

**APORTES DE LA FAyA
PARA EL DESARROLLO
AGROPECUARIO y AGROINDUSTRIAL
DEL NOA**

**CADENA DE VALOR EN SISTEMAS PECUARIOS
Y OTROS TRABAJOS**

TOMO 2



UNSE
Universidad Nacional
de Santiago del Estero



Facultad de
**Agronomía y
Agroindustrias**
Universidad Nacional de Santiago del Estero

FICHA CATALOGRÁFICA

Aportes de la FAyA para el Desarrollo Agropecuario y Agroindustrial del NOA : tomo II : cadena de valor en sistemas pecuarios y otros trabajos / Elisa Mariana Garcia ... [et al.] ; compilado por Ada S. Albanesi ; editado por Ada S. Albanesi ... [et al.] ; ilustrado por Soledad Roman ; prólogo de Alejandro Rios ; Jose Maidana ; Jose Manuel Salgado. - 1a ed. compendiada. - Santiago del Estero : Universidad Nacional de Santiago del Estero - UNSE. Facultad de Agronomía y Agroindustria, 2017.
v. 2, 272 p. : il. ; 23 x 15 cm.

ISBN 978-987-1676-68-2

1. Agronomía. 2. Desarrollo Agropecuario. 3. Agroindustria. I. Garcia, Elisa Mariana II. Albanesi, Ada S., comp. III. Albanesi, Ada S., ed. IV. Roman, Soledad, ilus. V. Rios, Alejandro, prolog. VI. Maidana, Jose , prolog. VII. Salgado, Jose Manuel , prolog.
CDD 630.7

**APORTES DE LA FAyA
PARA EL DESARROLLO
AGROPECUARIO y AGROINDUSTRIAL
DEL NOA**

**CADENA DE VALOR EN SISTEMAS PECUARIOS
Y OTROS TRABAJOS**

TOMO 2



UNSE
Universidad Nacional
de Santiago del Estero



Facultad de
**Agronomía y
Agroindustrias**
Universidad Nacional de Santiago del Estero

PRIMERA EDICIÓN

JUNIO 2017

Queda hecho el depósito que marca la ley 11.723

Reservados todos los derechos.

Prohibida la reproducción o uso tanto en español o en cualquier otro idioma,
en todo o en parte por ningún medio mecánico o electrónico, así como
cualquier clase de copia, registro o transmisión para uso público o privado,
sin la previa autorización por escrito de los editores.

Copyright © 2017 ISBN 978-987-1676-68-2

Impreso en la Argentina - Printed in Argentine

Tirada: 300 ejemplares



Secretaría de Ciencia, Técnica y Posgrado
de la Facultad de Agronomía y Agroindustrias (FAyA)
de la Universidad Nacional de Santiago del Estero

AUTORES DE TRABAJOS

(por orden alfabético)

ABDALA, Gabriela C.
ABDALA, María E.
ALBANESI, Ada S.
ANRIQUEZ, Analía
ARCOS, Nicolás
ARROQUY, José I.
BORSARELLI, Claudio D.
BOTTEGAL, Diego
CARRIZO, Elizabeth
CORIA, Oscar
DAVID, Renée N.
DÍAZ, Juan Pablo
DISALVO, E. Anibal
DOMÍNGUEZ NÚÑEZ, José Alfonso
EPSTEIN VITTAR, María F.
FADDA, Silvina
FERNÁNDEZ SALOM, María José
FONT de VALDEZ, Graciela
FRAU, Florencia
FUENTES, Franco
GARCÍA, Elisa M.
GARCÍA, Luis
GENEROSO, Silvina
GRASSO, Daniel
GUTIÉRREZ, Marta Cecilia
HERNÁNDEZ, Olegario
KUNST, Carlos
LEIVA, Ezequiel P.M.
LESCANO, Julia A.
LÓPEZ ALZOGARAY, Soledad
LÓPEZ de MISHIMA, Beatriz
MAIDANA, José F.
MARTÍNEZ, Sandra Luz
MAZZOLA BURGOS, María del C.
MEDINA, Roxana B.
MORÁN VIEYRA, Faustino Eduardo
NASCA, José
NAZARENO, Mónica A.
NEDIANI, Miriam T.
NEME, Héctor
OVIEDO, OSCAR A.
PALACIO, Manuel O.
PAZ, Raúl
PECE, Nora
PÉREZ, Hugo A.
PINTO, Oscar Alejandro
RENOLFI, Rodolfo F.
RODRÍGUEZ, Silvia del C.
ROGER, Enrique
ROJAS, Rubén A.
SILBERMAN, Juan
TABOADA, Natalia
TACASHI MISHIMA, Horacio
TOSELLI, María E.
VALENCIA, Rubén D.
Van NIEUWENHOVE, Carina
VÁZQUEZ MINGUELA, Jesús
ZIMERMAN, María



EVALUADORES

(por orden alfabético)

CASTELLANOS CERELA, Patricia (CONICET)
CEPPI, Silvia (UNC)
CRAVIOTTO, Roque (UBA)
DOMINGO, Ernesto (UBA)
GRASSO, Daniel (INTA-UNQ)
HOLGADO, Fernando (INTA)
ISLA, María Inés (CONICET)
LAOS, Francis (UNRN)
MALDONADO, Silvina Carela (CONICET)
MASSAD, Walter (UNRC)
NARAMBUENA, Claudio (NORTHWESTERN UNIVERSITY, EE.UU.)
NÚÑEZ de KAIRÚZ, Martha Cerela (CONICET)
ORTÍZ, Patricia (UNC)
PERI, Pablo (INTA)
PIGHIN, Dario (INTA)
RÍOS, Alejandro (UNT)
ROIC, Lucas (UNSE)



APORTES DE LA FAyA PARA EL DESARROLLO AGROPECUARIO Y AGROINDUSTRIAL DEL NOA

PRÓLOGO

Es necesario reconocer la gran importancia que tiene la inserción de las Universidades en la sociedad de conocimiento, pero es necesario analizar, revisar y resolver las dificultades relacionadas con los propios modelos de enseñanza y lograr un mayor acercamiento y participación en los problemas sociales, especialmente en el ámbito de actividad de estas Instituciones Académicas.

Las actividades de la Universidad van transformándose en el transcurso del tiempo, a medida que cambian las necesidades sociales, en las que también confluyen e influyen, los avances científicos y tecnológicos.

Es de vital importancia que la Universidad participe y se involucre en actividades sociales, como las actividades del sector rural, y la producción industrial, para ejecutar la transferencia de tecnología o en la innovación de ésta, que le permite mantener un permanente contacto y vinculación con el medio externo, lo que influirá en un mejor conocimiento de la problemática local y/o regional.

La ejecución de este cambio, llevará irremediamente a una verdadera construcción de un desarrollo agropecuario y agroindustrial. Hace ya 37 años, la FAO al proclamar el Día Mundial de la Alimentación, hizo un llamado a concientizar a los pueblos del mundo sobre el problema alimentario mundial, y a fortalecer la solidaridad en la lucha contra el hambre, la desnutrición y la pobreza.

Es indudable, que los viejos paradigmas están desapareciendo, para dar espacios a los nuevos, y la Universidad no debe ignorar la contundencia de esta realidad, ya que alberga en su seno las nuevas generaciones de jóvenes que demandan una nueva mirada y nuevas acciones, que le permitan, en el presente y futuro, insertarse y desempeñarse con éxito en una nueva sociedad.

A la luz de la urgencia en la resolución u obtención de resultados, en países como la Argentina con gran potencial a desarrollar, cabe la pregunta: ¿nuestras Universidades deben centrar su atención y esfuerzo en investigación básica o aplicada? La investigación básica tiene como finalidad ampliar y profundizar en el conocimiento de la realidad; se trata de buscar el conocimiento, por el conocimiento mismo, sin detenerse a analizar sus aplicaciones.

La investigación aplicada se emplea generalmente en la producción agropecuaria y en la industria; los Proyectos son un ejemplo de este tipo de investigaciones, ya que comprenden un marco de acción concreta.

Sin los resultados de una investigación básica, es imposible iniciar este tipo de investigación.

En un plazo mayor o menor los resultados de la investigación básica encuentran aplicación práctica, en forma de desarrollos comerciales, nuevas técnicas o procedimientos en la producción u otras formas de beneficio social, y se lleva a cabo principalmente en las Universidades.

Las empresas prefieren invertir en beneficios a corto plazo, esa es la razón de que hoy en día las Universidades sean las principales usuarias de este método.

En esta nueva publicación de la FAyA, está condensada la visión y el abordaje de nuestros docentes-investigadores, a través de proyectos de investigación, en la resolución de desafíos que plantean nuestra realidad local y regional, para dar respuesta al aprovechamiento de numerosos recursos naturales, con la intervención de recursos humanos, valiosos y altamente calificados, sin perder de vista que el destinatario final de este esfuerzo intelectual, es el capital social inserto en la comunidad a quien nos debemos.

Para concretar y llevar a cabo este propósito, la FAyA interactúa con las instituciones del medio a través de la firma de Convenios (Agricultura Familiar, PAMI, etc.), actividades como Agrovalor, D-Tec, etc., para efectivizar de una manera concreta, la transferencia directa de los conocimientos a través de la capacitación con nuestros docentes y la aplicación de los conocimientos obtenidos de la ejecución de los Proyectos de Investigación.

En esta oportunidad, la publicación **“Aportes de la FAyA para el Desarrollo Agropecuario y Agroindustrial del NOA”**, contenida en dos Tomos, en los cuales sus autores, que pertenecen al plantel de Docentes Investigadores de la Facultad de Agronomía y Agroindustrias de la Universidad Nacional de Santiago del Estero, socializan los aportes científicos producidos por sus Proyectos de Investigación –institucionalizados en el sistema de Ciencia y Técnica de la UNSE– en los últimos años, se convierte de esta manera en una contribución más al sistema científico tecnológico del ámbito de influencia de la UNSE.

Vaya a todos, nuestro reconocimiento por tan importante esfuerzo plasmado en estos importantes compendios, que sin duda permitirán contar en nuestras bibliotecas el fruto del esfuerzo de nuestros docentes investigadores, como insumo educativo para nuestros alumnos, y como un aporte en pro de la mejora integral de la calidad de vida de nuestros habitantes.

DR. JOSÉ FRANCISCO MAIDANA
Vicedecano FAyA

ING. AGR. ESP. JOSÉ MANUEL SALGADO
Decano FAyA

ESA PERSEVERANTE VOCACIÓN POR LA PROYECCIÓN HACIA LA SOCIEDAD

Alejandro Daniel Ríos¹

PRESENTACIÓN

No son por cierto tiempos fáciles tanto para la Universidad pública Argentina como para el orbe del desarrollo rural, entendido éste como un proceso intencionado de intervenciones técnico-productivas y socio-organizacionales que buscan superar las condiciones de postergación y marginación que afectan a los sectores vulnerables y subordinados presentes en los espacios rurales.

A los consuetudinarios problemas de financiamiento que afectan a la Universidad pública (lo que dispara una larga cadena de efectos sobre lo infraestructural, la investigación, la docencia, la extensión, la autarquía, entre otros tantos); se le suma el debate por los modelos de universidades empresariales que predominan en gran parte del planeta.

En varias de nuestras Universidades públicas se podría identificar la tendencia hacia la adopción de prácticas de vinculación directa con empresas, lo que no es malo por definición, pero que impactan y modifican las prioridades sobre qué; por qué y para quiénes investigar.

De las respuestas a estos interrogantes básicos dependerán en gran parte las mayores o menores posibilidades y alternativas para acceder al financiamiento de programas y/o proyectos de investigación. Dicho en otras palabras: mucho más sencillo será conseguir financiamiento para una actividad investigativa que tribute a un “Evento de Transformación”; que para por ejemplo desarrollar un biofertilizante que pueda ser apropiable por parte de los pequeños productores algodoneros de la provincia de Santiago del Estero; o el estudio de la eficiencia productiva del policultivo campesino conocido como “cerco”; o la funcionalidad alimentaria de quesos caprinos elaborados con bacterias lácticas autóctonas.

Por otro lado, el mundo de lo rural y sus posibilidades de desarrollo en nuestro país, y muy en particular en la región del Noroeste Argentino, presenta un variado repertorio de dificultades y vicisitudes, que incluye las de siempre, sumadas algunas nuevas, desde la mirada que se tiene sobre el mismo y que fuera en trazos

¹ Mg. Ing. Zoot. Facultad de Agronomía y Zootecnia de la Universidad Nacional de Tucumán.

gruesos explicitada inicialmente: un conjunto intencionado de intervenciones que buscan superar condiciones de pobreza rural, sin desconocer los requerimientos, demandas y necesidades del amplio, heterogéneo y dinámico abanico de productores agropecuarios presentes en un determinado territorio.

El modelo de desarrollo agrario actual caracterizado por su orientación en la producción de bienes exportables, el uso de tecnología intensiva en insumos y capital, claramente favorece a las economías de escala concentradas, a la agricultura sustentada en el capital financiero, ejerciendo un efecto detorsivo en la base de sustentación de la soberanía alimentaria, lo que da como resultado la configuración de un escenario poco favorable para la pequeña agricultura familiar y campesina.

