

## EVALUACION QUIMICA DE CALIDAD PROTEICA EN HARINAS DE PESCADO ARGENTINAS SOMETIDAS A DISTINTOS TRATAMIENTOS (1)

Por V. J. MORENO (\*), JULIA E. AIZFÚN (\*) y L. A. CARPIO CASTILLO (\*\*)  
INSTITUTO DE BIOLOGÍA MARINA, MAR DEL PLATA

### RESUMEN

Se eligieron los métodos químicos para determinar calidad proteica que presentaban mayor índice de correlación con los métodos biológicos. Con los más reconocidos: Lisina asimilable (ALV), Digestibilidad por la pepsina (Método del Torrey) y Absorción de orange G, se analizaron diez harinas de pescado del mar argentino.

Las muestras fueron tomadas por los autores en fábricas que utilizan distintos tipos de secadores y con materia prima constituida por especies varias. Se obtuvo de esta forma información sobre la calidad proteica de las harinas obtenidas en estas condiciones.

A los noventa días se repitieron los análisis de calidad en muestras almacenadas a 20°C y a — 10°C para registrar las variaciones acusadas. Los datos obtenidos fueron procesados para obtener los índices de correlación entre ALV y Absorción de orange G y entre ALV y Digestibilidad por la pepsina a "cero tiempo" y a los noventa días de estacionamiento.

Simultáneamente con las determinaciones de calidad se obtuvieron: el índice de iodo de los lípidos, el contenido en urea de la harina y los porcentajes de fósforo y calcio a fin de controlar el mayor número posible de variables. Se discute la influencia acusada en la calidad de las harinas.

### INTRODUCCION

Un gran número de investigadores en calidad proteica se ha ocupado en los últimos años de hallar o perfeccionar métodos químicos que se correlacionen con los métodos biológicos. La explicación de este empeño está en todos los casos en la rapidez y facilidad de realización de los primeros frente a la duración y complejidad de los últimos. Aun así, el valor de un método químico para determinar la calidad de una harina sólo puede ser precisado si se compara en un ensayo de alimentación con los animales a los cuales será destinado.

---

(1) Presentado al IV Congreso Argentino de Nutrición, Mar del Plata, 1-7 de diciembre, 1968.

(\*) Investigador contratado por la Comisión de Investigación Científica de la Provincia de Buenos Aires y Fac. de C. Naturales y Museo, U.N.L.P.

(\*\*) Dirección actual: Dep. de Biología y Tecnología Pesquera, Instituto Oceanográfico, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Los primeros métodos biológicos consistían en promediar simplemente el peso ganado por los animales en dietas constituidas por una base vegetal y la harina problema. Siempre que no hubiera tropiezos sanitarios se alcanzaba una buena correlación pero carecían de sensibilidad para acusar pequeñas variaciones en la calidad proteica de las harinas.

En un ensayo previo realizado con pollos, se comparó el método biológico arriba citado, con los métodos químicos: Digestibilidad por la pepsina y Absorción de orange G. (1). La experiencia realizada con dos harinas de calidades muy distintas acusó diferencia con las aves criadas en batería, pero la misma fue despreciable con las que lo hicieron en piso.

Actualmente una gran cantidad de experiencias realizadas por otros investigadores utilizando métodos biológicos más elaborados como Gross Protein Value (GPV) y Net Protein Utilization (NUP), no dejan lugar a dudas de la correlación existente entre métodos químicos y biológicos. Las evidencias acumuladas por los trabajos de Boyne y colad. (2) con ALV vs. GPV y Absorción de orange G. vs. GrV, como también la correlación encontrada por Oiley y Payne (3) con NPU vs. Digestibilidad por la pepsina y más recientemente Anwar (4) con ALV vs. GrV para citar solo unos pocos, demuestran la validez indiscutible de los métodos químicos citados como ensayos de laboratorio. La perfección alcanzada en los métodos biológicos permitió apreciar claramente los alcances y limitaciones de los métodos químicos como ensayos de laboratorio para determinar calidad proteica.

La preocupación original que provocara tanto estudio, esto es, proporcionar al analista un método de laboratorio rápido, sencillo y correlacionado con los ensayos biológicos no ha sido completamente solucionada, pero ha alcanzado a circunscribirse al campo del laboratorio químico. Quizá el paso siguiente consista en simplificar los métodos químicos o correlacionarlos entre sí con el propósito de que los más sencillos puedan reemplazar a los más complejos a fin de que puedan ser practicados en los laboratorios de las plantas más modestas.

En ese sentido se procura en este informe correlacionar los datos de diez harinas de pescado analizadas recién elaboradas y a los noventa días de almacenamiento a distintas temperaturas utilizando ALV, Digestibilidad por la pepsina y Absorción de orange G. De esta forma se obtuvieron datos sobre la calidad proteica de varias harinas de pescado argentinas y su relación con sistema de secado, materia prima empleada y estacionamiento a distintas temperaturas

Se intenta además relacionar los datos de calidad obtenidos con el índice de yodo de los lípidos y el contenido en urea. Los porcentajes de fósforo y calcio, la relación calcio: fósforo y el índice de correlación cenizas vs. calcio obtenidos y su importancia, son analizados en detalle.

