo. Se llegó a esta concentración de sal a partir de la inmersión de los filetes en una solución compuesta por 250 g de CINa y 30 g de sacarosa por litro de solución.

En la fig. 5.11 se representan los valores de contenido de humedad adimensional calculados ( $X_{calculada}$ ) mediante los modelos completos de Oswin modificado (Ecs. 5.3) frente a los valores obtenidos experimentalmente ( $X_{experimental}$ ). En la fig. 5.11 se aprecia que los puntos están alineados sobre la recta a 45°, equivalente a un ajuste perfecto. En tal sentido, el modelo planteado mediante las ecuaciones 5.3, demostró una marcada habilidad para predecir el contenido de humedad en todos los productos evaluados, como una función de la actividad de agua y de la concentración de sal en la matriz de filete.



**Fig. 5.11-** Humedad adimensional calculada con el modelo de Oswin modificado frente a la humedad adimensional experimental, para filetes de caballa con un Contenido de sal de  $5,123 \pm 0,087\text{g}/100\text{g}$ , a 5 y 25°C.

#### 5.4 Conclusiones parciales

A partir de las curvas de deshidratación osmótica obtenidas se observó que la composición de la solución hipertónica afectó las cinéticas de pérdida de agua y ganancia de solutos:

- El aumento en la concentración de ClNa provocó una disminución significativa del contenido de agua en las muestras y en la ganancia de sacarosa. Asimismo, las soluciones más concentradas en sacarosa limitaron la difusión de sal, lo que indica una interacción entre los solutos que limita su ganancia mutuamente. De esta forma, la incorporación de sacarosa en la etapa de salado de los filetes de caballa permitió obtener muestras menos saladas con el mismo efecto sobre la pérdida de agua.

Los tres modelos empíricos aplicados para esta especie y condiciones, Z&L, Peleg y Weibull, permitieron describir adecuadamente los cambios del contenido de agua y de ClNa en función del tiempo de inmersión.

Analizando la ganancia de sacarosa, los modelos de Peleg y Z&L presentaron buenos parámetros de ajuste ( $R^2 > 0,758$  y  $RMSE < 0,026$ ) y resultaron ser significativos para representar dicho proceso de difusión hacia el filete. El modelo de Weibull no resultó apropiado.

El modelo de Peleg presentó un comportamiento versátil y con buenos resultados estadísticos, altos valores de  $R^2$  y bajos valores de RMSE. Por lo tanto fue seleccionado para predecir el comportamiento de transferencia de masa en el proceso de DO de filetes de caballa y permitió obtener un modelo general que describe las modificaciones en el contenido de agua de las

muestras en función de las concentraciones de los solutos (ClNa y sacarosa) en las soluciones hipertónicas y el tiempo de inmersión.

Respecto al comportamiento de sorción de los filetes de caballa (*Scomber japonicus*) deshidratados osmóticamente, las curvas fueron del tipo III dentro de la clasificación de BET. El contenido final de sal en las muestras afectó la relación entre la  $a_w$  y el contenido de humedad en las mismas. Así, las muestras más saladas presentaron, para un determinado valor de  $a_w$ , mayor contenido de humedad que las muestras con menos ClNa en su matriz muscular.

El modelo de Oswin presentó el mejor comportamiento para describir la relación entre la actividad del agua, el contenido de humedad en equilibrio y la concentración final de sal en filetes de caballa osmodeshidratadas.

Los resultados obtenidos en este capítulo presentan información valiosa para el diseño de etapas de deshidratado de filetes de caballa salados, el establecimiento de las condiciones de deshidratación y la definición del punto final del proceso.

# *CAPÍTULO 6*

---

## **C**ARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DEL PROCESO DE AHUMADO EN FRÍO.

## **Capítulo 6. Caracterización del Proceso de Ahumado en Frío**

*Caracterización del proceso de ahumado en frío. Estudio sobre cambios físico-químicos y de transferencia de masa durante el deshidratado-ahumado de filetes de caballa previamente deshidratados osmóticamente.*

El presente capítulo tiene por objeto analizar el efecto de las etapas que componen el proceso de ahumado en frío sobre los caracteres físicoquímicos y la calidad final del filete de caballa. Se analizó el efecto del tiempo de inmersión en la solución hipertónica sobre los cambios de color del filete y el desarrollo de rancidez oxidativa. Se determinaron los cambios dentro del horno de ahumado, analizando el efecto de la temperatura y concentración de sal en el músculo. Se evaluaron el desarrollo de color, la actividad de agua y el proceso de deshidratación. Se analizó también la evolución del contenido microbiológico de las muestras durante su tratamiento.

### **6.1 Resultados**

#### **6.1.1 Etapa de inmersión en solución hipertónica seleccionada**

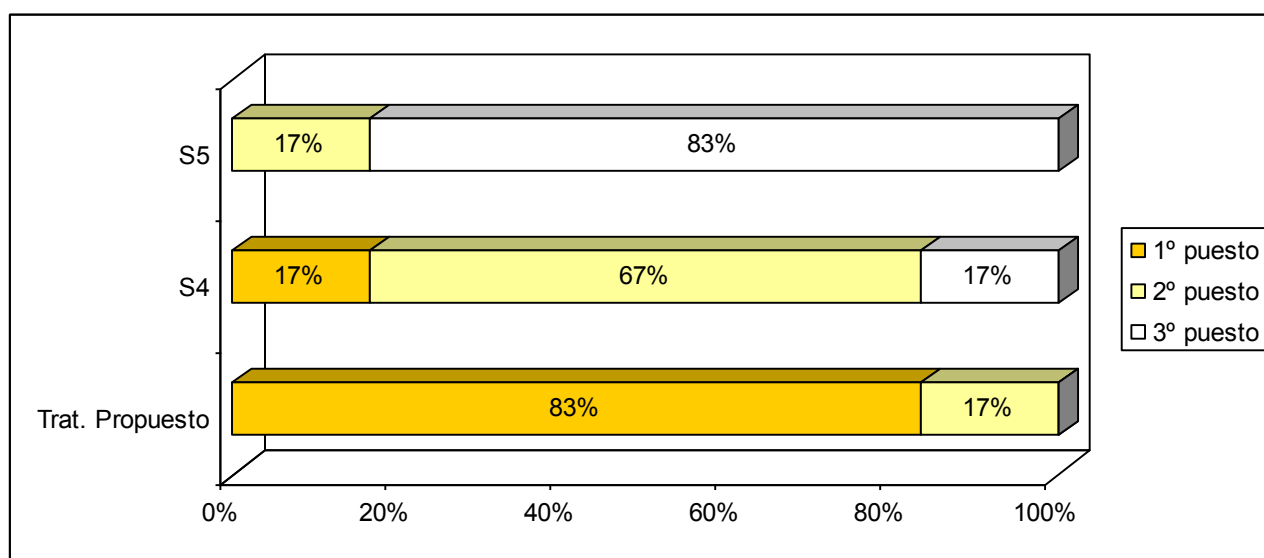
Si bien la concentración de sal en los filetes pudo disminuirse mediante el agregado de sacarosa a la solución, el contenido de este último soluto en el músculo resultó ser más alto que lo deseable, afectando principalmente los caracteres sensoriales del producto. Esto llevó a analizar y tener en cuenta las características de los productos pesqueros ahumados que se comercializan en Europa, mercado en el cual algunas empresas marplatenses intentan ingresar sus productos.

A partir del trabajo presentado por Fuentes et al. (2010), quienes estudiaron un amplio rango de productos pesqueros ahumados encontrados en el mercado español en cuanto a composición, parámetros de preservación y características sensoriales (contenido de ClNa, aw, color), se tomaron como referencia los valores de aw y contenido de sal de un producto de contenido lipídico cercano al de la caballa. Se consideró el porcentaje de lípidos como índice de similitud debido al efecto barrera que genera, en los procesos de difusión y por lo tanto como factor limitante para los valores finales de contenido de agua, solutos y aw del producto ahumado (Collignan et al., 2001; Czerner, 2011; Gallart-Jornet et al., 2007a).

Teniendo en cuenta los comentarios precedentes, se realizaron experiencias preliminares de ahumado a fin de elegir una relación definitiva de la solución de DO. En dichas pruebas los jueces evaluaron aroma y sabor y realizaron un orden de preferencia, comparando muestras deshidratadas de tres diferentes condiciones de DO y las mismas condiciones de ahumado. Las



condiciones de DO fueron: a) 250 g ClNa /l y 30 g sacarosa /l (1 h) de acuerdo a referencias del mercado europeo , b) solución S4 y c) solución S5. Estas dos últimas utilizadas en el Capítulo 5. Los resultados se presentan en la fig. 6.1.



**Fig. 6.1-** Respuesta del panel entrenado ante la prueba de preferencia

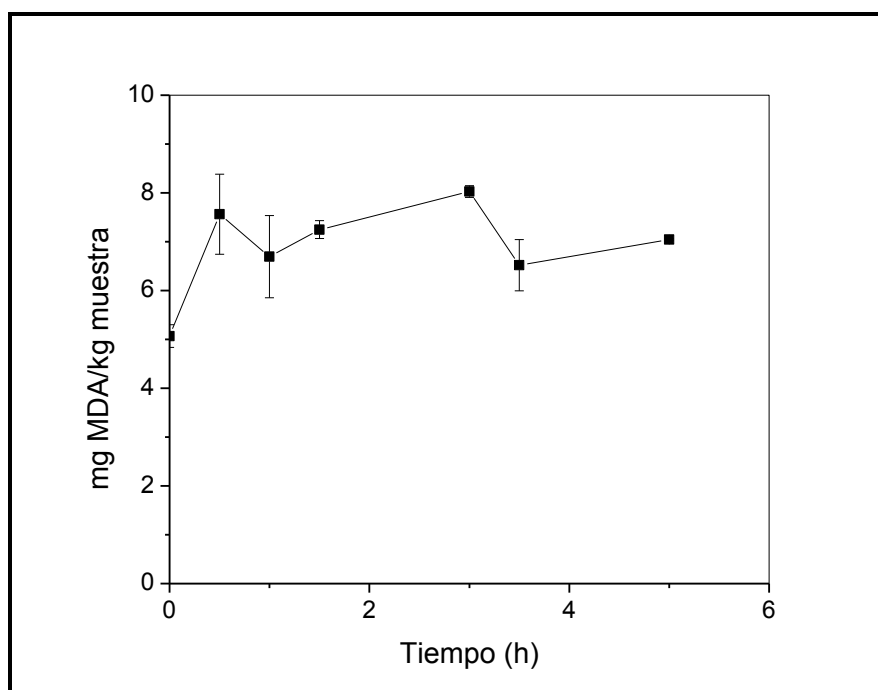
Las respuestas de los panelistas indicaron con un 83 % que las muestras inmersas en una solución preparada a partir de 250g de ClNa y 30g de sacarosa, bajo una relación 1:4 (muestra:solución), resultó ser la preferida y ubicada en la posición número 1 entre las tres muestras evaluadas. El argumento principal de la elección, estuvo relacionado con el sabor dulce en el caso del tratamiento con S5 y con el sabor más salado con S4, características que no fueron de total agrado para el panel. Esto permitió definir el tratamiento de DO precedente a las operaciones de deshidratado y ahumado dentro del horno.

### **6.1.2 Modificaciones en el contenido lipídico – nro. TBA-RS**

El valor inicial de TBA-RS, luego de la descongelación de las muestras almacenadas durante un mes fue  $5,068 \pm 0,231$  mg MDA/kg. De acuerdo a lo analizado en el Capítulo 4, el proceso de oxidación lipídica no se ve detenido por la temperatura por debajo del punto de congelación, es por ello que los valores de TBA-RS son superiores respecto al de la materia inicial ( $2,105 \pm 0,437$  mg MDA/kg) (Capítulo 4. Sec. 4.1.2.4).

Se aplicó un análisis de varianza (ANOVA) de una vía, a fin de determinar el efecto del tiempo de inmersión en los valores de TBARS de los filetes. Los resultados indicaron que no hubo un efecto significativo ( $p=0,1829$ ) de la variable tiempo de inmersión sobre el valor de TBA-RS, lo que se ve

representado en la figura 6.2. Esto indica que el proceso de oxidación lipídica se vio limitado por la inmersión en la solución hipertónica, haciendo que el mismo no se desarrolle durante esta etapa.



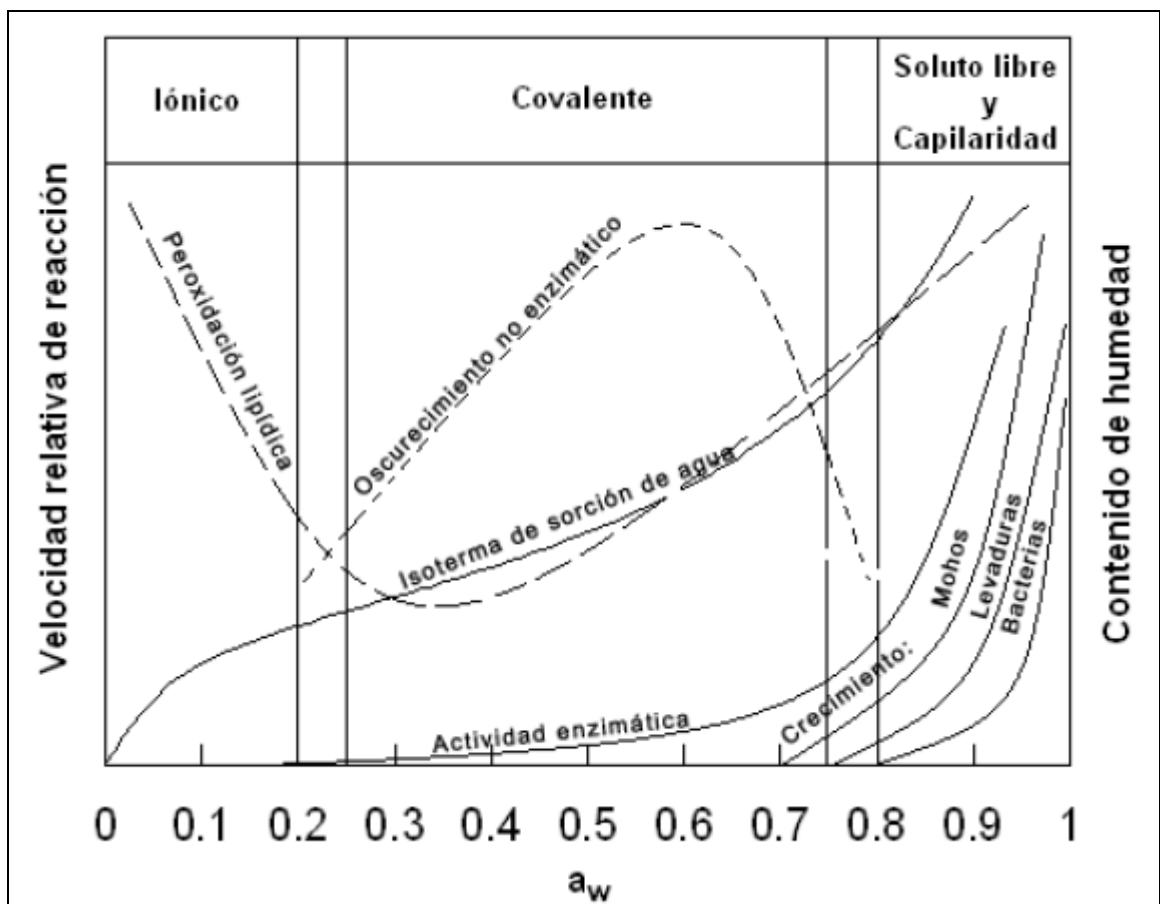
**Fig. 6.2-** Evolución del valor de TBA-RS durante la deshidratación osmótica de los filetes de caballa.

Durante la DO entran en juego factores prooxidantes y aquellos que limitan la oxidación lipídica que se encuentran presentes en el sistema. En principio, el alto contenido de ácidos grasos poliinsaturados presentes en la fracción lipídica de la caballa la hace altamente susceptible a la oxidación mediante un mecanismo autocatalítico. En la iniciación de este proceso es que los iones metálicos son de gran importancia, pues catalizan la formación de especies reactivas al oxígeno, como el radical hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ), el cual reacciona inmediatamente con los lípidos o cualquier otra molécula en el lugar donde ha sido generado (Huss, 1999). El efecto prooxidante del  $\text{ClNa}$  deriva de su capacidad para desplazar al ión ferroso ( $\text{Fe}^{+2}$ ) ligado a las macromoléculas. Así se incrementa la cantidad de iones hierro catalítico que puede penetrar dentro de la fase lipídica y catalizar la peroxidación lipídica (Kanner et al., 1991). Esta actividad prooxidante también ha sido observada en distintas especies pesqueras tratadas con cloruro de sodio (Aubourg & Ugliano, 2002; Gómez-Estaca et al., 2011; Gómez-Guillén et al., 2009; Goulas & Kontominas, 2005).

Por otro lado, la sacarosa como parte de la solución hipertónica, tiene efecto sobre la oxidación lipídica. Faraji & Lindsay (2004, 2005) y Martínez et al. (2012) han demostrado trabajando en productos pesqueros y en aceite de pescado que este soluto posee propiedades antioxidantes. Martínez et al. (2012) estudiaron el efecto de la metodología de salado sobre las características fisicoquímicas del salmón ahumado con humo líquido. Estos autores realizaron distintas

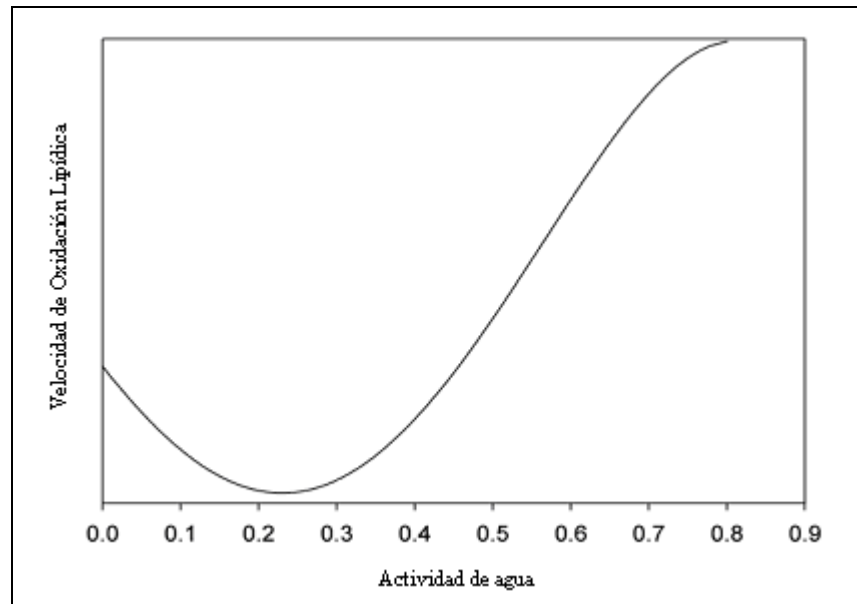
experiencias de salado vía húmeda y seca, probando también el agregado de azúcar, además de la sal. Faraji & Lindsay (2004, 2005) en sus estudios reportaron que ciertos azúcares de bajo peso molecular y/o con pocos grupos OH (fructosa, rafinosa, sacarosa), demostraron tener actividad antioxidante al ser incorporados en emulsiones de aceite de pescado. Ellos evaluaron la rancidez oxidativa a partir del índice de peróxido y obtuvieron que los valores de las muestras tratadas con azúcares fueron significativamente menores (10-18%) respecto a los obtenidos en las muestras control, señalando de esta forma la capacidad de éstos compuestos para disminuir el proceso oxidativo en cierto grado. Los resultados y conclusiones a que arribaron los autores mencionados en este párrafo explicarían los obtenidos en este trabajo.

La actividad de agua de las muestras deshidratadas osmóticamente, resultaron en valores superiores a 0,90, siendo así mayores al valor de monocapa (<0,20). En el mapa de estabilidad de los alimentos presentada por Labuza et al. (1980) (Fig. 6.3), se observa que al comienzo de la curva, al aumentar la actividad de agua la velocidad de oxidación lipídica disminuye hasta llegar a un mínimo cercano al valor de la monocapa. Luego, superado el valor de 0,25 de  $a_w$  la velocidad de oxidación lipídica aumenta.



**Fig. 6.3-** Velocidades relativas de las distintas vías de alteración e los alimentos en función de la actividad de agua (Labuza et al., 1980).

Bell (2007) generaliza el efecto de la  $a_w$  sobre la velocidad de oxidación lipídica (fig. 6.4) e indica que el contenido de humedad de la matriz del alimento tiene un efecto importante sobre las reacciones de oxidación lipídica, dado que las moléculas de agua obstaculizan la difusión del aire pero, al mismo tiempo, solubilizan los iones metálicos que catalizan la oxidación lipídica.



**Fig. 6.4-** Efecto generalizado de la actividad de agua sobre la velocidad de oxidación lipídica (Bell, 2007).

Finalmente, la metodología de deshidratación utilizada tiene una gran influencia sobre los posibles cambios en la matriz del filete de pescado. De acuerdo con Martínez-Alvarez & Gómez-Guillén (2006) y Rehbronn & Rutkowski (1989) la aplicación de una etapa de salado mediante la inmersión de las muestras en solución hipertónica además de favorecer la penetración de los solutos y eliminación de agua, permite la protección contra la rancidez oxidativa, ya que el contacto con el aire es limitado y con ello la oxidación que podría ocurrir.

Se ha encontrado en literatura diversos valores de TBA-RS en filetes de caballa salada. Maruf et al. (1990) obtuvieron valores de 16,8 y 25,1 mg MDA/kg, en muestras con concentraciones de sal de 14,4 y 20,7 %, luego de un tratamiento de 16 h de inmersión en una solución salina, Goulas & Kontominas (2005) partiendo de filetes de caballa con 0,23 mg MDA/kg) de TBA-RS y luego de un salado por vía húmeda de 2h (3,8% de sal en el músculo), el valor de TBA-RS aumentó a 0,30 mg MDA/kg. La diferencia observada en estos valores está relacionada con la concentración de sal (factor prooxidante), la frescura de la materia prima inicial, el procedimiento de deshidratación osmótica, el contenido lipídico de las muestras, entre otros y además de posibles interferencias en la determinación (Auburg, 1993; Mendes et al., 2009; Rhee et al., 1996; Vicario Romero et al., 1997). Considerando las experiencias de otros autores y las obtenidas en el presente trabajo, se

puede inferir, que el bajo tiempo de inmersión en la solución hipertónica ensayada puede haber colaborado en evitar el aumento de este valor.

### 6.1.3 Modificaciones en el color instrumental

La variación en el número de TBA-RS se puede utilizar conjuntamente con otras técnicas, como Índice de Peróxido, p-anisidina, evaluación sensorial o color para la detección de los cambios oxidativos que se producen en los alimentos, de manera de evaluar comparativamente la oxidación de una muestra en diferentes etapas (Eymard et al., 2005; Fernández et al., 1997; Lubis & Bukle, 1990; Thanonkaew et al., 2006; Wetterskog & Undeland, 2004). Por lo tanto en este trabajo de tesis, se realizó también una caracterización colorimétrica de los filetes de caballa, medido de forma instrumental, durante el proceso de deshidratación osmótica, a fin de analizar los posibles cambios en la oxidación de las muestras.

Las variaciones de color durante la etapa de inmersión pueden corresponderse con la pérdida de ciertos compuestos en la solución hipertónica, relacionados con la pigmentación del filete o a cambios fisicoquímicos influenciados por la ganancia de solutos en el músculo, por el tiempo y/o la temperatura del proceso (Corzo, 2006a; Corzo, 2006b).

La evolución de los valores de L\*, a y b\* durante la inmersión en la solución hipertónica se desarrolla en los próximos párrafos.

#### 6.1.4.1 Cambios en el parámetro a\*:

En la Fig. 6.5 se presentan los cambios determinados en las muestras considerando los efectos de los factores “zona” y “tiempo de inmersión”.

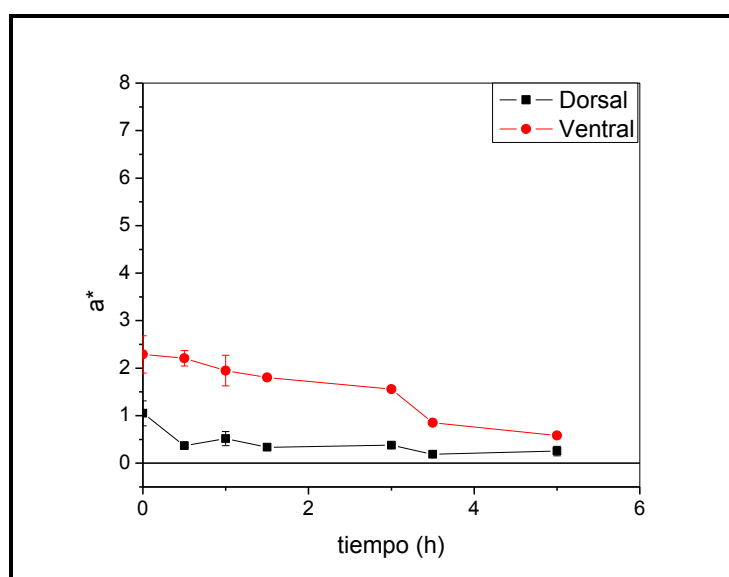


Fig. 6.5- Modificaciones en el parámetro a\* en los filetes de caballa durante la etapa de inmersión en solución hipertónica.

Los valores obtenidos a cada tiempo de muestreo fueron significativamente diferentes ( $p < 0,05$ ) entre las zonas ventral y dorsal. Las determinaciones en la zona ventral presentaron valores de  $a^*$  superiores a los obtenidos en la zona dorsal durante todo el tiempo que se mantuvieron inmersas en la solución. Los valores más altos de  $a^*$  en la zona ventral pueden estar relacionados por la distribución y localización de la mioglobina en el músculo, siendo ésta la hemoproteína responsable del almacenamiento y transporte de oxígeno dentro del tejido muscular que genera un color rojizo (Chaijan et al., 2005; Chen et al., 2003; Wetterskog & Undeland, 2004).

Ambas zonas presentaron una disminución estadísticamente significativa en la coordenada  $a^*$  durante todo el tiempo de inmersión, si bien la amplitud de esta disminución fue leve.

Luego, la tendencia de disminución obtenida podría estar asociada a un desangrado y lavado de las piezas durante la inmersión, de manera que pasarían los pigmentos (mioglobina) a la solución y por lo tanto disminuiría el valor del parámetro  $a^*$  (Corzo et al., 2006a y 2006b).

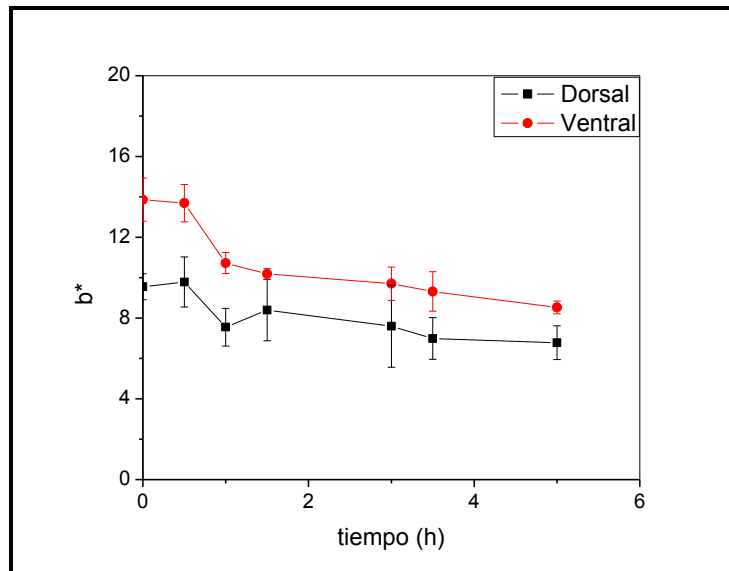
#### **6.1.4.2 Cambios en el parámetro $b^*$ :**

La evolución del parámetro  $b^*$  durante el tiempo de inmersión se presenta en la Fig. 6.6 para ambas zonas estudiadas encontrándose diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre las mismas. El área ventral se caracterizó por tener valores más altos que la zona dorsal.