Sin pretender realizar un juicio valórico sobre intencionalidades, algunas políticas y programas dirigidos a los pequeños y medianos productores agropecuarios, tanto del Estado como de algunos organismos no gubernamentales, estuvieron (y están) más orientados a paliar las consecuencias de la pobreza y actuar como vectores de contención, que a un desarrollo efectivo de los sistemas de vida y producción campesina.

Por lo general, se utilizan argumentos estrictamente econométricos para menoscabar a las agriculturas de medianas y pequeñas escalas, y a contrario *sensu*, privilegiar otras lógicas y sistemas productivos sin considerar los costos ambientales y sociales que los mismos provocan y que son soportados por la sociedad toda.

En palabras del Papa Francisco¹

Es necesario reconocer cada vez más el papel de la familia rural y desarrollar todas sus potencialidades. La familia rural puede responder a la falta de alimentos sin destruir los recursos de la creación. Pero, para ello, hemos de estar atentos a sus necesidades, no sólo técnicas, sino también humanas, espirituales, sociales y, por otra parte, tenemos que aprender de su experiencia, de su capacidad de trabajo y, sobre todo, de ese vínculo de amor, solidaridad y generosidad, que hay entre sus miembros y que está llamado a convertirse en un modelo para la vida social.

Obviamente que la lista de problemas que enfrentan tanto la Universidad pública como el desarrollo no se agotan en lo hasta aquí señalado, pero considero que son elementos relevantes en el debate actual sobre el estado del arte en

¹ Mensaje del Papa Francisco al Director General de la FAO. Jornada Mundial de la Alimentación. Ciudad del Vaticano, octubre de 2014.

ambos temas. Es en este contexto en el que aparece este nuevo trabajo de la Facultad de Agronomía y Agroindustrias (FAyA) de la Universidad Nacional de Santiago del Estero.

Cuando tan generosamente las autoridades de la FAyA me invitaron en 2013 a prologar el libro *Hacia la Construcción del Desarrollo Agropecuario y Agroindustrial de la FAyA al NOA* me permití en aquella ocasión destacar dos aspectos: el valor de uso de su contenido y la apuesta institucional a la sistematización y difusión de los resultados de su trabajo, en una suerte de rendición de cuentas de cara a la sociedad que la sustenta.

Hoy no puedo hacer otra cosa más que ratificar lo dicho en aquella oportunidad, con un agregado de valor: el persistir en el esfuerzo por proyectarse a la comunidad académica, científica y a la sociedad civil, lo que pone a esta Facultad en la perspectiva de asumir la cualidad histórica de su comunidad, de su entorno, de sus innovaciones, tradiciones, de su presente y de su futuro.

Si bien una Universidad pública debe hacer abstracción en materia política e ideológica, entre otras, no debe desentenderse de los problemas técnicos, políticos, sociales e ideológicos del desarrollo, sino que debe abordar científicamente su estudio. La afirmación anterior se vuelve más crítica en contextos con enormes archipiélagos de exclusión como los que se encuentran en el norte argentino. El que estos abordajes sean realizados desde una perspectiva de integralidad es sin lugar a dudas uno de los mayores desafíos.

Por su capital simbólico, su legitimidad e incidencia social, su capacidad de formación de profesionales y de construcción de conocimientos, así como por su ineludible rol de compromiso social, la FAyA ya no puede eludir el desafío de continuar como constructora de una organización educativa inteligente; es decir una organización pública con capacidad de aprendizaje, de cambio, de adaptación, que se transforma y que se proyecta imaginativamente hacia un mañana en donde la meta es el camino.

No es suficiente abrir las puertas de la Universidad pública al medio para ofrecer lo que sabemos hacer, ni con hacer lo que nos solicitan; hoy la Universidad debe hacer lo que es necesario (Frondizi, 2005)².

En términos proyectivos han colocado la vara en lo alto. Espero, deseo (y necesitamos) que esto sea un punto de no retorno.

² Frondizi, R. 2005. La universidad en un mundo de tensiones: misión de las Universidades en América Latina, Buenos Aires, Eudeba.



APORTES DE LA Faya PARA EL DESARROLLO AGROPECUARIO Y AGROINDUSTRIAL DEL NOA

CADENA DE VALOR EN SISTEMAS PECUARIOS Y OTROS TRABAJOS

ÍNDICE TOMO 2

Prólogo

APORTES DE LA Faya PARA EL DESARROLLO AGROPECUARIO Y AGROINDUSTRIAL DEL NOA

José Manuel Salgado – José Francisco Maidana IX

Presentación

ESA PERSEVERANTE VOCACIÓN POR LA PROYECCIÓN HACIA LA SOCIEDAD

Alejandro Daniel Ríos XI

1. LA INCORPORACIÓN DE ESPECIES LEÑOSAS EN LA DIETA DE CABRILLAS CRIOLLAS (*Capra hircus*) PERMITE OBTENER CARNE CON MAYOR ESTABILIDAD OXIDATIVA

Elisa M. García; José I. Arroquy y Mónica A. Nazareno 1

2. FLORA LEÑOSA DE INTERÉS APÍCOLA EN BOSQUES SERRANOS DE CHOYA Y GUASAYÁN, SANTIAGO DEL ESTERO

Manuel O. Palacio; Elizabeth Carrizo; Enrique Roger;
Oscar Coria y María F. Epstein Vittar 15

3. *Coursetia caribaea*. LEGUMINOSA FORRAJERA NATIVA DEL MONTE SEMIÁRIDO: GERMINACIÓN Y PRODUCCIÓN DE SEMILLAS

María E. Toselli; Rodolfo F. Renolfi; Franco Fuentes y Nicolás Arcos 25

4. ROL DE LOS SISTEMAS SILVOPASTORILES EN LA CONSERVACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA Y BIODIVERSIDAD DEL SUELO

Juan Silberman; Ada Albanesi; Analía Anriquez; José Alfonso Domínguez-Núñez;
Carlos Kunst y Daniel Grasso 37

5. ABSORCIÓN DE LA RAZA BÓER POR CABRAS ANGLO NUBIAN Y CRIOLLAS

Renée N. David; Rubén D. Valencia; Gabriela C. Abdala; Julia A. Lescano y
María E. Abdala 61

6. CUENCA LECHERA CAPRINA DE SANTIAGO DEL ESTERO: PRODUCCIÓN PRIMARIA E INDUSTRIAL. DESARROLLO DE NUEVOS PRODUCTOS LÁCTEOS Nora Pece; Florencia Frau; Graciela Font de Valdez y Raúl Paz	75
7. CALIDAD DE CANAL Y CARNE DE MACHOS ENTEROS JÓVENES Y NOVILLOS EN SISTEMA PASTORIL CON SUPLEMENTO María Zimerman; Sandra Luz Martínez; María José Fernández Salom; Diego Bottegal; Olegario Fernández y José Nasca	91
8. ALIMENTOS FUNCIONALES: QUESOS CAPRINOS ELABORADOS CON BACTERIAS LÁCTICAS AUTÓCTONAS Natalia Taboada; Carina Van Nieuwenhove; Héctor Neme; Roxana B. Medina y Soledad López Alzogaray	101
9. ANÁLISIS SENSORIAL DE SALAMINES ELABORADOS CON CARNE CAPRINA Y FERMENTADOS CON CEPAS AUTÓCTONAS SELECCIONADAS Miriam T. Nediani; Luis García; Silvina Generoso; Sandra Martínez; Soledad López Alzogaray y Silvina Fadda	115
10. EL POLÉN: UN ALIMENTO NATURAL Y NUTRITIVO José F. Maidana; María del C. Mazzola Burgos y Rubén A. Rojas	125
11. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL "PAN DE ABEJAS" de <i>Apis mellifera</i> Rubén A. Rojas; José F. Maidana y Mariana del C. Mazzola Burgos	131
12. LA BIOFÍSICA COMO BASE INNOVADORA DE LA BIOTECNOLOGÍA AGROPECUARIA E. Anibal Disalvo y Silvia del C. Rodríguez	141
13. INTERDISCIPLINARIEDAD EN EL AULA: EL DESARROLLO Y LA EXTENSIÓN RURAL DESDE LA PERSPECTIVA DE ESTUDIANTES AVANZADOS DE AGRONOMÍA Y SOCIOLOGÍA Juan Pablo Díaz y Raúl Paz	155
14. HIDROGENACIÓN DE CHALCONAS POR PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO EN MEMBRANAS DE PALADIO Marta C. Gutiérrez; Oscar A. Pinto; Beatriz López de Mishima y Horacio Tacashi Mishima	167
15. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL AMINOÁCIDO ESENCIAL TRIPTÓFANO EN SISTEMAS MODELOS Hugo A. Pérez; Faustino E. Morán Vieyra y Claudio D. Borsarelli	179

16. DEPOSICIÓN TERMODINÁMICA EN LA NANOESCALA Oscar A. Pinto; Oscar A. Oviedo y Ezequiel P.M. Leiva	193
17. USO DE PROPIEDADES ÓPTICAS COMO HERRAMIENTAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE ÁCIDOS HÚMICOS Faustino Eduardo Morán Vieyra	207
18. DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS DE FILTROS ANAERÓBICOS OPERADOS CON EFLUENTES DE MATADERO Sandra Luz Martínez y Jesús Vázquez Minguela	223



LA INCORPORACIÓN DE ESPECIES LEÑOSAS EN LA DIETA DE CABRILLAS CRIOLLAS (*Capra hircus*) PERMITE OBTENER CARNE CON MAYOR ESTABILIDAD OXIDATIVA

Elisa M. García^{1,2*}; José I. Arroquy^{2,3} y Mónica A. Nazareno^{1,2}

RESUMEN

La carne es un alimento perecedero susceptible de sufrir deterioro microbiológico y oxidativo. Esto afecta sus propiedades nutricionales, sensoriales y su inocuidad durante su almacenamiento hasta llegar al consumidor. Para mejorar su resistencia a la oxidación, una estrategia posible es la modificación de la dieta animal mediante la incorporación de especies forrajeras ricas en compuestos antioxidantes. En este trabajo se propuso evaluar la composición química de especies leñosas de nuestra región, caracterizando las distintas fracciones de compuestos fenólicos particularmente taninos condensados. Se identificaron las especies que aportan estos compuestos y que presentan una mayor capacidad de precipitar proteínas buscando lograr una mayor eficiencia en el aprovechamiento de nutrientes. Se realizaron experimentos *in vitro* de digestión ruminal para evaluar la digestibilidad de estas especies y como afectan el proceso de fermentación en función de la dosis. A partir de estos resultados, se seleccionaron las especies vegetales y la dosis más convenientes para realizar un experimento de alimentación *in vivo* durante 50 días usando cabrillas criollas como modelo de rumiantes. Se evaluaron los parámetros de producción animal así como también la calidad de la carne producida, analizando su estado de oxidación luego del oreo y su estabilidad oxidativa durante el almacenamiento refrigerado.

Palabras claves. Suplementación dietaria, leñosas nativas, estabilidad oxidativa de carne.

THE INCORPORATION OF WOODY SPECIES IN FEEDING CREOLE GOAT (*Capra hircus*) ALLOWS THE OBTAINING OF MEAT WITH INCREASED OXIDATIVE STABILITY

ABSTRACT

The meat is a perishable food prone to microbiological and oxidative deterioration. This may affect their nutritional and sensorial properties as well as their safety during storage till it reaches the consumers. One of the possible strategies to improve its resistance to oxidation is to modify the animal diet by incorporating forage rich in antioxidant compounds. In this work the evaluation of local woody species was proposed characterizing various fractions of phenolic compounds particularly condensed tannins. Plant species that provide these compounds were analyzed and those having the greatest ability to precipitate proteins seeking greater efficiency in nutrients utilization were identified. *In vitro* ruminal digestion experiments were performed to assess the digestibility of these species and how they affect

1 Laboratorio de Antioxidantes y Procesos Oxidativos, Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero, Argentina.

2 CITSE-CONICET-UNSE.

3 Laboratorio de Forrajes y Nutrición Animal, Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria, Santiago del Estero, Argentina.

* Mail: marian_sgo@yahoo.com.ar

the fermentation process in a dose dependent manner. From these results, the plant species and the most convenient dosages were selected to perform *in vivo* feeding experiment for 50 days using Creole goatlings as model of ruminant. Animal production parameters such as intake, yield and performance were evaluated, as well as meat quality, analyzing its oxidation level after 24 h and its oxidative stability during maturation under cold storage.

Key words. Dietary supplementation, native woody, oxidative stability of meat.

LA CARNE COMO PRODUCTO ALIMENTICIO DE ORIGEN ANIMAL

La carne es un producto alimenticio de origen animal que representa una parte esencial en la dieta humana, especialmente en la cultura occidental. Desde el punto de vista nutricional, su importancia radica en que aporta a la dieta proteínas con elevado valor biológico, aminoácidos esenciales, así como minerales y vitaminas de elevada biodisponibilidad y otros compuestos bioactivos, y pequeñas cantidades de carbohidratos (Cañeque *et al.*, 2005).

En la región Chaco Árido Argentino, como consecuencia del ecosistema característico de la región, la ganadería caprina y vacuna incorpora en su dieta especies leñosas durante casi todo el año (Rossi, 2005). Las especies leñosas (arborescentes y arbustivas) constituyen estratos vegetales dominantes en gran parte de las regiones áridas y semiáridas. En conjunto con las hierbas, conforman la base alimentaria de herbívoros domésticos y silvestres del parque Chaqueño Occidental (Karlin, 1983). Desde el punto de vista de la producción ganadera, la importancia de las especies leñosas radica en su resistencia a la sequía, capacidad temprana de brotación, respecto al período de lluvia y a las pasturas, producción de hojas y frutos comestibles, considerándose proveedoras de proteínas y minerales superiores a las gramíneas (Somlo *et al.*, 1985).