### MUESTRAS DE HARINA UTILIZADAS

Se analizaron muestras provenientes de plantas industriales de Mar del Plata elaboradas en el periodo mayo-agosto de 1967. Durante estos meses la materia prima procesada incluyó gran variedad de especies y así se trató de que estuvieran representadas en las muestras seleccionadas.

En todos los casos la cocción del pescado se realizó en cocedores a camisa de vapor realizándose el prensado subsiguiente con prensas a tornillo. Únicamente se registraron cambios en el tipo de secador utilizado y en el agregado o no de los solubles. De las diez muestras analizadas ocho son enteras, es decir, contienen los solubles provenientes del prensado, los cuales son separados del aceite por centrifugación, concentrados y nuevamente incorporados a la torta de prensa antes de ingresar al secador.

La composición de la materia prima, el tipo de secador utilizado y si la harina es entera (con solubles) o simple (sin solubles), se indican en los cuadros cuando se hace necesaria su relación con las distintas variables.

Las muestras se tomaron en las fábricas directamente del ciclón de embolsado e inmediatamente se embalaron en bolsas de polietileno de 0,1 mm. de espesor. La muestra original se dividió posteriormente en el laboratorio en tres porciones: dos se embalaron en bolsas del material descrito de las cuales una se guardó en cámara frigorífica a  $-10^{\circ}\text{C}$  y la otra a temperatura ambiente de 18 a  $20^{\circ}\text{C}$  durante noventa días. La tercera porción se analizó inmediatamente tomándose los resultados obtenidos como "cero tiempo".

### MÉTODOS

#### 1. *Análisis proximal:*

Estos métodos se evaluaron y discutieron en un trabajo previo (5).

*Humedad:* Método de destilación con tolueno (6).

*Lípidos totales:* Método del Torry - TNO (7).

*Proteína cruda (N x 6,25):* Método de Kjeldahl modificado por Perrin (8).

*Cenizas:* Método de la A. O. A. C. (9).

#### 2. *Análisis mineral:*

*Fósforo:* Método de la A. O. A. C. (10).

*Calcio:* Método de la A. O. A. C. (11).

#### 3. *Urea y bases nitrogenadas volátiles:* Método de la A. O. A. C. (12).

#### 4. *Valor del Índice de Iodo:* Método de Wijs (13).

#### 5. *Análisis de calidad:*

*Lisina asimilable (ALV)* (Available lysine value):

Se siguió el procedimiento del fluordinitrobenzeno (FDNB) descrito por Carpenter (14). Como durante la etapa de hidrólisis ácida se pierde aproximadamente el 8% como di-di-

nitrofenil-lisina (di-DNF-lisina), los valores obtenidos se multiplicaron por el factor de corrección 1,09.

*Digestibilidad por la pepsina:*

Se determinó de acuerdo a la modificación del Torry Research Station, que utiliza pepsina 1: 10.000 al 0,0002% en ácido clorhídrico 0,075 N (15). El residuo indigerible fue retenido con papel de fibra de vidrio Whatman GF/C y se determinó su contenido en nitrógeno con el método de Kjeldahl.

*Absorción de orange G:*

Se siguió el método de Fraenkel - Conrat y Cooper (16), modificado por Bunyan (17).

## RESULTADOS Y DISCUSION

### 1. Análisis proximal

La composición proximal de las harinas de pescado estudiadas puede apreciarse en el cuadro I. El porcentaje de proteína cruda que alcanza solamente a 59,5 % en el caso de la harina N° 9, se debe a la excesiva humedad de la muestra: 15 %. En los casos restantes oscila entre 64 % y 75 % con un promedio para las harinas ensayadas de 67 % de proteína cruda, valor que puede tomarse como representativo de las harinas elaboradas en Mar del Plata. Aún en la muestra N° 4 proveniente de restos de fileteado de merluza, el porcentaje proteico alcanzó al 64,4 % debido a que la humedad se hizo descender a 5,7 % durante el secado.

El alto porcentaje de proteína cruda de la muestra N° 6 se debe a que por provenir del ciclón destinado a eliminar las partículas impalpables ("fines") de los gases del secador, presenta un contenido en cenizas relativamente bajo: 11,1 %.

La determinación de lípidos totales (triglicéridos, fosfolípidos, etcétera), osciló entre 6,4 % y 11,8 %, con un promedio de 9,1 %.

Se aprecia en cinco de las harinas, que el porcentaje de humedad trata de mantenerse en 5 %. Esto se logra por la regulación conjunta del prensado, agregado de solubles y tiempo de permanencia en el secador. El fin perseguido por los fabricantes es obtener un mayor porcentaje de proteínas en desmedro de la humedad.

En el cuadro I y en los subsiguientes hasta el IV inclusive, se ordenan en lo posible las harinas analizadas, de acuerdo a su materia prima.

Para evitar la relación obligada entre % de humedad y % de proteína cruda, se expresa esta última también considerada sobre peso seco.

### 2. Determinación de urea (y bases nitrogenadas volátiles)

Un porcentaje considerable del pescado de banquina está constituido por elasmobranquios o peces cartilaginosos (rayas, tiburones, etcétera). Debido a su metabolismo, los elasmobranquios excretan el nitrógeno en forma de urea, por lo que contienen cantidades apreciables de la misma que pasa a formar parte de la harina fabricada con ellos.

