

RECUPERACIÓN DE PROTEÍNA DEL AGUA DE DESCARTE DE SURIMI DE BARRILETE CON DIFERENTES COMBINACIONES DE PH Y TEMPERATURA

Elizondo Garza PA^a, Chuck Hernández CE^{a*}, Serna Saldívar SO^a

^a Tecnológico de Monterrey, Centro de Investigación y Proteínas (CIDPRO), Escuela de Ingeniería y Ciencias, Av. Eugenio Garza Sada 2501 Sur, Col. Tecnológico, CP 64849, Monterrey, N.L., México. Tel +52(81) 83284322. * Autor contacto, email: cristina.chuck@itesm.mx

RESUMEN:

En México existe una pesca anual de barrilete (*Katsuwonus pelamis*) de 10 a 30 mil toneladas. A pesar esta producción, su valor en mercado es bajo, debido entre otras cosas a la nula industria procesadora asociada a esta especie. Una de las formas típicas de procesar pescado es el lavado para fabricar surimi, un producto alto en proteína, pero que genera agua residual con alta demanda química de oxígeno (DQO). Actualmente no hay reportes ni de la producción de surimi con barrilete ni de la recuperación de proteínas del agua de lavado. El objetivo de esta investigación fue evaluar las mejores condiciones de pH (2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5 y 9.5) y temperatura (4, 25 y 90°C) para la precipitación y recuperación de proteína del agua de descarte de la fabricación de surimi. Con las mejores condiciones de precipitación (4°C y pHs de 4.5, 5.5 y 6.5) se recuperó el 94% de la proteína presente en el agua de lavado. Las condiciones propuestas contribuyen entonces al tratamiento del agua de descarte de surimi de barrilete, reduciendo así el impacto ambiental de una industria cuyo objetivo sería dar valor agregado a una especie marina de gran importancia económica para nuestro país.

ABSTRACT:

In Mexico, the annual skipjack (*Katsuwonus pelamis*) fishing is 10 to 30 thousand tons. Despite this production its value in the market is low, due among other things, to the null processing industry associated to this specie. One of the most typical fish transformations is surimi production, yielding a high protein product, but producing wash-water with a high chemical oxygen demand (COD). Actually there are no reports neither of skipjack surimi production nor protein recovery from wash water. The aim of this research was the evaluation of best pH (2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5 and 9.5) and temperatures (4, 25 and 90°C) combinations for protein precipitation and recovery from surimi wash-water. With the best extraction conditions (4°C and pHs 4.5, 5.5 and 6.5) 94% of the protein content from the wash-water was recovered. Proposed conditions contribute then to skipjack surimi wash water treatment, decreasing the environmental impact from an industry aimed to add value to a fish species.

Palabras clave:

Barrilete, surimi, agua de lavado, recuperación de proteína.

Keyword:

Skipjack, surimi, wash-water, protein recovery

Área: Cárnicos

INTRODUCCIÓN

A nivel mundial los miembros de la familia *Scrombridae* conocidos comúnmente como atunes son la base de pesca comercial y deportiva (Lucano-Ramírez, 2011). Las principales especies de atún son: atún blanco, de aleta azul del Atlántico, del Pacífico, y del Sur, de aleta amarilla y barrilete. Este último representa del 1 al 2% de la pesca nacional y el 20% de la captura de atún. De acuerdo a la SAGARPA el barrilete en México constituye una buena oportunidad de mercado

debido a que no ha sido aún industrializado ni explotado adecuadamente. Un método para procesar barrilete y por lo tanto aumentar su valor, es usarlo como materia prima para procesar surimi. Este producto es una versión refinada de proteínas miofibrilares, a la cual se le ha removido la porción sarcoplásmica mediante lavados con agua, generando entonces una gran cantidad de desechos acuosos con una carga importante de sólidos, en su mayoría proteína, los cuales se recuperan para luego ser utilizados como alimento de animales y peces (Bourtoom *et al*, 2009). La recuperación de estas proteínas representa una buena oportunidad dado su alto valor nutricional y económico, además de que con esto se reduce el impacto ambiental de la industria de la pesca.