El valor  $b^*$  estaría ligado al mayor contenido graso existente en la zona ventral, que se vería afectado por fenómenos oxidativos (Corzo et al., 2006b; Wetterskog & Undeland, 2004).

Se aplicó análisis ANOVA de una vía para determinar el efecto del factor “tiempo de inmersión” en la evolución de este parámetro de color en ambas zonas. En la zona ventral se observó una disminución significativa de  $b^*$  ( $p < 0,05$ ) respecto al valor inicial, a partir de la primera hora de salado, hasta finalizar el tratamiento de 5 h. Corzo et al. (2006) y Rodríguez et al. (2003) trabajando sobre muestras de sardina (*Sardinella aurita*) y algas (*P. columbina Montagne*), respectivamente, observaron una disminución en el valor de  $b^*$  durante los tratamientos de DO, atribuyéndolo a la difusión de pigmentos hacia la solución.

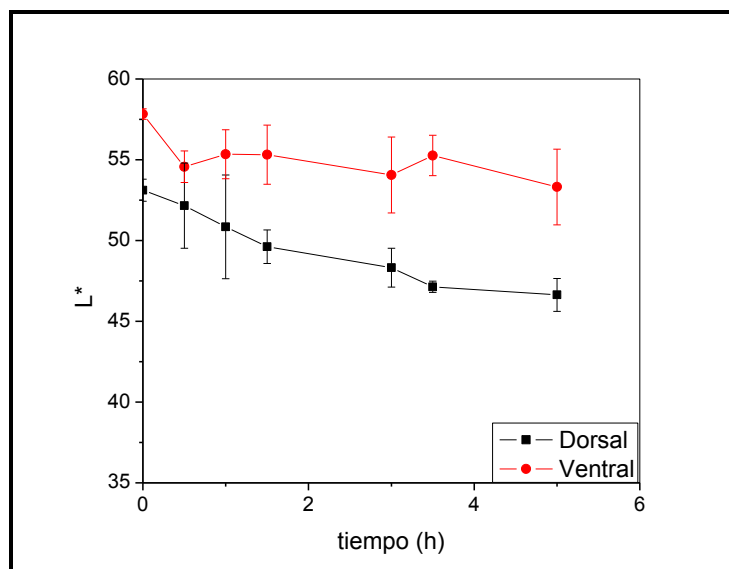
El parámetro  $b^*$  en la zona dorsal se mantuvo sin cambios significativos ( $p > 0,05$ ) durante todo el tiempo de inmersión.



**Fig.6.6-** Modificaciones en el parámetro  $b^*$  en los filetes de caballa durante la etapa de inmersión en solución hipertónica

#### 6.1.4.3 Cambios en el parámetro $L^*$ :

Los valores obtenidos en la zona ventral se mantuvieron en general por encima ( $p < 0,05$ ) de los hallados en la zona dorsal (Fig. 6.7). Esto está directamente relacionado con la coloración característica de los filetes de caballa, donde la parte ventral es más clara presentando valores más altos de  $L^*$  y la parte dorsal tiene una coloración más oscura. No se observó efecto significativo en el factor tiempo de inmersión sobre los valores de  $L^*$  en la zona ventral. En la zona dorsal a partir de tres horas de DO hubo diferencias significativas.



**Fig.6.7-** Modificaciones en el parámetro  $L^*$  en los filetes de caballa durante la etapa de inmersión en solución hipertónica

#### 6.1.4.4 Cambios en el valor $\Delta E^*$

En la figura 6.8 se presenta la evolución de  $\Delta E$  calculado mediante la Ec 3.3 Cap. 3, en las dos zonas anatómicas estudiadas, indicando un leve cambio en los parámetros de color durante la inmersión en la solución hipertónica con mayor aporte del parámetro  $b^*$  en dichos cambios. Se observa que la zona ventral presentó como tendencia global cambios significativamente ( $p < 0,05$ ) mayores que la zona dorsal influenciada por la evolución del valor de  $a^*$  y de  $b^*$ , como fue mencionado en los párrafos anteriores.

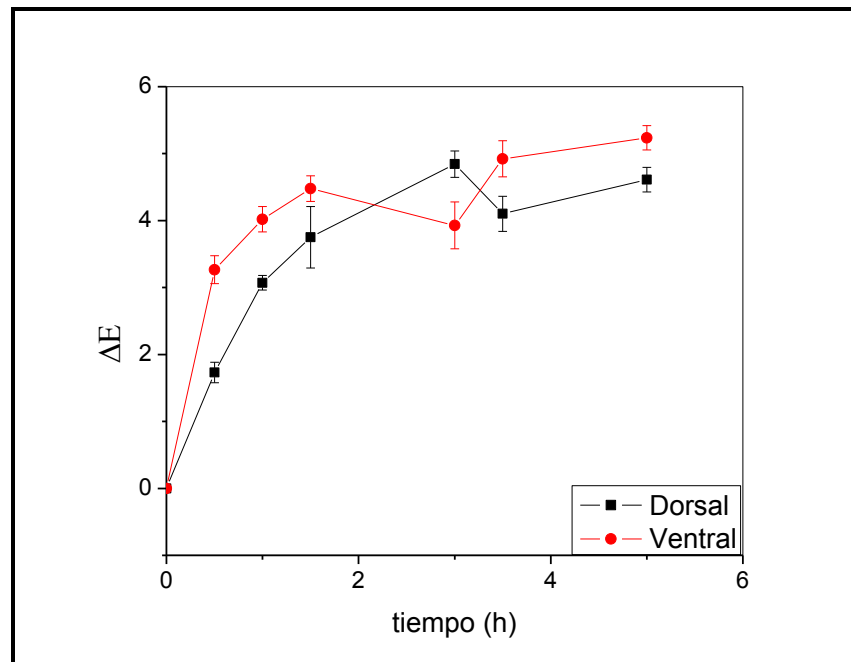


Fig.6.8- Modificaciones en el parámetro  $\Delta E$  en los filetes de caballa durante la etapa de inmersión en solución hipertónica

#### 6.1.5 Operaciones dentro del horno de ahumado: deshidratado y ahumado

A continuación se analizan los efectos de las distintas operaciones individuales que conforman la etapa dentro del horno de ahumado, considerando la evolución del color en los filetes de caballa, la deshidratación de los mismos y finalmente la evaluación microbiológica. Para ello se evaluaron los cambios en las operaciones de deshidratado y de ahumado propiamente dicho a dos temperaturas (22 y 28 °C), utilizando filetes deshidratados osmóticamente con diferentes tiempos de inmersión en solución hipertónica (1 y 3 h).

##### 6.1.5.1 Modificaciones en el color instrumental

El proceso de ahumado que se lleva a cabo en el correspondiente horno, donde ocurren operaciones de deshidratado-ahumado intervienen en el color final del producto, pues modifican



tanto la estructura del alimento como la de los pigmentos presentes, ya sea reduciéndolos o transformándolos de forma bioquímica, siendo en el caso de la caballa, la forma química y la concentración de las hemoproteínas, especialmente de mioglobina (Mb), uno de los factores determinantes (Sánchez-Zapata et al., 2011).

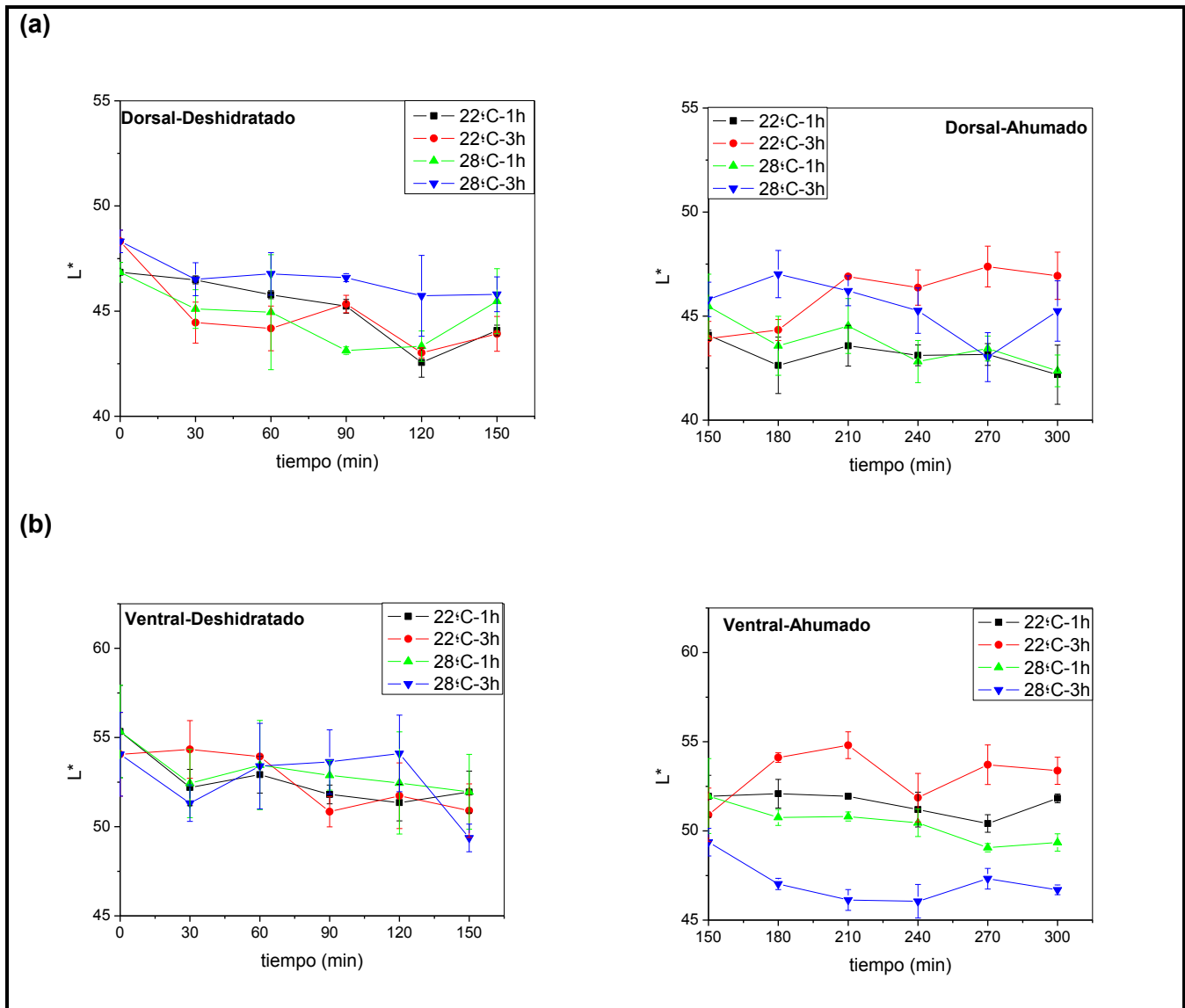
A continuación se analiza la evolución de las coordenadas colorimétricas (CIELAB) en la zona dorsal y ventral de las muestras, durante las operaciones de deshidratado-ahumado, en función del tiempo de DO y la temperatura de proceso. En las figuras 6.9, 6.10 y 6.11 se presentan la evolución de dichos valores.

Los parámetros se muestran discriminando la zona dorsal y la ventral, pues en las dos operaciones bajo estudio el factor “zona de medición” fue significativo ( $p < 0,05$ ).

El parámetro  $L^*$  (Fig. 6.9) fue superior ( $p < 0,05$ ) en la zona ventral con respecto a la dorsal, durante todo el tiempo de deshidratación en el horno. Como ha sido indicado en párrafos anteriores la zona dorsal se caracteriza por tener un contenido de lípidos menor que la zona ventral. De acuerdo a la relación inversa que presentan los contenidos de lípidos y el agua en las especies pesqueras, indicada y corroborada por Huss (1999), la zona dorsal posiblemente tendría mayor humedad, lo que explica las diferencias encontradas en ambas zonas.

Se observó una disminución estadísticamente significativa en este parámetro producida durante el inicio de la deshidratación en el horno para todas las muestras en las dos zonas, incrementándose con el tiempo, a excepción de las muestras de la zona ventral sometidas a una DO de 3 h y a 22 °C que recién luego de 90 minutos presentó una disminución significativa. La disminución del parámetro colorimétrico  $L^*$  en muestras biológicas, ha sido relacionada con la reducción en la cantidad de agua libre en superficie, disminuyendo así la luminiscencia (Birkeland et al., 2004; Cardinal et al., 2001; Choubert et al. 1992; Rørå et al., 1998).

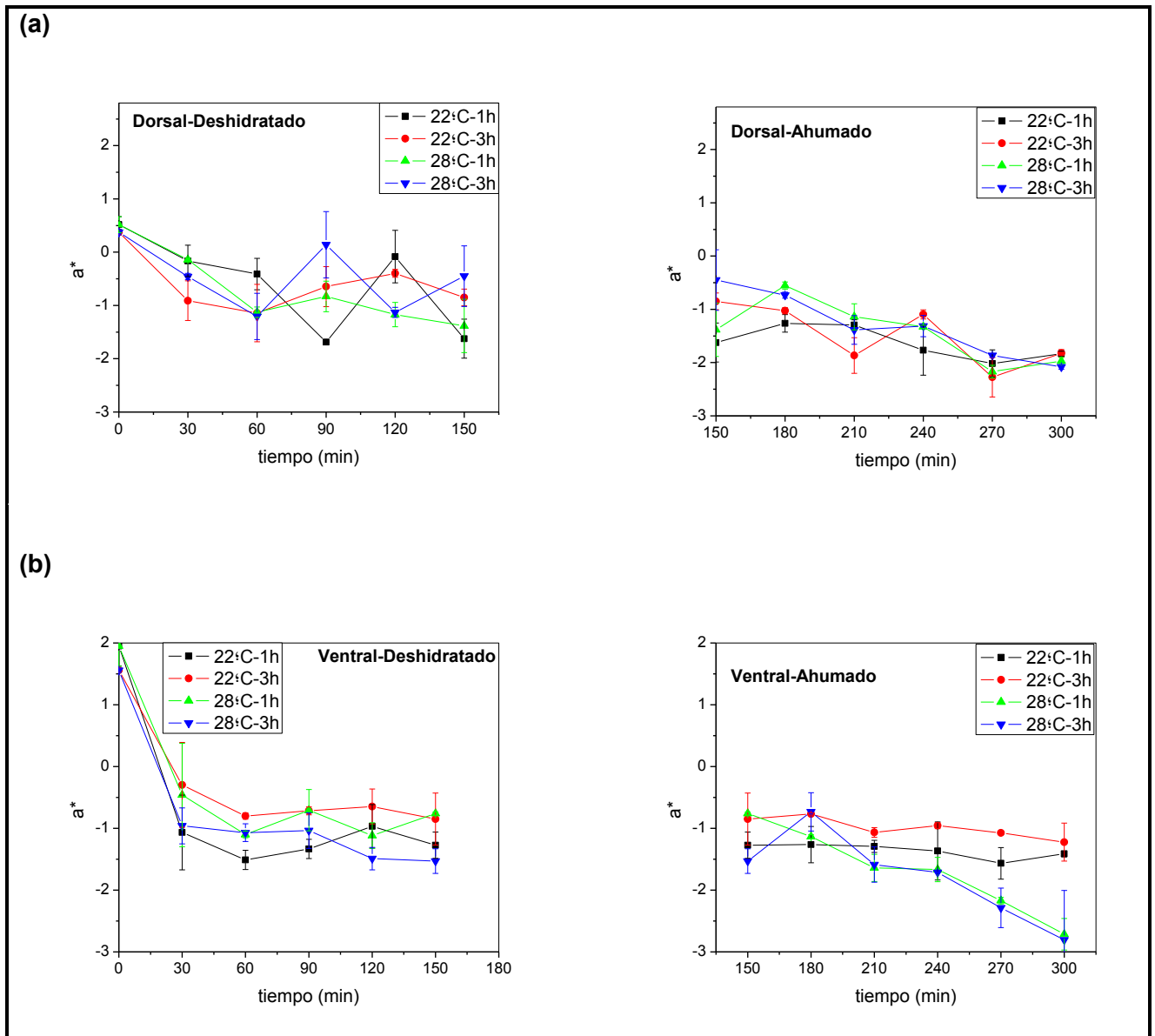
Durante el proceso de ahumado no se observó una tendencia definida. En la zona ventral los valores determinados a 28 °C tuvieron valores de  $L^*$  inferiores a los obtenidos a 22 °C, indicando el efecto de la temperatura sobre esta zona.



**Fig. 6.9-** Modificaciones en el parámetro  $L^*$  durante las operaciones de deshidratado y de ahumado que se llevan a cabo dentro del horno (a) Mediciones en la zona dorsal del filete, (b) mediciones en la zona ventral del filete; para distintas condiciones de tratamiento de deshidratación osmótica y temperatura de deshidratado-ahumado.

Con respecto a los valores de  $a^*$  (Fig. 6.10) y  $b^*$  (Fig. 6.11), índices del color rojo y amarillo respectivamente, el efecto en la zona de medición se detectó principalmente sobre el valor  $b^*$ , siendo superior en la zona ventral que en la dorsal. Los valores de  $a^*$ , fueron superiores en la zona ventral al inicio pero luego se mantuvieron por debajo de los obtenidos en la zona dorsal, aunque con grandes fluctuaciones.

El mayor contenido graso de la zona ventral, hace que sea más susceptible ante los tratamientos de salado, deshidratación y ahumado en cuanto a los cambios de color, indicando que un valor  $b^*$  más alto está relacionado con una coloración más amarilla y la disminución del valor de  $a^*$  debido a la oxidación de los hemopigmentos.



**Fig. 6.10-** Modificaciones en el parámetro  $a^*$  durante las operaciones de deshidratado y ahumado que se llevan a cabo dentro del horno (a) Mediciones en la zona dorsal del filete, (b) mediciones en la zona ventral del filete; ambas con variaciones en el tratamiento de deshidratación osmótica y en la temperatura de deshidratado-ahumado.

En ambas zonas estudiadas y para los tratamientos analizados se produjo una reducción del valor de  $a^*$  (Fig. 6.10) durante la operación de deshidratación dentro del horno, indicando que la coloración pasa del rojizo inicial a un tono más amarronado, aunque en la zona ventral la reducción tuvo una mayor amplitud. Dado que el pigmento principal que determina la coordenada  $a^*$  en la coloración del tejido muscular del pescado es la mioglobina (Mb) en gran medida y por las proporciones relativas de las tres formas de mioglobina: reducida (color púrpura/desoximioglobina), oxigenada (rojo/oximioglobina) y oxidada (marrón/metamioglobina), la temperatura puede actuar como iniciador de la oxidación de este compuesto, visualizado en la reducción del parámetro  $a^*$  (Yin & Faustman, 1993; Wetterskog & Undeland, 2004).

Durante el ahumado, el valor de  $a^*$  sigue disminuyendo ( $p < 0,05$ ) principalmente en las muestras tratadas a 28 °C en ambas zonas, siendo característica esta reducción de las especies como la caballa, luego de ser ahumadas (Sanchez-Zapáta et al, 2008). Las muestras tratadas a 22 °C no presentan una reducción significativa en la zona ventral y en la dorsal presenta fluctuaciones. En principio la coloración conferida por el humo depende de la sedimentación de sustancias colorantes (componentes fenólicos) y de las reacciones químicas producidas sobre la superficie del alimento (Möhler, 1980). Estas reacciones se denominan con el nombre de pardeamiento no enzimático de Maillard, donde intervienen azúcares reductores y grupos  $\epsilon$ -NH<sub>2</sub> de las aminos, para dar lugar a compuestos coloreados. El contenido de azúcares reductores (glucosa, fructosa) en el músculo de pescado ha sido definido como insignificante, por lo que los grupos carbonilos presentes en el humo reaccionan de manera similar con las aminos (Opstvedt, 1988). En el caso de este trabajo el azúcar incorporada durante el proceso de DO se suma a lo estos grupos carbonilos. De acuerdo a los estudios realizados por Cardinal et al. (2001) y Sérot et al. (2004) en pescado ahumado, el aumento de la temperatura implica además de una mayor deshidratación, un incremento en la deposición de componentes del humo cuya interacción con la matriz del pescado resulta en la variación del color (Sánchez-Zapata et al., 2011).

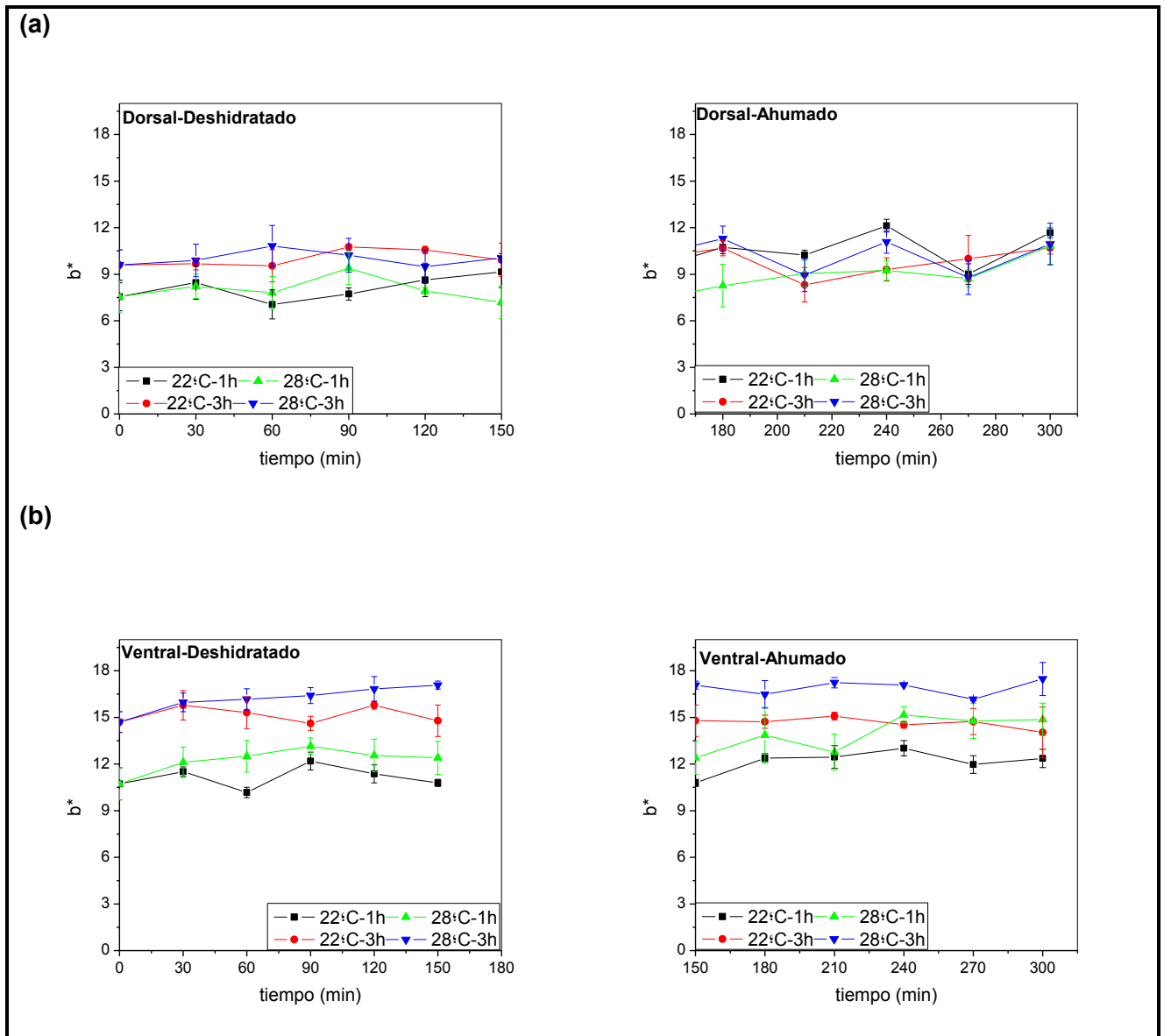
En las especies de escómbridos como la caballa, la alta concentración de hemopigmentos en conjunto con las reacciones química sobre la superficie del filete, favorecen la formación del color marrón oscuro (Sanchez-Zapáta et al, 2008) mientras que en las especies del tipo salmónidos (trucha arco iris y salmón) se promueve la concentración de carotenoides, pigmentos propios de la especie, llevando a un aumento en el valor de  $a^*$  y obteniendo un producto final más anaranjado (Choubert et al., 1992; Rørå et al. 1998; Cardinal et al, 2001).

La coordenada  $b^*$  no presentó diferencias significativas durante las dos operaciones dentro de horno. En general el aumento de esta coordenada hacia la coloración amarilla está asociado a procesos de oxidación lipídica. Durante la deshidratación, en la zona ventral los valores de las muestras tratadas con 3h de DO se encontraron por encima de las muestras con 1h de DO, siendo también superiores los valores obtenidos a 28 °C sobre 22 °C para ambos tratamientos de DO, indicando los posibles efecto prooxidantes que genera la sal en las mismas y el aumento de la temperatura así como la interacción entre los componentes del humo (mayor sedimentación a 28°C) y la matriz del músculo que llevan a una coloración en las muestras (Opstvedt, 1988).

Respecto al efecto inhibitor del humo sobre las reacciones de oxidación lipídica, esto ha sido relacionado con el accionar de sus componentes fenólicos (Connell, 1990; Möhler, 1980). Este efecto ha sido observado tanto en alimentos ahumados de forma tradicional (Deng et al., 1974; Goulas & Kontominas, 2005; Kjällstrand & Petterson, 2001) como mediante la aplicación de humo líquido (Estrada-Muñoz et al., 1998; Guillén & Cabo, 2004). Sérot et al. (2004) estudiaron el efecto

de distintas tecnologías de ahumado sobre el contenido final de componentes fenólicos en arenque (*Clupea harengus*). Ellos encontraron que la concentración de fenoles en la matriz del pescado está fuertemente afectada por el método utilizado, siendo que el ahumado mediante vaporización de humo líquido sobre los filetes a temperaturas cercanas a los 30 °C resultó en una alta deposición de componentes fenólicos, no así utilizando la misma técnica a una temperatura menor, 16 °C. En cuanto al ahumado tradicional, Cardinal et al. (2001) determinaron también que el aumento en la temperatura de proceso incrementa la deposición de componentes del humo sobre la superficie del filete y Sérot et al. (2004) indicaron que el humo producido por pirólisis del aserrín les generó una mayor deposición de fenoles que el generado por fricción. Es decir que el efecto antioxidante que tendrán estos compuestos en la matriz del producto no solo dependerá de la concentración en el medio utilizado para ahumar sino también de la condiciones del proceso.