Al determinar proteína cruda ( $N \times 6,25$ ) con el método de Kjeldahl se comete, por consiguiente, un error por exceso. Este es importante económicamente ya que las harinas se comercializan en general, por su contenido en proteína cruda. Además se falsea un dato importante para los formuladores de alimentos balanceados. Por otro lado a pesar de que se sabe muy poco sobre el valor nutritivo del nitrógeno no aminoacídico, es probable que contribuya muy poco a la economía del nitrógeno de las aves de corral, principales consumidores de alimentos balanceados preparados con harina de pescado (18).

Los porcentajes de urea obtenidos oscilaron entre 0,3 % y 0,9 %, según la mayor o menor proporción de elasmobranchios presente. Esta cantidad se hizo más evidente en la muestra N° 5 con 2,1 % de urea. Se señalan en el cuadro I los porcentajes obtenidos y el error cometido al considerar el nitrógeno ureico como proveniente de las proteínas, el que deberá restarse del % de proteína cruda para obtener el valor corregido.

Es necesario aclarar que el método utilizado se vale de la enzima ureasa para transformar la urea presente en sal amoniacal, a partir de la cual se libera el amoníaco que se recoge en ácido valorado y titula por retorno. De aquí que, si hay amoníaco presente por descomposición bacteriana, por ejemplo, es recogido y valorado como proveniente de la urea.

### 3. Análisis a "cero tiempo".

#### VALOR DEL INDICE DE IODO DE LOS LÍPIDOS (II)

Se obtuvieron los II para las muestras cuya materia prima estaba constituida por restos de fileteado de merluza y merluza entera oscilando los valores entre 116 y 160. Para las harinas elaboradas con pescado de banquina los II oscilaron entre 120 y 138.

Se insinúa en la Fig. 1, la siguiente escala ascendente para el valor del II de los lípidos, en harinas procesadas con distinto tipo de secador e idéntica materia prima:

II fuego directo < II gases de combustión < II gases de combustión + camisa de vapor < II camisa de vapor < II presecador a aire caliente + camisa de vapor.

Esta ordenación de los métodos de secado se mantiene en los cuadros I y II, en los casos en que se procesa idéntica materia prima.

La escala aludida se aprecia en la Fig. 1 para las harinas N° 1, 2 y 3 elaboradas con merluza y 5, 6, 7 y 8 obtenidas a partir de pescado de banquina. Se exceptúa de esta consideración la muestra N° 4 de restos de fileteado de merluza debido a la oxidación a que está expuesta la materia prima antes de ser procesada. Por consiguiente el grado de oxidación de los lípidos así determinado, depende en gran medida del método de secado utilizado en la obtención de la harina.

No se encontró ninguna relación entre el grado de oxidación de los lípidos determinado por su valor de II y la calidad proteica determinada por los tres métodos ensayados. Estos resultados están de

acuerdo con los encontrados a cero tiempo por Pritchard y colab. entre el grado de oxidación de los lípidos determinado por el valor de índice de peróxido y ALV, utilizando white fish meal (\*) y harina de arenque (19).

#### CALIDAD PROTEICA

La materia prima utilizada en la fabricación de harina de pescado tiene una composición en aminoácidos esenciales completa y constante en la generalidad de los casos. Con condiciones de procesado y almacenado adecuadas, se logra que estos aminoácidos esenciales lleguen en forma asimilable al destinatario animal. La calidad de una proteína está dada precisamente, por el estado asimilable y la cantidad en que se encuentran estos aminoácidos esenciales.

Mediante los métodos químicos es posible registrar las variaciones acusadas en la calidad de las harinas, debido a tratamientos inadecuados.

Los bajos índices de calidad obtenidos para la harina de calamares (Nº 10), son un ejemplo de la influencia del procesado, y se deben probablemente a la falta de experiencia con esta materia prima no usual, más que a la clase de material utilizado. En efecto, el cocido inadecuado impedía el correcto molido del material de consistencia gomosa procedente del secador, por lo que algunos harineros volvían a someterlo nuevamente a todo el proceso. Esta muestra está exceptuada de los promedios que se indican más abajo para cada método en particular.

#### Digestibilidad por la pepsina

El exceso de calor durante el procesado origina reacciones en las harinas, que impiden a las enzimas digestivas llegar a los lugares de ataque específicos. Como consecuencia no hay liberación de péptidos ni absorción posterior por la mucosa intestinal del animal.

Para registrar el deterioro sufrido en las harinas por efecto del calor, se midió "in vitro" la velocidad de hidrólisis enzimática utilizando pepsina en medio ácido. Para los cálculos se utilizó la fórmula del Torry Research Station que permite comparar harinas simples y enteras. Además presupone que durante el procesado las partes soluble e insoluble en ácido, son afectadas en idéntica proporción.

$$\% \text{ Digestibilidad} = \frac{\% \text{ N solubilizado por ácido + pepsina} - \% \text{ N solubilizado por ácido solo}}{\% \text{ N total} - \% \text{ N solubilizado por ácido solo}}$$

Las muestras analizadas dieron digestibilidades que oscilaron entre 83 % y 92 %, con un promedio de 86,5 % (ver cuadro II). Los valores obtenidos miden exclusivamente el porcentaje proteico hidrolizado por la enzima a partir del material insoluble en ácido. El ma-

(\*) White fish meal: es la descripción dada a la harina elaborada con residuos de fileteado de especies marinas de carnes blancas.

terial proteico soluble en ácido solamente, osciló entre 31 % y 34 % del N proteico total. Este término de la ecuación del Torry está condicionado por la cantidad de solubles agregada.