PROPIEDADES DE LA CARNE Y PRODUCTOS CÁRNICOS

La calidad de la carne para los consumidores está definida por una serie de atributos entre los cuales se encuentran las características nutricionales o composición química, las propiedades organolépticas o sensoriales tales como ternura, el color, la jugosidad, el sabor, y los aspectos de inocuidad que implican la ausencia de contaminantes biológicos y químicos peligrosos para la salud humana. Además, las características organolépticas de la carne están determinadas por el sistema de producción (raza, sexo, edad y peso de faena, alimentación del animal, etc.) como así también por el manejo del animal previo a la faena y la conservación post-faena de las reses y cortes.

La oxidación de la fracción de lípidos y proteínas de la carne se considera la principal causa no microbiana de deterioro de la calidad de la misma. Esto se debe a que los lípidos y proteínas en la carne son fácilmente susceptibles a los

daños oxidativos, debido a la rápida disminución de antioxidantes endógenos posterior a la faena (Xiao *et al.*, 2013).

Actualmente, la oxidación de lípidos y proteínas es uno de los mayores problemas económicos en la industria de la carne. Esto afecta la calidad de carnes y productos cárnicos, limitando consecuentemente el tiempo de oferta en estantería, aumenta la toxicidad y disminuye su valor en el mercado (Sample, 2013). Sin embargo, la velocidad y el grado de oxidación pueden retardarse o evitarse mediante la aplicación de antioxidantes (Falowo *et al.*, 2014).

Estrategias de prevención de la oxidación de la carne y productos cárnicos utilizando antioxidantes naturales

Con el fin de conservar la comida por tiempos prolongados, desde la antigüedad se desarrollaron algunas prácticas, por ejemplo, secado, cocción, congelación, conservación química, y fermentación. Así mismo, se utilizaron especias como canela, anís y cilantro también para extender la vida útil de los alimentos (Nazareno *et al.*, 2011). El desarrollo y el progreso de la ciencia y tecnología de los alimentos han permitido mejorar estos métodos tradicionales. Entre los métodos modernos se pueden mencionar los procedimientos de enlatado, refrigeración mecánica y la congelación, la irradiación y las tecnologías emergentes como alta presión, campos pulsados, tratamientos ultrasónicos y deshidratación osmótica (Bimbenet *et al.*, 2007). Los nuevos procedimientos también han sugerido la adición de productos químicos conservantes que, por cuestiones de costo, practicidad y estabilidad, los más usados son de origen sintético. Sin embargo, la inocuidad de tales sustancias es cada vez más cuestionada por los consumidores y la demanda por disminuir la utilización de sustancias artificiales en alimentos elaborados ha aumentado continuamente. En la actualidad, las estrategias tecnológicas utilizadas para prevenir la oxidación de alimentos de origen animal implican la aplicación de antioxidantes directamente en la formulación de los alimentos, la utilización de envases activos o la modificación de la dieta animal.

En base a estos antecedentes, este trabajo de investigación se orientó a determinar los niveles de compuestos secundarios que incrementan la resistencia a la oxidación de la carne obtenida a partir de animales alimentados con dietas enriquecidas en estos compuestos.

Especies leñosas como fuentes de metabolitos secundarios para su incorporación en la dieta animal

Las plantas perennes leñosas representan una fuente importante de alimento suplementario durante la estación seca, en particular cuando la disponibilidad de pastos frescos es limitada. Estas especies producen una gran variedad de compuestos secundarios bioactivos entre los que se encuentran los taninos. De acuer-

do a su estructura química, los taninos pueden ser clasificados en dos grupos: taninos hidrolizables (TH) y los taninos condensados (TC). Los TH son ésteres de los ácidos gálico o elágico con azúcares tales como glucosa y otros polialcoholes; son susceptibles a la hidrólisis enzimática y no-enzimática y usualmente son solubles en agua. Por otra parte, los TC son polímeros conformados por unidades de flavan-3-oles (Isaza Martínez, 2007); bajo condiciones de calentamiento en presencia de alcohol y ácido sufren reacciones de oxidación favoreciendo la formación de compuestos de color rojo denominados antocianidinas (Haslam, 1989).

Los efectos, tanto de los TH como de los TC en rumiantes alimentados con especies arbustivas, han sido estudiados por Reed (1995), quien enuncia que los TH son más tóxicos que los TC, debido a que algunos productos de su degradación provocan hepato-toxicidad y nefro-toxicidad, mientras que los taninos condensados no se absorben. Sin embargo, las principales diferencias estructurales existentes entre TH y TC les confieren a estos últimos mayor capacidad de interactuar con otras moléculas como proteínas. Mientras que TH, son rápidamente degradados en grupos fenólicos más pequeños, incapaces de reaccionar con las proteínas del medio aunque causan variadas manifestaciones tóxicas debido a los compuestos que se liberan en el rumen (Hagerman *et al.*, 1992; Makkar, 1993), la actividad biológica de los TC en los sistemas biológicos se define en función de sus propiedades como su actividad antioxidante, complejantes de metales o agentes precipitantes de proteínas (Haslam, 1981). Durante estos procesos de asociación, los taninos pueden tener efectos positivos, aunque también negativos, sobre el valor nutritivo de los forrajes según la concentración en la que se encuentren. En diversas revisiones (Min *et al.*, 2003; Patra y Saxena, 2010; Muir, 2011 y Naumann *et al.*, 2013) se informa respecto del rol que cumplen los TC en el ambiente ruminal y los efectos nutricionales causados por los mismos. En ese sentido, la actividad biológica a la cual se hace referencia en este trabajo, se define como la capacidad de los TC de formar complejos con proteínas y se expresa como la relación entre los fenoles capaces de precipitar proteínas (PPP) y la masa de proteína unida (PU) en el complejo, denominándose ABTC (ABTC = PU/PPP). Este índice obtenido representa la eficiencia con la que el TC precipita a la proteína (Naumann *et al.*, 2014).

En los tejidos vegetales, los TC pueden existir en tres fracciones: TC unidos a proteínas (TCP), TC unidos a fibra (TCF) y TC extraíbles (TCE) (Wolfe *et al.*, 2008). La concentración de TC en cada fracción depende de varios factores, incluyendo el clima y los niveles de nutrientes (Mansfield *et al.*, 1999; Veteli *et al.*, 2007), la edad y el origen anatómico del tejido de la planta, y varía tanto entre especies como así también dentro de las mismas especies vegetales. La im-

portancia de conocer la abundancia relativa de estas tres fracciones es que estas diferencias pueden afectar a la actividad biológica de los TC.

Actualmente, se dispone de información correspondiente a estudios de la presencia de polifenoles en plantas de otras procedencias (Piluzza *et al.*, 2013); sin embargo, hay poca información disponible sobre el valor nutritivo y la presencia de metabolitos secundarios en especies leñosas de la región Chaco Semiárido (Martín *et al.*, 1993 a y b; Rossi *et al.*, 2007). Teniendo en cuenta el beneficio de la adición de TC a la dieta de los rumiantes, resulta importante caracterizar las especies leñosas nativas de la región y determinar cuáles producen taninos condensados biológicamente activos y potencialmente utilizables como forraje y/o suplementos alimentarios.

SELECCIÓN Y DOSIS DE ESPECIES LEÑOSAS NATIVAS PARA EL ENSAYO DE ALIMENTACIÓN

Este trabajo de investigación planteó como hipótesis que, la inclusión de polifenoles en particular taninos condensados totales (TCT) en la alimentación de cabrillas criollas como modelo de rumiantes, a través de la incorporación de hojas de especies leñosas nativas en la dieta animal, permitiría la obtención de productos cárnicos con mayor resistencia a la oxidación.

Previamente se realizaron análisis donde se determinaron la composición de taninos condensados totales (TCT) de hojas de especies leñosas nativas y la actividad biológica como la capacidad de los fenoles, particularmente los taninos condensados, de precipitar proteínas. Las especies estudiadas fueron *Schinopsis balansae* (quebracho colorado, QC), *caducifolia* (tala), *Prosopis alba* (algarrobo blanco, AB), *Acacia aroma* (tusca), *Caesalpinia paraguarienses* (guayacán), *Mentha pulegium* (poleo), *Cercidium praecox* (brea), *Aspidosperma* (quebracho blanco, QB), *Larrea divaricata* (jarilla), *Zizyphuz mistol* (mistol), *Prosopis nigra* (algarrobo negro, AN) y *Atamisquea emarginata* (atamisqui). Las muestras de los árboles y arbustos referidos como forrajeros se recolectaron en el Campo Experimental "La María" del INTA EEA Santiago del Estero geográficamente ubicado en 27°47'3,91"S y 64°16'2,21"O, en los meses de noviembre y diciembre del 2012 y 2013. Posteriormente a la caracterización, se seleccionaron las especies que dieron positivas al test para el análisis de la composición de las diferentes fracciones de taninos condensados y determinación de la actividad biológica de los mismos.

A partir de estos ensayos exploratorios se observó que, entre las especies leñosas nativas analizadas, jarilla, tusca y AB fueron las especies con taninos condensados de mayor actividad biológica. Además se evaluó la incorporación controlada de diferentes dosis de estas fuentes de polifenoles en experimentos

de fermentación *in vitro*, y en base a estos estudios previos se decidió el uso de un nivel de inclusión del 12,5% b.s. para este experimento *in vivo*.

En base a lo anterior se eligieron dos especies leñosas nativas del chaco seco, jarilla y tusca como fuente de polifenoles que fueron comparadas con una dieta testigo con el objetivo de evaluar la productividad individual, el consumo, la eficiencia de utilización de la dieta, el estado de oxidación de la carne como así también de su estabilidad oxidativa durante el almacenamiento refrigerado.

DISEÑO DEL ENSAYO *IN VIVO*

Las hojas de las especies leñosas jarilla y tusca se recolectaron en la provincia de Santiago del Estero, en los meses de octubre y noviembre del 2014. Las hojas cosechadas verdes se secaron al aire en un lugar sombreado donde se mantuvieron hasta su uso. El forraje base utilizado para la preparación de las distintas dietas fue heno de alfalfa.

En este estudio se utilizaron diecinueve cabrillas criollas (*Capra hircus*) de aproximadamente 4 meses de edad, con un peso inicial promedio de $10,2 \pm 0,9$ kg PV. Los animales fueron distribuidos al azar en tres grupos: uno de siete cabrillas y dos de seis cabrillas balanceados en función del peso vivo. Los animales se alimentaron individualmente durante 50 días, por lo tanto cada animal representó una unidad experimental.

Las dietas de los tres tratamientos fueron balanceadas para que sean isoenergéticas e iso-proteicas, y sólo difirieron entre sí en la inclusión de una u otra especie con alto contenido de polifenoles bioactivos. Las dietas fueron formuladas en base a los requerimientos para cabrillas de razas criollas establecidos según el NRC (2007).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos a partir del test colorimétrico butanol/HCl, para determinar la presencia (resultado positivo) o ausencia (resultado negativo) de TC, mostraron que de las 12 especies analizadas las especies QC, AB, tusca, guayacán, brea, jarilla, mistol, AN y algodón presentaron TC. Mientras que para las especies tala, poleo, atamisqui y QB el resultado obtenido fue negativo, indicando ausencia de TC en las mismas. A partir de estos resultados, se seleccionaron las nueve especies para los análisis posteriores.

Los resultados obtenidos de la caracterización química de las especies leñosas estudiadas mostraron que los contenidos de nitrógeno determinados entre las especies analizadas fueron similares en un rango de concentraciones compendi-

do entre 2,08-3,34% N. La mayor concentración de nitrógeno medida fue para brea mientras que el valor más bajo fue para mistol. Las concentraciones de FDN y FDA presentaron diferencias significativas ($p < 0,0001$) en todos los casos. Todas las especies mostraron valores de FDN mayores al 30% excepto algodón que tuvo el valor más bajo siendo de 23,04%. Los valores de FDA mostraron un mayor rango de variabilidad, la especie que presentó menor concentración de FDA fue algodón (9,41%) mientras que las especies que presentaron los porcentajes más altos fueron AB (36,18%), mistol (35,2%) y tusca (35,03%).

COMPOSICIÓN DE TANINOS CONDENSADOS EN ESPECIES VEGETALES ESTUDIADAS

Las concentraciones de TCT se muestran en la Tabla 1. Los resultados obtenidos mostraron diferencias significativas entre las especies dentro de un rango de 2,8 a 19,59% pudiéndose clasificar en diferentes categorías, QC con alto contenido (19,59%), AB, AN, guayacán, mistol y tusca con contenidos intermedios (6,15-12,03%) y algodón, brea y jarilla con bajos contenidos (2,58-4,27%). Las especies AB y algodón presentaron mayor contenido de la fracción extraíble siendo de 4,19 y 1,94%, respectivamente. La fracción correspondiente a TCF fue la menor en todas las muestras encontrándose en un rango de 0,01-1,25%.

Tabla 1. Composición de taninos condensados en las especies vegetales estudiadas.