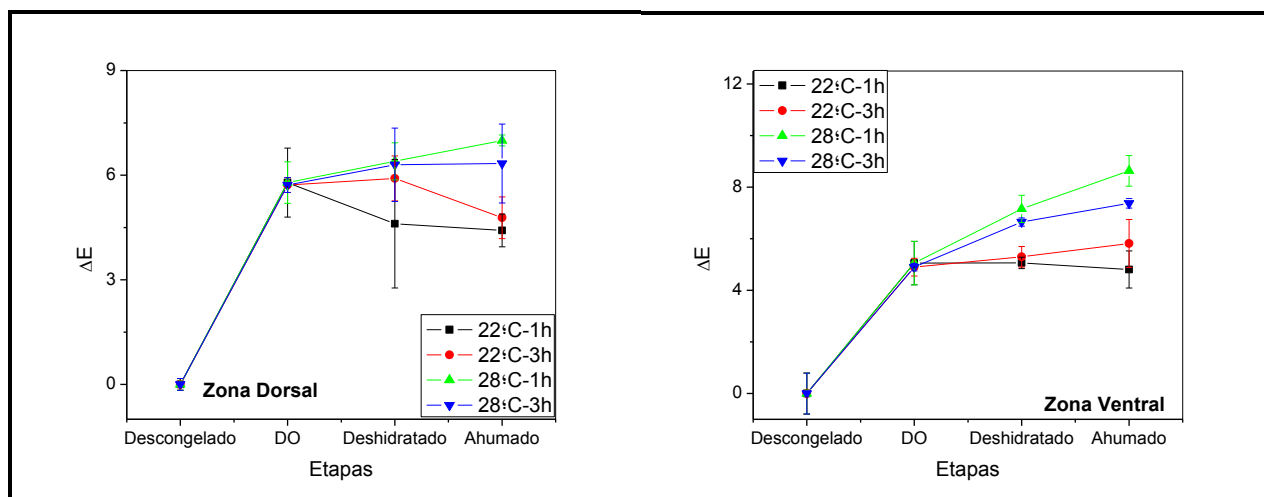
De acuerdo a Birkeland et al. (2004) muchos factores relacionados con la materia prima se encuentran involucrados en la evolución del color de las piezas durante el ahumado, como son tamaño y madurez sexual, composición proximal, la dieta y el proceso propiamente dicho. Por ello es que ciertos autores obtienen una disminución en todos los parámetros de color luego del ahumado en frío, respecto a la materia prima (Rørå et al., 1998); mientras que otros determinan una disminución en las coordenadas  $a^*$  y  $L^*$  con un aumento en  $b^*$  (Cardinal et al., 2001; Sánchez-Zapata et al., 2011).



**Fig. 6.11-** Modificaciones en el parámetro  $b^*$  durante las operaciones de deshidratado y de ahumado que se llevan a cabo dentro del horno (a) Mediciones en la zona dorsal del filete, (b) mediciones en la zona ventral del filete; ambas con variaciones en el tratamiento de deshidratación osmótica y en la temperatura de deshidratado-ahumado.

### 6.1.6 Modificaciones en el color instrumental: efecto global del proceso de ahumado

En la Fig. 6.12 se presentan las variaciones en el color ( $\Delta E$ ) superficial que sufre el producto en estudio, respecto a la materia prima descongelada, determinado con la Ec. 3.3 (Capítulo 3, Sec. 3.2.2.5). Los resultados permiten visualizar la contribución de cada etapa que compone el proceso de ahumado al cambio global de este indicador.



**Fig. 6.12-** Modificaciones en el color medido mediante el parámetro  $\Delta E$  durante las distintas etapas que componen el proceso de ahumado de caballa. Diferenciando entre la zona dorsal y ventral del filete; ambas con variaciones en el tratamiento de deshidratación osmótica y en la temperatura de deshidratado-ahumado

De acuerdo a los resultados obtenidos, ambas zonas estudiadas presentan, luego de la etapa de DO, cambios significativos ( $p < 0,05$ ) en el color. El efecto de la temperatura se vió principalmente reflejado en la zona ventral, dado que las muestras tratadas a 28 °C presentaron cambios significativos, mientras que a 22°C no se observaron diferencias. La disminución del parámetro  $a^*$ , durante las etapas dentro del horno a 28 °C, fue el factor más influyente sobre los cambios en el  $\Delta E$ . En cuanto al tiempo de DO, se detectó que dicho efecto fue significativo solo a 28°C.

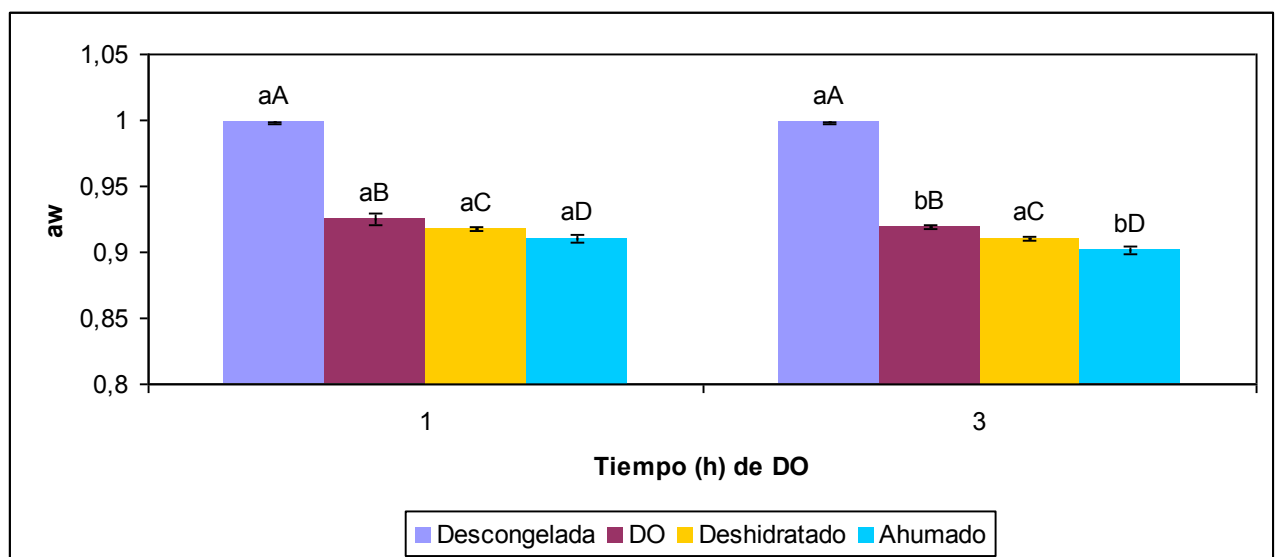
En la zona dorsal los valores de  $\Delta E$  en las etapas dentro del horno, presentaron una leve diferencia dado por el efecto de la temperatura durante el ahumado, sin presentar efecto significativo el factor tiempo de inmersión en la solución hipertónica. Para estas determinaciones los cambios en el valor de  $a^*$ , también fueron los que presentaron el mayor aporte sobre el valor final de  $\Delta E$ , indicando la influencia que presentan las reacciones de los componentes del humo con el alimento sobre la coloración final del mismo.

### **6.1.7 Evolución de la actividad de agua: efecto global del proceso de ahumado**

El valor de la actividad de agua en los productos pesqueros resulta un parámetro fundamental que aporta información importante relacionada con la estabilidad y la vida útil del producto (Fuentes et al., 2010), pues indica la disponibilidad de agua para el desarrollo de microorganismos y reacciones bioquímicas (Barbosa-Cánovas, 2007), en particular la oxidación lipídica analizada precedentemente (sección 6.1.2). Por otro lado, el conocimiento de la  $a_w$  y su evolución durante un proceso permite definir los tiempos de cada etapa que lo compone y que involucra un efecto sobre este parámetro, a fin de obtener un producto de alta calidad final y aceptable por el consumidor.

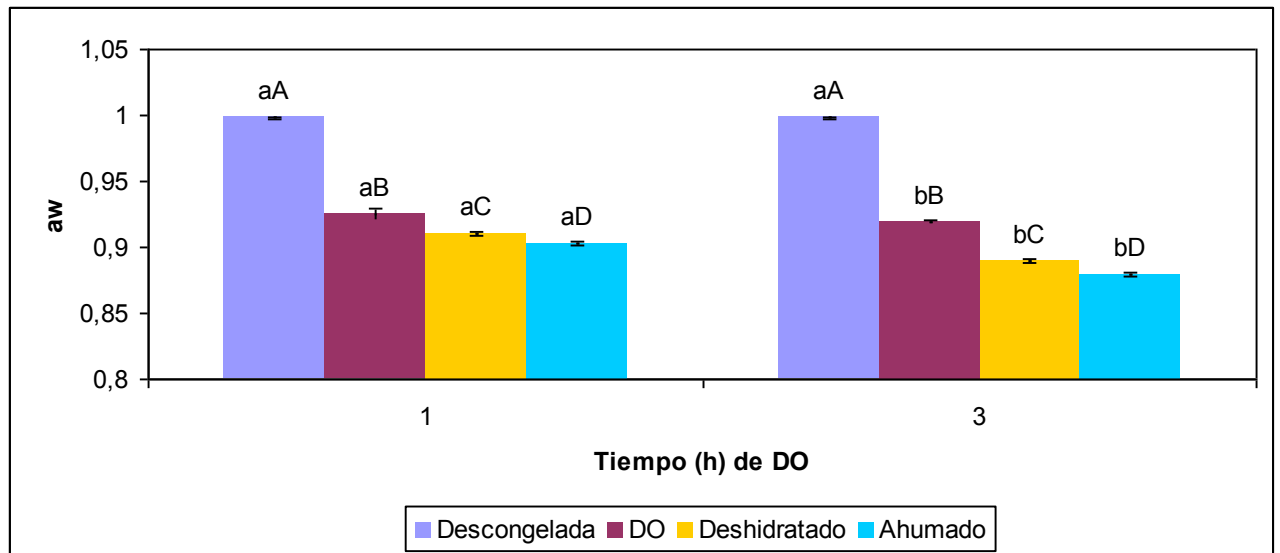
La  $a_w$  de las muestras fue determinada luego de finalizada cada etapa que compone el proceso de ahumado, considerando las variables tiempo de DO y temperatura dentro del horno, comenzando por la determinación de la  $a_w$  de las muestras descongeladas. Así, luego del aplicar el análisis ANOVA a los datos obtenidos, los tres factores resultaron ser significativos ( $p < 0,05$ ). Dentro del horno, al aumentar la temperatura los valores de  $a_w$  resultaron ser significativamente menores ( $p = 0,0154$ ), en todos los casos. De acuerdo a Comaposada et al. (2000) en sus estudios sobre el efecto de la temperatura y la concentración de sal en carne de cerdo, el resultado de estos parámetros sobre la deshidratación del producto está relacionada con la  $a_w$  de las muestras. Si la  $a_w$  es alta ( $> 0,75$ ) el efecto de la temperatura es significativo sobre la pérdida de agua y la consecuente disminución del parámetro  $a_w$ ; si por el contrario, es baja, por ejemplo en jamón curado en seco, un aumento en la temperatura tendrá solo un pequeño efecto de disminución de la  $a_w$  y de la humedad del músculo. En los resultados hallados en el presente trabajo de tesis, a  $22\text{ }^\circ\text{C}$  la disminución promedio fue de  $1,62 \pm 0,29\%$  mientras que a  $28\text{ }^\circ\text{C}$  fue de  $3,28 \pm 0,95\%$ , considerando que los valores de  $a_w$  inicial, luego del salado, se encontraban por encima del valor de saturación ( $0,75$ ), siendo con una 1 h de DO igual a  $0,925 \pm 0,004$  y  $0,914 \pm 0,001$  con 3 h de DO.

Mediante un ANOVA multifactorial considerando los efectos del “tiempo de inmersión” y las distintas “etapas” del proceso de ahumado (DO, deshidratado y ahumado), comenzando por la materia prima descongelada y aplicando comparación de medias por el test de Tukey, se obtuvieron los resultados presentados en conjunto en las Fig. 6.13 y 6.14 para los tratamientos a  $22$  y  $28\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente



**Fig. 6.13-** Evolución del parámetro  $a_w$  a partir de la aplicación de la tecnología de ahumado en filetes de caballa, con un horno a  $22\text{ }^\circ\text{C}$ . Letras mayúscula diferente indica diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre los tratamientos que componen el proceso de ahumado. Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) debido al tiempo de inmersión en la solución hipertónica.





**Fig. 6.14-** Evolución del parámetro  $a_w$  a partir de la aplicación de la tecnología de ahumado en filetes de caballa, con un horno a 28 °C. Letras mayúscula diferente indica diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre los tratamientos que componen el proceso de ahumado. Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) debido al tiempo de inmersión en la solución hipertónica.

Luego de la reducción de la  $a_w$  al finalizar el proceso de DO, las operaciones dentro del horno, (deshidratado y ahumado), presentaron diferentes comportamientos de acuerdo al tiempo de inmersión que tuvieron las muestras como pretratamiento y con ello el resultado de la interacción significativa entre factores ( $p < 0,05$ ). La operación de deshidratado, de acuerdo a su objetivo en la tecnología de ahumado, resultó en una disminución significativa de la actividad de agua de las muestras. A 28 °C este efecto fue significativamente mayor ( $p < 0,01$ ), presentado diferencias con el salado que rondaron en promedio un  $2,58 \pm 0,85$  %. En cuanto al ahumado, propiamente dicho, el producto no solo absorbe compuestos del humo sino que también pierde agua por deshidratación. En general todas las muestras estudiadas presentaron una disminución en la  $a_w$  luego del ahumado. La disminución de la actividad de agua durante el ahumado está ligada con la pérdida de agua superficial y con la difusión del contenido de agua interno hacia la superficie del filete. De acuerdo a los resultados presentados por Cardinal et al. (2001) sobre deshidratado y ahumado de filetes de salmón, bajo diferentes condiciones de proceso y de materia prima, la velocidad de difusión de agua está definida por el contenido de agua disponible en el músculo como también por el contenido graso de las muestras. Resultados similares fueron hallados por Mørkøre et al. (2001) y Rørå et al. (1998), también trabajando sobre filetes de salmón (*Salmo salar*).

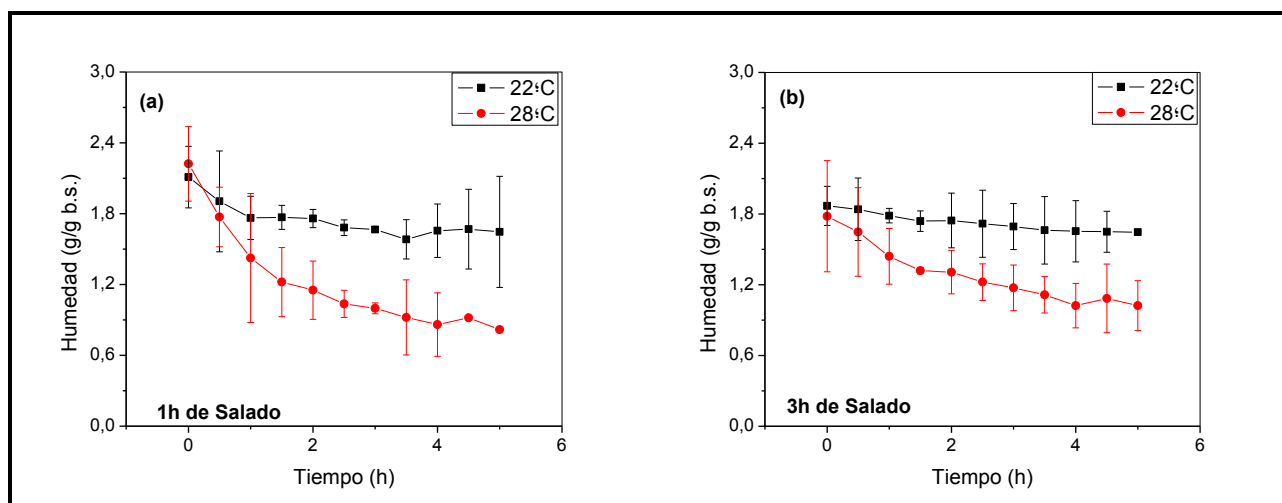
Los valores de  $a_w$  luego de finalizado el ahumado se encontraron en el rango 0,879 – 0,912, para los tratamientos extremos respectivamente (1h- 22 °C y 3h-28 °C). Estos resultados se ubican dentro de los informados por Fuentes et al. (2010) (0,877-0,931) para distintos productos

ahumados. De acuerdo a lo presentado en la revisión bibliográfica del presente trabajo de tesis, la disminución lograda de la  $a_w$  permitiría inhibir gran parte del desarrollo y crecimiento de la población microbiana (Troller, 1989), siendo necesario complementar esta barrera mediante condiciones de envasado y almacenamiento adecuadas para el producto y su preservación (Cardinal et al., 2004; Fuentes et al., 2010; Leistner & Gorris León, 1995).

### 6.1.8 Modelado de la etapa de ahumado (operaciones de deshidratado y ahumado) de filetes de caballa (*Scomber japonicus*). Determinación de coeficientes de difusión ( $D_{eff}$ ) de agua.

A continuación se analiza el efecto de las variables “tiempo de deshidratación osmótica” y “temperatura” de deshidratado-ahumado sobre el proceso de transferencia de masa, referido a la difusión de agua desde las muestras hacia el medio circundante.

En la figura 6.15 se representan las curvas de secado experimentales obtenidas a 22 y 28 °C, respectivamente, para las muestras deshidratadas osmóticamente durante 1 y 3 h. En principio puede observarse el efecto de la temperatura sobre las curvas de secado. Al aumentar la temperatura unos seis grados el contenido de humedad decrece significativamente ( $p < 0,05$ ).



**Fig. 6.15-** Efecto de la temperatura sobre los cambios en el contenido de humedad durante el proceso de deshidratado-ahumado de filetes deshidratados osmóticamente durante 1 h (a) y 3 h (b).

Estas curvas de deshidratación experimentales fueron utilizadas para predecir los valores de humedad en el equilibrio, aplicando las isothermas de sorción planteada en el Capítulo 5, Sec. 5.3.1.3. Bajo la suposición que no existe resistencia externa y por lo tanto la superficie del filete llega rápidamente al equilibrio con el aire, se estableció que a tiempo infinito el valor de humedad se encontraría en el equilibrio con una  $a_w$  del ambiente igual a 0,65 (condiciones de deshidratado-ahumado).

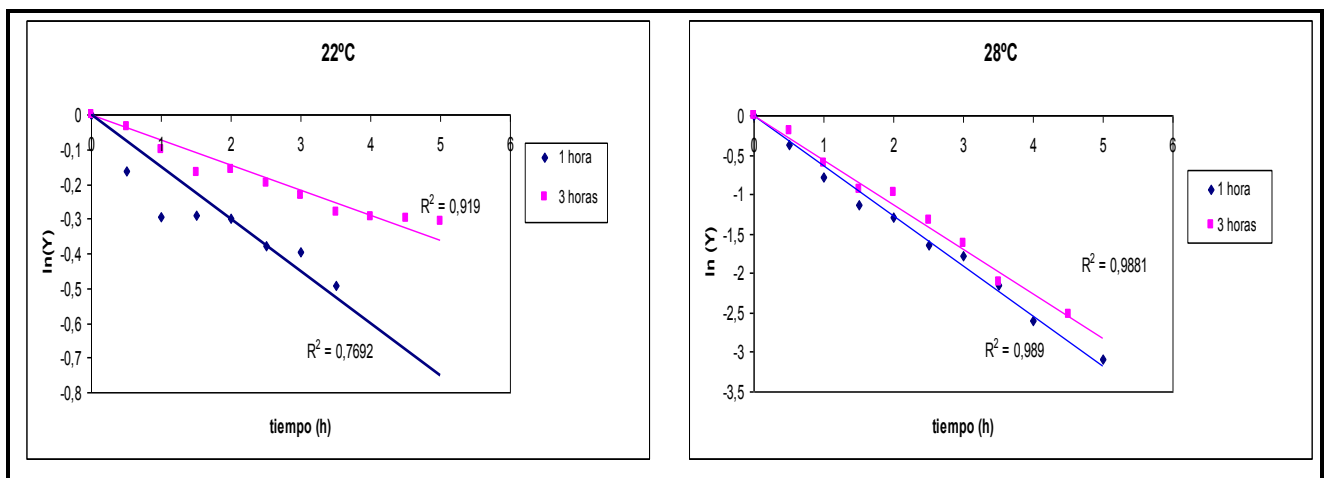
A partir de este valor de  $a_w$  y teniendo en cuenta las concentraciones de sal de las muestras se obtuvieron los valores de equilibrio presentados en la tabla 6.1:

**Tabla 6.1-** Valores de contenido de humedad en el equilibrio estimados con la isoterma de sorción de Oswin modificada, para ambos tiempo de inmersión en estudio

Tiempo de inmersión (h)	Valor de equilibrio (g/g b.s.)
1	0,751
3	1,024

El valor de equilibrio determinado para 3h de inmersión en la solución hipertónica fue mayor que el obtenido para las muestras tratadas durante una hora. El contenido de agua libre de acuerdo a su disponibilidad en la matriz del alimento resulta ser determinante para esta tendencia. Así las muestras menos saladas, presentan más contenido de agua libre, sin interactuar con los iones  $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$  de la sal, ni a partir de atracciones por puente de hidrógeno con la sacarosa, de modo que este producto es más proclive a la deshidratación. No así el producto deshidratado osmóticamente durante más tiempo. Pues, además de contener menor contenido de agua al comenzar el proceso de ahumado-deshidratado, la moléculas de agua están firmemente unidas de forma electrostática con los iones del ClNa (Comaposada et al., 2000).

A partir de los valores de humedad de equilibrio, se calculan los coeficientes de difusión utilizando la solución simplificada de la segunda ley de Fick, considerando a los filetes de caballa como placas planas semiinfinitas de acuerdo a la Ec. 2.5, presentada en el capítulo 2. Utilizando el método de la pendiente, al graficar  $\ln Y$  vs tiempo (Fig. 6.16) obtenemos los valores de coeficiente de difusión presentados en la tabla 6.2.



**Fig. 6.16-** Información de deshidratado a 22 y 28 °C de filetes de caballa salados previamente durante 1 y 3 horas.

**Tabla 6.2.**-Coeficientes efectivo de difusión de humedad ( $D_{eff}$ ) para el deshidratado-ahumado de caballa previamente deshidratada osmóticamente.

Temperatura (°C)	Tiempo de salado (h)	K $\left(\frac{\pi^2 D}{4L^2}\right)$	$D_{eff}$ (cm <sup>2</sup> /s)
22	1	-0,1115	3,310E-06
22	3	-0,0718	2,132E-06
28	1	-0,6334	1,881E-05
28	3	-0,5613	1,667E-05

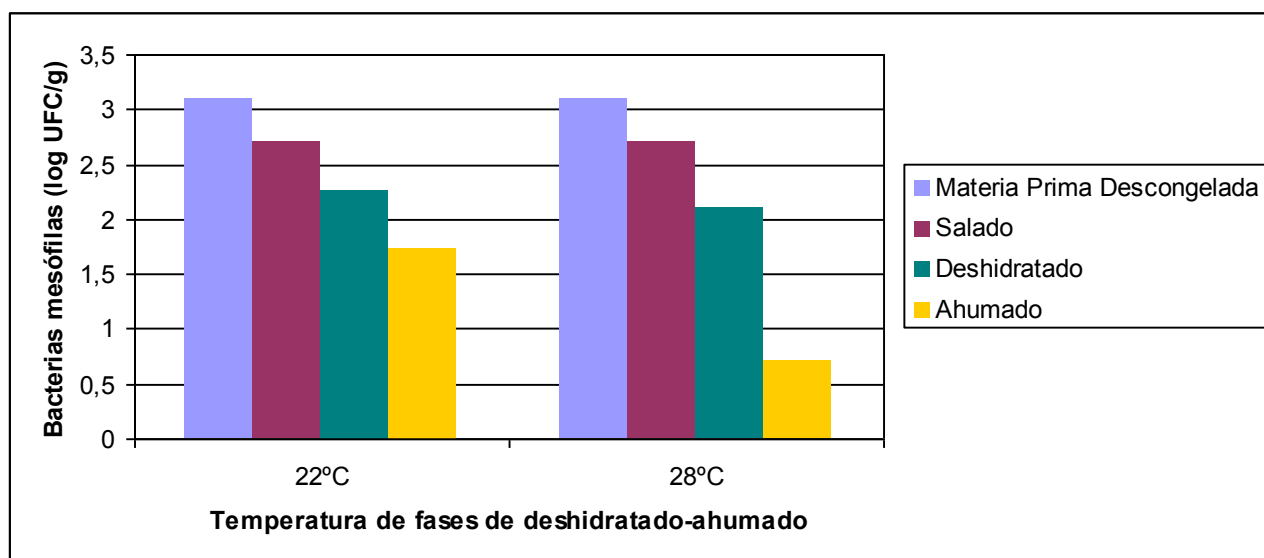
Los coeficientes de difusión de agua (Tabla 6.2) para las muestras saladas durante 1 hora resultaron ser más altos que los coeficientes de las muestras saladas durante 3 horas. Misma tendencia de disminución en la cinética de pérdida de agua fue obtenida por Berhimpon et al. (1990) en sus estudios sobre filetes salados de la especie pesquera *Trachurus mccullochi* Nichols, siendo menor la velocidad de deshidratación en las muestras con mayor concentración de sal. Mujaffar & Sankat (2005) determinaron en filetes salados de tiburón un  $D_{eff}$  igual a  $1,1 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, para un tratamiento de secado a 30 °C, mientras que para filete fresco bajo el mismo tratamiento el valor fue de  $2,5 \times 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/s, indicando el efecto del contenido de sal sobre la difusión de agua.

Considerando la temperatura, hay un efecto significativo de este factor sobre el coeficiente de difusión ( $p < 0,05$ ), dado que al aumentar la temperatura 6 grados centígrados, el coeficiente de difusión aumenta significativamente para ambos tratamientos de salado. El aumento de la temperatura implica el aumento de la energía cinética de las moléculas y por lo tanto la efectividad en la deshidratación pues la matriz del filete de pescado pierde mayor contenido de agua. El aumento en el coeficiente de difusión a partir del incremento en la temperatura de secado ha sido demostrado en diferentes materiales biológicos (Djendoubia et al., 2009; Ethmane Kane et al., 2009; Mujaffar & Sankat, 2005; Tello-Panduro et al., 2004).

### **6.1.9 Calidad microbiológica del producto final y comportamiento de la flora nativa durante las etapas del proceso de ahumado**

La evaluación de los resultados obtenidos del recuento inicial de bacterias mesófilas en los filetes de caballa descongeladas permitió determinar que el valor del mismo fue de  $1,25 \times 10^3$  UFC/g. Valores similares han sido observados por Deng et al. (1974) y por Kolodziejska et al. (2002) en *Scomber scombrus* congelada. No se detectó la presencia de *Staphylococcus aureus* ni clostridios sulfito-reductores. Estos resultados indican el cumplimiento de las normas sanitarias de procesamiento y manipulación de pescado, requisito para obtener materia prima de alta calidad inicial (Huss, 1999).

En la figura 6.17 se muestra el comportamiento de las bacterias mesófilas comenzando por la materia prima, el salado y durante las operaciones de deshidratado y ahumado estudiadas a dos temperaturas (22 y 28 °C) dentro del horno de ahumado.