#### **Lisina asimilable (ALV)**

El valor suplementario adjudicado a las harinas de pescado por su aporte en lisina, permite utilizar la determinación de la cantidad asimilable existente, como parámetro indicador de calidad proteica. Debido a su estructura química lábil, la lisina es muy susceptible a los tratamientos calóricos inadecuados, bloqueándose su grupo épsilon-amino, lo que está directamente relacionado con la pérdida de su valor nutritivo. El método seguido no detecta aquellas unidades de lisina libres, aunque sean asimilables, ya que se bloquean ambos grupos amino eliminándose como di-DNF- lisina en la extracción etérea.

En consecuencia los datos reales son subestimados en los siguientes casos:

1. En harinas elaboradas con materia prima en estado de descomposición, con liberación de aminoácidos libres.
2. En harinas con agregado de solubles, los cuales contienen cierta cantidad de unidades de lisina libres.

No obstante estas consideraciones, tiene un índice de correlación elevado con GPV, ensayo biológico para registrar el déficit en este aminoácido.

Los valores obtenidos oscilaron entre 6,66 y 7,84 gr. de lisina/16 gramos de N, con un promedio de 7,23 gr. de lisina/16 gr. de N. Nuestras harinas contenían una cierta cantidad de urea, por lo que su cantidad en ALV es subestimada al expresarla en la forma anterior. Por esta razón los resultados obtenidos se calcularon:

1. Como gr. de lisina / 16 gr. de N determinado por Kjeldahl.
2. Como gr. de lisina / 16 gr. de N determinado por Kjeldahl — gr. de N ureico (ver cuadro II).

#### **Absorción de orange G**

El orange G disuelto en buffer de pH 2,2 se une específicamente a los grupos amino libres, al grupo guanidil de la arginina y al imidazolil de la histidina. Puede ser comparado por lo tanto, con el método de Carpenter, siempre que los contenidos en arginina e histidina no varíen en gran proporción en la materia prima utilizada.

Boyne y colab. (2), hallaron una buena correlación entre GPV y Absorción de orange G, aunque algo menor que entre GPV y ALV.

Los datos hallados con nuestras harinas oscilaron entre 8,15 y 10,15 mgr. de orange G / 50 mgr. de proteína, con un promedio de 9,21 mgr. de orange G / 50 mgr. de proteína.

#### **4. Análisis a los 90 días**

Transcurridos 90 días de la fecha de producción, se analizó nuevamente cada una de las muestras almacenadas a  $-10^{\circ}\text{C}$  y a temperatura ambiente con los métodos utilizados a "cero tiempo".

## VALOR DEL ÍNDICE DE IODO DE LOS LÍPIDOS (II) A LOS 90 DÍAS

En todas las harinas de pescado, independientemente de la temperatura de almacenaje, se registró un descenso en el valor del II (ver Fig. 1). Este fue menos marcado en las harinas N° 3 y 8. En la misma Fig. 1 se puede apreciar que los valores de II obtenidos con las harinas almacenadas a  $-10^{\circ}\text{C}$  y a temperatura ambiente siguen una curva ascendente, a idéntica materia prima y distinto tipo de secador, todavía más pronunciada que la obtenida con los II a "cero tiempo". En consecuencia los efectos del tipo de secador utilizados parecen proyectarse durante el envejecimiento, afectando al proceso natural de oxidación de los lípidos. La causa determinante del incrementado descenso podría tener origen en la destrucción de los antioxidantes naturales o en una acción catalizadora de las sustancias pro-oxidantes que se encuentran en las harinas.

Respecto a la temperatura de almacenaje, en cinco harinas (N° 1, 2, 4, 5 y 7) hubo mayor oxidación (menor II) de los lípidos a  $-10^{\circ}\text{C}$  que a temperatura ambiente. Este resultado está de acuerdo con los trabajos de Lea y colab. (20), y March y colab. (21), realizados con harinas de arenque. Ambos investigadores sugirieron que a temperaturas más elevadas de almacenamiento, hay una mayor acumulación de inhibidores de oxidación.

De nuestros restantes resultados, en que se registró el caso inverso (harinas N° 3, 6, 8 y 9), y de lo más arriba expresado, se evidencia la necesidad de una mayor investigación de los distintos factores involucrados en la oxidación de los lípidos presentes en las harinas.

## CALIDAD PROTEICA A LOS 90 DÍAS

**Digestibilidad por la pepsina**

Las harinas de pescado experimentan una pérdida de digestibilidad debido al envejecimiento. Se ha sugerido que la formación de finas películas de lípidos oxidados y polimerizados, impiden el acceso de la enzima a los sitios de ataque y son la causa principal de estas pérdidas en la harina de anchoveta (22-23).

Las determinaciones de digestibilidad por la pepsina en las harinas almacenadas durante noventa días a distintas temperaturas acusaron una disminución general (ver cuadro II). En las harinas almacenadas a  $-10^{\circ}\text{C}$  el promedio de los valores obtenidos alcanzó a 83,9 % y en las que lo hicieron a temperatura ambiente fue de 82,9 %. El descenso registrado con el tiempo de almacenaje y las distintas temperaturas fue menor en las harinas elaboradas con un pez magro como lo es la merluza. El promedio de pérdidas de digestibilidad por la pepsina, fue levemente superior en las muestras almacenadas a temperatura ambiente: 4,5 %, que las que lo hicieron a  $-10^{\circ}\text{C}$ : 3,3 %.