Especies Nativas	TCE	TCP	TCF	TCT
Algarrobo blanco	4,19 ^c	1,78 ^a	0,18 ^{ab}	6,15 ^b
Algodón	1,94 ^b	1,00 ^a	0,12 ^{ab}	3,06 ^a
Algarrobo negro	1,71 ^{ab}	2,07 ^{ab}	0,50 ^c	4,27 ^{ab}
Brea	0,35 ^a	1,97 ^{ab}	0,28 ^b	2,59 ^a
Guayacán	2,59 ^b	3,96 ^{bc}	0,93 ^d	7,48 ^c
Jarilla	1,39 ^{ab}	1,39 ^a	0,01 ^{ab}	2,80 ^a
Mistol	5,38 ^{cd}	6,56 ^d	0,09 ^{ab}	12,03 ^d
Quebracho colorado	6,11 ^d	12,23 ^e	1,25 ^e	19,59 ^e
Tusca	4,50 ^c	5,99 ^{cd}	0,54 ^c	11,03 ^d
Error Estándar Medio	0,52	0,73	0,08	0,72

Letras diferentes en una misma columna indican diferencias significativas para ($p < 0,05$). Se analizaron hojas de 3 plantas por especie en una muestra compuesta ($n=27$) con un diseño completamente aleatorizado utilizando el programa INFOSTAT (2014) mediante el análisis de la varianza (ANOVA) para evaluar diferencias ($p < 0,05$) entre factores y el test LSD de comparación de medias. Taninos Condensados: Extraíbles (%TCE), unido a proteína (%TCP), unido a fibra (%TCF) y Total (%TCT).

**ACTIVIDAD BIOLÓGICA DE LOS TANINOS CONDENSADOS
PRESENTES EN ESPECIES VEGETALES ESTUDIADAS**

En la Tabla 2, se muestran los contenidos de compuestos fenólicos totales (FT), compuestos fenólicos que precipitan proteínas (PPP), proteína unida (PU) por PPP y la relación ABTC para los extractos de cada especie nativa. Considerando la relación ABTC como un indicativo de la actividad biológica expresado como la eficiencia de los taninos como agentes precipitantes de proteínas (Naumann *et al.*, 2014), las especies jarilla y tusca son las que presentaron la mayor relación, pudiéndose distinguirlas como buenos agentes precipitantes. Por otra parte, se encontró que las especies algodón, AN y brea presentaron valores no detectables para PPP sugiriendo que, si bien contienen taninos condensados, éstos no tienen la capacidad de precipitar proteínas.

Tabla 2. Habilidad de precipitar proteínas de la fracción fenólica y actividad biológica.

Especie vegetal	FT	PPP g/kg MS	PU g/kg MS	PPP/TCT	PB/TCT	ABTC
Algarrobo Blanco	242,74 ^b	93,81 ^b	54,83	15,33 ^{bc}	9 ^c	0,59 ^{bc}
Algodón	177,92 ^b	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
Algarrobo Negro	213,47 ^b	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
Brea	49,79 ^a	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D
Guayacán	1187,09 ^e	530,21 ^e	49,98	71,31 ^e	6,8 ^{bc}	0,09 ^a
Jarilla	399,25 ^c	79,17 ^{ab}	50,4	28,33 ^d	18,01 ^d	0,97 ^d
Mistol	363,14 ^c	213,89 ^c	56,43	19,18 ^{cd}	4,59 ^{abc}	0,26 ^{ab}
Quebracho Colorado	578,63 ^d	300,93 ^d	50,58	15,4 ^{bc}	2,56 ^{ab}	0,17 ^a
Tusca	190,15 ^b	58,35 ^a	52,05	5,32 ^{ab}	4,71 ^{bc}	0,9 ^{cd}
Error Estándar Medio	29,79	11,29	7,65	3,54	1,58	0,13

Letras diferentes en una misma columna indican diferencias significativas ($p < 0,05$). N/D: no detectado. Fenoles totales (FT), fenoles que precipitan proteínas (PPP), proteína unida por los fenoles que precipitan proteínas. (PU) y proteína unida por unidad de masa de fenoles que precipitan proteínas (ABTC).

**ENSAYO *IN VIVO*: CONSUMO DE ALIMENTO Y AUMENTO
DE PESO DEL ANIMAL**

Los pesos vivos iniciales fueron similares ($P = 0,99$) en todos los tratamientos como así también el AMD obtenido durante todo el ensayo ($P = 0,62$). El consumo de hojas de jarilla o tusca no afectó los índices productivos y de rendimiento de carcasa respecto al control. En contraste con lo generalmente observado en estudios previos con otras especies ricas en taninos, el consumo no fue negativamente afectado por la inclusión de tusca o jarilla.

Los resultados obtenidos para las características de la res, el grado de engrasamiento y el patrón de cobertura de los animales alimentados con diferentes dietas mostraron que el grado de engrasamiento no fue afectado significativamente por los tratamientos ($P = 0,91$). De la misma manera, el patrón de cobertura renal no estuvo afectado significativamente por los tratamientos ($P = 0,12$).

Los resultados obtenidos para los distintos parámetros referidos al atributo de color instrumental mostraron que las diferentes dietas ofrecidas a los animales no ejercieron un efecto significativo sobre las características de color de la carne. Los valores de luminosidad, L^* , en promedio fueron 56 y los valores de las coordenadas a^* y b^* fueron 9,19 y 1,88, respectivamente. Estos resultados son similares a los encontrados por Luciano *et al.* (2009), en donde la suplementación con taninos incrementó los valores de a^* y disminuyó los valores de b^* .

PRESENCIA DE COMPUESTOS FENÓLICOS Y ACTIVIDAD ANTIOXIDANTE EN CARNES OBTENIDAS A PARTIR DE CABRILLAS SUPLEMENTADAS CON ESPECIES LEÑOSAS NATIVAS RICAS EN POLIFENOLES

Los resultados obtenidos del contenido total de compuestos fenólicos (FT) y los porcentajes de decoloración del radical libre DPPH· demostraron la presencia de compuestos fenólicos en la carne de cabras suplementadas con especies leñosas y su aumento en la actividad antioxidante respecto de la carne de cabras del grupo control. El contenido de FT de la carne fue de 10-11,1 mg AGE/g carne sin encontrarse diferencias significativas ($P = 0,8535$) entre los tratamientos. No se observaron diferencias significativas ($p=0,232$) en los porcentajes de depuración del radical DPPH· por la suplementación con las diferentes dietas. Aunque numéricamente, se observa que la carne de cabrillas suplementadas con tusca mostró la mayor eficiencia de capacidad antirradicalaria (54%) comparada con jarilla (53%) y el control (48%). Esta mayor actividad antioxidante de la carne suplementada con especies leñosas respecto del control podría atribuirse a la presencia de estos metabolitos secundarios en la misma.

RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN DE CARNE CAPRINA OBTENIDA POR LA DIETA ENRIQUECIDA CON ESPECIES LEÑOSAS FORRAJERAS RICAS EN POLIFENOLES

La carne de los animales alimentados con una dieta con mayor contenido de taninos condensados presentaron menores valores de TBARS, es decir, menor estado de oxidación de la carne, evidenciando el efecto antioxidante que ejercen estos metabolitos secundarios.

En la Tabla 3 se muestran los valores de TBARS determinados en carne de cabrillas suplementadas con jarilla y tusca, durante el período de maduración de 6 días a 4 °C. El tipo de dieta tuvo un efecto significativo ($P = 0,0012$) sobre el estado de oxidación de la carne obtenida, siendo la carne de cabrillas suplementadas con tusca la menos oxidada, 8,89 mg MDA/kg MS, seguida de la carne de animales suplementados con jarilla, 12,75 mg MDA/kg MS. Por último, la carne que presentó el mayor estado de oxidación fue la de los animales del grupo control, 25,75 mg MDA/kg MS.

La carne de los animales que tuvieron en su dieta especies leñosas mostró mayor resistencia a oxidarse durante el almacenamiento a 4 °C, respecto de la carne de los animales del grupo control, dando valores de TBARS significativamente diferentes al cuarto y sexto día. Los valores obtenidos de TBARS para las muestras de animales suplementados con jarilla fueron 11,3 y 15,35 mg MDA/kg MS y los valores de carne de animales alimentados con tusca fueron 14,78 y 16,74 mg MDA/kg MS al cuarto y sexto día, respectivamente. El mayor incremento se observó en las muestras del grupo control, 27,45 y 28,12 mg MDA/kg MS.

Tabla 3. Estabilidad oxidativa en carne de cabrillas suplementadas con jarilla y tusca durante el almacenamiento a 4 °C.

TBARS	días	Control	Jarilla	Tusca	EEM	Valor-p
<i>mg MDA/kg MS</i>	0	25,75 a	12,75 b	8,89 b	2,85	0,0012
	2	22,36	7,31	17,36	7,63	0,3665
	4	27,45 a	11,3 b	14,78 b	5,12	0,0764
	6	28,12 a	15,36 b	16,74 b	5,81	0,0265
<i>mg MDA/kg carne</i>	0	5,01 a	2,69 b	1,88 b	0,58	0,003
	2	3,33	1,43	3,03	0,96	0,3331
	4	4,49 a	2,22 b	2,72 b	0,6	0,0312
	6	5,61 a	3,02 b	3,03 b	0,85	0,0446

TBARS: especies reactivas al ácido tiobarbitúrico. MDA: malondialdehído. Letras diferentes en la misma fila corresponden a diferencias significativas para $p < 0,05$. Error estándar medio (EEM).

Las distintas condiciones de temperaturas de almacenamiento, 26 y -18 °C, mostraron efectos significativos ($P = 0,0003$ y $0,0086$, respectivamente) en el estado oxidativo de la carne en el tiempo. Los resultados obtenidos del estado de oxidación de la carne almacenada a 26 °C durante 6 hs se muestran en la Figura 1a. En la misma se observa que la carne del grupo control se oxidó más que la carne proveniente de los tratamientos jarilla y tusca, aunque sin encontrarse diferencias entre éstas últimas. Los valores de MDA fueron 23,32; 7,36 y

4,58 mg MDA/kg MS para los grupos control, jarilla y tusca, respectivamente. Por otra parte, los resultados obtenidos del estado de oxidación de la carne almacenada a -18 °C durante 30 días (Fig. 1b) muestran que los valores de MDA de la carne de los animales provenientes del grupo control fue significativamente mayor (19 mg MDA/kg MS) que los valores obtenidos en la carne de los tratamientos jarilla y tusca (7,73 y 7,95 mg MDA/kg MS, respectivamente), aunque sin diferencias entre estas últimas.

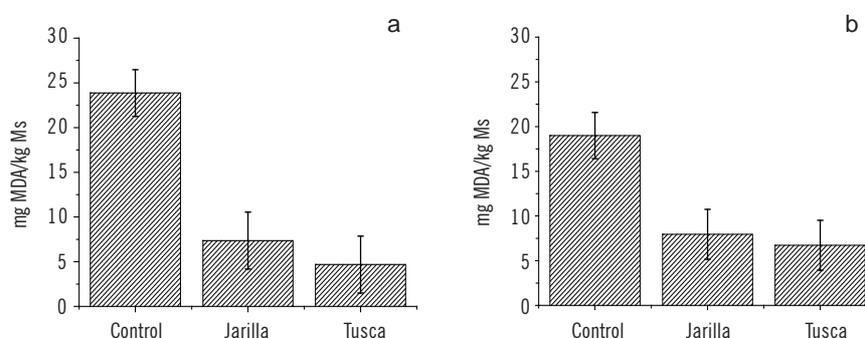


Figura 1. a-Estado de oxidación de la carne de cabrilla almacenada a 26 °C durante 6 h. b-Estado de oxidación de la carne de cabrilla almacenada a -18 °C durante 30 días.

CONCLUSIONES

Este trabajo de investigación logró demostrar una estrategia que permite la obtención de carne con mayor estabilidad oxidativa a partir de la modificación de la dieta animal. En este sentido no abundan estudios que hayan caracterizado la presencia de compuestos secundarios con actividad biológica y los efectos potenciales de éstos sobre la digestión, el metabolismo ruminal, la utilización de nutrientes, así como posibles atributos transferibles a los productos cárnicos. En el presente trabajo se integraron estudios de caracterización de especies por la presencia de compuestos bioactivos (concentración de polifenoles, ensayos de bioactividad, e interacción con nutrientes), el impacto evaluado mediante modelos de fermentación ruminal *in vitro*, y finalmente un estudio *in vivo*. De los resultados obtenidos en estos estudios se derivan las siguientes conclusiones generales:

- ✓ La caracterización nutricional y composición de metabolitos secundarios de las especies leñosas nativas mostró que presentan una composición química nutricionalmente buena y que esta cualidad, junto con otras par-

ticularidades de las especies leñosas, las convierte en una fuente alternativa complementaria de recursos forrajeros para sistemas de producción silvopastoriles. Por otra parte, la determinación de la actividad biológica de los taninos condensados mostró que, entre especies, las especies analizadas tusca tuvo la mayor actividad como agente precipitante de proteína, seguida por algarrobo blanco y jarilla. Por tal motivo, se concluye que dichas especies serían candidatas adecuadas para su incorporación en la dieta de los rumiantes.