**Fig. 6.17-** Recuentos de microorganismos mesófilos en los filetes de caballa durante el proceso de ahumado

Luego de la operación de DO la población de bacterias aerobias mesófilas se redujo a  $5,5 \times 10^2$  UFC/g. El salado y la deshidratación son factores de conservación cuyo efecto se relaciona esencialmente con la disminución del contenido de agua para el crecimiento y desarrollo de microorganismos, sumado al efecto bactericida de la sal provocando una disminución del recuento bacteriano (Frangos, et al., 2010; Huss, 1999; Kolodziejska et al., 2002; Olafsdóttir et al., 2005). Una reducción equivalente fue obtenida por Kolodziejska et al. (2002) en filetes de caballa (*Scomber scombrus*) luego de la inmersión en una solución concentrada en sal (200g/l). Olafsdóttir et al. (2005) determinaron que muestras de salmón (*Salmo salar*) con un contenido medio de sal de 5 g/g b.h., aproximadamente, presentaron menores recuentos de microorganismos que las muestras con una concentración de alrededor del 3 g/g b.h. y una tendencia similar fue obtenida por Truelstrup Hansen et al. (1995) en la misma especie pesquera.

Al finalizar la operación de ahumado a 22 °C el recuento fue de  $5,2 \times 10^2$  UFC/g mientras que a 28 °C el valor final fue de  $6,25 \times 10^1$  UFC/g, es decir que a 28 °C la reducción fue mayor ( $p < 0,05$ ). Como ha sido explicado en párrafos previos, diversos investigadores han determinado que el aumento de la temperatura de ahumado incrementa la cantidad de componentes del humo que se depositan sobre la superficie del alimento (Cardinal et al., 2001; Sérot et al., 2004). Entre estos componentes los compuestos fenólicos han sido caracterizados no solo por su efecto antioxidante sino también antimicrobiano (Faith et al., 1992; Suñen, 1998). Su mecanismo de acción involucra

daños a membranas, con pérdida de constituyentes citoplásmicos; inactivación irreversible de oxidasas y deshidrogenasas de membrana y desnaturalización de proteínas (Möhler, 1980; Pigott & Tucker, 1990). La mayor concentración de compuestos fenólicos junto con una deshidratación más elevada como consecuencia de un incremento en la temperatura de ahumado, hacen propicias las condiciones para disminuir el crecimiento microbiano. Valores similares fueron hallados por Gómez-Guillén et al. (2009) luego del ahumado en frío (26 °C) de distintas especies pesqueras como son la sardina (*Sardina Pilchardus*), el dorado (*Coryphaena hippurus*) y la bacaladilla (*Micromesistius poutassou*) y por Truelstrup Hansen et al. (1995) en salmón (*Salmo salar*) ahumado en frío (26 °C). Con la aplicación de un tratamiento de ahumado caliente sobre filetes de caballa, Hanumanthappa & Chandrasekhar (1987) y Kolodziejska et al. (2002), hallaron valores menores, asociándose esta diferencia con el método de procesamiento.

No se detectaron (<10 UFC/g) hongos y levaduras, ni clostridios sulfito-reductores, ni *Staphylococcus* spp. en los filetes de caballa durante todas las etapas que componen el proceso de ahumado y a las dos temperaturas de horno (22 y 28 °C) estudiadas. Estos resultados indican el efecto de las barreras interpuestas a partir de las distintas etapas del proceso de ahumado, que incluyen la concentración de sal y azúcar, la disminución de la aw y finalmente la sedimentación de los componentes del humo sobre la superficie de los mismos.

La aplicación de las bases de la Tecnología de Obstáculos (Leistner, 2000) para el desarrollo de productos pesqueros ahumados ha sido aplicada en distintas especies logrando alimentos seguros y de alta calidad nutricional (Kolodziejska et al, 2002; Truelstrup Hansen et al., 1995). Siendo el salado y la deshidratación factores de conservación cuyo efecto se relaciona esencialmente con la disminución del contenido de agua para el crecimiento y desarrollo de microorganismos, la operación de ahumado complementa estos obstáculos a partir del aporte de los componentes del humo, principalmente fenólicos. La acción antibacteriana del ahumado ha sido estudiada de forma particular analizando el efecto de extractos de humo, obtenidos a partir de distintas maderas, sobre cepas de microorganismos patógenos para los alimentos. Los autores Asita & Campbell (1990) encontraron que los extractos resultaron ser más activos contra las bacterias Gram-positivas que contra las bacterias Gram-negativas, si bien Suñen (1998), no obtuvo una tendencia diferente en cuanto al efecto de inhibición incluso respecto a mohos y levaduras.

Se observó que las barreras aplicadas y las condiciones higiénico-sanitarias en la elaboración del producto fueron suficientes para lograr una disminución importante de la flora nativa, observándose que a una temperatura superior de ahumado la eficiencia de esta barrera fue mayor.

## 6.2 Conclusiones parciales

En esta parte del estudio se establecieron las condiciones de DO de las muestras, previas a la etapa de ahumado. La solución hipertónica seleccionada estuvo compuesta por: 250 g ClNa y 30 g de sacarosa, ambos por litro de solución.

La inmersión de las muestras en la solución (vía húmeda) para su deshidratación, el corto tiempo de esta etapa y el uso de sacarosa habrían sido los factores que protegieron a los filetes de las reacciones de oxidación, pues no se observaron cambios significativos en el valor de TBA-RS.

La medición del color durante la DO permitió identificar cambios que a simple vista no fueron detectados, observándose que la zona ventral se caracterizó por valores más altos de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  que la dorsal. Los cambios en el color determinados mediante el valor de  $\Delta E$  fueron bajos encontrándose que el principal aporte estuvo dado por la disminución de  $b^*$ , que indicaría la posible difusión de los pigmentos coloreados a la solución hipertónica.

El estudio de la evolución del color de las muestras durante las operaciones dentro del horno (deshidratación y ahumado), permitió obtener una perspectiva de cómo interactúan los factores tiempo de DO y temperatura dentro del ahumadero, sobre dicho parámetro sensorial:

- En general durante las operaciones dentro del horno se produjo una disminución significativa de la coordenada  $L^*$  en ambas zonas, como consecuencia de la deshidratación de las mismas.
- El valor de  $a^*$  durante la deshidratación y ahumado disminuyó significativamente. La alta concentración de hemopigmentos en conjunto con las reacciones químicas sobre la superficie del filete, acrecentadas por la presencia de sacarosa (pardeamiento no enzimático de Maillard) favorecieron la formación del color marrón oscuro. Se detectó un efecto significativo de la temperatura sobre ambas zonas.
- La coordenada  $b^*$  no presentó diferencias significativas durante las dos operaciones realizadas en el horno. En la zona dorsal no se detectó un efecto claro de las variables tiempo de DO y temperatura en el horno. En la zona ventral las muestras tratadas con 3 h de DO obtuvieron valores superiores de  $b^*$  que las muestras tratadas con 1h. Lo mismo sucedió con el efecto de la temperatura, resultando mayor el valor de  $b^*$  para un tratamiento a 28 °C, lo que indica este sobre la coloración.

El análisis de los cambios en el color mediante el valor de  $\Delta E$ , indicaron cambios luego del salado con un efecto significativo de la temperatura principalmente sobre la zona ventral, considerándose que las reacciones entre los componentes del humo y la matriz del alimento se ven incrementadas al aumentar el valor de esta variable y por lo tanto el cambio en el color.

Los valores de  $a_w$  luego de finalizado el proceso de ahumado se encontraron en el rango de 0,879 – 0,912, Esto ubicaría a estos productos como alimentos de humedad intermedia y en una zona donde no se presentaría el peligro de crecimiento de microorganismos patógenos.

El estudio de la evolución del contenido de agua en las muestras dentro del horno, permitió el modelado de las variaciones de masa en función del tiempo de inmersión y temperatura del horno, definiendo los coeficientes de difusión para cada tratamiento. El modelo de sorción de Oswin desarrollado en el capítulo 5 permitió establecer los contenidos de humedad de las muestras en equilibrio con las condiciones de humedad relativa establecidas para las operaciones dentro del horno.

Los resultados microbiológicos permitieron determinar la calidad higiénico-sanitaria de la materia prima y la efectividad de las operaciones de salado, deshidratado y ahumado para reducir la población de la flora nativa mediante la combinación de los factores: disminución de  $a_w$ , utilización de ClNa y sacarosa como solutos, contenido de humedad, sedimentación de compuestos fenólicos.



# ***CAPÍTULO 7***

## **EVALUACIÓN SENSORIAL**

## **Capítulo 7. Evaluación Sensorial**

*Evaluación sensorial del producto final. Determinación del perfil de aroma y sabor. Prueba de aceptabilidad.*

La caracterización de un alimento es un proceso extenso y complejo que normalmente involucra a varias disciplinas científicas. El análisis sensorial del alimento, concretamente, la obtención del perfil descriptivo o «huella sensorial» del producto es una parte fundamental de esa caracterización (Pedrero & Pangborn, 1989; Watts et al., 1992).

Asimismo, una herramienta valiosa para definir el producto es también la determinación del nivel de aceptabilidad y comprensión de las preferencias en cuanto a las características sensoriales que le agradan/desagradan a los consumidores (Costell et al., 1992; Ramírez Navas, 2012).

En el presente capítulo se presenta la determinación del perfil del aroma y sabor de los filetes de caballa ahumada llevada a cabo por un panel de evaluadores entrenados. A partir de los descriptores obtenidos y del mapa de aroma y sabor del producto se planificó y llevó a cabo una prueba de aceptabilidad a fin de conocer la respuesta del consumidor frente al alimento.

### **7.1 Resultados**

#### **7.1.1 Análisis descriptivo del aroma y sabor.**

El panel de evaluadores expertos en el análisis de productos pesqueros junto el líder del panel, lograron, a partir de sesiones de desarrollo de vocabulario, definir los términos que mejor describen las características del sabor y aroma del producto a base de caballa ahumada en frío. Así, surgió una lista inicial de 20 descriptores, como resultado de las expresiones de los panelistas. Esta lista se redujo a una final de 12 descriptores luego de eliminar los términos con significado similar y teniendo en cuenta aquellos que, de acuerdo al objetivo de este estudio, permiten discriminar las muestras entre sí. Se procedió a definir en detalle cada descriptor atribuyéndole a cada uno una escala de evaluación, establecida por consenso del panel de evaluadores entrenados. En la siguiente tabla (Tabla 7.1) se presentan los descriptores obtenidos, junto con sus definiciones y los extremos de cada escala.

**Tabla 7.1-** Lista de descriptores por atributo: definición y escala

Atributo	Descriptor	Definición	Escala
Aroma	Intensidad global	Impacto global inicial del aroma antes de ingerir el alimento	Poco – Mucho
	A ahumado	Característico de alimentos ahumados.	Nada – Mucho
	A tostado	Característico a pan tostado	Nada – Mucho
	A pescado crudo	Característico de la especie que se está evaluando en estado crudo	Nada – Mucho
	Extraño	Ajeno a la composición del producto	Nada – Mucho
Sabor	Intensidad global	Impacto global de sabor al ingerir el alimento	Poco – Mucho
	Ahumado	Característico de alimentos ahumados	Nada – Mucho
	Salado	Sabor básico que se percibe, producido por el cloruro de sodio.	Nada – Mucho
	Dulce	Básico que se percibe por el contenido de sacarosa ,	Nada – Mucho
	Aceitoso	Percepción de sabor a aceite durante la masticación	Nada – Mucho
	A pescado crudo	Característico de la especie que se está evaluando sin cocción,	Nada – Mucho
	Extraño	Ajeno al producto	Nada – Mucho

Luego de la definición del vocabulario necesario para evaluar las muestras de filetes de caballa ahumada en frío, se realizó un análisis de muestras de este producto, ahumadas a las dos temperaturas ensayadas, 22 y 28°C. Estas evaluaciones se llevaron a cabo por duplicado en sesiones realizadas en días diferentes. Se planteó un modelo (Ec. 7.1) con los resultados obtenidos, donde el “Valor del descriptor” representa su valor medio.

$$\text{Valor del descriptor} \approx \text{Muestra} + \text{Evaluador} + \text{Sesión} + \text{Muestra} \times \text{Evaluador}$$

Ec. 7.1

La aplicación de dicho modelo junto con el análisis de varianza (ANOVA) a tres factores con interacción, utilizando el test de Fisher ( $\alpha=0,05$ ), permiten cotejar el desempeño del panel, considerando el factor juez como aleatorio, mientras que los factores producto y sesión como efecto fijo (Martin et al., 2000; Pagès & Husson, 2001; Husson & Pagès, 2003). Los resultados

obtenidos mediante ANOVA, teniendo en cuenta los efectos de los factores Muestra, Evaluador, Sesión y sus interacciones son presentados en la tabla 7.2.

**Tabla 7.2**-Resultados del análisis de varianza para cada descriptor sensorial. Valores del parámetro  $p$  para los efectos principales y la interacciones.

Descriptor	Muestra	Evaluador	Sesión	Evaluador x Muestra
<u>Intensidad global del aroma</u>	2,81E-18	0,835	0,126	9,04E-10
A ahumado	7,06E-19	0,620	0,910	0,0561
A tostado	3,98E-18	0,977	0,605	0,012
Extraño	0,377	0,213	0,295	0,357
A pescado crudo	0,908	0,131	0,670	0,001
<u>Intensidad global del sabor</u>	3,18E-19	0,349	0,712	0,002
Ahumado	3,67E-29	0,319	0,558	3,69E-07
Salado	0,0178	0,233	0,395	0,171
Dulce	0,0262	0,984	0,304	0,020
Aceitoso	2,25E-27	0,142	0,063	0,143
Extraño	0,046	0,451	0,258	0,013
A pescado crudo	0,415	0,018	0,388	5,59E-07

\*celdas con valores coloreadas indican que el valor- $p < 0,05$ , es decir que hay un efecto significativo en el factor analizado.

El análisis de la tabla anterior permite determinar el desempeño del panel al momento de diferenciar las muestras en cada descriptor. En la segunda columna de la tabla 7.2 se presentan los resultados del ANOVA para el efecto del factor **Muestra**, como índice del poder discriminante del panel. Los descriptores con valores  $p$  muy por debajo del 0,05 resultan eficientes para diferenciar las muestras, como son *Intensidad global del Aroma, a ahumado, a tostado, Intensidad global del sabor, Sabor a ahumado y Sabor aceitoso*. Los mismos descriptores, entre otros, también fueron utilizados por los investigadores Cardinal et al. (2004) para diferenciar filetes de salmón de distintas marcas comercializados en Europa.

En cuanto al análisis del factor principal **Evaluadores**, los resultados estadísticos indicaron que solo se encontraron valores significativamente diferentes en el descriptor *Sabor a pescado crudo*, con un valor  $p < 0,05$ . Con el fin de detectar diferencias entre las medias de los evaluadores se realizó un Test de Tukey ( $p < 0,05$ ) sobre los resultados obtenidos para este descriptor. De acuerdo a los resultados, el 60% de los evaluadores puntuó este descriptor entre 1 y 3 mientras que el 40% restante entre 3 y 5. Si bien en ambos casos son valores bajos en la escala, la diferencia en la puntuación indica una dispersión en la evaluación de este descriptor. Estos resultados indicarían que si bien los panelistas tuvieron sesiones de entrenamiento para evaluar este tipo de productos, el mismo es muy diferente a los tradicionalmente evaluados (cocidos) por este panel y se considera que la sesiones de entrenamiento pueden no haber sido suficientes para eliminar ese sesgo, considerando además que lo común es el consumo de productos cocidos.

El resto de los descriptores presentaron valores-p superiores a 0,05, indicando que no existieron diferencias significativas y que, por lo tanto, los jueces fueron consensuales usando la escala de intensidad de manera similar para la evaluación de los filetes de caballa (Husson & Pagès, 2003; Martin et al., 2000).

Los resultados del factor **Sesión** (tabla 7.2) demostraron que no hubo diferencias significativas ( $p > 0.05$ ) en los valores de los descriptores, lo cual se traduce en que el panel es reproducible inter-sesión y que usaron la escala de la misma manera en cada repetición (Latreille et al., 2006; Nogueira et al., 2006).

La reproducibilidad de los resultados del panel puede ser evaluada a partir de la interacción **Evaluador x Muestra**. Si la interacción es significativa para determinado descriptor, se puede inferir que no hubo consenso total entre los panelistas al momento de evaluar una muestra sobre las escalas de intensidad. Es así que la *Intensidad global del Aroma* presentó la mayor significancia en la interacción **Evaluador x Muestra**, mientras que los descriptores *Aroma ahumado*, *Aroma extraño*, *Sabor salado* y *Sabor aceitoso*, con sus respectivos p-valor 0,0561, 0,357, 0,171 y 0,143, indicaron que hubo consenso del panel al momento de calificarlos para cada muestra. Un análisis con mayor profundidad lleva a la determinación de los coeficientes de la interacción **Evaluador x Muestra** para cada evaluador y cada muestra. Estos coeficientes se determinan a partir de la diferencia entre el valor medio obtenido en una muestra para un determinado descriptor, considerando ambas sesiones, y el valor medio puntuado por el evaluador, como promedio de ambas sesiones. En la tabla 7.3 se presentan los valores para el descriptor *Intensidad global del Aroma* que presentó mayor significancia ( $p = 9,04E-10$ ) respecto a los otros descriptores.

**Tabla 7.3-** Coeficientes de la interacción entre los factores Evaluador y Muestra, para el descriptor Intensidad global del aroma y el total de los panelistas, siendo M1: caballa ahumada a 22°C y M2: caballa ahumada a 28°C

Evaluador	Intensidad global del aroma	
	M1	M2
1	-0,125	-0,125
2	0,625	0,875
3	-0,875	-0,625
4	0,125	-0,125
5	0,125	0,375
6	-0,375	0,375
7	0,125	-0,625
8	-0,625	-0,125

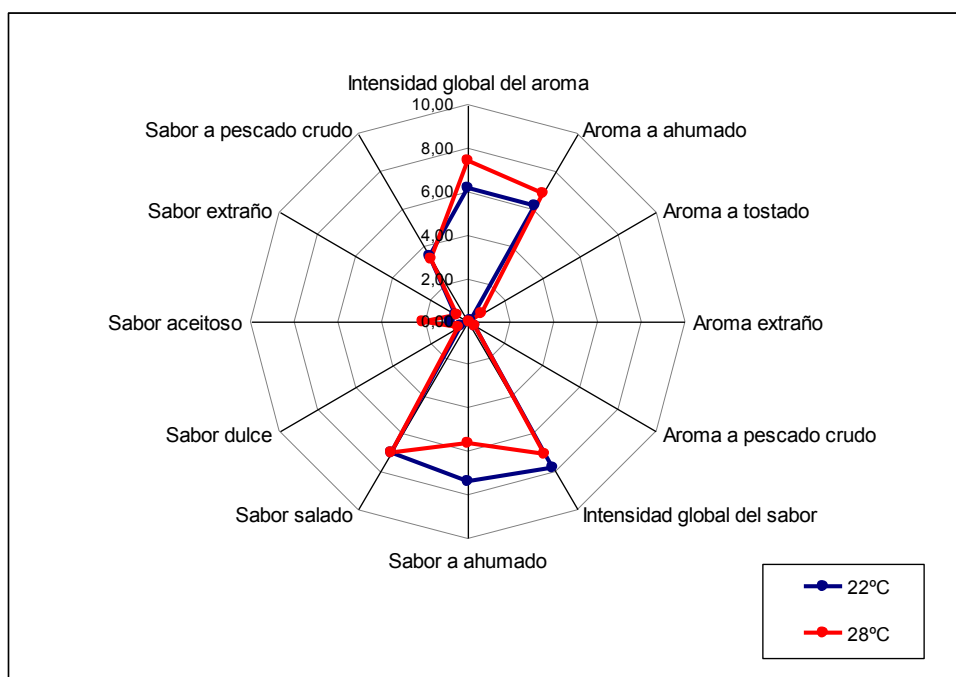
Los valores de la tabla 7.3 nos indican cuán cercana o alejada estuvo la puntuación de cada juez respecto a la media del panel al evaluar cada muestra en los descriptores correspondientes. De

acuerdo a ello, la mayoría de los valores indican que los jueces calificaron muy cerca de la media, siendo por ejemplo, el evaluador 2 y el 4 los más cercanos en puntuar ( $\pm 0,125$ ) las dos muestras respecto al valor medio del descriptor *Intensidad global del Aroma*. Es decir que si bien no hubo consenso exacto en la puntuación, el panel evaluó en general alrededor de un valor promedio, sin superar la diferencia de una unidad respecto a la media (Kermit & Lengard, 2005; Le & Husson, 2008).

Las discrepancias encontradas en la percepción de un descriptor, cuando todas las condiciones de evaluación se mantienen constantes, pueden relacionarse con un proceso interno individual del panelista (psicofísico), que afecta su enfoque hacia lo que debe percibir, a la hora de evaluar las muestras, que es muy difícil de determinar por el coordinador del panel e incluso por el mismo evaluador (Delwiche, 2004; Guirao, 2005).

De acuerdo al análisis realizado, el panel entrenado fue eficiente a la hora de discriminar entre muestras. En efecto, el factor **Muestra** fue significativo para la mayoría de los descriptores, logrando así que los evaluadores pudieran encontrar diferencias entre las muestras analizadas. El panel estuvo de acuerdo en la diferenciación de las muestras por seis descriptores principales, *Intensidad global del Aroma, a ahumado, a tostado, Intensidad global del sabor, a ahumado y aceitoso*. No hubo efecto del factor **Sesión**, indicando que el panel evaluó cada una de las muestras de la misma forma en las sesiones realizadas.

Los valores promedio de cada descriptor, luego del análisis del desempeño del panel, se presentan gráficamente en la fig. 7.1, como el perfil del aroma y sabor de los filetes de caballa ahumados a 22 y 28°C.



**Fig. 7.1-** Perfil de aroma y sabor de filetes de caballa ahumados a 22 y 28°C.

Como se observa en la Fig. 7.1 las muestras ahumadas a 28°C presentaron mayores valores absolutos en los parámetros relacionados con el aroma en cuanto a intensidad global y a ahumado. Resultados que concuerdan con los hallados por Cardinal et al. (2001) luego de realizar pruebas de ahumado de filetes de salmón a 20 y 30°C y Sérot et al. (2004) en arenque también a distintas temperaturas. De acuerdo a estos últimos autores el aumento del contenido de compuestos odorantes en relación con el aumento de la temperatura del horno podría ser debido a una mayor fluidez de la fase lipídica del músculo de pescado cuando la temperatura aumenta, lo que contribuye a la solubilización de los componentes del humo en la superficie.

Las muestras ahumadas a 22°C, presentaron valores superiores ( $p < 0,05$ ) en los descriptores del sabor: intensidad global y a ahumado. Resultados similares fueron obtenidos por Chan et al. (1975) al analizar el efecto de distintas variables de proceso de ahumado (temperatura, humedad relativa y velocidad del aire) sobre la difusión de los componentes del humo en el músculo de caballa. El contenido de humedad en las muestras es un factor fundamental para la difusión de los componentes del humo, pues actúa como medio de transporte para dicho proceso (Möhler, 1980). Es decir que las muestras al ser tratadas a una menor temperatura son deshidratadas en menor medida y por lo tanto, se genera una mayor absorción de los componentes del humo. Esto coincide con los resultados presentados en el capítulo 6, sec. 6.1.8, donde la humedad promedio en base seca de las muestras luego de las operaciones dentro del horno fue  $1,64 \pm 0,47$  g/g y  $0,81 \pm 0,01$  g/g, para 22°C y 28°C, respectivamente, presentando diferencias significativas entre estos valores.

### **7.1.2 Aceptabilidad global**

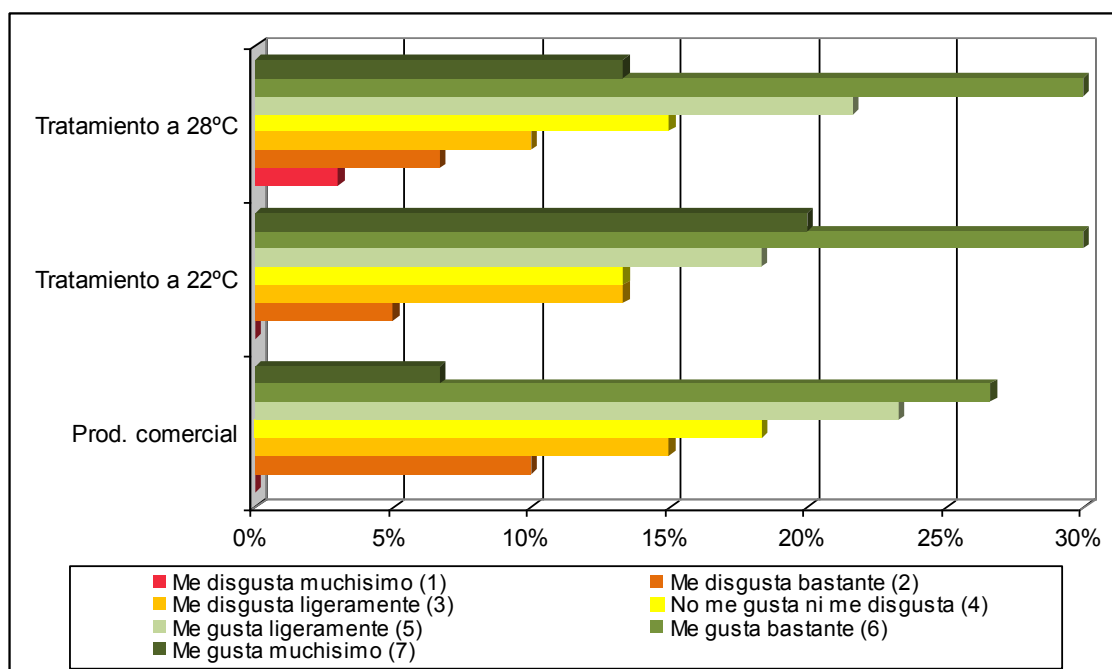
De acuerdo a lo manifestado en el capítulo 3, Sec. 3.7.2.1, la población reclutada estuvo compuesta por 65 panelistas. El 53% de los mismos fueron del sexo femenino y un 47% del masculino, en un rango etéreo comprendido entre 18 y 50 años. Las personas que accedieron a realizar el test fueron informadas previamente acerca del tipo de producto a evaluar, en cuanto a que se trataba de pescado y de su tratamiento de ahumado.

Los criterios de inclusión permitieron reducir fuentes de variación y obtener resultados consistentes que proporcionaron información válida sobre la aceptación de los productos desarrollados (Costell et al., 1992).

El objetivo de esta experiencia, como su nombre lo indica, fue determinar la aceptabilidad de los productos que se desarrollaron en el trabajo de tesis. Por tal motivo se realizó esta experiencia con los dos productos desarrollados y un tercero que se encuentra habitualmente en los comercios de la ciudad de Mar del Plata, al que pueden acceder fácilmente los consumidores. La evaluación fue realizada al día siguiente de elaborado el producto. Los panelistas debieron analizar 3 muestras, correspondiendo dos de ellas a filetes de caballa ahumada a 22 y 28 °C, correspondientes al producto en desarrollo en la presente tesis. La tercera muestra se trató de filetes de salmón rosado ahumado con humo líquido, adquiridos como producto “listo para consumir” en una pescadería de la ciudad de Mar del Plata. El salmón es reconocido mundialmente como la especie pesquera que por excelencia se utiliza para ahumar, siendo, por ejemplo en Europa un producto con un amplio rango poblacional de consumo y una considerable importancia económica para el mercado de los productos pesqueros (Cardinal et al., 2004; Espe et al., 2004; Løje, 2007).