Se comprobó que si bien en la mayoría de las muestras la oxidación de los lípidos tiene lugar más rápidamente a bajas temperaturas, las interacciones lipoproteicas que impiden el ataque enzimático, ocurren con mayor rapidez a temperaturas más elevadas (20).



Las variaciones en la fracción proteica solubilizada por ácido solamente (ver cuadro III), proveniente en su mayor parte del agregado de solubles, no se ven reflejadas en los resultados de digestibilidad por la pepsina, obtenidos con la fórmula del Torry. Comparando las pérdidas sufridas al cabo del estacionamiento por los términos de la mencionada ecuación, se comprobó que el % de N soluble por ácido solamente disminuyó en mayor proporción que el % de N solubilizado por ácido + pepsina. La causa principal de la disminución del primer término pudiera deberse a una insolubilización por la formación de macromoléculas proteicas o complejos entre lípidos y proteínas, aunque no podemos asegurarlo. Estos resultados concuerdan, aunque en forma más acentuada, con los obtenidos con harina de anchoveta almacenada durante 30 días (22).

#### **Lisina asimilable (ALV)**

Lea y colab. comprobaron en estudios realizados con harinas de arenque estacionadas con su contenido graso y sin él, que la pérdida de lisina asimilable estaba asociada a la oxidación y polimerización de los lípidos. Los productos resultantes se unirían al grupo épsilon-amino de la lisina, quedando estas unidades inaprovechables (20). La medida en que tiene lugar este bloqueamiento se determina por el porcentaje de lisina asimilable encontrado.

En 7 de las muestras analizadas a los 90 días, se observó una caída promedio de 0,73 % a  $-10^{\circ}\text{C}$  y de 3,8 % a  $20^{\circ}\text{C}$  (ver cuadro II). Esto comprueba lo ya expresado para digestibilidad por la pepsina referente a que si bien la oxidación de los lípidos tuvo lugar en la mayoría de las muestras en proporción más elevada a baja temperatura, el acoplamiento lípidos-proteínas se produjo a temperaturas más altas. En consecuencia se deduce que idénticos factores afectan al menos cualitativamente, a ambas determinaciones. En ensayos de alimentación realizados con pollos, en los cuales la harina fue dada como fuente suplementaria de proteína, Lea y colab. comprobaron que con harinas que habían perdido el 4 % de su lisina asimilable, no se acusaba ninguna disminución en el crecimiento de los animales (24). De lo expuesto se concluye que en 7 de las 10 harinas analizadas, se mantuvo prácticamente invariable su calidad al cabo de los 90 días de estacionamiento a ambas temperaturas, en lo que respecta a las determinaciones de lisina asimilable.

En las muestras N<sup>o</sup> 4, 6 y 7 se comprobó una pérdida elevada de ALV que osciló entre 10 % y 22 %. Probablemente el bajo contenido de humedad (alrededor de 5 %) y un contenido lipídico relativamente alto del orden de 9,5 % sean las condiciones determinantes que favorezcan la rápida destrucción de este aminoácido en las muestras consideradas. Para corroborar lo dicho, es menester realizar más investigaciones al respecto.

#### **Absorción de orange G**

Si bien se registró un descenso en los datos de absorción de orange G de las harinas a los 90 días de estacionamiento, en relación a los obtenidos a "cero tiempo", los valores hallados no acusaron una

diferencia significativa. El promedio de los valores a cero tiempo fue de 9,21, y los registrados a los 90 días presentaron promedios a  $-10^{\circ}\text{C}$  de 8,86 y a  $20^{\circ}\text{C}$  de 8,74, todos calculados en mgr. de orange G / 50 mgr. de proteína.

La pobre resolución del método, hacen desestimar cualquier intento de utilizarlo en futuros ensayos para registrar pérdidas de calidad debidas al envejecimiento.

### 5. Análisis de fósforo y calcio

Estos elementos se hallan en los huesos de los vertebrados, principalmente como carbonato y fosfato de calcio.

La importancia de la relación calcio: fósforo en las dietas para aves, se debe a dos motivos principales: uno nutritivo por sus interrelaciones con la vitamina D y otro práctico en el formulado de alimentos balanceados.

Es conocido que la vitamina D facilita la absorción de los iones calcio, y cuando las relaciones entre calcio y fósforo son las óptimas, los requerimientos de esta vitamina se hacen mínimas (25). Por otro lado la correlación existente entre el contenido de cenizas y los contenidos de estos elementos, permiten el uso de factores para convertir el porcentaje de cenizas en valores para fósforo y calcio que son utilizados por los formuladores de alimentos balanceados.

Es de destacar el trabajo de Spandorf y colab. (26) para harinas de menhaden y arenque, que demostró el estado asimilable total en que se encuentran estos elementos en las harinas de pescado. Aunque no se han realizado estudios similares con nuestras harinas, cabe suponer que se cumpliría lo demostrado con aquéllas.

En el cuadro IV se indican los valores de fósforo y calcio encontrados en nuestras harinas. La relación Ca:P encontrada osciló entre 1,50 y 1,85. El índice de correlación obtenido según los valores del cuadro IV, entre los porcentajes de cenizas y calcio alcanzó a 0,94. Los valores hallados coinciden con los encontrados para las harinas de menhaden (26).