- ✓ Los ensayos de fermentación *in vitro* mostraron que la inclusión de las especies jarilla y tusca en un nivel del 12,5% afectaron la dinámica de digestión y redujo la producción de nitrógeno amoniacal.
- ✓ Los ensayos *in vivo* mostraron que la inclusión de jarilla y tusca como fuente de taninos condensados en la dieta disminuyó el nivel de marcadores de estrés oxidativo en plasma del animal previo a la faena sin encontrarse diferencias en cuanto al crecimiento del animal o al rendimiento. En cuanto a las propiedades de la carne obtenida a partir de animales suplementados con tusca y jarilla como fuente de polifenoles, se concluye que no sólo promueve la obtención de carne con menor nivel de oxidación sino también favorece la resistencia a la oxidación durante el almacenamiento de la misma, es decir, mejora su estabilidad oxidativa.

Bibliografía

- Al-Masri, M.R. and M. Mardini. 2013. Anti-nutritional components in leaves of some indigenous oak species at different growth stages. *Livestock Research for Rural Development*. Vol. 25, Art.168. <http://www.lrrd.org/lrrd25/9/masr25168>.
- Bimbenet, J.; H. Shubert and G. Trystram. 2007. *J. Food Eng.* 78: 390.
- Cañeque, V. y C. Sañudo. 2005. Estandarización de las metodologías para evaluar la calidad del producto (animal vivo, canal, carne y grasa) en los rumiantes. Monografías INIA. Serie Ganadera, Nº 3.
- Falowo, A.B.; P. Fayemi and O. Muchenje. 2014. Natural antioxidants against lipid-protein oxidative deterioration in meat and meat products: a review. *Food Research International*. 64: 171-181.
- Hagerman, A.; C.H.T. Robbins; Y. Weerasuriya; T. Wilson and C. McArthur. 1992. Tannin chemistry in relation to digestion. *Journal of range management*. 45(1): 57-62.
- Haslam. 1989. Plant Polyphenols, Vegetable Tannins Revisited. Cambridge University Press, Cambridge. <http://ecaths1.s3.amazonaws.com/forrajicultura/FenologiaFoliarLenosas.pdf>
- Isaza Martínez, J.H. 2007. Taninos o Polifenoles Vegetales. *Scientia et Technica* XIII, 33, 13-18.
- Karlin, U.O. 1983. Recursos forrajeros naturales del Chaco Seco: manejo de leñosas. *IIª Reunión de Intercambio Tecnológico en Zonas Áridas y Semiáridas*. Córdoba, Argentina. Vol 1: 78-96.
- Makkar, H.P.S. 1993. Antinutritional factors in foods for livestock. *Animal Production in Developing Countries*. BSAP Occasional Publication No.16, British Society of Animal Production, Edinburgh. 69-81.
- Mansfield, J.L.; P.S. Curtis; D.R. Zak and K.S. Pregitzer. 1999. Genotypic variation for condensed tannin production in trembling aspen (*Populus tremuloides*, Salicaceae) under elevated CO₂ and in high and low fertility soil. *Am. J. Bot.* 86: 1154-1159.

- Martín, G.; M. Nicosia y E. Lagomarsino. 1993 a. Fenología foliar en leñosas nativas del chaco semiárido de Tucumán y algunas consideraciones para su aprovechamiento forrajero.
- Martin, G.O.(h); M.G. Nicosia y E.D. Lagomarsino. 1993 b. «Rol forrajero y ecológico de leñosas nativas del NOA». XIV Reunión del Grupo Técnico Regional del Cono Sur en Mejoramiento y Utilización de los Recursos Forrajeros del Área Tropical y Subtropical (Grupo Chaco), Santiago del Estero: 93-98.
- Min, B.R.; T.N. Barry; G.T. Attwood and W.C. McNabb. 2003. The effect of condensed tannins on the nutrition and health of ruminants fed fresh temperate forages: a review. *Animal Feed Science and Technology* 106: 3-19.
- Naumann, H.D.; J.P. Muir; B.D. Lambert; L.O. Tedeschi and M.M. Kothmann. 2013. Condensed tannins in the ruminant environment: a perspective on biological activity. *Journal of Agricultural Sciences*. Vol. 1(1): 8-20.
http://www.wynoacademicjournals.org/agric_sciences.html
- Nazareno, M.A.; L.L. Chaillou and E.A. González. 2011. New insights of natural antioxidants in foods. *Transworld Research Network* 37/661(2): 91-112.
- Patra, A.K. and J. Saxena. 2011. Exploitation of dietary tannins to improve rumen metabolism and ruminant nutrition. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 91(1): 24-37.
- Piluzza, G.; L. Sulas and S. Bullitta. 2013. Tannins in forage plants and their role in animal husbandry and environmental sustainability. *Grass and Forage Science* 1-17.
- Reed, J.D. 1995. Nutritional toxicology of tannins and related polyphenols in forage legumes. *Journal of Animal Science* 73: 1516-1528.
- Rossi, C.A. 2005. Utilización del «Buffel grass» (*Cenchrus ciliaris*) para la recuperación de pastizales degradados en la región árida subtropical. Disponible en: WWW.Produccionbovina.com
- Rossi, C.A.; M. De León; G.A. González y A.M. Pereyra. 2007. Presencia de metabolitos secundarios en el follaje de diez leñosas de ramoneo en el bosque xerofítico del chaco árido argentino. *Tropical and Subtropical* 7: 133-143. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=93970208>
- Sample, S. 2013. Oxidation and antioxidants in fish and meat from farm to fork. In: I. Muzzalupo (ed). *Food industry*. 114-144.
- Veteli, T.O.; W.J. Mattson; P. Niemelä; R. Julkunen-Tiitto; S. Kellomäki; K. Kuokkanen and A. Lavola. 2007. Do elevated temperature and CO₂ generally have counteracting effects on phenolic phytochemistry of boreal trees. *J. Chem Ecol.* 33: 287-296.
- Weber, G.M. 2001. Antipatis. Pork meat quality and dietary vitamin E. Second International Virtual Conference on Pork Quality.
- Wolfe, R.M.; T.H. Terrill and J.P. Muir. 2008. Drying method and origin of standard affect condensed tannin (CT) concentrations in perennial herbaceous legumes using simplified butanol-HCl CT analysis. *J. Sci. Food Agric.* 88: 1060-1067.
- Xiao, S.; W.G. Zhang; E.J. Lee and D.U. Ahn. 2013. Effects of diet, packaging and irradiation on protein oxidation, lipid oxidation of raw broiler thigh meat. *Animal Industry Report*, AS 659, ASL R2761.



FLORA LEÑOSA DE INTERÉS APÍCOLA EN BOSQUES SERRANOS DE CHOYA Y GUASAYÁN, SANTIAGO DEL ESTERO

Manuel O. Palacio^{1*}; Elizabeth Carrizo²; Enrique Roger¹;
Oscar Coria³ y María F. Epstein Vittar²

RESUMEN

El bosque serrano, con una vegetación particular respecto al resto del territorio provincial, se presenta como un espacio propicio para el desarrollo de la apicultura. El objetivo fue catalogar las especies leñosas reconocidas por sus aportes polenectaríferos que componen la flora de los bosques de serranía de Choya y Guasayán, en Santiago del Estero, Argentina. Se aplicaron encuestas semiestructuradas a productores apícolas y pobladores rurales; en talleres se socializaron los saberes sobre las plantas visitadas por las abejas. Los árboles y arbustos con potencial apícola fueron inventariados en transectas en distintas épocas del año, en las que se procedió a verificar, además, la presencia de abejas en fenofase de floración y el tipo de pecoreo que realizaban. Se identificaron 105 especies de árboles y arbustos de interés para la actividad apícola, pertenecientes a 30 familias botánicas de las cuales Leguminosas es la mejor representada (22,7%). Existe una predominancia de arbustos (58%) sobre formas arbóreas, y de especies nativas (91%) sobre las exóticas. Se espera que la información suministrada sirva para medir aportes de las especies, elaborar calendarios de floración, registros palinológicos y definir indicadores para la localización de apiarios en vista a mejores rendimientos.

Palabras claves. Flora melífera, bosques serranos, flora santiagueña.

BEEKEEPERS-INTEREST WOODY FLORA IN HILL WOODLANDS OF CHOYA AND GUASAYÁN, SANTIAGO DEL ESTERO

ABSTRACT

Hills woodlands, with different vegetation to the rest of the province, is an enabling environment for the development of beekeeping. The goal is to catalog shrub and tree species recognized for their contributions of pollen and nectar in the flora of mountains forests in Guasayán and Choya, Santiago del Estero, Argentina. It's applied semi-structured surveys to beekeepers and rural residents; knowledge workshops on plants visited by bees were made. Trees and shrubs with beekeeping potential were inventoried in transects at different times of the year, in addition to verifying the presence of bees in face of flowering and type of foraging effected. 85 species of trees and shrubs of interest for beekeeping were identified, belonging to 30 botanical families of which Fabaceae are the best represented (26%) There is a predominance of shrubs (58%) and the 88% are native species. The available information will be useful to measure the contributions of each species, making chains flowering and pollen records and indicators for locating apiaries in view of better returns.

Key words. Bee flora, hill woodlands, flora santiagueña.

1 Botánica Forestal y Jardín Botánico "Ing. Ftal. Lucas D. Roic", Facultad de Ciencias Forestales, Universidad Nacional de Sgo. del Estero. Avda. Belgrano (s) 1912. CP 4200, Santiago del Estero, R. Argentina.

2 Botánica Agrícola, Facultad de Agronomía y Agroindustrias - Universidad Nacional de Santiago del Estero. Avda. Belgrano (s) 1912. CP 4200, Santiago del Estero, R. Argentina.

3 Ecología 1, Facultad de Ciencias Forestales Universidad Nacional de Santiago del Estero.

*Mail: mpalacio@unse.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Las sierras de Guasayán, ubicadas en los departamentos Choya y Guasayán, son una prolongación de las sierras de Ancasti-El Alto (Catamarca) y el cordón más oriental del sistema de Aconquija (Fig. 1). Esta región se caracteriza por su clima benigno, con abundancia de agua que surge de manantiales y forma pequeños arroyos, algunos permanentes, en profundas quebradas. El paisaje está conformado por elementos botánicos característicos del Chaco Serrano y, merced a la cercanía con las sierras de la vecina provincia de Tucumán, recibe una marcada influencia de las selvas del noroeste o Yungas (Basualdo, 1981). Densos bosques cubren las laderas, con especies arbóreas dominantes como el “orco quebracho” (*Schinopsis marginata* Engl.), el “guayacán” (*Caesalpinia paraguariensis* (D. Parodi) Burkart), el “cebil” (*Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan var. *cebil* (Griseb.) Altschul) y el “palo borracho” de flores amarillas (*Ceiba chodatii* (Hassl.) Ravenna), a los que se suma una abundancia de plantas epífitas, como “claveles del aire” (*Tillandsia* sp.) y numerosas especies de cactáceas. En el sotobosque se encuentra una sorprendente variedad de helechos, lianas, enredaderas, hierbas y arbustos (Varela y Sidán 2005; Morello, 1968). En los soleados paredones verticales, crecen aferrándose a la roca rojiza diversas especies de bromeliáceas junto a una singularidad botánica: un arbusto de la familia de las Compuestas, (*Hyaloseris andrade-limae*, Cristobal & Cabrera), que se considera endémica de estas serranías (Basualdo 1981; Cristóbal y Cabrera, 1982; IBODA, 2014; Morello, 1968). Estas características distintivas en su vegetación permiten a esta región ofrecer recursos florísticos particulares para el desarrollo de la apicultura, actividad productiva de importancia en la provincia de Santiago del Estero.

Para quienes desarrollan la actividad apícola, el conocimiento de las plantas preferidas por las abejas y disponibles en áreas circundantes a los apiarios, es una herramienta esencial para la toma de decisiones relacionadas con la conducción racional del apiario, puesto que la vegetación es el recurso indispensable para el desarrollo y producción de las colonias. La flora es la que define la alternativa productiva (miel, cera, polen, jalea real, propóleos, núcleos, paquetes), y la que pone límites a la producción, dependiendo de ella las características del producto; permite también, establecer pautas de manejo de las colmenas tales como la alimentación suplementaria, incentivación, nucleado, etc., que optimicen el aprovechamiento de los recursos (Agrobit.com).