Las respuestas de los consumidores, utilizando la metodología descrita en el capítulo 3 sec.3.2.7, referidas a la aceptabilidad global, los descriptores evaluados por la escala de JAR y el ranking de preferencia fueron convertidas a resultados numéricos a fin de facilitar el análisis estadístico (Gacula et al., 2007; Pedrero & Pangborn, 1989). Las escalas JAR se utilizan para evaluar el nivel de descriptores sensoriales específicos en un producto en relación al valor ideal para el consumidor (Rothman & Parker, 2009). En la Fig. 7.2 se representan las distribuciones porcentuales de la calificación para Aceptabilidad Global que cada consumidor le asignó a las muestras evaluadas.





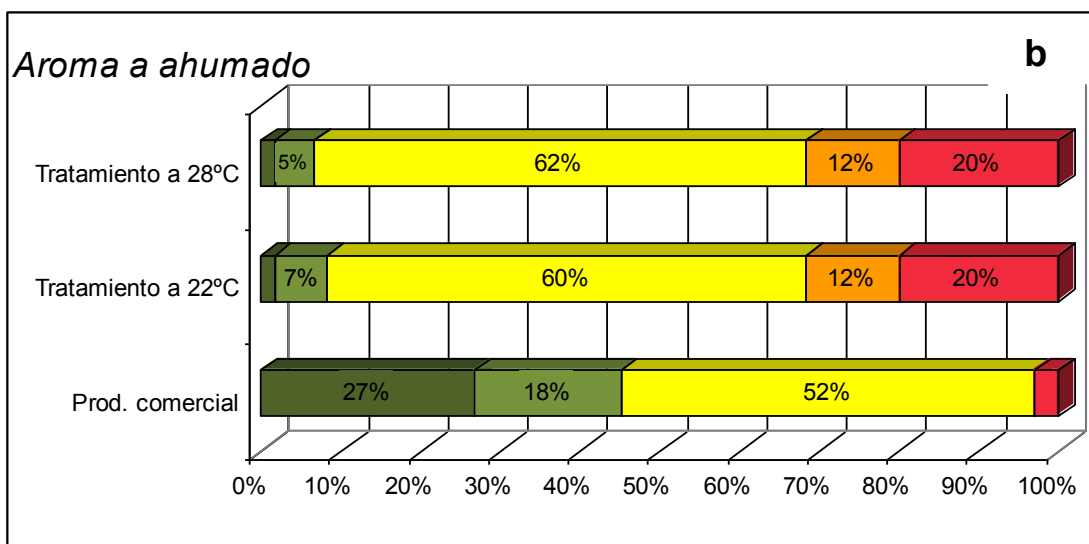
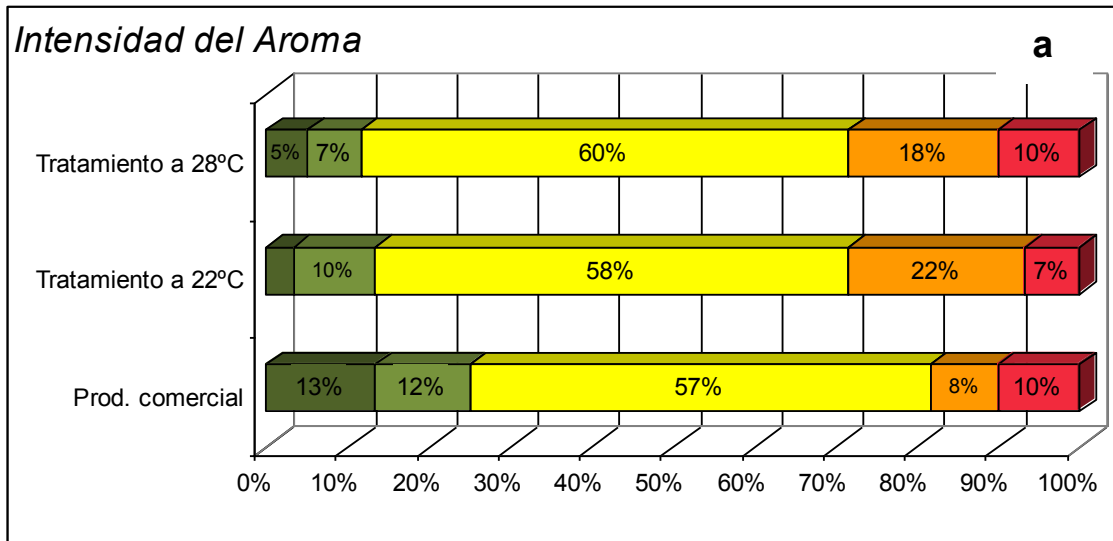
**Fig. 7.2-** Aceptabilidad global de las tres muestras evaluadas.

Se observa en el gráfico que todas las muestras presentaron una distribución unimodal, con el valor 6 (Me gusta bastante) como Moda. Analizando los resultados se determinó que el porcentaje acumulado de los valores de *Aceptabilidad Global* mayores a 4 puntos fue 68%, 65% y 56% para las muestras tratadas a 22 y 28 °C y para el producto comercial, respectivamente. El producto que se comercializa actualmente resultaría ser el menos aceptable, mientras que el producto desarrollado bajo un tratamiento de 22 °C sería el más aceptable por los consumidores.

De acuerdo al análisis de varianza los consumidores percibieron como aceptables las tres muestras, siendo que los puntajes promedio no fueron significativamente diferentes ( $p=0,1587$ ). Si bien se trata de productos que principalmente difieren en la especie pesquera y en el tratamiento de ahumado aplicado, de acuerdo a los resultados de aceptabilidad global, los consumidores responden favorablemente a los productos desarrollados.

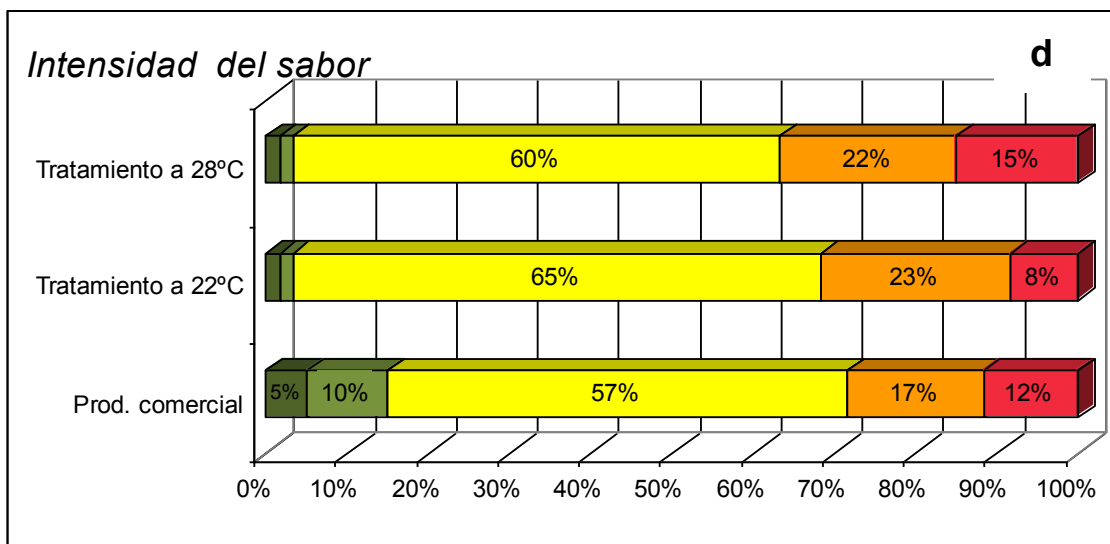
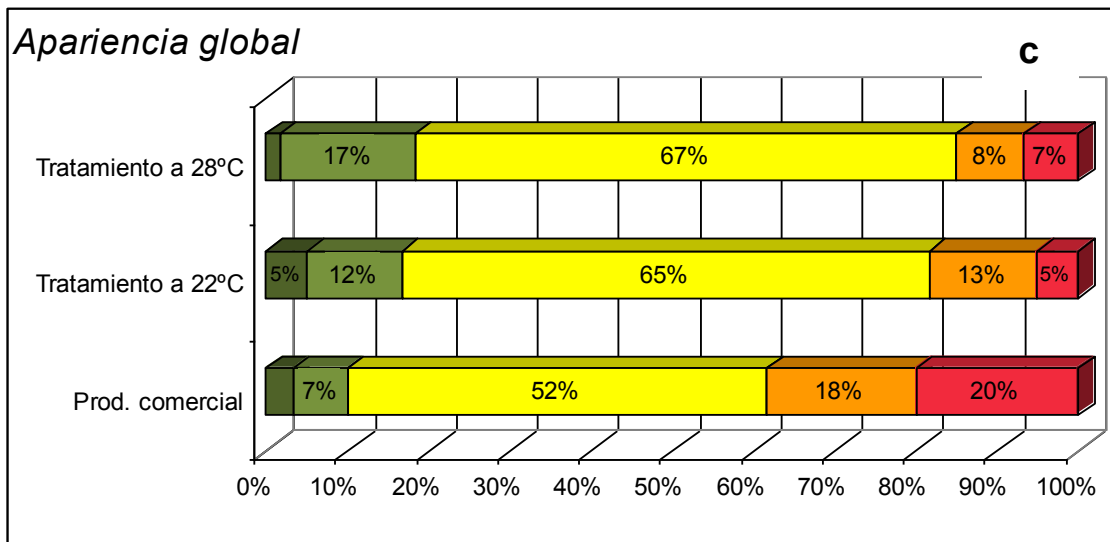
A fin de comprender la base de la aceptación de los productos analizados, la *Aceptabilidad global* fue valorada mediante la evaluación de seis descriptores. Los datos obtenidos con las escalas JAR proporcionan una idea de cómo los panelistas aceptan las muestras de acuerdo a su producto ideal o preferido. Dicha información sensorial puede ser una herramienta de diagnóstico para el desarrollo de productos, indicando que descriptores deben ser ajustados y en qué dirección (Gacula et al., 2007; Villegas et al., 2010). El análisis JAR recomienda valores cercanos al 60% en un descriptor para que sea considerado como apto. En el presente trabajo de tesis, los

resultados JAR se ilustran con el porcentaje de las respuestas tal como se muestra en la figuras 7.3-7.5.



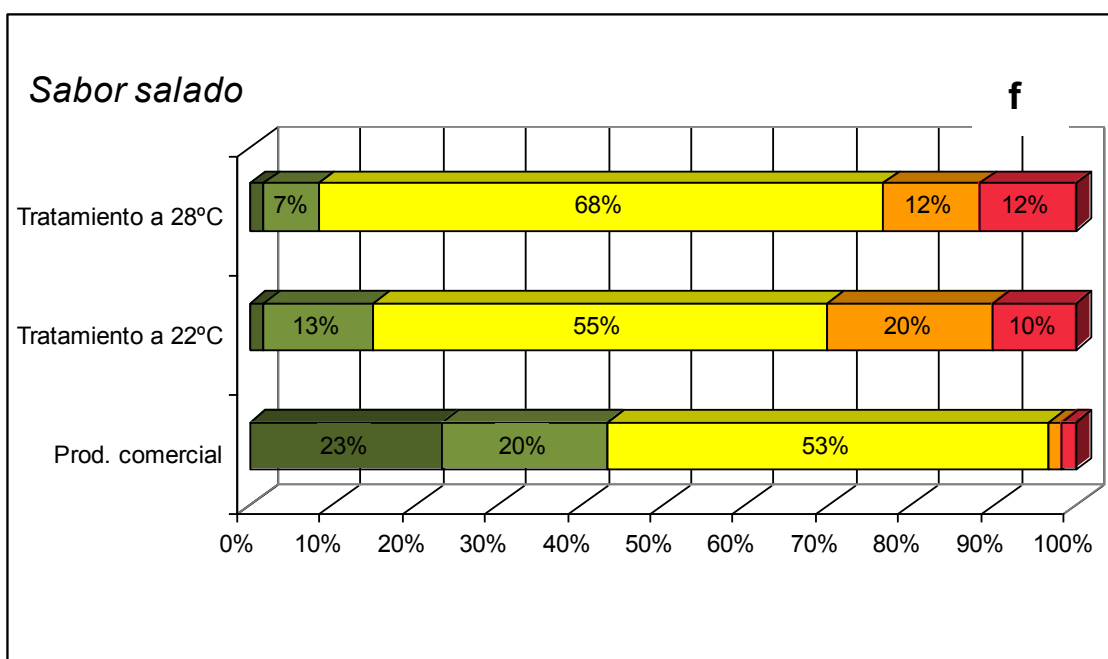
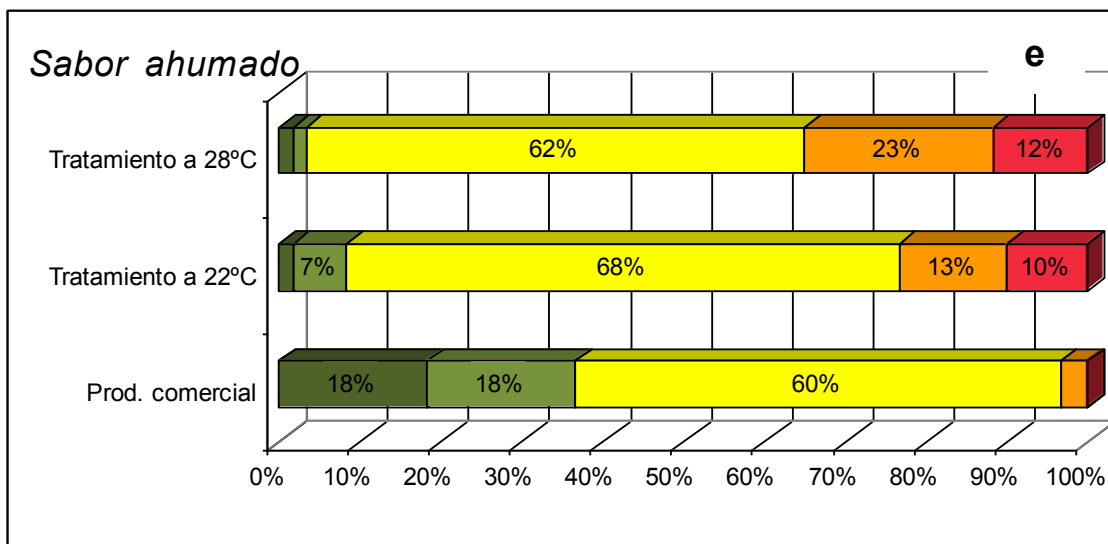
1 Muy bajo
  2
  3 Lo Justo
  4
  5 Muy alto

**Fig. 7.3-** Tendencia de los consumidores para evaluar la aceptabilidad de filetes de caballa ahumados a 22 y 28°C y de un producto comercial a base de salmón ahumado con humo líquido, mediante los porcentajes de respuesta sobre Intensidad del aroma (a) y a ahumado (b).



1 Muy bajo
  2
  3 Lo Justo
  4
  5 Muy alto

**Fig. 7.4-** Tendencia de los consumidores para evaluar la aceptabilidad de filetes de caballa ahumados a 22 y 28°C y de un producto comercial a base de salmón ahumado con humo líquido, mediante los porcentajes de respuesta sobre Apariencia global (c) e Intensidad del sabor (d).



■ 1 Muy bajo ■ 2 ■ 3 Lo Justo ■ 4 ■ 5 Muy alto

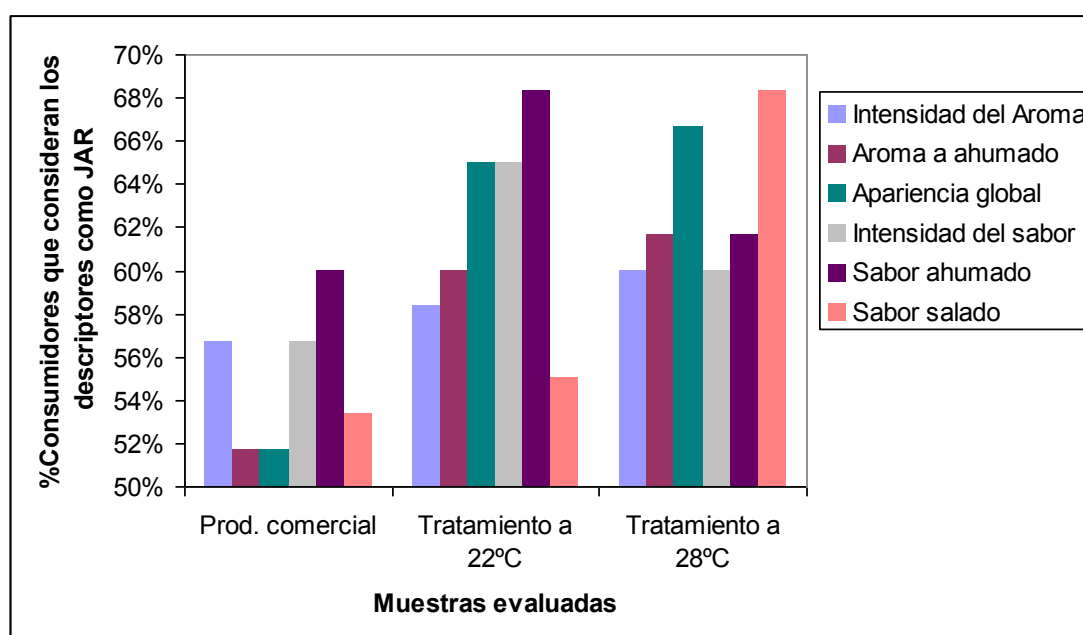
**Fig. 7.5-** Tendencia de los consumidores para evaluar la aceptabilidad de filetes de caballa ahumados a 22 y 28°C y de un producto comercial a base de salmón ahumado con humo líquido, mediante los porcentajes de respuesta sobre Sabor ahumado (c) y Sabor salado (d).

De acuerdo a los resultados obtenidos, los filetes de caballa tratados a 28°C pueden considerarse que se encuentran en el nivel óptimo de todos los descriptores evaluados. El aumento de la temperatura de ahumado supone un aumento en el número de consumidores que aprecian el producto como en el punto óptimo en los descriptores *Aroma ahumado*, *Sabor salado* y *Apariencia global*. Por otro lado, la muestra tratada a 22°C obtuvo el mayor porcentaje de consumidores que identifican la *Intensidad del sabor* y el *Sabor a ahumado* como JAR. Estos resultados pueden relacionarse con el perfil sensorial obtenido por el panel entrenado, siendo que el puntaje

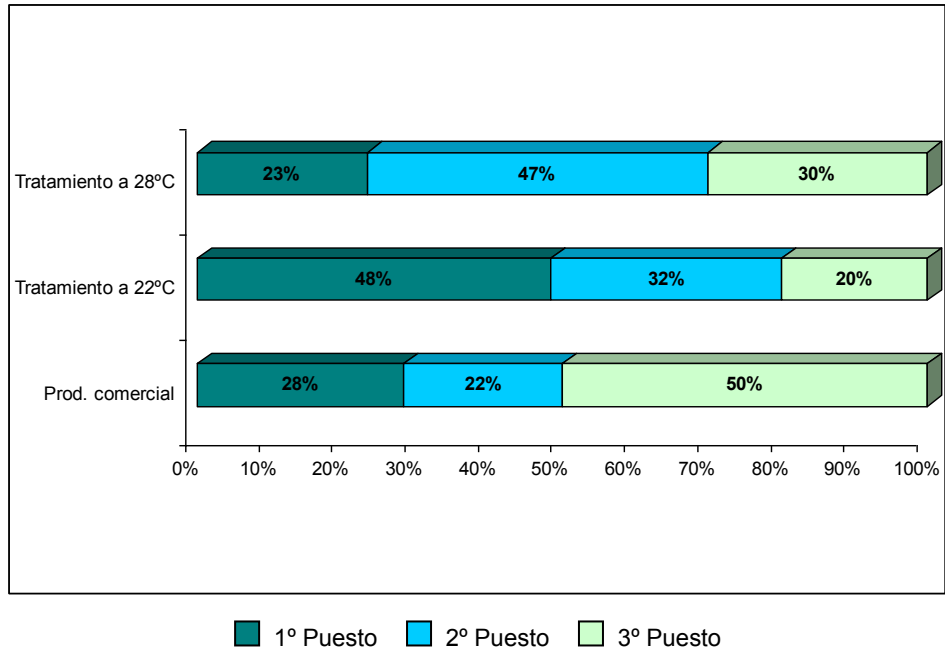
promedio otorgado por el panel entrenado podría corresponderse el punto JAR que consideran los consumidores.

En cuanto al producto comercial, ciertos parámetros fueron puntuados por un alto porcentaje de consumidores (cercano al 20%) como “muy bajos” en intensidad o “muy altos”. En cuanto a esta última calificación, el descriptor *Apariencia global* fue el más destacado, con un 20% de consumidores que lo apreciaron como “muy alto”. Esto puede estar influenciado por la combinación de colores que se genera en la matriz del salmón rosado junto con el humo líquido agregado a los filetes, logrando un producto muy atractivo pero que quizás es superior en cuanto al patrón interno que posee el consumidor acerca de la apariencia de un filete de pescado ahumado.

Si se analiza solo la puntuación JAR (valor en el punto justo) (Fig. 7.6) , puede observarse que las muestras elaboradas a partir de caballa presentan un mayor porcentaje de consumidores que puntúan a los descriptores como en su nivel ideal. Comparando ambas muestras de caballa, el producto a 28 °C presentó mayores porcentajes de puntuación JAR en los descriptores *Intensidad del Aroma*, *Aroma a ahumado*, *Apariencia global* y *Sabor ahumado* que el producto a 22 °C. En cuanto al producto comercial, de salmón ahumado, los porcentajes de consumidores que consideraron a los descriptores en su punto justo, fueron todos menores a los obtenidos para las muestras de caballa. Esto se relaciona con el mayor valor en el parámetro *Aceptabilidad global* que obtuvieron dichas muestras. Los resultados del test del ranking de preferencia se presentan en la Fig. 7.7.



**Fig. 7.6-** Muestras de pescado ahumado evaluadas frente al porcentaje de consumidores que consideran los descriptores como JAR.



**Fig. 7.7-** Resultados del test de Ranking de Preferencias.

De acuerdo a los porcentajes obtenidos, la muestra de caballa tratada a 22°C fue la preferida por los consumidores evaluados. A fin de determinar si los resultados fueron significativamente diferentes se analizaron de forma estadística con la ayuda del test de Friedman. El valor F de Friedman obtenido fue 7,95, superior al valor de  $\chi^2$  para 2 grados de libertad y un nivel de significación del 5% (5,99). A partir del ensayo de múltiple comparación se determinó que la muestra de caballa ahumada a 28°C y la muestra de salmón con humo líquido fueron preferidas de forma equivalente; mientras que la muestra de caballa ahumada a 22°C presentó diferencias significativas con las otras dos y dado el puntaje obtenido puede ser considerada como la de mayor preferencia entre la población ensayada.

## 7.2 Conclusiones parciales

Mediante el trabajo del panel entrenado en conjunto con el líder del panel se obtuvieron 20 descriptores preliminares, que luego de las sesiones de discusión llegaron a 12 descriptores y su definición, puntajes de referencia y escalas, para describir el sabor y el aroma de las muestras de caballa ahumada en frío. Los descriptores para los atributos que componen el aroma y sabor de las muestras fueron, para aroma: Intensidad global, a ahumado, a tostado, extraño y a pescado crudo y para el sabor: intensidad global, a ahumado, salado, dulce, aceitoso, extraño y a pescado crudo.

El panel resultó eficiente al momento de diferenciar las muestras de filetes de caballa ahumados a 22 y 28 °C, considerando cada descriptor. Así, los descriptores *Intensidad global del aroma*, *Aroma a ahumado*, *a tostado*, *Intensidad global del sabor*, *Sabor a ahumado* y *Sabor aceitoso*, resultaron ser los más efectivos ( $p < 0,05$ ) para identificar las muestras.

Los valores promedio para cada descriptor fueron plasmados en un gráfico radial, representando el perfil del sabor y el aroma de cada muestra. A 28 °C las muestras se caracterizaron por presentar valores mayores en intensidad global del aroma ( $\approx 7,5$  pts.) y aroma a ahumado ( $\approx 7$  pts.). Las muestras tratadas a 22 °C tuvieron mayores puntuaciones en la intensidad global del sabor ( $\approx 7,5$  pts.) y sabor a ahumado ( $\approx 7$  pts.).

Las muestras de caballa ahumada recibieron una buena aceptación entre los consumidores, dado que sus puntajes en la evaluación de la aceptabilidad global fueron mayoritariamente 5, 6 y 7 (me gusta ligeramente, bastante y muchísimo). Mediante las escalas JAR se logró identificar cuán lejos estaban las muestras, en cuanto a los descriptores sensoriales evaluados, respecto al producto ideal para el consumidor. Esto permite establecer sobre qué parámetros debe trabajarse para llegar al punto justo. La respuesta de los consumidores indicó que el producto ahumado a 28°C se encuentra en el punto justo en todos los descriptores evaluados.

El producto a 22 °C obtuvo el mayor porcentaje de consumidores que identifican la *Intensidad del sabor* y el *Sabor a ahumado* como en el punto justo. Estos resultados se corresponderían con un puntaje de aproximadamente 7 en la escala de intensidad de acuerdo al panel entrenado.

A partir de los resultados de orden de preferencia, la muestra de caballa ahumada a 22°C se ubicó como primera en el orden de preferencia, mientras que la muestra de caballa ahumada a 28 °C y la muestra de salmón con humo líquido fueron preferidas de forma equivalente por el consumidor.

De acuerdo al análisis que se puede efectuar considerando los resultados del test de JAR y el orden de preferencia se podría inferir que para los consumidores los descriptores Intensidad del sabor y Sabor a Ahumado fueron los más importantes para definir su elección.

Desde el punto de vista del desarrollo realizado en esta tesis, estos resultados fueron altamente positivos y alentadores, dado que ubican al producto ahumado a 22 °C en primer lugar y el ahumado a 28 °C y el producto comercial en el mismo orden de preferencia de este último. Lo que indica que ambos productos desarrollados no sólo fueron aceptados por el consumidor, sino que tuvieron mayor preferencia o preferencia equivalente que aquel que se encuentra en el mercado.