### 6. Índices de correlación

Los índices de correlación obtenidos a "cero tiempo" y a los 90 días para los tres métodos de calidad utilizados se detallan en el cuadro V. El descenso en los valores de ALV a los 90 días, respecto de los obtenidos inmediatamente de procesada la harina, tuvo lugar en distinta proporción que los obtenidos para digestibilidad por la pepsina, en las mismas condiciones. Como consecuencia el índice de correlación bajó considerablemente. Idénticas conclusiones pueden extraerse considerando los valores encontrados para ALV y absorción de orange G. Se registró un descenso mayor a  $-10^{\circ}\text{C}$ . que a  $20^{\circ}\text{C}$ . en el caso de ALV vs. disponibilidad por la pepsina, debido a que se afectaron en distinto grado los parámetros involucrados en las determinaciones.

La simplicidad del método de absorción de orange G y la buena correlación encontrada con ALV ( $r = 0,67$ ) a "cero tiempo" harían conveniente su empleo en control de calidad, en las fábricas, en los períodos en que la materia prima utilizada se mantiene constante.

## 7. Conclusiones

- I. La calidad proteica determinada por los métodos químicos: ALV, Digestibilidad por la pepsina (métodos del Torry), y Absorción de orange G, no guardó relación con la materia prima empleada, ni con el método de secado utilizado.
- II. El valor del II decreció más rápidamente a temperaturas bajas ( $-10^{\circ}\text{C}$ ), que a  $20^{\circ}\text{C}$ , en la mayoría de las muestras.
- III. Se observó una dependencia que se acentuó con el envejecimiento, entre el grado de oxidación de los lípidos determinado por su valor del II y el método de secado empleado.
- IV. Las pérdidas en los valores de digestibilidad y ALV fueron menores al cabo del estacionamiento a  $-10^{\circ}\text{C}$  que a  $20^{\circ}\text{C}$ .
- V. No se observó correlación entre el grado de oxidación de los lípidos, determinado por el valor del II y los datos de calidad.
- VI. El N solubilizado por ácido solamente, es afectado con el estacionamiento, en mayor grado que el N solubilizado por ácido + pepsina.
- VII. El índice de correlación elevado encontrado para los contenidos de cenizas y calcio ( $r = 0,94$ ), hace posible el cálculo del último a partir del primero.
- VIII. Se obtuvo a "cero tiempo" un elevado índice de correlación entre ALV y Digestibilidad por la pepsina ( $r = 0,89$ ), y una correlación aceptable entre ALV y absorción de orange G ( $r = 0,67$ ).
- IX. Estos índices de correlación disminuyeron notablemente al cabo de los 90 días de estacionamiento.

## AGRADECIMIENTOS

Deseamos expresar nuestro profundo agradecimiento al Dr. Rodolfo R. Brenner por su generoso asesoramiento, al Dr. K. J. Carpenter por el standard de e-DNF-lisina, una muestra ensayada de sus harinas y valiosos consejos y la asistencia técnica del Sr. B. Salanouve.

Deseamos también agradecer la asistencia económica del Instituto de Crédito y Vivienda de la Municipalidad de Gral. Pueyrredón y de la firma COPEMAR S. A.

Uno de nosotros (L. A. C. C.), desea agradecer muy especialmente a la Universidad de Oriente de Venezuela, por la beca que le permitió llevar a cabo estas investigaciones.

CUADRO I. Composición proximal y porcentajes de urea de las muestras analizadas

Muestra	Materia prima	Tipo de harina	Método de secado (1)	Proteína %	Proteína p. seco %	Lípidos %	Cenizas %	Humedad %	Urea %	Error % (2)
1	merluza	sin solubles	gases de combustión	64,2	70,0	11,8	15,6	9,0	0,60	1,90
2	merluza	con solubles	gases de combustión y camisa de vapor	70,0	73,2	7,5	18,0	5,8	0,46	1,4
3	merluza	con solubles	camisa de vapor	64,1	71,6	6,4	19,0	11,0	0,44	1,30
4	restos de fileteado de merluza	con solubles	presecador aire y camisa de vapor	64,4	67,3	10,2	21,1	5,7	0,80	2,2
5	pescado de banquina (3)	con solubles	fuego directo	72,2	75,0	7,8	16,3	7,4	2,1	6,1
6	pescado banquina	sin solubles	gases de combustión	75,0	78,3	9,6	11,1	5,1	0,30	0,90
7	pescado banquina	con solubles	gases de combustión y camisa de vapor	66,5	69,1	9,4	20,3	5,3	0,88	2,4
8	pescado banquina	con solubles	presecador aire y camisa de vapor	65,5	67,7	9,1	22,2	5,3	0,90	2,7
9	60 % corvina 40 % pesc. banquina	con solubles	camisa de vapor	59,5	68,7	8,9	18,1	15,0	0,70	2,0
10	calamares	con solubles	camisa de vapor	69,5	74,2	10,2	13,9	7,4	0,37	1,1

(1) Los métodos de gases de combustión y a fuego directo son en esencia idénticos. El primero es un enfriamiento del segundo. Las ordenanzas vigentes en Mar del Plata prohíben el secado a fuego directo, dadas las circunstancias, los fabricantes colocaron los quemadores de las planas involucradas al costado de los secadores, haciéndose llegar los gases de combustión mediante un codo.