Existe una estrecha relación entre el clima, la vegetación y la actividad de las colonias de abejas. Sin embargo, no todas las especies vegetales que son visitadas en busca de una recompensa polenectarífera están presentes en la miel o en los sedimentos polínicos. Esto se debe, fundamentalmente, a que

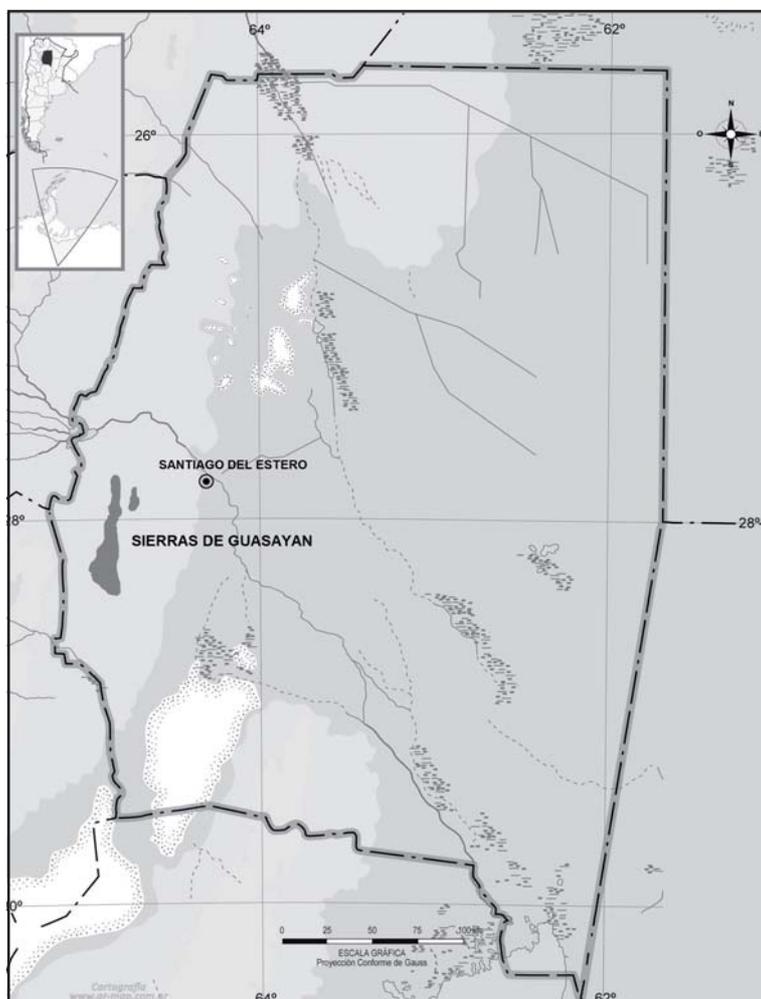


Figura 1. Ubicación de las Sierras de Guasayán.

algunas plantas aportan néctar o polen empleados para el desarrollo de las colonias al inicio de la temporada (Ricciadelli D´albore y Persano Oddo, 1981). Por ello, es conveniente disponer de información sobre las plantas que las abejas pecoreadoras visitan, a efectos de evaluar su participación en la vida de la colmena, sea que ofrezcan recursos empleados para la alimentación, otros elementos importantes para la vida de la colmena –como por ejemplo el propóleo– o bien provean de néctar para el acopio de miel.

El objetivo de este trabajo es catalogar las especies leñosas de la flora del bosque serrano de Choya y Guasayán de interés para las abejas y que son reconocidas por sus aportes polenectaríferos por apicultores y pobladores de estas áreas.

MATERIALES Y MÉTODOS

El trabajo se realizó en 19 localidades y parajes rurales de la porción serrana de los departamentos Choya y Guasayán, entre las que se pueden mencionar Villa La Punta, Maquijata, Sol de Mayo, Sinchi Caña, Las Juntas, Guampacha, El Jardín, Puerta del Cielo, Villa Guasayán y Choya, con pobladores y apicultores radicados en estos lugares o que tuvieran sus apiarios instalados en la zona. Los datos se obtuvieron por medio de entrevistas semiestructuradas, talleres participativos, caminatas etnobotánicas y la observación directa.

Para la obtención de los datos a campo se recurrió a metodología propia de la Etnobotánica (Albuquerque *et al.*, 2008; Alexiades, 1996; Hersch Martínez y González Chévez, 1996). A través de entrevistas semiestructuradas se solicitó a los informantes datos sobre las plantas que son visitadas por las abejas y, en caso de disponer de la información, el tipo de aportes (polen, néctar) de esas especies y la época de floración. En talleres de tipo participativos con los pobladores se socializó el conocimiento sobre las plantas de interés apícola y se realizaron caminatas en zonas aledañas a sus domicilios para el reconocimiento de las especies mencionadas *in situ*.

A campo y en distintas estaciones del año, se inventariaron las plantas leñosas en parcelas circulares de 78 m² ubicadas en ambas laderas de las sierras y las principales quebradas cercanas a las localidades señaladas (Trhen *et al.*, 1993 y 1994), registrándose presencia y distribución de árboles, arbustos, subarbustos, cactáceas arbustivas y lianas. Mediante observación directa, y a fin de corroborar los datos suministrados por los informantes, se documentó la presencia de abejas pecoreadoras durante la fenofase de floración y el tipo de recompensa ofrecida por las plantas (néctar, polen o propóleos), registro que se tuvo en cuenta como indicador de la importancia apícola de las plantas relevadas. Siguiendo técnicas usuales se herborizó el material vegetal para su posterior identificación e incorporación al herbario del Jardín Botánico “Ing. Ftal. Lucas D. Roic” de la FCF-UNSE. Las especies se fotografiaron en su entorno natural y se consignaron los nombres con los que los pobladores las designan cuando estos fueron indicados.

Para el ordenamiento taxonómico de las familias y especies se siguió el Sistema APG III (APG, 2009; Cole *et al.*, 2016). Los nombres científicos, hábito y status de las plantas relevadas se asignaron de acuerdo a la base de datos on-line Flora del Cono Sur, del Instituto de Botánica Darwinion (IBODA, 2014),

salvo para los géneros *Schinopsis* Engl., *Celtis* L. y *Ruprechtia* C.A. Mey., para los cuales se siguió a Zuloaga y Morrone (1999). En cuanto se refiere al status de las especies, con el término “nativo” se incluyen especies autóctonas de la flora santiagueña, considerándose exóticas a las especies asilvestradas y/o escapadas de cultivo y originarias de otras regiones del país (Font Quer, 1975; Demaio *et al.*, 2002).

LAS PLANTAS MELÍFERAS

Un total de 105 especies de árboles, arbustos, subarbustos y lianas fueron catalogadas como de interés para la vida de las colmenas por sus aportes polenectaríferos en los bosques de serranía de las Sierras de Guasayán. Están incluidas en 29 familias botánicas, de las cuales Leguminosae es la que posee un mayor número de representantes con el 22,7% de las especies. En la Tabla 1 se muestran las familias botánicas representadas en el relevamiento, indicándose para cada una número de representantes, discriminados por hábito de vida y status.

Dentro de las Leguminosae, los géneros *Prosopis* y *Acacia* son los que presentan un mayor número de especies con potencial apícola. Los apicultores reconocen la importancia del “algarrobo blanco” (*Prosopis alba* (Griseb.) y “algarrobo negro” (*Prosopis nigra* (Griseb.) Hieron.) como fuente de néctar en la primavera. Dentro del género *Acacia*, son el churqui (*A. caven* (Molina) Molina var. *caven*) y el “garabato” (*A. praecox* (Griseb.) las especies mejor consideradas puesto que son las primeras en florecer hacia finales del invierno y que por lo general aportan néctar y polen.

Singular importancia presentan algunos representantes de Anacardiáceas incluidos en el género *Schinopsis* como fuente de polen de buena calidad a la salida del verano, como lo son el “quebracho colorado” (*Schinopsis lorentzii* (Griseb.) Engl.) y el “orco quebracho” (*Schinopsis marginata* Engl.). Los “molles” (*Schinus bumelioides* I.M. Johnst. y *Schinus fasciculatus* Griseb.) I.M. Johnst. var. *fasciculatus*) son una importante fuente de néctar a la salida del invierno, momento en el que las colonias de abejas inician su desarrollo.

Teniendo en cuenta el hábito de las plantas, predominan los arbustos (43%) sobre las formas arbóreas (38%), siendo muy escasas las lianas y las cactáceas arborescentes; unas pocas especies tienen hábito subarborescente. Sin embargo, algunas especies arbóreas, en respuesta a distintas condiciones ambientales o situaciones exógenas, modifican su porte desarrollándose como arbustos (como en el caso del “vinal”) y, de igual manera, algunos arbustos pueden tener el porte de arbolito o árbol de baja altura, tal como ocurre con los “molles”.

Un alto porcentaje (91%) de las especies son nativas.

Tabla 1. Familias botánicas relevadas.

Referencias: NUM ESP: número de especies; Hábito: ARB: árboles, ABT: arbustos, LIA: lianas, SAB: subarbustos, Status: NAT: nativas, EXO: exóticas

FAMILIAS	NUM ESP	HÁBITO				STATUS	
		ARB	LIA	ABT	SAB	NAT	EXO
Anacardiáceas	5	3	-	2	-	4	1
Apocináceas	4	1	2	1	-	4	-
Arecáceas	1	1	-	-	-	1	-
Bignoniáceas	6	2	2	2	-	5	1
Cactáceas	6	4	-	1	1	5	1
Caparidáceas	3	1	-	2	-	3	-
Celastráceas	2	-	-	2	-	2	-
Cannabáceas	2	1	-	1	-	2	-
Cervantesiáceas	1	1	-	-	-	1	-
Compuestas	8	-	1	7	-	8	-
Escrofulariáceas	2	-	-	2	-	2	-
Esterculiáceas	2	-	-	-	2		
Euforbiáceas	6	-	-	6	-	5	1
Labiadas	2	-	-	2	-	2	-
Leguminosas	22	16	-	6	-	18	4
Litráceas	1	-	-	1	-	1	-
Malpighiáceas	2	-	2	-	-	2	-
Malváceas	2	1	-	-	1	2	-
Meliáceas	1	1	-	-	-	-	1
Moráceas	2	2	-	-	-	-	2
Poligonáceas	3	2	1	-	-	3	-
Ramnáceas	2	1	-	1	-	2	-
Ranunculáceas	1	-	1	-	-	1	-
Sapindáceas	1	-	1	-	-	1	-
Simaroubáceas	1	1	-	-	-	1	-
Solanáceas	4	-	-	4	-	4	-
Verbenáceas	10	-	-	10	-	10	-
Ximeniáceas	1	1	-	-	-	1	-
Zigofiláceas	2	-	-	2	-	2	-

En la Tabla 2 se listan las especies con potencial apícola, discriminadas por familias botánicas, con referencias a su hábito de vida y su condición de nativas o exóticas.

FLORA LEÑOSA DE INTERÉS APÍCOLA EN BOSQUES SERRANOS DE CHOYA
Y GUASAYÁN, SANTIAGO DEL ESTERO

Tabla 2. Especies de interés para la actividad apícola.

Referencias: Hábito: ARB: árboles, ABT: arbustos, LIA: lianas, SAB: subarbustos; Status: NAT: nativas, EXO: exóticas

FAMILIAS	ESPECIES		HÁBITO				STATUS	
	Nombre científico	Nombre local	ARB	LIA	ABT	SAB	NAT	EXO
Anacardiáceas	<i>Schinopsis lorentzii</i>	quebracho colorado	X				X	
	<i>Schinopsis marginata</i>	orco quebracho	X				X	
	<i>Schinus areira</i>	aguaribay	X					X
	<i>Schinus bumelioides</i>	molle blanco	X		X		X	
	<i>Schinus fasciculatus</i> var. <i>fasciculatus</i>	molle	X		X		X	
Apocináceas	<i>Araujia odorata</i>	doca		X			X	
	<i>Aspidosperma quebracho-blanco</i>	quebracho blanco	X				X	
	<i>Funastrum gracile</i>			X			X	
	<i>Vallesia glabra</i>	ancohe			X		X	
Arecáceas	<i>Trithrinax campestris</i>	palma	X				X	
Bignoniáceas	<i>Amphilophium carolinae</i>	sacha cuchara		X			X	
	<i>Dolichandra cynanchoides</i>	sacha huasca		X			X	
	<i>Jacaranda mimosifolia</i>	jacaranda	X					X
	<i>Tabebuia nodosa</i>	caspi-cruz, hiñaj	X				X	
	<i>Tecoma stans</i>	Guarán amarillo			X		X	
	<i>Tecoma tenuiflora</i>				X		X	
Cactáceas	<i>Cereus validus</i>	ucle	X				1	
	<i>Opuntia</i> sp.	quiscaloro			X		1	
	<i>Opuntia ficus-indica</i>	tuna	X					X
	<i>Opuntia quimilo</i>	quimil	X				X	
	<i>Opuntia salmiana</i>	llora tigre				X	X	
	<i>Stetsonia coryne</i>	cardón	X				X	
Caparidáceas	<i>Anisocapparis speciosa</i>	sacha naranjo	X		X		X	
	<i>Capparicordis tweediana</i>	sacha membrillo			X		X	
	<i>Capparis atamisquea</i>	atamisqui			X		X	
Celastráceas	<i>Maytenus vitis-idaea</i>	cosque yuyo			X		X	
	<i>Maytenus spinosa</i>	abriboca			X		X	
Cannabáceas	<i>Celtis ehrembergiana</i>	tala	X				X	
	<i>Celtis pallida</i>	talilla, tala pispita			X		X	
Cervantesiáceas	<i>Jodina rhombifolia</i>	sombra de toro	X				X	
Compuestas	<i>Baccharis</i> sp				X		X	
	<i>Cyclolepis genistoides</i>	palo azul			X		X	
	<i>Flourensia campestris</i>				X		X	
	<i>Hyaloseris andrade-limae</i>				X		X	
	<i>Lessingianthus saltensis</i>				X		X	
	<i>Mikania guaranitica</i>	guaco		X			X	
	<i>Tessaria dodoneaeifolia</i>	chilca			X		X	
	<i>Trixis grisebachii</i>				X		X	

continuación ►

Continuación Tabla 2. Especies de interés para la actividad apícola.