Existen diferentes métodos para la recuperación de proteína en solución acuosa. Uno de ellos es cambio de pH y otra mediante tratamiento térmico. El primero consiste en la precipitación isoelectrica seguida de centrifugación para recuperar el precipitado de proteína (Sanmartín *et al*, 2009), mientras que el segundo reportado por Sathivel *et al* (2004) es la separación con calentamiento a 85°C seguida de centrifugación. El cambio de pH tiene la ventaja de tener un alto rendimiento de recuperación y compatibilidad a nivel industrial. Bourtoom *et al* (2009), precipitaron proteínas del agua de lavado de surimi de nemipteridae (*Nemipterus hexodon*) a diferentes pHs (3.0 a 6.0), temperaturas (4, 17 y 30°C) y concentración de etanol (10 a 50 g de etanol/ 100 g de agua de lavado), encontrando que a 50 g de etanol por 100 gramos de agua de lavado y pH de 3.5 se alcanzaba la mejor recuperación de proteínas relacionada de forma directa con la temperatura. De acuerdo a Gehring *et al* (2010), las condiciones de precipitación (por ejemplo pH y temperatura) son específicas de cada tipo de pescado debido a las diferentes propiedades de sus proteínas (incluso entre especies relacionadas). En el caso del barrilete no hay reportes ni del procesado industrial de la carne ni de la recuperación de proteína del agua de lavado. Dada la importancia desde el punto de vista económico de este pescado en México y otros países, se hace necesario el estudio y el desarrollo de estrategias de procesado para la máxima recuperación de proteínas.

El objetivo del presente trabajo es entonces la evaluación de diferentes pHs y temperaturas para la recuperación de proteínas del agua de descarte obtenida en la producción de surimi a partir de barrilete. Esta evaluación se hizo con base al rendimiento crudo, de sólidos y proteína de cada uno de las diferentes combinaciones pH-temperatura. Esta información puede aumentar el beneficio económico del procesado de este pescado y reducir el impacto ambiental del agua de lavado de su surimi.

MATERIALES Y MÉTODOS

Producción de surimi y recuperación del agua de lavado

Barrilete entero (capturado en Chiapas, México), fue descabezado, eviscerado y deshuesado para utilizar el músculo limpio en la producción de surimi de acuerdo a la metodología de Hall y Ahmad (1997).

Pruebas de precipitación de proteínas solubles en agua del agua de lavado.

El agua de lavado obtenida en la producción de surimi fue usada para precipitar las proteínas solubles en agua usando el cambio de pH (seis niveles: 2.5, 3.5, 4.5, 5.5, 6.5 y 9.5 –pH original

de las muestras-) y tres temperaturas (4, 25 y 90°C). Después del tratamiento de pH y temperatura, la suspensión fue centrifugada a 1300 g durante 10 min a 4°C (Centrífuga Modelo 5804R, Eppendorf, Alemania). Los sobrenadantes y pellets obtenidos por triplicado fueron recolectados para la determinación de humedad y proteína.

Determinación de humedad y proteína.

La humedad se determinó por el Método Oficial AOAC 925.10 (AOAC, 1990) y proteína con micro Kjeldahl (Método oficial AOAC 984.13).

Cálculo de rendimiento de la proteína precipitada del agua de lavado.

El porcentaje de rendimiento crudo fue la relación entre el peso final del precipitado y el peso inicial del agua de lavado. El porcentaje de rendimiento de sólidos fue la relación entre los sólidos finales del precipitado y los sólidos iniciales del agua de lavado. El rendimiento de extracción de proteína fue la división del peso final de la proteína del precipitado entre el peso inicial de la proteína del agua de lavado (base seca).

Análisis estadístico.

Los resultados se analizaron con ANOVA (Análisis de Varianza) usando Minitab (versión 16). Diferencias entre las medias fueron obtenidos con la prueba de Tukey ($\alpha=0.05$).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla I, se presentan los rendimientos del proceso (crudo, sólidos y extracción), así como el contenido de proteína de sobrenadantes y precipitados del agua de lavado. Independientemente de la temperatura aplicada, en el agua de lavado tratada a pH 2.5 y 3.5 así como el control (pH 9.5) a 4°C y 25°C, no hubo precipitación alguna. Estos resultados no corresponden a lo reportado por Bourtoom *et al* (2009) quienes encontraron la máxima precipitación de proteínas del *Nemipterus hexodon* a pH 3.5 a 4, 17 o 30°C, indicando la diferencia de solubilidad de las proteínas sarcoplasmáticas entre este pescado y el barrilete.

Los precipitados secos obtenidos con los diferentes tratamientos pueden ser considerados aislados proteicos, ya que contiene más de 90% de proteína expresada en base seca (**¡Error! o se encuentra el origen de la referencia.**). La única muestra con un porcentaje menor a 90 fue obtenida con el tratamiento pH 4.5 y temperatura 25°C (88.56%).

La máxima extracción de proteína se alcanzó a 4°C (temperatura recomendada para minimizar el deterioro microbiano y mantener funcionalidad de las proteínas). Siendo la temperatura uno de los factores que tienen más influencia en la solubilidad, la mejor estrategia cuando se quiere reducir ésta (con el fin de obtener aislados de proteína), es alejar este factor del rango de solubilidad máxima (40 a 50°C; Guimaraes y Santos, 2008), en este caso 4°C.