(2) Error cometido al considerar el N ureico como proveniente de las proteínas. (Ver texto).

(3) Pescado constituido por cantidades variables de las siguientes especies: raya, tiburón, testolín, pez ángel, besugo, lenguado, pescadilla, corvina, surel, pejerrey, cor-nalito, anchoíta, caballa.

**CUADRO II. Digestibilidad por la pepsina, lisina asimilable y absorción de orange G a "cero tiempo" y a los 90 días de estacionamiento a diferentes temperaturas**

Muestra	Materia prima	Método de secado	Digestibilidad por la pepsina %				Gr. lisina asimilable/16 gr. N				Mgs. G absorbido:/50 mgr. proteína			
			0 tiempo		90 días		0 tiempo		90 días (1)		0 tiempo		90 días	
			—10°C	20°C	—10°C	20°C	(1)	(2)	—10°C	20°C	—10°C	20°C	—10°C	20°C
1	merluza	gases de combustión	90,0	89,8	86,7	81,0	7,84	8,10	7,80	7,78	10,15	9,90	9,50	
2	merluza	gases de combustión y camisa de vapor	85,6	84,0	82,4	7,46	7,30	7,25	7,13	9,00	8,70	8,62		
3	merluza	camisa de vapor	83,8	83,7	82,6	7,23	7,60	7,10	6,76	8,55	8,00	7,87		
4	restos de fileteado merluza	presecador a aire y camisa de vapor	84,0	82,6	82,5	7,34	7,75	5,80	5,00	8,80	8,40	8,62		
5	pescado banquina (3)	fuego directo	88,0	82,8	83,9	6,81	7,81	6,80	6,44	9,42	8,80	8,30		
6	pescado banquina	gases de combustión	92,0	85,5	84,5	7,71	7,80	6,60	6,30	9,17	8,80	9,16		
7	pescado banquina	gases de combustión y camisa de vapor	86,0	82,8	79,8	6,66	6,92	6,00	5,80	9,17	9,17	9,17		
8	pescado banquina	presecador a aire y camisa de vapor	83,0	81,8	81,4	6,70	7,00	6,66	6,42	8,80	8,45	8,52		
9	60 % corvina 40 % pescado de banquina	camisa de vapor	86,0	82,0	82,0	7,52	7,60	7,50	7,40	10,0	9,60	9,67		
10	calamares	camisa de vapor	61,0	—	56,2	5,30	5,26	—	5,00	8,17	—	8,00		

(1) Gr. de lisina/16 gr. de N, determinado por Kjeldahl.

(2) Gr. de lisina/16 gr. de N, determinado por Kjeldahl — gr. de N urcico.

(3) Ver llamada 3, Cuadro I.

**CUADRO III. Disminución acusada (%) por los términos de la Ecuación del Torry en las harinas analizadas a los 90 días de estacionamiento (1)**

Muestra	Materia prima	Tipo de harina	% N solubilizado por ácido solo		% N solubilizado por ácido + pepsina	
			-10°C	20°C	-10°C	20°C
1	merluza	sin solubles (2)	--	--	0,2	3,6
2	merluza	con solubles	5,5	11,1	1,4	2,8
3	merluza	con solubles	4,9	18,3	1,9	3,6
4	restos fileteado de merluza	con solubles	7,2	7,2	1,2	1,3
5	pescado de banquina (3)	con solubles	4,7	6,5	4,0	3,4
6	pescado de banquina	sin solubles (2)	--	--	7,0	8,1
7	pescado de banquina	con solubles	6,3	0,9	2,6	4,6
8	pescado de banquina	con solubles	0,1	4,6	0,7	1,4
9	60 % corvina 40 % pescado de banquina	con solubles	25,5	25,9	4,3	4,3
10	calamares	con solubles	--	--	--	--

(1) Estas pérdidas se calcularon en base a los resultados obtenidos a 0 tiempo, a -10°C y a 20°C para los términos considerados.

(2) En las harinas sin solubles no se aplica la corrección del Torry.

(3) Ver llamada 3, cuadro 1.

**CUADRO IV. Porcentajes de Cenizas, P, Ca y relación Ca/P de las harinas de pescado analizadas**

Muestra	Materia prima	% P	% Ca	Ca/P	% Cenizas
1	merluza	2,80	5,15	1,83	15,6
2	merluza	3,30	5,20	1,58	18,0
3	merluza	3,65	5,90	1,61	19,0
4	restos de fileteado merluza	3,50	6,50	1,85	21,1
5	pescado de banquina (1)	2,80	5,20	1,85	16,3
6	pescado de banquina	1,64	2,50	1,52	11,1
7	pescado de banquina	3,66	6,80	1,85	20,3
8	pescado de banquina	3,80	7,00	1,80	22,2
9	60 % corvina 40 % pescado de banquina	3,10	5,60	1,80	18,1
10	calamares	2,70	4,00	1,48	13,9

(1) Ver llamada 3, Cuadro 1.