Referencias: Hábito: ARB: árboles, ABT: arbustos, LIA: lianas, SAB: subarbustos; Status: NAT: nativas, EXO: exóticas.

FAMILIAS	ESPECIES		HÁBITO			STATUS		
	Nombre científico	Nombre local	ARB	LIA	ABT	SAB	NAT	EXO
Escrofulariáceas	<i>Buddleja mendozaensis</i>				X		X	
	<i>Buddleja tucumanensis</i>	salvia blanca			X		X	
Esterculiáceas	<i>Melochia anomala</i> Griseb.					X	X	
	<i>Waltheria indica</i> L.					X	X	
Euforbiáceas	<i>Croton</i> sp					X		
	<i>Croton lachnostachyus</i>				X		X	
	<i>Cnidocolus tubulosus</i>	Ortiga			X		X	
	<i>Jatropha hieronymi</i>	Sacha higuera			X		X	
	<i>Jatropha macrocarpa</i>	Sacha higuera			X		X	
	<i>Ricinus communis</i>	castor, ricino			X			X
Labiadas	<i>Cantinoa mutabilis</i>				X		X	
	<i>Salvia cuspidata</i> subesp. <i>gilliesii</i>				X		X	
Leguminosas	<i>Acacia aroma</i>	tusca	X				X	
	<i>Acacia caven</i>	churqui	X				X	
	<i>Acacia gilliesii</i>	garabato blanco			X		X	
	<i>Acacia praecox</i>	garabato negro	X				1	
	<i>Anadenanthera colubrina</i> var. <i>cebil</i>	cebil	X				X	
	<i>Bauhinia forficata</i>	pezuña de vaca	X					X
	<i>Caesalpinia gilliesii</i>	lagaña de perro			X		X	
	<i>Caesalpinia paraguariensis</i>	guayacán	X				X	
	<i>Cercidium praecox</i>	brea	X				X	
	<i>Geoffroea decorticans</i>	chañar	X				X	
	<i>Leucaena leucocephala</i>	leucaena	X				0	X
	<i>Mimosa detinens</i>	garabato			X		X	
	<i>Mimosa farinosa</i>	garabato			X		X	
	<i>Mimoziganthus carinatus</i>	shinqui	X				X	
	<i>Prosopis alba</i>	árbol blanco	X				X	
	<i>Prosopis kuntzei</i>	itin	X				X	
	<i>Prosopis nigra</i>	algarrobo negro	X				X	
	<i>Prosopis torquata</i>	quenti	X				X	
	<i>Pterogine nitens</i>	tipa colorada	X					X
	<i>Senna aphylla</i>	pichana			X		X	
<i>Tipuana tipu</i>	tipa blanca	X					X	
<i>Zapoteca formosa</i>				X		X		
Litráceas	<i>Heimia salicifolia</i>	quiebra arado			X		X	
Malpighiáceas	<i>Cordobia argentea</i>			X			X	
	<i>Janusia guaranitica</i>	pitocanuto		X			X	

continuación ➡

Continuación Tabla 2. Especies de interés para la actividad apícola.

Referencias: Hábito: ARB: árboles, ABT: arbustos, LIA: lianas, SAB: subarbustos; Status: NAT: nativas, EXO: exóticas.

FAMILIAS	ESPECIES		HÁBITO				STATUS	
	Nombre científico	Nombre local	ARB	LIA	ABT	SAB	NAT	EXO
Malváceas	<i>Ceiba chodatii</i>	palo borracho	X				X	
	<i>Sphaeralcea bonariensis</i>	malva				X		X
Meliáceas	<i>Melia azedarach</i>	paraíso	X					X
Moráceas	<i>Broussonetia papyrifera</i>	Mora turca	X					X
	<i>Morus</i> sp	Mora, morera	X					1
Poligonáceas	<i>Muehlenbeckia sagittifolia</i>	zarzaparilla		X				X
	<i>Ruprechtia apetala</i>	chal-chal	X					X
	<i>Ruprechtia triflora</i>	duraznillo	X					X
Ramnáceas	<i>Condalia microphylla</i>	piquillín			X		X	
	<i>Sarcomphalus mistol</i>	mistol	X					X
Ranunculáceas	<i>Clematis montevidensis</i>	loconti, barba de chivo		X			X	
Sapindáceas	<i>Urvillea chacóensis</i>	globito		X			X	
Simaroubáceas	<i>Castela coccinea</i>	sacha rosario	X				X	
Solanáceas	<i>Cestrum parquii</i>	hediondilla			X		X	
	<i>Lycium cestroides</i>	ichivil			X		X	
	<i>Nicotiana glauca</i>	palancho			X		X	
	<i>Solanum argentinum</i>	afata			X		X	
Verbenáceas	<i>Aloysia gratissima</i>	palo angel, palo amarillo			X		X	
	<i>Aloysia polystachia</i>	té de burro			X		X	
	<i>Aloysia scorodonioides</i>	palo amarillo, shal-shal			X		X	
	<i>Lantana grisebachii</i>				X		X	
	<i>Lantana xenica</i>				X		X	
	<i>Lippia alba</i>	torongil			X		X	
	<i>Lippia grata</i>	oregano del monte			X		X	
	<i>Lippia integrifolia</i>	incayuyo			X		X	
	<i>Lippia junelliana</i>				X		X	
<i>Lippia turbinata</i>	poleo			X		X		
Ximeniáceas	<i>Ximenia americana</i>	pata del monte		X			X	
Zigofiláceas	<i>Larrea divaricata</i>	jarilla			X		X	
	<i>Porlieria microphylla</i>	Cucharero			X		X	

Bibliografía

- Albuquerque, Ulysses P. Reinaldo Farias Paiva de Lucena e Luiz Vital Fernández Cruz da Cunha (organizadores). 2008. Metodos e técnicas na pesquisa etnobotânica. 2° Edición, revisada, actualizada e ampliada. Comunigraf Editora. Recife, Brasil. 323 p.
- Agrobit. 2015. Disponible en http://www.agrobit.com/info_tecnica/alternativos/apicultura/AL_000003ap.htm

- Alexiades, M. 1996. Selected Guidelines for Ethnobotanical Research: a Field Manual. New York Botanical Garden, Nueva York, EEUU. 306 pp.
- Angiosperm Phylogeny Group (APG). 2009. «A linear sequence of the families in APG III». 2009. *Botanical Journal of the Linnean Society* 161: 128-131.
- Angiosperm Phylogeny Group (APG). 2009. «An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG III». *Botanical Journal of the Linnean Society* 161: 105-121.
- Basualdo, M. 1981. Rasgos fundamentales de los Departamentos de Sgo. del Estero. Tomo I. Ed. Municipalidad de Santiago del Estero.
- Cristóbal, C.L. y A.L. Cabrera. 1982. Novedad en *Hyaloseris* Griseb. (Compositae) *Hickenia* 1(48). Instituto de Botánica del Nordeste. Corrientes, Argentina. Pgs. 255-257.
- Demaino, P.; U.O. Karlin y M. Medina. 2002. Árboles nativos del centro de Argentina. L.O.L.A. Buenos Aires. 201 p.
- Font Quer, P. 1975. Diccionario de Botánica. 5ª Edición. Editorial Labor S.A. Barcelona, España.
- Hersch Martínez, Paul y Lilián González Chávez. 1996. «Investigación participativa en etnobotánica. Algunos procedimientos coadyuvantes en ella». *Dimensión Antropológica*, vol. 8. pp. 129-153. Disponible en: <http://www.dimensionantropologica.inah.gob.mx/?p=14>
- IBODA, 2014. Catálogo de Plantas Vasculares de Flora del Cono Sur. Instituto de Botánica Darwinion. <http://www.darwin.edu.ar/Proyectos/FloraArgentina/fa.htm>
- Morello, J. 1968. La vegetación de la República Argentina. Las grandes unidades de vegetación y ambiente del chaco argentino. Serie Fitogeografía N° 5. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. Centro Nacional de Investigaciones Agrícolas. Instituto de Botánica Agrícola. Buenos Aires.
- Varela, O. y M.O. Sidán. 2005. Estructura, composición y diversidad de la vegetación leñosa de la sierra de Guasayán, Santiago del Estero, Argentina. 140-141. XXX Jornadas Argentinas de Botánica. Rosario. Acta de Resúmenes. ISSN: 0373-520X.
- Zuloaga, Fernando y Morrone, Osvaldo. 1999. «Catálogo de Plantas Vasculares de la República Argentina. II». *Mongr. Syst. Bot. Missouri Bot. Gard.* 74. 1269 p.

***Coursetia caribaea*, LEGUMINOSA FORRAJERA NATIVA DEL MONTE SEMIÁRIDO: GERMINACIÓN Y PRODUCCIÓN DE SEMILLAS**

M.E. Toselli^{1*}; R.F. Renolfi²; F. Fuentes¹ y N. Arcos¹

RESUMEN

La ganadería de la región chaqueña semiárida basa su alimentación en el uso de gramíneas nativas e introducidas; éstas últimas produjeron importantes incrementos en la oferta de forraje aunque con disminución de calidad durante el estado reproductivo. La calidad forrajera puede mejorarse suplementando al ganado con concentrados proteicos o implantando leguminosas. *Coursetia caribaea*, leguminosa nativa semileñosa perenne de amplia distribución en la región es consumida por ganado doméstico y podría ser una alternativa a los suplementos, con la ventaja de su condición de germoplasma nativo ya adaptado a la zona. Es necesario iniciar estudios para establecer su manejo y evaluar su persistencia en áreas de pastoreo. Se presenta información básica generada en relación a las características de frutos y semillas, tratamientos adecuados para romper dormición, la longevidad en función del tiempo, el tipo de desarrollo y estructuras iniciales que caracterizan a una plántula normal y el efecto de algunos factores como el grado de madurez y la época de cosecha, la profundidad de siembra y el estrés osmótico sobre la germinación y emergencia de la especie. Esta información es crucial para disponer de semillas en cantidad y calidad que permitan avanzar hacia una tecnología de manejo adecuada para la especie.

Palabras claves. *Coursetia caribaea*, semillas, germinación.

***Coursetia caribaea*, NATIVE FORAGE LEGUME OF SEMIARID FOREST: GERMINATION AND SEED PRODUCTION**

ABSTRACT

Cattle feed in the semi-arid Chaco region is based on the utilization of native and introduced grasses. The latter produced significant increases in the supply of forage although with a decrease of quality during the reproductive phase. Forage quality can be improved by supplementing cattle with protein concentrates or by implanting legumes. *Coursetia caribaea*, semi-woody perennial native legume widely distributed in the region is consumed by domestic livestock and could be an alternative to supplements, with the advantage of being a native germplasm, already adapted to the area. It is necessary to initiate studies on this species to establish its management and evaluate its persistence in grazing areas. We present basic information generated in relation to the characteristics of fruits and seeds, appropriate treatments to break dormancy, longevity over time, seedling development pattern and initial structures of normal seedlings, and the effect of some factors such as seed maturity and harvest time, sowing depth and osmotic stress on germination and emergence of the species. This information is crucial to have seeds available in quantity and quality in order to advance towards a management technology suitable for the species.

Key words. *Coursetia caribaea*, seeds, germination.

¹ Facultad de Agronomía y Agroindustrias. INDEAS. UNSE. Belgrano 1912. Santiago del Estero.

² Estación Experimental Agropecuaria Santiago del Estero. INTA. Jujuy 850, Santiago del Estero.

*Mail: etoselli@unse.edu.ar

INTRODUCCIÓN

En la región semiárida chaqueña la ganadería se realiza principalmente a pastoreo todo el año con pasturas nativas y/o implantadas, generalmente perennes, como su fuente más barata de alimentación. Las gramíneas han producido importantes incrementos en la oferta de forraje, sin embargo la calidad de las mismas decae rápidamente cuando pasan al estado reproductivo. Para subsanar este problema, se suplementa al ganado con concentrados de alto contenido proteico o bien se recomienda la implantación de leguminosas forrajeras. En este sentido, las especies usadas, –*Medicago sativa*, *Macroptilium* (siratro), *Leucaena*, *Desmanthus*, *Melilotus*– han tenido éxito en ambientes muy restringidos por lo cual es recomendable la utilización de germoplasma nativo pues éste, una vez establecido, es autosustentable bajo un manejo racional. En los pastizales nativos y en sistemas silvopastoriles de la región es frecuente encontrar leguminosas nativas herbáceas que son consumidas por el ganado. Entre ellas, *Coursetia caribaea*, es considerada como una especie promisoría para el NOA (Burkart, 1943; Atala *et al.*, 2008; Frasinelli *et al.*, 2010).

Para domesticar e implantar una especie silvestre e incorporarla a una cadena forrajera, es necesario conocer su biología reproductiva: potencial de germinación, condiciones adecuadas para la misma, los factores determinantes del crecimiento y establecimiento de las plántulas y la producción de semillas, para luego evaluar los aspectos relacionados con la producción y calidad de biomasa.

En este capítulo se presenta la información básica generada en los últimos años a partir de material proveniente de los ensayos silvopastoriles de la EEA-INTA Santiago del Estero (28°05'S y 64°15'O). Este material fue utilizado para iniciar parcelas experimentales en la Facultad de Agronomía (27°52'21"S y 64°14'31"O) a partir de siembra en almácigo y trasplante, con una distribución de 0,30 m entre plantas y 0,30 m entre hileras, parcelas que actualmente son las utilizadas para avanzar en el estudio de la especie.