# ***CAPÍTULO 8***

---

## **CONCLUSIONES GENERALES**

## Capítulo 8. Conclusiones generales

En el presente trabajo de Tesis se estudió el proceso tecnológico para realizar el ahumado en frío de filetes de caballa (*Scomber japonicus*), con el fin de proporcionar la información científico-técnica necesaria para colaborar con un óptimo aprovechamiento del recurso y un agregado de valor al mismo. El estudio abarcó desde el análisis de las características fisicoquímicas de la materia prima durante su almacenamiento congelado hasta la evaluación de aceptabilidad sensorial del producto final ahumado. En virtud de ello, pueden expresarse las siguientes conclusiones generales:

- La especie pesquera en estudio, *Scomber japonicus*, se caracterizó por tener un alto contenido graso ( $15,86 \pm 0,91\%$ ), con un porcentaje significativamente superior en el músculo oscuro respecto al músculo claro. Se determinó en ambos músculos un elevado porcentaje de ácidos grasos mono y poliinsaturados, con altas concentraciones de ácidos grasos  $\omega 3$ , entre ellos EPA y DHA lo que ubica a esta especie entre aquellas con los mayores valores de este tipo de ácidos grasos sumamente beneficiosos desde el punto de vista de la salud.
- Durante su almacenamiento congelado a  $-19\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , se obtuvo una disminución significativa en el contenido de AGPI y también en los AGMI (en menor medida), una disminución en el Índice de Polienos y un aumento significativo en el valor de TBA-RS indicando la ocurrencia de oxidación lipídica. Durante el almacenamiento, el comportamiento del valor TBA-RS entre los músculos fue diferente observándose un aumento importante ( $p < 0,05$ ) en este valor para el músculo oscuro con respecto al claro. Se observó que el comportamiento del parámetro TBA-RS determinado sobre el filete fue similar al del músculo oscuro, lo que estaría indicando la importancia de los recaudos ante la oxidación que deben ser tomados en las restantes operaciones del proceso: DO, deshidratado y ahumado. Las diferencias observadas en los valores TBA-RS entre los músculos fueron atribuidas principalmente a las diferencias en el contenido lipídico.
- El valor inicial de NBVT en caballa congelada fue de  $15,48 \pm 0,36$  mg/100 g muestra b.h. Durante el almacenamiento congelado este índice presentó una tendencia de aumento lineal  $R^2: 0,888$ . La tendencia de aumento en el contenido de compuestos nitrogenados volátiles indicaría que la actividad enzimática continuaría aún a  $-19 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- El parámetro  $\Delta E$ , durante el almacenamiento congelado, mostró cambios en el color durante todo el mismo y en ambas estudiadas (dorsal y ventral) se determinaron valores similares luego de 12 meses. Los cambios obtenidos en los resultados de  $\Delta E$  estuvieron principalmente influenciados por el aporte de la disminución en la coordenada  $L^*$ , con un aporte menor de  $b^*$ ,

siendo el de  $a^*$  despreciable. Dado que el  $L^*$  se encuentra relacionado con la deshidratación, esta sería entonces la principal razón de los cambios obtenidos en el color, existiendo un aporte en estos cambios dados por la oxidación lipídica

- La heterogeneidad del filete en cuanto a los distintos tipos de músculos que lo conforman, las diferencias en la composición proximal de cada uno de ellos y los diferentes comportamientos hallados durante el almacenamiento, muestran la complejidad de la materia prima utilizada y explican la evolución de los cambios fisicoquímicos durante el mismo.
- El estudio de las cinéticas de DO permitió concluir que mediante la incorporación de sacarosa en la solución hipertónica se obtuvieron muestras menos saladas con el mismo efecto sobre la pérdida de agua. Para realizar el modelado matemático de dichas cinéticas, la ecuación empírica de Peleg presentó un comportamiento versátil y con buenos resultados estadísticos, altos valores de  $R^2$  y bajos valores de RMSE. A partir de los ajustes de este modelo a los datos experimentales de contenido de agua, se obtuvo un modelo general en función de las concentraciones de los solutos (ClNa y sacarosa) en las soluciones hipertónicas y del tiempo de inmersión. Este modelo permitió predecir el comportamiento de transferencia de masa en el proceso de DO de filetes de caballa, bajo las condiciones experimentales estudiadas.
- Respecto al comportamiento de sorción de los filetes de caballa (*Scomber japonicus*) deshidratados osmóticamente, las curvas fueron del tipo III dentro de la clasificación de BET. El contenido de sal en las muestras tuvo un efecto significativo sobre la relación entre la  $a_w$  y el contenido de humedad en las mismas.
- El modelo de Oswin presentó el mejor comportamiento para describir la relación entre la actividad del agua, el contenido de humedad en equilibrio y la concentración final de sal en filetes de caballa osmodeshidratadas.
- A fin de realizar el estudio del proceso de ahumado, se establecieron las condiciones de DO de las muestras, previas a las operaciones que lo conforman. Así, la solución hipertónica seleccionada estuvo compuesta por: 250 g ClNa y 30 g de sacarosa, ambos por litro de solución. La inmersión de las muestras en la solución (vía húmeda) para su deshidratación, el corto tiempo de esta etapa y el uso de sacarosa habrían sido los factores que protegieron a los filetes de las reacciones de oxidación, pues no se observaron cambios significativos en el valor de TBA-RS.
- El análisis del color instrumental durante el proceso de ahumado, incluyendo la etapa de DO y las operaciones dentro del horno, permitió determinar el aporte de cada una de ellas sobre el color final del producto, identificando, de acuerdo a los cambios en cada coordenada ( $L^*a^*b^*$ ), los posibles procesos de difusión de pigmentos, oxidación y reacciones sobre la superficie del alimento.

- Los valores de  $a_w$  luego de finalizado el proceso de ahumado se encontraron en el rango de 0,879 – 0,912. Esto ubicaría a estos productos como alimentos de humedad intermedia y en una zona donde no se presentaría el peligro de crecimiento de microorganismos patógenos.
- Los resultados microbiológicos permitieron determinar la calidad higiénico-sanitaria de la materia prima y la efectividad de las operaciones de salado, deshidratado y ahumado para reducir la población de la flora nativa mediante la combinación de los factores: disminución de  $a_w$ , utilización de ClNa y sacarosa como solutos, contenido de humedad, deposición de compuestos fenólicos.
- Mediante el trabajo del panel entrenado en conjunto con el líder del panel se obtuvieron 20 descriptores preliminares, que luego de las sesiones de discusión llegaron a 12 descriptores y su definición, puntajes de referencia y escalas para describir el aroma y sabor de las muestras para caracterizar las muestras de caballa ahumada en frío. Los descriptores para los atributos que componen el aroma y sabor de las muestras fueron: para aroma: Intensidad global del aroma, a ahumado, a tostado, extraño y a pescado crudo, para sabor: Intensidad global del sabor, sabor a ahumado, salado, dulce, aceitoso, extraño y a pescado crudo. El panel resultó eficiente al momento de diferenciar las muestras de filetes de caballa ahumados a 22 y 28 °C, siendo discriminantes en cada descriptor.
- Las muestras de caballa ahumada recibieron una buena aceptación entre los consumidores, dado que sus puntajes en la evaluación de la aceptabilidad global fueron mayoritariamente 5, 6 y 7 (me gusta ligeramente, bastante y muchísimo).
- Desde el punto de vista del desarrollo realizado en esta tesis, estos resultados fueron altamente positivos y alentadores, dado que ubican al producto ahumado a 22 °C en primer lugar y el ahumado a 28 °C y el producto comercial en el mismo orden de preferencia de este último. Lo que indica que ambos productos desarrollados no sólo fueron aceptados por el consumidor, sino que tuvieron mayor preferencia o preferencia equivalente que aquel que se encuentra en el mercado.

# *PERSPECTIVAS FUTURAS*

## ***Perspectivas futuras***

El proceso de ahumado aplicado a los recursos pesqueros se presenta como un gran desafío para la ingeniería, dado por la complejidad de las variables que inciden en el mismo – especie pesquera utilizada, variabilidad intrínseca de la misma, metodología y condiciones de proceso, calidad del producto final- que dificultan su estandarización.

Dado que uno de los principales objetivos del método científico es disminuir el efecto de dichas variables teniendo un mayor control, en el presente trabajo de Tesis se han abordado diferentes temáticas de cada una de las etapas que compone el proceso de ahumado, permitiendo arribar a conclusiones y efectuar un aporte a este objetivo. A partir de lo logrado en este estudio surgen nuevos interrogantes y aspectos a profundizar donde prima la necesidad de continuar avanzando en la investigación científica del tema.

Teniendo en cuenta las modificaciones observadas en el perfil de ácidos grasos y los resultados relacionados con la oxidación lipídica debida al almacenamiento a  $-19\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ , este estudio podría continuarse en trabajos futuros profundizando en la aplicación de nuevas tecnologías y el uso de aditivos naturales como por ejemplo los films activos, a fin de evitar o disminuir el proceso de oxidación. Así mismo se podría trabajar sobre el efecto del tiempo de almacenamiento congelado sobre el producto ahumado final, haciendo hincapié en los aspectos sensoriales y nutricionales. Estas temáticas serán abordadas durante la beca post-doctoral que me fuera otorgada por CONICET, para desarrollar el siguiente plan: “Evaluación de películas poliméricas biodegradables sobre filetes de pescado ahumado”.

Junto con el análisis matemático realizado sobre la deshidratación osmótica de los filetes de caballa, podría complementarse el estudio mediante la determinación de los coeficientes de difusión de la sacarosa y el cloruro de sodio y de la interacción de los mismos. Así mismo, estudios experimentales adicionales tales como un estudio de los perfiles de concentración de cada soluto y contenido de agua en el producto serían útiles, no sólo para poner a prueba el modelo propuesto, sino también en términos de información cuantitativa que permita una mejor comprensión de los mecanismos de transferencia de masa.

Respecto al producto final obtenido luego de las operaciones de deshidratado y ahumado dentro del horno, el análisis de vida útil teniendo en cuenta variables fisicoquímicas, microbiológicas y sensoriales (panel entrenado) resultaría en un estudio completo, pudiendo ser transferido al sector industrial. Así como también ampliar el análisis sensorial descriptivo cuantitativo del producto, incluyendo aspectos de apariencia y textura.

En virtud de lo expuesto, las investigaciones planteadas permitirán realizar un aporte adicional a la comprensión del efecto de cada etapa que compone el proceso de ahumado sobre los cambios fisicoquímicos y sensoriales, con la posibilidad de introducir modificaciones al mismo que resulten en una mejora de la calidad del producto obtenido.

Por último, se espera que los datos proporcionados en el presente trabajo de Tesis sean transferidos al sector industrial pesquero y contribuyan al desarrollo sustentable de la pesquería de caballa (*Scomber japonicus*) en Argentina.

## **Bibliografía**

- AFDO. (1991). Association of Food and Drug Officials. Cured, Salted, and Smoked Fish establishments Good Manufacturing Practices (Código modelo). York, PA: Association of Food and Drug Officials. 7 p.
- Agustinelli, S. P.; Menchón, D.; Agüería, D.; Sansano, P.; Yeannes, M. I. (2013a) Osmotic dehydration dynamic of common carp (*Cyprinus carpio*) fillets using binary and ternary solutions. *Journal of Aquatic Food Product Technology*. Online: <http://dx.doi.org/10.1080/10498850.2012.699021>. En prensa
- Agustinelli, S. P., Salvadori, V. O. & Yeannes, M. I. (2013b) Determination of the moisture sorption behavior of osmotically dehydrated mackerel fillets by means of binary and ternary solutions. *Journal of Food Science and Technology International*. Online: <http://fst.sagepub.com/content/early/2013/06/06/1082013213488610>. En prensa.
- Aktaş N., Gürses A. (2005). Moisture adsorption properties and adsorption isosteric heat of dehydrated slices of pastirma (Turkish dry meat product). *Meat Science*, 71, 571–576.
- Al-Muhtaseb, A. H., McMinn, W. A. M. & Magee, T. R. A. (2002). Moisture sorption isotherm characteristics of food products: A Review. *Food and Bioprocess Processing*, 80(2), 118-128.
- Alzamora, S. M. (1997). Alimentos conservados por factores combinados. En J. M. Aguilera (Ed.), *Temas en Tecnología de Alimentos*. CYTED , México: Dirección de Publicaciones y Materiales Educativos. Vol. 1, pp 45-88.
- Ameztoy, I., Agustinelli, S., Casales, M. R., Checmarev, G., Czerner, M., Félix, M. M., Massa, A. E.; Sanchez Pascua, G. L.; Tomac, A. & Yeannes, M.I. (2011). Taller de Evaluación Sensorial de Productos Pesqueros y sus productos. Determinación de NBV y pH. En *Ingeniería de Productos Pesqueros* U.N M. d. Plata. (Ed.), Mar del Plata, Argentina.
- Andrade, P., R., Lemus M., R., & Pérez C., C. (2011). Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. *Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*, 18(3), 325-334.
- Antonio, G. C., Azoubel, P. M., Murr, F. E. X. & Park, K. J. (2008). Osmotic dehydration of sweet potato (*Ipomoea batatas*) in ternary solutions. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 28: 696-701
- AOAC. (1990). Official methods of analysis (15th Ed.). Association of Official Analytical Chemists. Washington DC.
- AOAC. (1993). *Official methods of analysis (16th Ed.)*. Association of Official Analytical Chemists. Washington DC. Washington DC.
- ArianSA. (2010). Pt100, su operación, instalación y tablas. Disponible en <http://www.arian.cl/downloads/nt-004.pdf>. Visitado en Diciembre 2013.
- Asita, A. O., & Campbell, I. (1990). Anti-microbial activity of smoke from different woods. *Letters in applied microbiology*, 101, 93- 95



- Aubourg, S. P. (1993). Interaction of malondialdehyde with biological molecules — new trends about reactivity and significance. *International Journal of Food Science & Technology*, 28(4), 323-335.
- Aubourg, S. P. (1999). Lipid damage detection during the frozen storage of an underutilized fish species. *Food Research International*, 32(7), 497-502.
- Aubourg, S. P. & Ugliano, M. (2002). Effect of brine pre-treatment on lipid stability of frozen horse mackerel (*Trachurus trachurus*). *European Food Research and Technology*. 215(2): 91-95
- Aubourg, S. P., Rodríguez, A. & Gallardo, J. M. (2005). Rancidity development during frozen storage of mackerel (*Scomber scombrus*): effect of catching season and commercial presentation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 107(5), 316-323.
- Averill, B. A. & Eldredge, P. (2006). *General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications*. Disponible en: <http://www.saylor.org/site/textbooks/General%20Chemistry%20Principles,%20Patterns,%20and%20Applications.pdf>. Visitado en Octubre 2012.
- Azoubel, P. M., & Xidieh Murr, F. E. (2004). Mass transfer kinetics of osmotic dehydration of cherry tomato. *Journal of Food Engineering*, 61(3), 291-295.
- Azuara, E., Cortés, R., Garcia, H. S. & Beristain, C. I. (1992). Kinetic model for osmotic dehydration and its relationship with Fick's second law. *International Journal of Food Science & Technology*, 27(4), 409-418.
- Badr, H. M. (2012). Control of the potential health hazards of smoked fish by gamma irradiation. *International Journal of Food Microbiology*, 154(3), 177-186.
- Bae, J. H. & Lim, S. Y. (2012). Chemical composition, antiproliferative and antioxidant properties of lipid classes in ordinary and dark muscles from chub mackerel (*Scomber japonicus*). *Food and Chemical Toxicology*, 50(3-4), 823-828.
- Baeza R., Pérez A., Sánchez V., Zamora M. C. and Chirife J. (2010). Evaluation of Norrish's equation for correlating the water activity of highly concentrated solutions of sugars, polyols, and polyethylene glycols. *Food and Bioprocess Technology*, 3, 87–92.
- Baranowski, J. (1985). Methodology for histamine analysis. En: Pan, B.S. and James, D. (Eds). Histamine in marine products: Production by bacteria, measurement and prediction of formation. FAO Fisheries Technical Paper 252. Pp. 4-6.
- Barat, J. M., Rodríguez-Barona, S., Andrés, A. & Fito, P. (2002). Influence of Increasing Brine Concentration in the Cod-Salting Process. *Journal of Food Science*, 67(5), 1922-1925.
- Barbosa-Cánovas, G. V., Fontana, A. J., Jr. & Schmidt, S. J. (2007). *Water Activity in Foods - Fundamentals and Applications*. Blackwell Publishing, Oxford.
- Bell, L. N. (2007). Moisture Effects on Food's Chemical Stability. En: *Water activity in foods -Fundamentals and Applications*. Editado por Barbosa-Cánovas, G., Fontana, A., Schmidt, S., Labuza, T. Blackwell Publishing, Oxford, UK, Pp. 173-198.
- Bellagha S., Sahli A., Glenza A. and Kechaou N. (2005). Isohalic sorption isotherm of sardine (*Sardinella aurita*): experimental determination and modelling. *Journal of Food Engineering*, 68, 105-111.

- Bellagha, S., Sahli, A., Farhat, A., Kechaou, N. & Glenza, A. (2007). Studies on salting and drying of sardine (*Sardinella aurita*): Experimental kinetics and modeling. *Journal of Food Engineering*, 78(3), 947-952.
- Berhimpon, S., Souness, R. A., Buckle, K. A. & Edwards, R. A. (1990). Salting and drying of yellowtail (*Trachurus mccullochi Nichols*). *International Journal of Food Science and Technology* 25, 409–419.
- Bertram, H. C., Kristensen, M. & Andersen, H. J. (2004). Functionality of myofibrillar proteins as affected by pH, ionic strength and heat treatment - a low-field NMR study. *Meat Science*, 68(2), 249-256.
- Bertullo, E., Fernandez Amorin, S., Fernandez, S., Friss, C. & Vitancurt, J. (1996). Desarrollo de Productos Pesqueros Ahumados en la Pesquería Artesanal del departamento de Rocha. Boletín del Instituto de Investigaciones Pesqueras IIP n°14. Ed: Instituto de Investigaciones Pesqueras "Prof. Dr. Víctor Bertullo" de la Universidad de la República - Facultad de Veterinaria. Montevideo - Uruguay. 13 p.
- Birkeland, S., Bencze Rørå, A. M., Skåra, T., & Bjerkeng, B. (2004). Effects of cold smoking procedures and raw material characteristics on product yield and quality parameters of cold smoked Atlantic salmon (*Salmo salar L.*) fillets. *Food Research International*, 37(3), 273-286.
- Birkeland, S., Skåra, T., Bjerkeng, B., & Rørå, A. M. B. (2003). Product Yield and Gaping in Cold-smoked Atlantic Salmon (*Salmo salar*) Fillets as Influenced by Different Injection-salting Techniques. *Journal of Food Science*, 68(5), 1743-1748.
- Bligh, E.G., Dyer, WJ. (1959). A rapid method for total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology* 37: 911-917.
- Bohuon, P., Collignan, A., Rios, G. M., & Raoult-Wack, A. L. (1998). Soaking process in ternary liquids: Experimental study of mass transport under natural and forced convection. *Journal of Food Engineering*, 37(4), 451-469.
- Boquet, R., Chirife, J., & Iglesias, H. A. (1979). Equations for fitting water sorption isotherms of foods. III. Evaluation of various three-parameter models. *International Journal of Food Science & Technology*, 14(5), 527-534.
- Borgstrom, G. (1965). *Fish As Food Volume 3: Processing*. Academic Press INC., New York, EEUU.
- Botsoglou, N. A., Fletouris, D. J., Papageorgiou, G. E., Vassilopoulos, V. N., Mantis, A. J., & Trakatellis, A. G. (1994). Rapid, sensitive, and specific thiobarbituric acid method for measuring lipid peroxidation in animal tissue, Food, and Feedstuff Samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(9), 1931-1937.
- Brunauer, S., Deming, L.S. & Teller, E. (1940) On a theory of Van der Waals adsorption of gases. *Journal of American Chemistry Society*. 62 (7) : 1723-1732.
- Burgaard, M. G. (2010). Effect of frozen storage temperature on quality-related changes in fish muscle: changes in physical, chemical and biochemical quality indicators during short- and long-term storage : PhD Tesis. Technical University of Denmark (DTU), 170 p. Søborg, Dinamarca.
- Burgaard, M. G. & Jorgensen, B. M. (2010). Effect of temperature on quality-related changes in cod (*gadus morhua*) during short- and long-term frozen storage. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 19(3-4), 249-263.

- Burke, A. B. (2011). The proximate, fatty acid and mineral composition of the muscles of cultured yellowtail (*Seriola lalandi*) at Different Anatomical Locations. Tesis para el grado de Máster. Stellenbosch University, Sudáfrica.
- CAA (2012). Código Alimentario Argentino. Capítulo 6: Alimentos Cárneos y Afines. Visitado en Junio 2013. Disponible en: [http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/Capitulo\\_VI.pdf](http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/Capitulo_VI.pdf).
- Callow, E. H. (1947). The action of salts and other substances used in the curing of bacon and ham. *British Journal of Nutrition* 2(1), 269-274.
- Cardinal, M., Cornet, J., Sérot, T. & Baron, R. (2006). Effects of the smoking process on odour characteristics of smoked herring (*Clupea harengus*) and relationships with phenolic compound content. *Food Chemistry*, 96(1), 137-146.
- Cardinal, M., Gunnlaugsdóttir H., Bjoernevik M., Ouisse A., Vallet J. L., Leroi F. (2004). Sensory characteristics of cold-smoked Atlantic salmon (*Salmo salar*) from European market and relationships with chemical, physical and microbiological measurements. *Food Research International*, 37, 2, 181–193
- Cardinal, M., Knockaert, C., Torrissen, O., Sigurgisladóttir, S., Mørkøre, T., Thomassen, M. & Luc Vallet, J. (2001). Relation of smoking parameters to the yield, colour and sensory quality of smoked Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Food Research International*, 34(6), 537-550.
- Casales, M. R., & Yeannes, M. I. (1987). Evaluación sensorial de caballa: influencia de la materia prima en el producto final. *Revista de ciencias agrarias* 8(3-4), 19-26.
- Casales, M. R., & Yeannes, M. I. (1990). Caballa como materia prima para conservas. Fresca o congelada. *Revista Tratados- Fundación Atlántica*, p 50-57.
- Casales, M. R., Yeannes, M. I., & Zugarramurdi, A. (1991). Conservas de caballa: composición química proximal y evaluación sensorial. *Alimentaria*, 219, 93-98.
- Cavallera, M. J. (2008). Exquisiteces argentinas. *Alimentos Argentinos. Dirección de Industria Alimentaria - SAGPyA*, 40, 32-34.
- CE (1995). Regulación del Consejo de la Comunidad Europea No. 95/149/EEC. Commission Decision of 8 March, 1995 fixing the total volatile basic nitrogen (TVB-N) limit values for certain categories of fishery products and specifying the analysis methods to be used. Official Journal of the European Communities, L 097, 29/04/1995, pp. 0084–0087
- Celik, M. 2008. Seasonal changes in the proximate chemical compositions and fatty acids of chub mackerel (*Scomber japonicus*) and horse mackerel (*Trachurus trachurus*) from the north eastern Mediterranean Sea. *International Journal of Food Science and Technology*, 43: 933-938.
- Cervantes, E., Robles-Martinez, C., & Ke, P. J. (1982). Recommended method for testing the objective rancidity development in fish based on TBARS formation. *Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Science*. N° 1089
- Chaijan, M., Benjakul, S., Visessanguan, W. & Faustman, C. (2005). Changes of pigments and color in sardine (*Sardinella gibbosa*) and mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) muscle during iced storage. *Food Chemistry*, 93(4), 607-617.

- Chan, W. S., Toledo, R. T., & Deng, J. (1975). Effect of smokehouse temperature, humidity and air flow on smoke penetration into fish muscle. *Journal of Food Science*, 40(2), 240-242.
- Chang, K. L. B., Chang, J., Shiau, C.-Y., & Pan, B. S. (1998). Biochemical, Microbiological, and Sensory Changes of Sea Bass (*Lateolabrax japonicus*) under Partial Freezing and Refrigerated Storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(2), 682-686.
- Checmarev, G., Casales, M. R., Yeannes, M. I., & Bevilacqua, A. E. (2013). Mass transfer modeling during osmotic dehydration of chub mackerel (*Scomber japonicus*) slices in salt and glycerol solution at different temperatures. *Journal of Food Processing and Preservation*. En prensa.
- Chen, H. H. (2003). Effect of cold storage on the stability of chub and horse mackerel myoglobins. *Food Engineering and Physical Properties*, 68, 416-419.
- Chirife J. (1978). Prediction of water activity in intermediate moisture foods. *Journal of Food Technology*, 13, 417-424.
- Chirife, J. & Iglesias, H. A. (1978). Equations for fitting water sorption isotherms of foods: part 1 - A review. *Journal of Food Technology* 13: 159-174.
- Chopin, C., Kone, M., & Serot, T. (2007). Study of the interaction of fish myosin with the products of lipid oxidation: The case of aldehydes. *Food Chemistry*, 105, 126–132.
- Choubert, G.; Blanc, J. M.; Courvalin, C. (1992). Muscle carotenoid content and colour of farmed rainbow trout fed astaxanthin or canthaxanthin as affected by cooking and smoke-curing procedures. *International Journal of Food Science and Technology* 27, 277–284.
- Ciarlo, A. S., Almadós, M. E., Boeri, R. L., Paredi, M. E., Yeannes, M. I., & Giannini, D. H. (1987). Incremento en el contenido de bases volátiles totales (NBV) debido al proceso de congelación de merluza (*Merluccius hubbsi*). *Revista de ciencias agrarias*, 8(3-4), 29-33.
- Ciarlo, A. S., Boeri, R. L., & Giannini, D. H. (1985). Storage life of frozen blocks of Patagonian hake (*Merluccius hubbsi*) filleted and minced. *Journal of Food Science*, 50, 722-726.
- CIE. (1978). Recommendations on uniform colour spaces, colour difference equations, psychometric colour terms. CIE publication No.15 (E.-1.3.1) 1971, Supplement No.2. Viena.
- Codex Alimentarius (1983). Recommended international code of practice for smoked fish. Vol B CAC/RCP 25-1979, 1-35, Roma.
- Collignan, A. & Raoult-Wack, A. L. (1994). Dewatering and salting of cod by immersion in concentrated sugar/salt solutions. *LWT - Food Science and Technology*, 27(3), 259-264.
- Collignan, A., Bohuon, P., Deumier, F. O. & Poligné, I. (2001). Osmotic treatment of fish and meat products. *Journal of Food Engineering*, 49(2-3), 153-162.
- Comaposada, J., Gou, P. & Arnau, J. (2000). The effect of sodium chloride content and temperature on pork meat isotherms. *Meat Science*, 55(3), 291-295.
- Connell, J. (1990). *Control of Fish Quality*. Fishing News Books, Blackwell Scientific Publications, Londres. 3ra ed.

- Connor, W. E. (2000). Importance of n-3 fatty acids in health and disease. *American Society for Clinical Nutrition*, 71(1), 171S-175S.
- Corzo, O & Bracho, N. (2004). Effects of brine concentration and temperature on equilibrium distribution coefficients during osmotic dehydration of sardine sheets. *LWT - Food Science and Technology* 37, 475–479.
- Corzo, O & Bracho, N. (2005). Osmotic dehydration kinetics of sardine sheets using Zugarramurdi and Lupín model. *Journal of Food Engineering* 66 (1): 51–56.
- Corzo, O. & Bracho, N. (2006). Application of Peleg model to study mass transfer during osmotic dehydration of sardine sheets. *Journal of Food Engineering*, 75(4), 535-541.
- Corzo, O. & Bracho, N. (2008). Application of Weibull distribution model to describe the vacuum pulse osmotic dehydration of sardine sheets. *LWT - Food Science and Technology*, 41(6), 1108-1115.
- Corzo, O. Bracho, N. & Marval, J.(2006a). Color change kinetics of sardine sheets during vacuum pulse osmotic dehydration. *Journal of Food Engineering*, 75(1), 21-26.
- Corzo, O. Bracho, N. & Marval, J. (2006b). Effects of brine concentration and temperature on color of vacuum pulse osmotically dehydrated sardine sheets. *LWT - Food Science and Technology*, 39(6), 665-670.
- Corzo, O., Bracho, N., Rodríguez, J. & González, M. (2007). Predicting the moisture and salt contents of sardine sheets during vacuum pulse osmotic dehydration. *Journal of Food Engineering*, 80(3), 781-790.
- Costell, E., Tárrega, A. & Bayarri, S. (1992). Food Acceptance: The role of consumer perception and attitudes. *Chemosensory Perception*, 3(1), 42-50.
- Cousseau, B & Perrotta, R. (2000). Peces Marinos de Argentina. Editado por el Instituto Nacional de Investigación y Desarrollo Pesquero (INIDEP), Mar del Plata.
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion* (Second Edition), Clarendon Press, Oxford.
- Cunha, L. s. M., Oliveira, F. A. R. & Oliveira, J. C. (1998). Optimal experimental design for estimating the kinetic parameters of processes described by the Weibull probability distribution function. *Journal of Food Engineering*, 37(2), 175-191.
- Curran C. A. and Poulter R. G. (1983) Isohalic sorption isotherms. III. Application to a dried salted tropical fish (*Xenomugil thoburni*). *International Journal of Food Science & Technology*, 18, 739–746
- Cussler, E. L. (2007). *Diffusion mass transfer in fluid systems* (3er vol.). New York: Cambridge University Press, 631 p.
- Czerner, M. & Yeannes, M. I. (2010). Brining kinetics of different cuts of anchovy (*Engraulis anchoita*). *International Journal of Food Science & Technology*, 45(10), 2001-2007.
- Czerner, M., Tomás, M. C. & Yeannes, M. I. (2010). Ripening of salted anchovy (*Engraulis anchoita*): development of lipid oxidation, colour and other sensorial characteristics. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91(4), 609-615.