**CUADRO V. Índices de correlación a "cero tiempo" y a los 90 días entre los valores de ALV vs. digestibilidad por la pepsina y entre ALU vs. absorción de orange G.**

	"Cero tiempo"	90 Días	
		- 10°C	20°C
ALU vs. digestibilidad por la pepsina	0,89	0,42	0,60
ALU vs. absorción de orange G	0,67	0,47	0,48

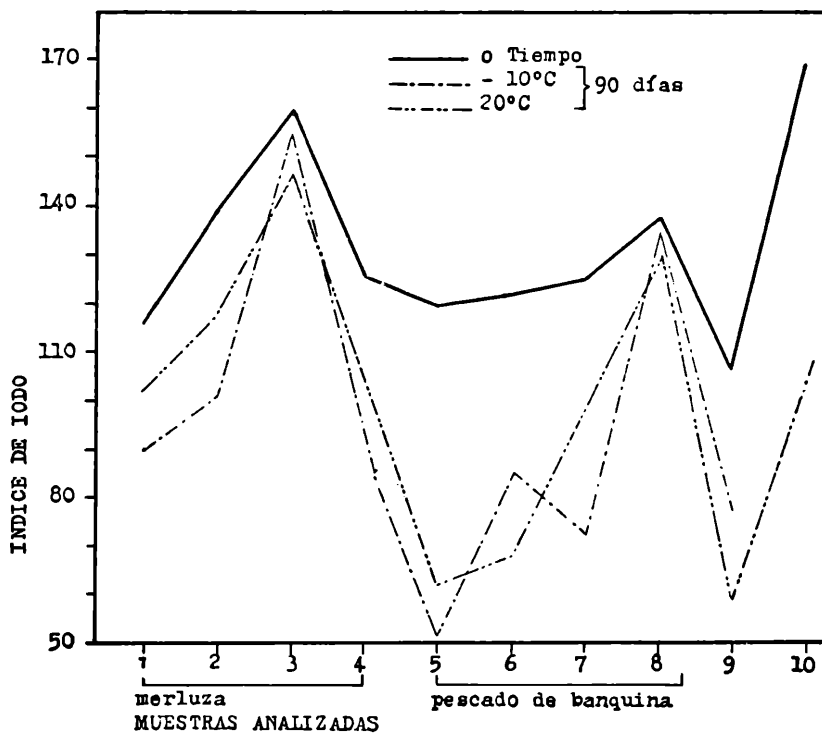


Fig. 1. Variación del valor del Índice de Iodo de las harinas almacenadas a distintas temperaturas, en función de materia prima - método de secado.

#### BIBLIOGRAFIA

1. AIZPÚN J. E., MORENO V. J. y KRAFT S. (1966) *Carpas/4/D. Téc. 36*, Río de Janeiro, Brasil.
2. BOYNE A. W., CARPENTER K. J. y WOODHMAN A. A. (1961) *J. Sci. Food Agric.*, 12: 832.
3. OLLEY J. y PAYNE P. R. (1967) *Fishing News International*, 6, Nº 1 p. 34.
4. ANWAR A. (1967) *Poult. Sci.* 46, Nº 2, 309.
5. AIZPÚN J. E. y MORENO V. J. (1966) *Fishing News International*, 5, Nº 11. p. 30.
6. TRIEBOLD H. O. y AURAND L. W. (1963) *Food Composition and Analysis*. Ed. D. Vand Nostrad Co. Inc. New Jersey. U.S.A., p. 18.



7. EDERZEEL L. P. y RITSKES T. M. (1966) *Fishing News International*, 5, Nº 6, p. 48.
8. PERRIN C. H. (1953) *Anl. Chem.* (25) 6: 968.
9. ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. *Official Methods of Analysis* 9 th Ed. para 18007, p. 235 (1960).
10. *Ibid* para 2022, p. 10.
11. *Ibid* para 2084, p. 21.
12. *Ibid* para 22024, p. 285.
13. TRIEBOLD H. O. y AURAND L. W. (1963) *Food Composition and Analysis*.  
Ed. D. Vand Nostrad Co. Inc. New Jersey, U.S.A., p. 168.
14. CARPENTER K. J. (1960) *Biochem. J.* 77, 604.
15. O'LEY J. y PIRIE R. (1966) *Fishing News International*, 5, Nº 12, p. 27.
16. FRAENKEL-CONRAT H. y Cooper M. (1944) *J. Biol. Chem.*, 154, 239.
17. BUNYAN J. (1959) *J. Sci. Fd. Agric.* 10, 425.
18. National Academy of Science. National Research Council. (1963) Publication 1100, p. 22.
19. PRITCHARD H., McLARNON J. y MCGILLIVRAY R. (1964) *J. Sci. Fd. Agric.*, 15, 690.
20. LEA C. H., PARR L. J. y CARPENTER K. J. (1958) *Brit. J. Nutr.* 12, 297.
21. MARCH B. E., BIELY J. y COUDIE C. (1961) *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 38, 80.
22. CONTRERAS E. y ROMO C. (1965) Publicación Nº 12 del Instituto de Fomento Pesquero, Santiago, Chile.
23. GEISLER, HEINZ-WERNER y CONTRERAS E. (1967) *Fishing News International*, 6, Nº 9, p. 38.
24. LEA C. H., PARR L. J. y CARPENTER K. J. (1960) *Brit. J. Nutr.*, 14, 91.
25. WADROUP P. W., AMMERAMAN C. B. y HARMS R. H. (1963) *Poult. Sci.* 42: 982.
26. SPANDORF A. H. y LEONG K. C. (1965) *Poult. Sci.* 44, Nº 4, 1107.