De acuerdo a los resultados de la Tabla I, cuando a nivel industrial no es posible alcanzarlos 4°C, otra buena alternativa es aumentar a temperatura a 90°C. Bajo estas condiciones el material precipitado (pH 5.5) representó 9.77% con respecto al peso inicial de la muestra (ligeramente más alto que el agua de lavado tratada a 4°C). A pesar de este alto rendimiento

crudo, la recuperación de sólidos y proteína no fueron las mayores si no un promedio comparado con los demás tratamientos (**Tabla I.**). Esta diferencia se debe al contenido de humedad en el precipitado (dato no presentado). El agua de lavado tratada a 90°C a pH 5.5 contenía 89.45% de humedad. Este valor es alto comparado con el promedio de los tratamientos (alrededor de 88%) e incluso mayor que los tratamientos con el menor rendimiento crudo y de sólidos (83.47% de humedad para el tratamiento a pH 5.5 y 25°C).

El mecanismo de precipitación a temperaturas tan altas como 90°C se relaciona con la desnaturalización de las proteínas sarcoplasmáticas que tiene un efecto con la cantidad de humedad atrapada en la matriz proteica. La desnaturalización implica un cambio en la estructura y la agregación de las cadenas de proteína con un aumento en la capacidad de atrapar agua, lo cual se refleja en la humedad del precipitado. Los tratamientos a 90°C superan la temperatura de desnaturalización de las proteínas sarcoplasmáticas descritas por Webb (2003) que es de 64.7°C. Estos resultados indican que el pH pero principalmente la temperatura, tienen un efecto en la precipitación de proteína del agua de lavado de surimi de barrilete. Bourtoom *et al* (2009) concluyeron que la precipitación de proteína aumenta considerablemente con la reducción de pH a una alta temperatura, sin embargo, un pH muy ácido y una excesiva temperatura maximizan la desnaturalización, reduciendo entonces el rendimiento de recuperación.

En el caso del barrilete, el mejor rango de pH para alcanzar la precipitación fue de 4.5 a 6.5. Este resultado se relaciona con la solubilidad de las proteínas sarcoplasmáticas, que se reduce al mínimo cerca del punto isoeléctrico.

Como se puede observar en la **Tabla I.**, la mayoría de la proteína fue recuperada con cambio de pH, siendo 42.19% el tratamiento menos eficiente, por debajo de lo reportado por Lee *et al* (2014) de 69.00% siendo este a su vez menor que el promedio de todos los tratamientos reportados en **Tabla I.** (71.56%).

Tabla I. Resultados de proteína y rendimiento de la precipitación de proteína del agua de lavado obtenida del procesado de barrilete (*Katsuwonus pelamis*).

Tratamientos		Proteína final %		Rendimiento, %		
pH	Temperatura (°C)	Sobrenadante, base seca	pellet o aislado, base seca	Rendimiento crudo	Rendimiento de sólidos	Extracción de proteína
				peso final / peso inicial, base húmeda	(sólidos finales / sólidos iniciales * 100)	(proteína final / proteína inicial *100)
	4	61.73 ± 5.01 b	92.94 ± 1.40 a	7.61 ± 0.29 ab	83.15 ± 13.10 a	94.1 ± 22.2 a
4.5	25	68.59 ± 2.93 ab	88.56 ± 2.54 b	6.66 ± 1.11 bcd	47.19 ± 2.44 cd	60.17 ± 1.83 bcd
	90	57.89 ± 10.15 bc	90.86 ± 2.46 ab	7.72 ± 0.54 abc	54.65 ± 5.43 cd	67.46 ± 4.04 bc
5.5	4	57.39 ± 2.50 bc	94.07 ± 2.32 a	6.15 ± 0.64 bcd	73.95 ± 6.77 ab	97.04 ± 15.17 a
	25	62.68 ± 4.69 b	92.31 ± 0.83 ab	4.37 ± 0.42 d	43.18 ± 2.24 d	56.13 ± 5.62 cd
	90	46.91 ± 2.01 cd	93.88 ± 2.31 a	9.77 ± 0.61 a	60.68 ± 2.92 bc	78.13 ± 4.83 ab
	4	62.25 ± 1.12 b	92.32 ± 1.50 ab	8.61 ± 0.65 ab	78.07 ± 8.78 ab	99.31 ± 4.88 a
	25	75.76 ± 1.43 a	92.58 ± 2.39 a	4.96 ± 1.10 cd	39.94 ± 11.50 d	42.19 ± 0.98 d

Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Alimentos

	90	41.76 ± 1.05 d	93.22 ± 2.27 a	7.02 ± 1.87 abcd	37.64 ± 6.77 d	62.50 ± 3.59 bcd
C	90	40.23 ± 8.33 d	95.09 ± 0.74 a	10 ± 0.11 a	42.24 ± 3.51 d	58.53 ± 4.87 bcd

Por otro lado, los tratamientos menos eficientes en términos de precipitación de proteína fueron a 25°C (pH 5.5 y 6.5), esto a pesar de que estas condiciones están cerca del punto isoeléctrico reportado por Kim *et al* (2003).

CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó el efecto del pH y temperatura en el agua de lavado del surimi de barrilete, con el objetivo de obtener las mejores condiciones de recuperación de proteínas sarcoplásmicas. El rango de 4.5 a 6.5 fue el mejor para precipitación proteica y 4°C la mejor temperatura. El tratamiento a 5.5 de pH y 90°C fue el mejor en términos de peso total recuperado. Ambas condiciones de temperatura previenen el desarrollo de patógenos y deterioro microbiano favoreciendo así la inocuidad del proceso. Por otro lado, los tratamientos menos eficientes (no se precipitó proteína) fueron a pH bajo (2.5 y 3.5). En estos niveles de acidez las proteínas sarcoplásmicas se encontraban lejos de su punto isoeléctrico, haciendo difícil entonces la precipitación. Es importante hacer notar que el método de precipitación isoeléctrica permitió la recuperación de cerca del 60% de la proteína y 50% de sólidos presentes en la carne de barrilete usada para la elaboración del surimi. Estos hallazgos y conclusiones abren la posibilidad de implementar nuevos procesos dirigidos a recuperar proteínas de alto valor y nutritivas para su aplicación en alimentos.

BIBLIOGRAFÍA

- AOAC. 1990. Official methods of analysis (1990). Washington, DC, USA: Association of Official Analytical Chemists.
- Badui S. 2006. Química de los alimentos. México: Pearson 716 p.
- Bourtoom T, Chinna MS, Jantawat P, Sanguandeeikul R. 2009. Recovery and characterization of proteins precipitated from surimi wash-water. *Food Science and Technology (online)* 42: 599-605. Disponible en Elsevier (www.elsevier.com/locate/lwt).
- Gehring CK, Gigliotti JC, Moritz JS, Tou JC, Jaczynski J. 2010. Functional and nutritional characteristics of proteins and lipids recovered by isoelectric processing of fish by-products and low-value fish: A review. *Food Chemistry (online)*. 124: 422-431. Disponible en Elsevier (www.elsevier.com/locate/foodchem).
- Guimaraes Pelegrine DH y Santos Gomes MT. 2008. Whey proteins solubility curves at several temperatures values. *Ciência e Natura (online)*. 30(1): 17-25.
- Hall GM, Ahmad NH. 1997. Surimi and fish-mince products. In: Hall GM. *Fish processing technology*. London: Springer Science & Business Media. pp 75-92.
- Kim YS, Park JW, Choi YJ. 2003. New approaches for the effective recovery of fish proteins and their physicochemical characteristics. *Fisheries Science (online)* 69: 1231-1239. Disponible en Wiley Online Library (onlinelibrary.wiley.com).

- Lee JK, Li-Chan ECY, Jeon JK, Byun HG. 2014. Development of functional materials from seafood by-products by membrane separation technology. In: Kim, SK. Seafood processing by-products: trends and applications. New York: Springer. p. 35-62.
- Lucano-Ramírez G, Ruiz-Ramírez S, Palomera-Sánchez FI, González-Sansón G. 2011. Reproductive biology of the Pacific sierra *Scomberomorus sierra* (Pisces, Scombridae) in the central Mexican Pacific. *Ciencias Marinas* (online) 37(3): 249-260. Disponible en Redalyc (www.redalyc.org).
- Ramírez JA, Velazquez G, López G, Torres JA. 2007. Effect of adding insoluble solids from surimi wash water on the functional and mechanical properties of pacific whiting grade A surimi. *Bioresource Technology* (online). 98: 2148-2153. Disponible en Science direct (www.sciencedirect.com).
- SAGARPA: Oportunidades de Mercado para Sinaloa [Internet]. [Accesado 2015 April 27]. Disponible en: <http://2006-2012.sagarpa.gob.mx/agronegocios/Documents/ONSinaloa.pdf>
- Sannmartín E, Arboleya JC, Villamiel M y Moreno FJ. 2009. Recent advances in the recovery and improvement of functional proteins from fish processing by-products: use of protein glycation as an alternative method. (online). 8: 332-344. Disponible en Institute of Food Technologists (www.ift.org).
- Sathivel, S., Bechtel, P. J., Babbitt, J., Prinyawiwatkul, W., Negulescu, I. I., & Reppond, K. D. (2004). Properties of protein powders from arrowtooth flounder (*Atheresthes stomias*) and herring (*Clupea harengus*) byproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 5040–5046
- Webb EL. 2003. Process control parameters for Skipjack tuna (*Katsuwonus pelamis*) precooking. [Disertación]. Raleigh, NC: North Carolina State Univ. 154 p. Disponible en: NCSU Libraries.