- Czerner, M. (2011). Aspectos tecnológicos de la maduración de anchoita (*Engraulis anchoita*) salada. Efecto de la composición química y otras variables tecnológicas. PhD Tesis. Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina.
- Decker, E. A. & Hultin, H. O. (1990). Factors influencing catalysis of lipid oxidation by the soluble fraction of mackerel muscle. *Journal of Food Science*, 55(4), 947-950.
- Delgado, A. E. & Sun, D. W. (2002). Desorption isotherms for cooked and cured beef and pork. *Journal of Food Engineering*, 51, 2: 163–170
- Delwiche, J. (2004). The impact of perceptual interactions on perceived flavor. *Food Quality and Preferences*, 15, 137-146.
- Deng, J., Toledo, R. T. & Lillard, D. A. (1974). Effect of smoking temperatures on acceptability and storage stability of smoked spanish mackerel. *Journal of Food Science*, 39(3), 596-601.
- Deng, Y. & Zhao, Y. (2008). Effects of pulsed-vacuum and ultrasound on the osmodehydration kinetics and microstructure of apples (Fuji). *Journal of Food Engineering*, 85(1), 84-93.
- Deumier, F., Zakhia, N. & Collignan, A. (1996). Formulation of a cured meat product by the dewatering-impregnation soaking (DIS) process: Mass transfer study and assessment of product quality. *Meat Science*, 44(4), 293-306.
- Dingle, J. R. (1976). *Technology of mackerel fishery: bibliography and survey of literature*. Dept. of the Environment, Fisheries and Marine Service, Ottawa, p 63.
- Djendoubia, N., Boudhriouaa, N., Bonazzib, C. & Kechaoua, N. (2009). Drying of sardine muscles: Experimental and mathematical investigations. *Food and Bioproducts Processing*, 87, 115–123.
- Dondero, M., Cisternas, F., Carvajal, L. & Simpson, R. (2004). Changes in quality of vacuum-packed cold-smoked salmon (*Salmo salar*) as a function of storage temperature. *Food Chemistry*, 87(4), 543-550.
- Draganik, B. 1995. Middle-sized pelagic fish in the world fishery. *Scientia Marina*, 59 (3-4):517-525.
- Dulavik, B., Sørensen, N. K., Barstad, H., Horvli, O. & Olsen, R. L. (1998). Oxidative stability of frozen light and dark muscles of saithe (*Pollachius virens* L.). *Journal of Food Lipids*, 5(3), 233-245.
- Durnford, E. & Shahidi, F. (1998). Flavour of fish meat. En: *Flavor of meat, meat products and seafood* (pp. 131–152). Blackie (Ed.), London.
- Emam-Djomeh Z., Djelveh G. and Gros J.-B. (2001). Osmotic dehydration of foods in a multicomponent solution part I. lowering of solute uptake in agar gels: Diffusion Considerations. *LWT - Food Science and Technology*, 34, 312-318
- Espe, M., Kiessling, A., Lunestad, B. r.-T., Torrissen, O. J. & Rørå, A. M. B. (2004). Quality of cold smoked salmon collected in one French hypermarket during a period of 1 year. *LWT - Food Science and Technology*, 37(6), 627-638.
- Espe, M., Nortvedt, R., Lie, Ø. & Hafsteinsson, H. (2001). Atlantic salmon (*Salmo salar*, L.) as raw material for the smoking industry. I: effect of different salting methods on the oxidation of lipids. *Food Chemistry*, 75(4), 411-416.

- Espinosa Manfugás, J. (2007). *Evaluación sensorial de los alimentos*. Disponible en: <http://revistas.mes.edu.cu/greenstone/collect/repo/import/repo/20120103/9789591605399.pdf>. Visitado en Septiembre 2013
- Estrada-Muñoz, R., Boyle, E. A. E. & Marsden, J. L. (1998). Liquid smoke effects on *Escherichia Coli* O157:H7, and its antioxidant properties in beef products. *Journal of Food Science*, 63(1), 150-153.
- Ethmane Kane, C. S., Sid'Ahmed, M. A. O. & Kouhila, M. (2009). Evaluation of drying parameters and sorption isotherms of mint leaves (*M. pulegium*). *Revue des Energies Renouvelables*, 12(3), 449 – 470.
- Etienne, M. (2005). Volatile amines as criteria for chemical quality assessment. Seafoodplus Traceability. Ifremer, Nantes, Francia.. Disponible en: <http://archimer.ifremer.fr/doc/00000/6486/>. Visitado en Octubre 2012
- Eymard, S., Carcouët, E., Rochet, M.-J., Dumay, J., Chopin, C. & Genot, C. (2005). Development of lipid oxidation during manufacturing of horse mackerel surimi. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85(10), 1750-1756.
- Fagotti, A. (2012). Conservas de Pescado. En *Ingeniería de Productos Pesqueros*. UNMdP (Ed.), Mar del Plata, Argentina.
- Faith, N. G., Yousef, A. E. & Luchansky, J. B. (1992). Inhibition of *Listeria monocytogenes* by liquid smoke and isoeugenol, a phenolic component found in smoke. *Journal of Food Safety*, 12(4), 303-314.
- FAO (1995). Fisheries and Aquaculture Department. Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Código de Conducta para la Pesca Responsable*. FAO. Roma.
- FAO (2012). Fisheries and Aquaculture Department. Food and Agriculture Organization of the United Nations. *El estado mundial de la pesca y acuicultura 2012*. FAO. Roma.
- Faraji, H. & Lindsay, R. C. (2004). Characterization of the antioxidant activity of sugars and polyhydric alcohols in fish oil emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(23):7164-71.
- Faraji, H. & Lindsay, R. C. (2005). Antioxidant protection of bulk fish oils by dispersed sugars and polyhydric alcohols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(3):736-44.
- Farahnaky A., Ansari S. & Majzoobi M. (2009). Effect of glycerol on the moisture sorption isotherms of figs. *Journal of Food Engineering*, 93, 468–473
- FDA. (2001). Summary of Cold-Smoking Process. *Journal of Food Science*, 66, S1118-S1120.
- Fennema, O. R. (1996). *Food Chemistry*. 3era ed. New York, United States, Marcel Dekker, Inc.
- Fernández, J., Pérez Álvarez, J. A. & Fernández-López, J. A. (1997). Thiobarbituric acid test for monitoring lipid oxidation in meat. *Food Chemistry*, 59(3), 345-353.
- Figuroa Rodríguez, N. Z., Simón, J., Téllez Luis, J. A., Ramirez de Leon, M. A. O., Álvarez, M. V., G. & Velazquez de la Cruz, A. (2010). Desarrollo de un proceso de ahumado de filete de croca. *Revista de Tecnología*, 3(3), 64-73.
- Foladori, G. & Tommasino, H. (2000). El concepto de desarrollo sustentable treinta años después. *Revista Desenvolvimento e Meio Ambiente, Teoria e Metodologia em Meio Ambiente e Desenvolvimento*, 1, 41-56.

- Ferro Fontan, C., Chirife, J., Sancho, E. & Iglesias, H. A. (1982). Analysis of a model for water sorption phenomena in foods. *Journal of Food Science*, 47(5), 1590-1594.
- Fontana, A. J. (2007). Measurement of water activity, moisture sorption isotherms, and moisture content of foods. En: *Water Activity in Foods*. Ed. Blackwell Publishing Ltd. Pp. 155-171.
- Frangos, L., Pyrgotou, N., Giatrakou, V., Ntzimani, A. & Savvaidis, I. N. (2010). Combined effects of salting, oregano oil and vacuum-packaging on the shelf-life of refrigerated trout fillets. *Food Microbiology*, 27(1), 115-121.
- Fuentes, A., Fernández-Segovia, I., Barat, J.M. & Serra, J.A. (2010). Physicochemical characterization of some smoked and marinated fish products. *Journal of Food Processing and Preservation*, 34(1): 83-103.
- Gacula, M., Rutenbeck, S., Pollack, L., Resurreccion, A. V. A. & Moskowitz, H. R. (2007). The just-about-right intensity scale: functional analyses and relation to hedonics. *Journal of Sensory Studies*, 22(2), 194-211.
- Gallart-Jornet, L., Barat, J. M., Rustad, T., Erikson, U., Escriche, I. & Fito, P. (2007a). A comparative study of brine salting of Atlantic cod (*Gadus morhua*) and Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Journal of Food Engineering*, 79(1), 261-270.
- Gallart-Jornet, L., Barat, J. M., Rustad, T., Erikson, U., Escriche, I. & Fito, P. (2007b). Influence of brine concentration on Atlantic salmon fillet salting. *Journal of Food Engineering*, 80(1), 267-275.
- Garciarena, A. D. & Buratti, C. C. (2012). Análisis de los desembarques de caballa (*Scomber japonicus*) capturada al sur de 39 °S por la flota comercial durante 2011. Informe Técnico Interno INIDEP 008.
- Garciarena, A. D. & Pájaro, M. (2010). Análisis de las capturas de caballa y especies asociadas, efectuadas por los distintos tipos de flota comercial en el área de "El Rincón". Período 2007-2009. Informe Técnico Interno INIDEP 008.
- Giannini, D. H., Davidovich, L. A. & Lupín, H. M. (1979). Adaptación de métodos de uso comercial para la determinación de nitrógeno básico volátil en merluza (*Merluccius hubbsi*). *Revista de Agroquímica y tecnología de los alimentos*, 19(1), 55-60.
- Gómez-Estaca, J., Giménez, B., Gómez-Guillén, C. & Montero, P. (2010). Influence of frozen storage on aptitude of sardine and dolphinfish for cold-smoking process. *LWT - Food Science and Technology*, 43(8), 1246-1252.
- Gómez-Estaca, J., Gómez-Guillén, M. C., Montero, P., Sopelana, P. & Guillén, M. D. (2011). Oxidative stability, volatile components and polycyclic aromatic hydrocarbons of cold-smoked sardine (*Sardina pilchardus*) and dolphinfish (*Coryphaena hippurus*). *LWT - Food Science and Technology*, 44(6), 1517-1524.
- Gómez-Guillén, M. C., Gómez-Estaca, J., Giménez, B. & Montero, P. (2009). Alternative fish species for cold-smoking process. *International Journal of Food Science & Technology*, 44(8), 1525-1535.
- Gómez-Guillén, M. C., Montero, P., Hurtado, O. & Borderías, A. J. (2000). Biological Characteristics Affect the Quality of Farmed Atlantic Salmon and Smoked Muscle. *Journal of Food Science*, 65(1), 53-60.



- Guochen, Z., Arason, S. and Arnason, S.V. (2009). Dehydration property of Shrimp (*Pandalus borealis*) undergoing heat-pump drying process. *IJABE-International Journal of Agriculture and Biological Engineering*, 2, 92-97.
- Goulas, A. E. & Kontominas, M. G. (2005). Effect of salting and smoking-method on the keeping quality of chub mackerel (*Scomber japonicus*): biochemical and sensory attributes. *Food Chemistry*, 93(3), 511-520.
- Gould, G. W. (1992). Ecosystem approaches to food preservation. *Journal of Applied Bacteriology*, 73, 58s-68s.
- Graü, C., Sánchez, D., Zerpa, A., Vallenilla, O. & Berti, O. (2003). Estudio de la microflora asociada a la formación de histamina en sardina (*Sardinella aurita*). *Revista Científica*, 13(3), 199-204.
- Grégoire, F., Lévesque, C. & Dionne, H. (1994). *Fat content of Atlantic mackerel (Scomber Scombrus L.) in 1991 and 1992*. Canadian Industry Report of Fisheries and Aquatic Sciences 220. Science Branch, Department of Fisheries and Oceans, Québec, Canadá.
- Guillén, M. D. & Cabo, N. (2004). Study of the effects of smoke flavourings on the oxidative stability of the lipids of pork adipose tissue by means of Fourier transform infrared spectroscopy. *Meat Science*, 66(3), 647-657.
- Guirao, M. (2005). Análisis sensorial: principios psicofísicos y factores cognitivos. *La Alimentación Latinoamericana*, 206, 8-14.
- Guizani, N., Al-Busaidy, M. A., Al-Belushi, I. M., Mothershaw, A. & Rahman, M. S. (2005). The effect of storage temperature on histamine production and the freshness of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*). *Food Research International*, 38(2), 215-222.
- Guizani, N., Al-Busaidy, M. A., Al-Belushi, I. M., Mothershaw, A. & Rahman, M. S. (2005). The effect of storage temperature on histamine production and the freshness of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*). *Food Research International*, 38(2), 215-222.
- Guler, G. O., Kiztanir, B., Aktumsek, A., Cital, O. B. & Ozparlak, H. (2008). Determination of the seasonal changes on total fatty acid composition and  $\omega 3/\omega 6$  ratios of carp (*Cyprinus carpio* L.) muscle lipids in Beysehir Lake (Turkey). *Food Chemistry*, 108(2), 689-694.
- Hadrich, B., Boudhrioua, N., Kechaou, N. (2008). Experimental and mathematical study of desorption isotherms of Tunisian sardine (*Sardinella aurita*). *IChem, Food and bioproduct Processing*, 86, 242-247.
- Hamre, K., Lie, Å. & Sandnes, K. (2003). Development of lipid oxidation and flesh colour in frozen stored fillets of Norwegian spring-spawning herring (*Clupea harengus* L.). Effects of treatment with ascorbic acid. *Food Chemistry*, 82(3), 447-453.
- Hanumanthappa, B. & Chandrasekhar, T.C. (1987). Preparation and keeping quality of hot smoked mackerel. *Fish Technology*, 24, 112-115.
- Hattula, T., Elfving, K., Mroueh, U. M. & Luoma, T. (2001). Use of liquid smoke flavouring as an alternative to traditional flue gas smoking of rainbow trout fillets (*Oncorhynchus mykiss*). *LWT - Food Science and Technology*, 34(8), 521-525.

- Heinz, G. & Hautzinger, P. (2007). *Meat Processing Technology for Small-to Medium-scale Producers*. Food and Agriculture Organizations of the United Nations, Regional Office for Asia and the Pacific. Rap Publication 2007/20, Bangkok.
- Hernández, J. J. C. & Ortega, A. T. S. (2000). Synopsis of biological data on the Chub mackerel: *Scomber Japonicus* Houttuyn, 1782. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) Fisheries Synopsis No. 157, Roma.
- Hibbeln, J. R., Nieminen, L. R., Blasbalg, T. L., Riggs, J. A. & Lands, W. E. (2006). Healthy intakes of n-3 and n-6 fatty acids: estimations considering worldwide diversity. *The American journal of clinical nutrition* 6(83), 1483-1493.
- Hidalgo, F. J., Zamora, R. & Alaiz, M. (1991). Modificaciones producidas en las proteínas alimentarias por su interacción con lípidos peroxidados. Química radicalaria de los ácidos grasos poliinsaturados. *Grasas y Aceites*, 42(5), 379-386.
- Horne, J., (1982). Some Notes on Fish Handling and Processing. Torry Advisory note N° 50. Ed. Aberdeen : Torry Research Station, Gran Bretaña.
- Hubinger, M. D., Vivanco-Pezantes, D., Kurosawa, L.E. & Sobral, P.J.A. (2009) Isotermas de dessorção de filé de bonito (Sarda sarda) desidratado osmoticamente e defumado. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 3(3): 305-311. 2009.
- Hultin, H. O. (1992). Biochemical deterioration of fish muscle. *Developments in food science.*, 30, 125-138.
- Huss, H. H. (1988). Fresh fish-quality and quality changes: A training manual prepared for the FAO/DANIDA Training. Programme on Fish Technology and Quality Control. FAO Fisheries series 29: 27-59.
- Huss, H. H. (1999). El Pescado Fresco: su calidad y cambios de su calidad. FAO Documentos técnicos de pesca –T 348. Roma, Italia.
- Huss, H. H., Ben Embarek, P. K. & From Jeppesen, V. (1995). Control of biological hazards in cold smoked salmon production. *Food Control*, 6(6), 335-340.
- Husson, F. & Pagès, J. (2003). Comparison of sensory profiles done by trained and untrained juries: Methodology and Results. *Journal of Sensory Studies*, 18, 453-464.
- ICMSF. (1983). Microorganismos de los alimentos 1. Técnicas de análisis microbiológico. Ed. Acribia. España.
- IFT, (2001). Institute of Food Technologists. Processing parameters needed to control pathogens in cold-smoked fish. *Journal of Food Science Special Supplement*, 66(7), S-1059-S-1132.
- Iglesias, H. A. & Chirife, J. (1976). A model for describing the water sorption behavior of foods. *Journal of Food Science*, 41(5), 984-992.
- Iglesias, H.A. & Chirife, J. (1984). Correlation of B.E.T. monolayer moisture content in food with temperature. *Journal of Food Technology*, 19: 503-506
- IMARPE (1996) Instituto del Mar del Perú. Disponible en:  
<http://www.imarpe.gob.pe/paita/especies/pelagicos/caballa/caballa.htm>. Vistidado en Octubre 2012.

- IRAM 20005-2 (1996). Análisis sensorial. Guía general para la selección y seguimiento de los evaluadores. Parte 2. Expertos. Instituto de Normalización de Materiales. 20005-2.
- Jain,R., Sikarwar,S. & Gupta,V.K. (2010). Adsorption and desorption studies on hazardous dye Naphthol Yellow S. *Journal of Hazardous Mater*, 182: 749-756
- Kabil E., Aktaş N. & Balcı E. (2012). Effect of sodium chloride, sodium nitrite and temperature on desorption isotherms of previously frozen beef. *Meat Science*. 90, 932-938
- Kanner, J., Harel, S. & Jaffe, R. (1991). Lipid peroxidation of muscle food as affected by sodium chloride. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39(6), 1017-1021.
- Ke, P. J., Ackman, R. G., Linke, B. A. & Nash, D. M. (1977). Differential lipid oxidation in various parts of frozen mackerel. *International Journal of Food Science & Technology*, 12(1), 37-47.
- Kermit, M., & Lengard, V. (2005). Assessing the performance of a sensory panel—panellist monitoring and tracking. *Journal of Chemometrics*, 19(3), 154-161.
- Khan, M. A. M., Ahmé, L., Oliveira, J. C. & Oliveira, F. A. R. (2008). Prediction of water and soluble solids concentration during osmotic dehydration of mango. *Food and Bioproducts Processing*, 86(1), 7-13.
- Kirk, R., Sawyer, R. & Egan, H. (1996). Composición y Análisis de Alimentos de Pearson. Segunda Edición. Editorial Continental S.A. De C.V. México.
- Kjaer, M. A., Vegusdal, A., Berge, G. M., Galloway, T. F., Hillestad, M., Krogdahl, A., Holm, H. & Ruyter, B. (2009). Characterisation of lipid transport in Atlantic cod (*Gadus morhua*) when fasted and fed high or low fat diets. *Aquaculture*, 288(3-4), 325-336.
- Kjällstrand, J. & Petersson, G. (2001). Phenolic antioxidants in wood smoke. *Science of The Total Environment*, 277(1-3), 69-75.
- Kolodziejaska, I., Niecikowska, C., Januszewska, E. & Sikorski, Z. E. (2002). The microbial and sensory quality of Mackerel hot smoked in mild conditions. *LWT - Food Science and Technology*, 35: 87–92.
- Kostyra, E. & Barylko-Pikielna, N. (2006). Volatiles composition and flavour profile identity of smoke flavourings. *Food Quality and Preference*, 17(1-2), 85-95.
- Kosugi, H., Kato, T. & Kikugawa, K. (1987). Formation of yellow, orange, and red pigments in the reaction of alk-2-enals with 2-thiobarbituric acid. *Analytical Biochemistry*, 165(2), 456-464.
- Kühlmann, D. H. H. (1985). Scombrids of the World. An Annotated and Illustrated Catalogue of Tunas, Mackerels, Bonitos and Related Species Known to Date. En: FAO Fisheries Synopsis No 125. Vol. 2., 137 pp. Eds. B. B. Collette and C. E. Nauen. Rome.
- Labuza, T.P. (1980). Effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. *Food Technology*. 34, 36-41, 59.
- Labuza, T. P. & Altunakar, B. (2008). Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. En *Water Activity in Foods* . Blackwell Publishing Ltd. Pp:109-154.
- Larrazábal, M. J. & Camacho, M. M. (2008). Características del salmón marinado en seco y por inmersión en disolución osmótica. *Ciencia y Tecnología Alimentaria*, 6(1), 20-26.

- Latreille, J., Mauger, E., Ambroisine, L., Tenenhaus, M., Vincent, M., Navarro, S. & Guinot C. (2006). Measurement of the reliability of sensory panel performances. *Food Quality and Preference*, 17(5), 369-375.
- Lauritzen, K., Martinsen, G. & Olsen, R. L. (1999). Copper induced lipid oxidation during salting of cod (*Gadus Morhua* L.). *Journal of Food Lipids*, 6(4), 299-315.
- Le, S., & Husson, F. (2008). Sensominer: a package for sensory data analysis. *Journal of Sensory Studies*, 23(1), 14-25.
- Lee, S., Joo, S. T., Alderton, A. L., Hill, D. W. & Faustman, C. (2003). Oxymyoglobin and Lipid Oxidation in Yellowfin Tuna (*Thunnus albacares*) Loins. *Journal of Food Science*, 68(5), 1664-1668.
- Lehane, L. & Olley, J. (2000). Histamine fish poisoning revisited. *International Journal of Food Microbiology*, 58(1-2), 1-37.
- Leistner, L. (2000). Basic aspects of food preservation by hurdle technology. *International Journal of Food Microbiology*, 55, 181-186.
- Leistner, L. & Gorris León, G. M. (1995). Food Preservation by Hurdle Technology. Trends in Food Science & Technology. *Trends in Food Science & Technology*, 6, 41-46.
- Leroi, F., Joffraud, J.J., Chevalier, F., & Cardinal, M. (1998). Study of the microbial ecology of cold-smoked salmon during storage at 8°C. *International Journal of Food Microbiology*, 39, 111-121.
- Lewicki P. P. (1997). Water sorption isotherms and their estimation in food model mechanical mixtures. *Journal of Food Engineering*, 32, 47-68
- Lioutas, T. S., Bechtel, P. J. & Steinberg, M. P. (1984). Desorption and adsorption isotherms of meat-salt mixtures. *Journal of agricultural and food chemistry*, 32(6), 1382-1385.
- Liu, Z., Xiong, Y. L. & Chen, J. (2009). Identification of Restricting Factors That Inhibit Swelling of Oxidized Myofibrils during Brine Irrigation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(22), 10999-11007.
- Løje, H. N. (2007). *The quality of cold smoked salmon: Influence of raw material and technological parameters*. PhD Thesis. Technical University of Denmark, Dinamarca.
- Losada, V., Barros-Velázquez, J. & Aubourg, S. P. (2007). Rancidity development in frozen pelagic fish: Influence of slurry ice as preliminary chilling treatment. *LWT - Food Science and Technology*, 40(6), 991-999.
- Love, R. M. (1970). *The Chemical Biology of Fishes*. Ed. Academic Press, Londres.
- Lubis, Z. & Buckle, K. A. (1990). Rancidity and lipid oxidation of dried-salted sardines. *International Journal of Food Science & Technology*, 25(3), 295-303.
- Lück, E. (1981). *Conservación química de los alimentos*. Ed. Acribia. Zaragoza. España.
- Machado, M.F., Oliveira, F.A.R. & Cunha, L.M. (1999). Effect of milk fat and total solids concentration on the kinetics of moisture uptake by ready-to-eat breakfast cereal. *International Journal of Food Science Technology* 34, 47- 57.
- MacLean, C. H., Newberry, S. J. & Mojica, W. A. (2006). Effects of omega-3 fatty acids on cancer risk: A systematic review. *JAMA*, 295(4), 403-415.

- Maestre, R., Pazos, M. & Medina, I. (2011). Role of the raw composition of pelagic fish muscle on the development of lipid oxidation and rancidity during storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(11), 6284-6291.
- Mai, J. & Kinsella, J. E. (1979). Lipid composition of dark and white muscle from white sucker (*Catostomus commersoni*). *Journal of Food Science*, 44(4), 1101-1105.
- Maison, A. I. (2013). Nota sectorial. El mercado de la pesca en Argentina 2013. Ed. ICEX España Exportación e Inversiones, España. 47 p.
- Marcotte, M. & Maguer, M. L. (1992). Mass transfer in cellular tissues. Part II: Computer simulations vs experimental data. *Journal of Food Engineering*, 17(3), 177-199.
- Marianski, S. (2005). Humidity in a Smokehouse. Visitado en Diciembre 2012. Disponible en: <http://www.meatsandsausages.com/smokehouse-plans/smokehouse-humidity>
- Martin, N., Molimard, P., Spinnler, H. & Schlich, P. (2000). Comparison of odor sensory profiles performed by two independent trained panels following the same descriptive analysis procedures. *Food Quality and Preferences*, 11, 487-495.
- Martínez-Alvarez, O., & Gómez-Guillén, M. C. (2006). Effects of brine salting at different pHs on the functional properties of cod muscle proteins after subsequent dry salting. *Food Chemistry*, 94, 123–129.
- Martinez, O., Salmerón, J., Guillén, M. D. & Casas, C. (2007). Sensorial and physicochemical Characteristics of salmon (*Salmo salar*) treated by different smoking processes during storage. *Food Science and Technology International*, 13(6), 477-483.
- Martinez, O., Salmerón, J., Guillén, M. D. & Casas, C. (2010). Effect of freezing on the physicochemical, textural and sensorial characteristics of salmon (*Salmo salar*) smoked with a liquid smoke flavouring. *LWT - Food Science and Technology*, 43(6), 910-918.
- Martinez, O., Salmerón, J., Guillén, M. D. & Casas, C. (2011). Characteristics of dry- and brine-salted salmon later treated with liquid smoke flavouring. *Agricultural and Food Science*, 20: 217-227.
- Martinez, O., Salmerón, J., Guillén, M. D., Pin, C. & Casas, C. (2012). Physicochemical, sensorial and textural characteristics of liquid-smoked salmon (*Salmo salar*) as affected by salting treatment and sugar addition. *International Journal of Food Science & Technology*, 47(5), 1086-1096.
- Maruf, F. W., Ledward, D. A., Neale, R. J. & Poulter, R. G. (1990). Chemical and nutritional quality of Indonesian dried-salted mackerel (*Rastrelliger kanagurta*). *International Journal of Food Science & Technology*, 25(1), 66-77.
- Masson, L., Robert, P., Romero, N., Izaurieta, M., Valenzuela, S., Ortiz, J. & Dobarganes, M.C. (1997). Comportamiento de aceites poliinsaturados en la preparación de patatas fritas para consumo inmediato. Formación de nuevos compuestos y comparación de métodos analíticos. *Grasas y Aceites*. 48, 273-281.
- Mayor L.; Moreira R.; Sereno A.M.; Chenlo F. (2004). Water Desorption Isotherms of Fresh and Partially Osmotic Dehydrated Pumpkin at Several Temperatures. En: Drying 2004-Proceedings of the 14th International Drying Symposium, eds. M.A. Silva; S.C.S. Rocha, Ourograf Gráfica e Editora, Pp. 1481-1487.

- Medina-Vivanco M., Sobral P.J. A. & Hubinger M.D. (2006) Kinetic aspects of salting tilapia fillets using small volumes of brine. *Brazilian Journal of Food Technology (ITAL)*, 9, 9-18.
- Medina-Vivanco, M., Sobral, P. J. A., Sereno, A. M. & Hubinger, M. D. (2007). Denaturation and the Glass Transition Temperatures of Myofibrillar Proteins from Osmotically Dehydrated Tilapia: Effect of Sodium Chloride and Sucrose. *International Journal of Food Properties*, 10(4), 791-805.
- Medina-Vivanco, M., Sobral, P. J. A. & Hubinger, M. D. (2002). Osmotic dehydration of tilapia fillets in limited volume of ternary solutions. *Chemical Engineering Journal*, 86(1-2), 199-205.
- Mendes, R., Cardoso, C. & Pestana, C. (2009). Measurement of malondialdehyde in fish: A comparison study between HPLC methods and the traditional spectrophotometric test. *Food Chemistry*, 112(4), 1038-1045.
- Mercali, G. D., Ferreira Marczak, L. D., Tessaro, I. C. & Zapata Noreña, C. P. (2011). Evaluation of water, sucrose and NaCl effective diffusivities during osmotic dehydration of banana (*Musa sapientum*, shum.). *LWT - Food Science and Technology*, 44(1), 82-91.
- Minagri (2013). Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca. Disponible en: [http://www.minagri.gob.ar/site/pesca/pesca\\_maritima/02-desembarques/index.php](http://www.minagri.gob.ar/site/pesca/pesca_maritima/02-desembarques/index.php). Visitado en Noviembre 2013.
- Möhler, K. (1980). *El ahumado*. Zaragoza. Ed. Acribia, España.
- Montazeri, N., Oliveira, A. C. M., Himelbloom, B. H., Leigh, M. B., & Crapo, C. A. (2012). Chemical characterization of commercial liquid smoke products. *Food Science & Nutrition*, 1(1), 102-115.
- Montero, P., Gómez-Guillén, M. C., & Borderias, A. J. (2003). Influence of salmon provenance and smoking process on muscle functional characteristics. *Journal of Food Science*, 68(4), 1155-1160.
- Moret, S., Conte, L., & Dean, D. (1999). Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon content of smoked fish by means of a fast HPLC/HPLC method. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 47(4), 1367-1371.
- Mørkøre, T., Vallet, J., Cardinal, M., Gomez-Guillen, M., Montero, P., Torrissen, O., et al. (2001). Fat content and fillet shape of atlantic salmon: relevance for processing yield and quality of raw and smoked products. *Journal of Food Science*, 66(9), 1348-1354.
- Mujaffar, S., & Sankat, K. (2005). The air drying behaviour of shark fillets. *Canadian Biosystems Engineering*, 47, 3.11-13,21.
- Multon, J. L. (1988). *Aditivos y auxiliares de fabricacion en las industrias agroalimentarias*. Zaragoza Ed. Acribia, España.
- Muratore, G. & Licciardello, F. (2005). Effect of vacuum and modified atmosphere packaging on the shelf-life of liquid-smoked swordfish (*Xiphias gladius*) slices. *Journal of Food Science*. 70(5): C359-C363.
- Nazemroaya, S., Sahari, M. A. & Rezaei, M. (2011). Identification of fatty acid in mackerel (*Scomberomorus commersoni*) and shark (*Carcharhinus dussumieri*) fillets and their changes during six month of frozen storage at -18°C. *Journal of Agricultural, Science and Technology*, 13(4), 553-566.

- Njai, S. E. (2000). Traditional fish processing and marketing of the Gambia. United Nations University. Fisheries Training Programme (UNU/FTP) Reykjavik, Islandia.
- Nogueira, H., Tinet, C., Curt, C., Trystram, G. & Hossenlopp, G. (2006). Using the internet for descriptive sensory analysis: formation, training and followup of a taste panel over the web. *Journal Sensory Studies*, 21, 180-202.
- Norrish R. S. (1966). An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. *Journal Food Technology*, 1, 25–39.
- Núñez-Mancilla, Y., Perez-Won, M., Vega-Gálvez, A., Arias, V., Tabilo-Munizaga, G., Briones-Labarca, V., Lemus-Mondaca, R. & Di Scala, K. (2011). Modeling mass transfer during osmotic dehydration of strawberries under high hydrostatic pressure conditions. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 12(3), 338-343.
- Ochoa Martínez, C. & Ayala Aponte, A. (2005). Modelos matemáticos de transferencia de masa en deshidratación osmótica. *Ciencia y Tecnología Alimentaria* 4 (5): 330-342
- Ochoa-Martinez, C. I., Ramaswamy, H. S. & Ayala-Aponte, A. A. (2007). A Comparison of some mathematical models used for the prediction of mass transfer kinetics in osmotic dehydration of fruits. *Drying Technology*, 25(10), 1613-1620.
- Oduro, F.A., Choi, N. & Ryu, H. (2011). Effects of cooking conditions on the protein quality of chub mackerel *Scomber japonicus*. *Ficheries and Aquatic Sciences*, 14(4), 257-265
- Offer, G & Trinick, J. (1983). On the mechanism of water holding in meat: The swelling and shrinking of myofibrils. *Meat Science* 8 (4): 245-281.
- Ojeda, M., Bárcenas, P., Pérez-Elortondo, F. J., Albisu, M. & Guillén, M. D. (2002). Chemical references in sensory analysis of smoke flavourings. *Food Chemistry*, 78(4), 433-442.
- Olafsdóttir, G., Chanie, E., Westad, F., Jonsdóttir, R., Thalmann, C. R., Bazzo, S., Labreche, S., Marcq, P., Lundby, F., Haugen, J.E. (2005). Prediction of microbial and sensory quality of cold smoked atlantic salmon (*Salmo salar*) by electronic nose. *Journal of Food Science*, 70(9), S563-S574.
- Opstvedt, J. (1988) Influence of drying and smoking on protein quality. In fish smoking and drying – The effect of smoking and drying on the nutritional properties of fish. Ed. Burt, J.R., Cap. 2. Elsevier Applied Science, Londres y New York.
- Özogul, Y., Özogul, F. & Alagoz, S. (2007). Fatty acid profiles and fat contents of commercially important seawater and freshwater fish species of Turkey: A comparative study. *Food Chemistry*, 103(1), 217-223.
- Özyurt, G., Kuley, E., Özkütük, S. & Özogul, F. (2009). Sensory, microbiological and chemical assessment of the freshness of red mullet (*Mullus barbatus*) and goldband goatfish (*Upeneus moluccensis*) during storage in ice. *Food Chemistry*, 114(2), 505-510.
- Pagès, J. & Husson, F. (2001). Inter-laboratory comparison of sensory profiles: methodology and results. *Food Quality and Preference*, 12(5-7), 297-309.
- Palou, E., Lopez-Malo, A. & Argai, A. (1997). Effect of temperature on the moisture sorption isotherms of some cookies and corn snacks. *Journal of Food Engineering*, 31, 85:93.

- Paredi, M. E. & Yeannes, M. I. (1987). Histamina en Productos Pesqueros. *Revista de Ciencias Agrarias*, 8(1-2), 5-12.
- Park, K.J.; Bin, A.; Brod, F.P.R.; Park, T.H.K.B. (2002) Osmotic dehydration kinetics of pear D'anjou. *Journal of Food Engineering* 52, 293–298.
- Pedrero, F., D. L. & Pangborn, R. M. (1989). Evaluación sensorial de los alimentos. Métodos. Analíticos. Editorial Alhambra Mexicana. D. F. México
- Peleg, M. (1988). An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science* 53: 1216-1219.
- Perrotta, R. G. (1992). Growth of mackerel (*Scomber japonicus* Houuttuyn, 1782) from the Buenos Aires-north patagonian region (Argentine Sea). *Scientia Marina*, 56(1): 7-16
- Perrotta, R. G., Viñas, M D., Hernandez, D. R. & Tringali, L. (2001). Temperature conditions in the Argentine chub mackerel (*Scomber japonicus*) fishing ground: implications for fishery management. *Fisheries Oceanography*, 10(3), 275-283.
- Petillo, D., Hultin, H. O., Krzynowek, J. & Autio, W. R. (1998). Kinetics of antioxidant loss in mackerel light and dark muscle. *Journal of agricultural and food chemistry*, 46(10), 4128-4137.
- Pigott, G. M. & Tucker, B. W. (1990). *Seafood: Effect of Technology on Nutrition*. Ed M. Dekker, New York.
- Pitzer K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations. *Journal of Physical Chemistry* 77(2), 268-277.
- Plahar, W. A., Nerquaye-Tetteh, G. A. & Annan, N. T. (1999). Development of an integrated quality assurance system for the traditional Sardinella sp. and anchovy fish smoking industry in Ghana. *Food Control*, 10(1), 15-25.
- Pokorny, J. & Dieffenbacher, A. (1989). Determination of 2-thiobarbituric acid-value: direct method. Results of a collaborative study and the standardised method. *Pure and applied chemistry*, 61(6), 1165-1170.
- Poulter, R. G. (1988). Processing and storage of traditional dried and smoked fish products. En: *Fish smoking and Drying*. J. R. Burt, Ed. Elsevier Applied Science Aberdeen, Londres, pp. 85-90.
- Prentice, C. (2003). *Procesamiento de productos pesqueros no tradicionales*. Manuscrito presentado en el Programa CYTED Red Iberoamericana de Tecnología de Alimentos Pesqueros (RITAP) Reunión RITAP, Brasil.
- Puolanne, E., & Halonen, M. (2010). Theoretical aspects of water-holding in meat. *Meat Science*, 86(1), 151-165.
- Quiroz Cáceda, C.J. (2003). Evaluación de la frescura de *Scomber japonicus* caballa en hielo. PhD tesis. Universidad Nacional Jorge Basadre Ghromann, Facultad de Ciencia, Tacna, Perú.
- Radic, J. M. A., Chirife, J., Tapia de Daza, M. S., & Welti Chanes, J. (1990). Inventario de alimentos de humedad intermedia tradicionales de iberoamericana. México: Intituto Politecnico Nacional Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología.



- Ramírez-Navas, J. S. (2012). Análisis sensorial: pruebas orientadas al consumidor. *Revista ReCiTeIA*. 12(1):83-102.
- Rastogi, N. K., Raghavarao, K., Niranjana, K. & Sun, D.-W. (2005). 9 - Developments in Osmotic Dehydration. En: *Emerging Technologies for Food Processing* (pp. 221-249). Ed. Academic Press, Londres.
- Raoult-Wack, A. L. 1994. Recent advances in the osmotic dehydration of foods. *Trends in Food Science Technology* 5:255–260.
- Rearte, A. G. (2002). Mar del Plata productiva: diagnóstico y elementos para una propuesta de desarrollo local (Vol. 11). Naciones Unidas. Comisión Económica para América Latina y el Caribe . Ed. CEPA, Buenos Aires, Argentina.
- Rehbronn, E., Rutkowski, F.(1989). *Ahumado de Pescados*. Ed. Acribia, España.
- Resolución CFP N° 17/2012. (2012). Argentina. Consejo Federal Pesquero. Disponible en: [http://www.cfp.gov.ar/resoluciones/Resolucion%2017%20\(20-092\)%20CMP%20caballa%20y%20anchoita%202012.pdf](http://www.cfp.gov.ar/resoluciones/Resolucion%2017%20(20-092)%20CMP%20caballa%20y%20anchoita%202012.pdf)
- Rhee, K. S., Anderson, L. M. & Sams, A. R. (1996). Lipid oxidation potential of beef, chicken, and pork. *Journal of Food Science*, 61(1), 8-12.
- Richards, M. P. & Hultin, H. O. (2002). Contributions of blood and blood components to lipid oxidation in fish muscle. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(3), 555-564.
- Rodríguez, T.V., Rojas, A.M., Campos, C.A. & Gerschenson, L.N. (2003) Effect of osmotic dehydration on the quality of air-dried Porphyra. *LWT - Food Science and Technology*. 36: 415 – 422.
- Rørå, A. M. B., Kvåle, A., Mørkøre, T., Rørvik, K.-A., Steinen, S. H. & Thomassen, M. S. (1998). Process yield, colour and sensory quality of smoked Atlantic salmon (*Salmo salar*) in relation to raw material characteristics. *Food Research International*, 31(8), 601-609.
- Ross K. D. (1975). Estimation of water activity in intermediate moisture foods. *Food Technology*, 29, 26-34.
- Rothman, L. & Parker, M. J. (2009). Just about Right (JAR) Scales: Design, Usage, Benefits, and Risks. Ed. ASTM International, EEUU
- Rubio Armendáriz, C., Álvarez, R. & Hardisson de la Torre, A. (2006). Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en productos de la pesca: revisión. *Revista de Toxicología*, 23(1), 1-6.
- Ruiter, A. (1999). *El Pescado y sus productos derivados de la pesca: composición, propiedades nutritivas y estabilidad*. Ed. Acribia, España
- Russell, N. J. & Gould, G. W. (1991). Factors affecting growth and survival. En: *Food Preservatives* . Editores Russell, N. J. & Gould, G. W. Blackie & Son Ltd. Glasgow, Escocia. 13 p.
- Sanchez Pascua, G. L., Casales, M. R. & Yeannes, M. I. (2001). Influence of water and glycerol contents on the aw of fish pastes. *Journal of Aquatic Food Product Technology* 1(10), 89-91.
- Sánchez-Zapata, E., Amensour, M., Oliver, R., Fuentes-Zaragoza, E., Navarro, C., Fernández-López, J., Sendra, E., Sayas, E. & Pérez-Álvarez, J.A. (2011). Quality characteristics of dark muscle from yellowfin tuna thunnus albacares to its potential application in the food industry. *Food and Nutrition Sciences*, 02(01), 22-30.

- Santchurn S.J., Collignan A. & Trystram G. (2007). Impact of solute molecular mass and molality, and solution viscosity on mass transfer during immersion of meat in a complex solution. *Journal of food engineering*, 78 : 1188-1201.
- Schmidt, F. C., Carciofi, B. A. M. & Laurindo, J. B. (2009). Application of diffusive and empirical models to hydration, dehydration and salt gain during osmotic treatment of chicken breast cuts. *Journal of Food Engineering*, 91(4), 553-559.
- Sereno A. M., Hubinger M. D., Comesaña J. F. & Correa A. (2001). Prediction of water activity of osmotic solutions. *Journal of Food Engineering* 40, 103-114
- Sérot, T., Baron, R., Knockaert, C. & Vallet, J. L. (2004). Effect of smoking processes on the contents of 10 major phenolic compounds in smoked fillets of herring (*Cuplea harengus*). *Food Chemistry*, 85(1), 111-120.
- Sigholt, T., Erikson, U., Rustad, T., Johansen, S., Nordtvedt, T. S. & Seland, A. (1997). Handling stress and storage temperature affect meat quality of farmed-raised Atlantic Salmon (*Salmo Salar*). *Journal of Food Science*, 62(4), 898-905.
- Sigurgisladóttir, S., Sigurdardóttir, M. S., Torrissen, O., Vallet, J. L. & Hafsteinsson, H. (2000). Effects of different salting and smoking processes on the microstructure, the texture and yield of Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets. *Food Research International*, 33(10), 847-855.
- Singh R.R.B., Rao K.H., Anjaneyulu A.S.R., Patil G.R. (2001). Moisture sorption properties of smoked chicken sausages from spent hen meat. *Food Research International*, 34, 143–148.
- Smith, S. E. (1947). The sorption of water vapour by high polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 69, 646-651.
- Sobukola, O. P. & Olatunde, S. O. (2011). Effect of salting techniques on salt uptake and drying kinetics of African catfish (*Clarias gariepinus*). *Food and Bioproducts Processing*, 89(3), 170-177.
- Sohn, J.-H., Taki, Y., Ushio, H., Kohata, T., Shioya, I. & Ohshima, T. (2005). Lipid oxidations in ordinary and dark muscles of fish: influences on rancid off-odor Development and color darkening of yellowtail flesh during ice storage. *Journal of Food Science*, 70(7), s490-s496.
- Solomon H.M. & Lilly T. (2001). Bacteriological analytical manual [online] 8th ed. U.S. Food and Drug Administration (FDA). Clostridium botulinum. Visitado en Mayo 2012. Disponible en <http://www.fda.gov/Food/ScienceResearch/LaboratoryMethods/BacteriologicalAnalyticalManualBAM/UCM070879>.
- Sopade, P.A., Yu, X.P., Halley, P.J. & Hardin, M.. (2007). Equivalence of the Peleg, Pulosof and Singh–Kulshrestha models for water absorption in food. *Journal of Food Engineering*, 78, 730–734.
- Spieß, W. L. & Wolf, W. (1987). Critical evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms. En: *Water Activity; Theory and Applications to Food* . Editores: L. B. Rockland y L. R. Beuchat, New York.
- Stickney, R. R. & Andrews, J. W. (1972). Effects of dietary lipids on growth, food conversion, lipid and fatty acid composition of channel catfish. *Journal of Nutrition*, 102(2), 249-257.

- Stodolnik, L., Stawicka, A., Szczepanik, G. & Aubourg, S. P. (2005). Rancidity inhibition study in frozen whole mackerel (*Scomber scombrus*) following flaxseed (*Linum usitatissimum*) extract treatment. *Grasas y Aceites*, 56(3), 198-204.
- Stolyhwo, A., Kolodziejaska, I. & Sikorski, Z. E. (2006). Long chain polyunsaturated fatty acids in smoked Atlantic mackerel and Baltic sprats. *Food Chemistry*, 94(4), 589-595.
- Suñen, E., Aristimuño, C. & Fernandez-Galian, B. (2003). Activity of smoke wood condensates against *Aeromonas hydrophila* and *Listeria monocytogenes* in vacuum-packaged, cold-smoked rainbow trout stored at 4 °C. *Food Research International*, 36, 111-116.
- Suñen, E. (1998). Minimum inhibitory concentration of smoke wood extracts against spoilage and pathogenic micro-organisms associated with foods. *Letters in Applied Microbiology*, 27(1), 45-48.
- Suzuki, T. (1987). *Tecnología de las proteínas de pescado y krill*. Editorial Acirbia, España
- Tapia, M. S., Alzamora, S. M. & Chirife, J. (2008). Effects of water activity (aw) on microbial stability: as a hurdle in food preservation. En: *Water Activity in Foods*. Blackwell Publishing Ltd. Pp: 239-271
- Taylor, S. L. (1986). Histamine food poisoning: toxicology and clinical aspects. *Critical reviews in toxicology*, 17(2), 91-128.
- Tello-Panduro, B., García-Vásquez, Y., Medina-Vivanco, M. & Mendieta-Taboada, O. (2004). Air drying of clams (*Anodontites trapesialis*) and tilapia (*Oreochromis niloticus*) fillet. Manuscrito presentado en el libro de Proceedings del 14th International Drying Symposium, São Paulo, Brazil.
- Thanonkaew, A., Benjakul, S., Visessanguan, W. & Decker, E. A. (2006). Development of yellow pigmentation in squid (*Loligo peali*) as a result of lipid oxidation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(3), 956-962.
- Thorarinsdóttir, K. A., Arason, S., Bogason, S. G. & Kristbergsson, K. (2004). The effects of various salt concentrations during brine curing of cod (*Gadus morhua*). *International Journal of Food Science & Technology*, 39(1), 79-89.
- Thorarinsdóttir, K. A., Arason, S., Geirsdóttir, M., Bogason, S. G. & Kristbergsson, K. (2002). Changes in myofibrillar proteins during processing of salted cod (*Gadus morhua*) as determined by electrophoresis and differential scanning calorimetry. *Food Chemistry*, 77(3), 377-385.
- Tironi, V. A., Tomás, M. C. & Añón, M. C. (2007). Lipid and protein deterioration during the chilled storage of minced sea salmon (*Pseudoperca semifasciata*). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 87(12), 2239-2246.
- Tironi, V. A., Tomás, M. C. & Añón, M. C. (2010). Quality loss during the frozen storage of sea salmon (*Pseudoperca semifasciata*). Effect of rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) extract. *LWT - Food Science and Technology*, 43(2), 263-272.
- Tomac, A., & Yeannes, M. I. (2012). Gamma radiation effect on quality changes in vacuum-packed squid (*Illex argentinus*) mantle rings during refrigerated (4–5 °C) storage. *International Journal of Food Science & Technology*, 47(7), 1550-1557.

- Tongnuanchan, P., Benjakul, S., Prodpran, T. & Songtipya, P. (2011). Characteristics of film based on protein isolate from red tilapia muscle with negligible yellow discoloration. *International Journal of Biological Macromolecules*, 48(5), 758-767.
- Troller, J. A. (1989). Water Activity and Food Quality. En: *Water and Food Quality*. Editor: T. M. Hardman, Elsevier Science Publishers LTD, London.
- Truelstrup Hansen, L. (1995). *Quality of chilled, vacuum packed cold-smoked salmon*. PHD Thesis. Danish Institute for Fisheries Research and The Royal Veterinary and Agricultural University of Copenhagen, Lyngby, Dinamarca.
- Truelstrup Hansen, L., Gill, T. & Huss, H. H. (1995). Effects of salt and storage temperature on chemical, microbiological and sensory changes in cold-smoked salmon. *Food Research International*, 28(2), 123-130.
- Trujillo F. J., Yeow P. C. and Pham Q. T. (2003). Moisture sorption isotherm of fresh lean beef and external beef fat. *Journal of Food Engineering*, 60, 357-366.
- Tsironi, T., Dermesonlouoglou, E., Giannakourou, M. & Taoukis, P. (2009). Shelf life modelling of frozen shrimp at variable temperature conditions. *LWT - Food Science and Technology*, 42(2), 664-671.
- Tsironi, T., Salapa, I. & Taoukis, P. (2009). Shelf life modelling of osmotically treated chilled gilthead seabream fillets. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 10(1), 23-31.
- Turhan, M., Sayar, S. & Gunasekaran, S. (2002). Application of Peleg model to study water absorption in chickpea during soaking. *Journal of Food Engineering*, 53(2), 153-159.
- Undeland, I., Ekstrand, B. & Lingnert, H. (1998). Lipid oxidation in herring (*Clupea harengus*) light muscle, dark muscle, and skin, stored separately or as intact fillets. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(5), 581-590.
- Uribe, E., Miranda, M., Vega-Gálvez, A., Quispe, I., Clavería, R. & Scala, K. D. (2011). Mass transfer modelling during osmotic dehydration of jumbo squid (*Dosidicus gigas*): influence of temperature on diffusion coefficients and kinetic parameters. *Food and Bioprocess Technology*, 4(2), 320-326.
- Varlet, V., Knockaert, C., Prost, C. & Serot, T. (2006). Comparison of odor-active volatile compounds of fresh and smoked salmon. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(9), 3391-3401.
- Varlet, V., Prost, C. & Serot, T. (2007a). New procedure for the study of odour representativeness of aromatic extracts from smoked salmon. *Food Chemistry*, 100(2), 820-829.
- Varlet, V., Prost, C. & Serot, T. (2007b). Volatile aldehydes in smoked fish: Analysis methods, occurrence and mechanisms of formation. *Food Chemistry*, 105(4), 1536-1556.
- Vázquez, M., Torres, J. A., Gallardo, J. M., Saraiva, J. & Aubourg, S. P. (2013). Lipid hydrolysis and oxidation development in frozen mackerel (*Scomber scombrus*): Effect of a high hydrostatic pressure pre-treatment. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 18(0), 24-30.
- Vaz-Velho, M. & Caballero, B. (2003). Smoked Foods | Production. En: *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*. Ed. Academic Press. Oxford. Pp 5302-5309

- Vicario Romero, I. M., Guillén Sans, R. & Guzmán Chozas, M. (1997). Utilización del ensayo del ácido 2-tiobarbitúrico (ATB) para evaluar el proceso autooxidativo en alimentos. *Grasas y Aceites*, 48(2), 96-102.
- Villegas, B., Tárrega, A., Carbonell, I. & Costell, V. (2010). Optimizing acceptability of new prebiotic low-fat milk beverages. *Food Quality and Preference*. 21:234–242
- Wallace, P. D. (1991) *Seasonal variation in fat content of mackerel (Scomber scombrus L.) caught in the western English Channel*. Ed.Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Directorate of Fisheries Research. Great Britain
- Watts, B. M., Ylimaki, G., Jeffery, L. & Elías, L. (1992). *Métodos sensoriales básicos para la evaluación de alimentos*. Canadá: CIID.
- Waterman, J. J. (1976). The Production of Dried Fish. FAO Fisheries Technical Paper No. 160. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Roma.
- Wetterskog, D., & Undeland, I. (2004). Loss of redness ( $a^*$ ) as a tool to follow hemoglobin-mediated lipid oxidation in washed cod mince. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(24), 7214-7221.
- Yao, Z., & Le Maguer, M. (1996). Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part I: Conceptual and mathematical models. *Journal of Food Engineering*, 29(3-4), 349-360.
- Yeannes, M. I. (1995). Histamina en productos pesqueros. Histamina en productos pesqueros. En: Toxicología de los Alimentos. Cap VII. Ed. Hemisferio Sur S.A. Argentina. Pp: 30- 45.
- Yeannes, M. I. (2006). Aspectos Científicos y Tecnológicos en Preservas de Productos Pesqueros. Ed. Fundación Universidad Católica Argentina, Buenos Aires. 73 p.
- Yeannes, M. I. & Almandos, M. E. (2003). Estimation of fish proximate composition starting from water content. *Journal of Food Composition and Analysis*, 16(1), 81-92.
- Yeannes, M.I. (2009). Tecnología de Obstáculos y Vida útil en Productos Pesqueros. *Infopesca Internacional*. N° 38. Abril- junio 2009. p: 35- 38.
- Yin, M. C. & Faustman, C. (1993). Influence of temperature, pH, and phospholipid composition upon the stability of myoglobin and phospholipid: A liposome model. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41(6), 853-857.
- Yurchenko, S. & Mölder, U. (2005). The determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish by gas chromatography mass spectrometry with positive-ion chemical ionization. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18(8), 857-869.
- Zotos, A., Petridis, D., Siskos, I. & Gougoulis, C. (2001). Production and quality assessment of a smoked tuna (*Euthynnus affinis*) product. *Journal of Food Science*, 66(8), 1184-1190.
- Zugarramurdi, A., & Lupín, HM. (1980). A model to explain observed behavior of fish salting. *Journal of Food Science*. 45 (5): 1305-1311, 1317.

Zugarramurdi, A., Parin, M. A., Gadaleta, L., Carrizo, G. & Lupin, H. M. (2004). The effect of improving raw material quality on product quality and operating costs: a comparative study for lean and fatty fish. *Food Control*, 15(7), 503-509.

Zuta, C. P., Simpson, B. K., Chan, H. M. & Phillips, L. (2003). Concentrating PUFA from mackerel processing waste. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80(9), 933-936.