CARACTERÍSTICAS DEL GÉNERO Y DESCRIPCIÓN DE FRUTOS Y SEMILLAS

El género *Coursetia* pertenece a la familia *Fabaceae*, subfamilia *Faboideae*. Se encuentra distribuido desde el suroeste de Estados Unidos, pasando por México y oeste de América del Sur hasta Argentina (Kirkbride *et al.*, 2003). Dentro del género, *Coursetia caribaea*, es una especie semileñosa, con hojas compuestas y crecimiento indeterminado, consumida por el ganado (Carranza Montañó *et al.*, 2002; Mandujano *et al.*, 2002) (Fig.1). Presenta una amplia distribución en nuestra zona, persistente en el estrato arbustivo del sistema silvopastoril y presente principalmente en los sitios más sombreados donde también se la observa consumida tanto por ganado bovino como caprino.



Figura 1. Plantas de *C. caribaea*, desarrollo alcanzado durante la época estival.

El fruto es una legumbre unilocular (vaina), con el ápice y la base de textura uniforme, coriácea, con septos visibles externamente. Los frutos presentan dehiscencia retrorsa explosiva, a lo largo de ambas suturas (Fig. 2A). Las semillas dispuestas en una serie, no se superponen entre sí (Fig. 2B-C). La longitud de los frutos varía entre 3 y 7 cm, con una media de 5 cm y con 17-18 semillas/fruto como valor más frecuente.

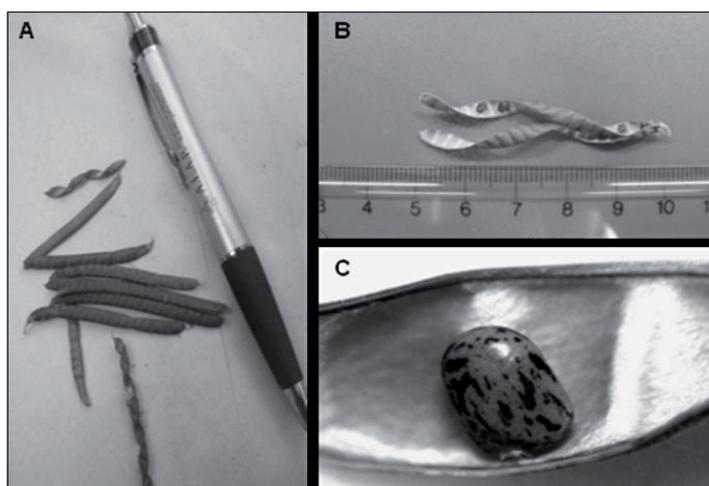


Figura 2. (A) Frutos, (B) fruto abierto con las semillas dispuestas en una serie y (C) en detalle, semilla unida a la vaina por el funículo de *C. caribaea*.

La coloración de los frutos va cambiando según su grado de maduración pasando del verde (V), verde amarillento (VA) y amarillo verdoso (AV) al marrón (M). El contenido de agua del fruto varía con su grado de madurez: las vainas marrones al final de madurez contienen un 16%, las AV y VA, 51 y 56% respectivamente, mientras que los frutos verdes (vainas totalmente alargadas) alcanzan valores de alrededor del 60%. El contenido de agua de las semillas en el momento en que se produce la dehiscencia de las vainas, oscila entre 4,9 a 5,6% base fresca con un peso de 1000 semillas de $3,9 \pm 0,4$ g (ISTA, 2015).

Las semillas presentan formas variables, más o menos circulares, cuadrangulares o rectangulares. Su superficie externa lisa no permite distinguir radícula y lóbulos de los cotiledones. La testa presenta manchas negras o castaño oscuro (Fig. 3A y B) que desaparecen a medida que entra agua durante la imbibición (Fig. 3C), tornándose de color castaño claro. El hilum puede estar visible o parcialmente encubierto por restos del funículo, generalmente con un halo más claro que la testa (Fig. 3D). Los cotiledones presentan la cara externa convexa, ambos de igual espesor y longitud. El eje embrionario formado por la radícula, hipocótilo y plúmula, se presenta ligeramente oblicuo al eje mayor de la semilla sin unión evidente entre éste y los cotiledones. La plúmula es más bien rudimentaria (Fig. 3E). Presenta un endosperma delgado, de tipo gelatinoso hialino cubriendo enteramente al embrión y adherido a la testa (Fig. 3F).

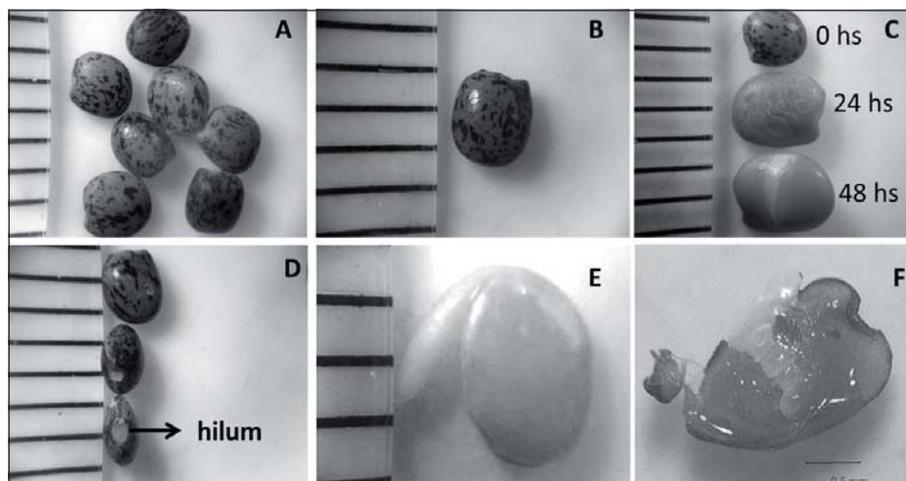


Figura 3. (A y B) vista general de semillas secas, (C) semillas en distintos estados de imbibición (0, 24 y 48 hs), (D) el halo más claro alrededor del hilum, (E) embrión con 24 horas de imbibición y (F) tegumento de semillas con 48 hs de imbibición, con restos de endosperma hialino y gelatinoso, luego de haber extraído el embrión de *C. caribaea*.

TRATAMIENTOS DE RUPTURA DE DORMICIÓN Y CONSERVACIÓN DE LAS SEMILLAS

En relación a la biología reproductiva de una especie, uno de los principales aspectos a considerar es la presencia de dormición. La dormición en especies silvestres es un mecanismo de supervivencia, que obedece a distintas causas tanto físicas como fisiológicas y que, en algunos casos, pueden presentarse de manera conjunta (Chorlton *et al.*, 2003; Way, 2003; Schmidt, 2007; Pérez *et al.*, 2009; Pitman, 2009; Heather *et al.*, 2010). Una de las principales causas de dormición en leguminosas es la presencia de cubiertas duras, impermeables a la entrada de agua y gases (Thompson *et al.*, 2003). La presencia de tegumentos duros contribuye a la supervivencia de la semilla en su ambiente natural, con la finalidad de proteger al embrión de daños fisiológicos o mecánicos, sin embargo impide o retrasa drásticamente la germinación tornándose ésta muy variable y heterogénea. Para lograr una germinación uniforme es necesario aplicar algún tratamiento para superar la dormición. Existen diversos métodos con respuesta variable según la especie y el tratamiento (Azizi y Changaie, 2013; Nasr *et al.*, 2013; Roghayeh *et al.*, 2013). En *C. caribaea* se estudiaron diversos tratamientos para romper dormición (Gramajo *et al.*, 2012; Fuentes, 2013). Como se observa en la Figura 4A y B, la escarificación ácida durante 2 minutos fue el tratamiento más efectivo, para aumentar el porcentaje y la velocidad de germinación expresada como índice de velocidad de germinación (IVG) (Maguire, 1962).

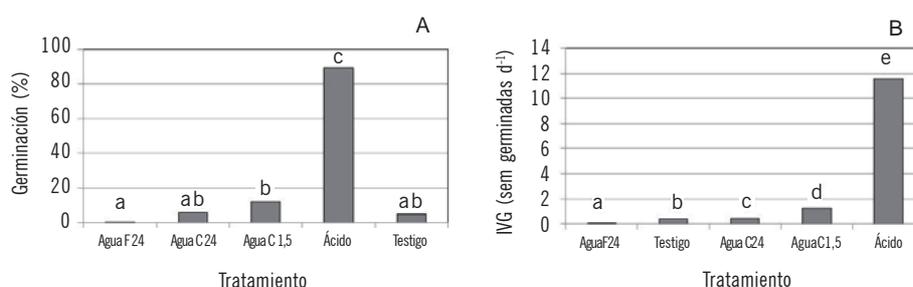


Figura 4. Porcentaje (A) y velocidad de germinación (B) a los 7 días desde la siembra y a temperaturas alternas 20-30 °C y 8 hs de fotoperíodo, de semillas de *C. caribaea*, en función del tratamiento de escarificación utilizado: Agua F24: inmersión en agua 24 hs a temperatura ambiente; Agua C24: inmersión en agua 24 hs con temperatura inicial del agua de 80-90 °C; Agua C1,5: inmersión en agua 1,5 hs con temperatura inicial del agua de 80-90 °C; Ácido: 2 minutos de inmersión en ácido sulfúrico concentrado (98% p/p) y lavado en agua corriente; Testigo: sin tratamiento. Los datos son promedios de 8 repeticiones de 25 semillas, analizados con ANOVA y prueba de medias SNK. Letras diferentes indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$).

Los resultados de la evaluación de la calidad fisiológica de las semillas esscarificadas químicamente durante su almacenamiento en condiciones de laboratorio (Toselli *et al.*, 2013) mostraron que el porcentaje de germinación no fue modificado (Fig. 5). Esto significa que las semillas pueden esscarificarse y almacenarse en condiciones ambientales manteniendo su calidad fisiológica, al menos durante un año. Por otra parte, se observa que el simple almacenamiento en estas condiciones permite la liberación gradual de la dormición en las semillas no esscarificadas, que aumentaron su porcentaje de germinación a partir de los 8 meses de almacenamiento de un 3% a más del 40%.

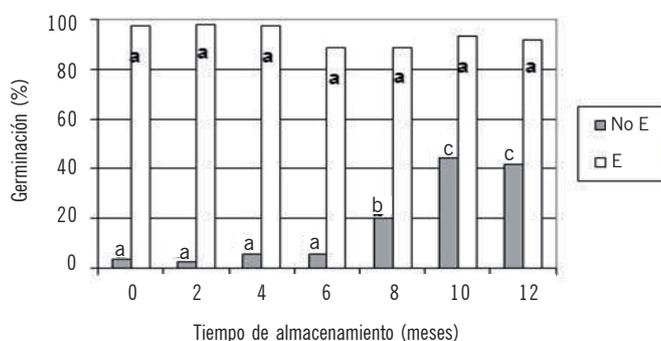


Figura 5. Porcentaje de germinación de semillas esscarificadas (E) y no esscarificadas (NoE) de *C. caribaea* a temperaturas alternas 20-30 °C y 8 hs de fotoperíodo, en función del tiempo de almacenamiento luego de su esscarificación a tiempo 0. Letras diferentes indican diferencias significativas ($p \leq 0,05$).

GERMINACIÓN Y DESARROLLO DE PLÁNTULAS

Desde el punto de vista tecnológico, la evaluación de la calidad fisiológica de las semillas es básica dentro de un esquema de implantación de cultivos, ya que la misma es determinante del establecimiento exitoso de las plántulas en el campo. El ensayo de germinación estándar es la evaluación de rutina, imprescindible para establecer la capacidad de las semillas de producir plántulas normales en condiciones óptimas de disponibilidad hídrica y temperatura (ISTA, 2015). Aunque el ensayo de germinación no está estandarizado aún para esta especie, en semillas leguminosas con dormición impuesta por el tegumento son recomendables las temperaturas alternas (Bewley y Black, 1994). En todos los casos, la germinación de esta especie fue evaluada según protocolos de las reglas internacionales para especies similares, a temperaturas alternas de 20-30 °C

(ISTA, 2015). La germinación de semillas escarificadas de *C. caribaea* en estas condiciones es rápida y uniforme (Gramajo *et al.*, 2012; Fuentes, 2013). Además de la emergencia de la radícula, es necesaria la evaluación de las plántulas producidas, que deben ser normales, lo que implica la presencia de todas las estructuras esenciales, intactas o sólo con defectos leves (ISTA 2015). En este sentido, *C. caribaea* es una especie aún no incluida en las normas internacionales ISTA, por lo cual se caracterizó el patrón de crecimiento de plántulas durante la germinación (Fuentes, 2013).

La germinación es epigea del tipo morfológico fanerocotilar (Lovey *et al.*, 2010) y el desarrollo de plántulas a lo largo del período de ensayo (16 días) es descrito en la Figura 6. Durante este período no se producen raíces secundarias en la mayoría de las plántulas. De acuerdo a esta caracterización el patrón de germinación para la especie corresponde, según la clave de Ye (1983) al tipo de plántula Sophora, y según De Voguel (1980) al tipo Slonea. Un período de 6 a 8 días en las condiciones de temperatura ensayadas fue suficiente para realizar la evaluación de las plántulas y determinar el valor de germinación estándar.

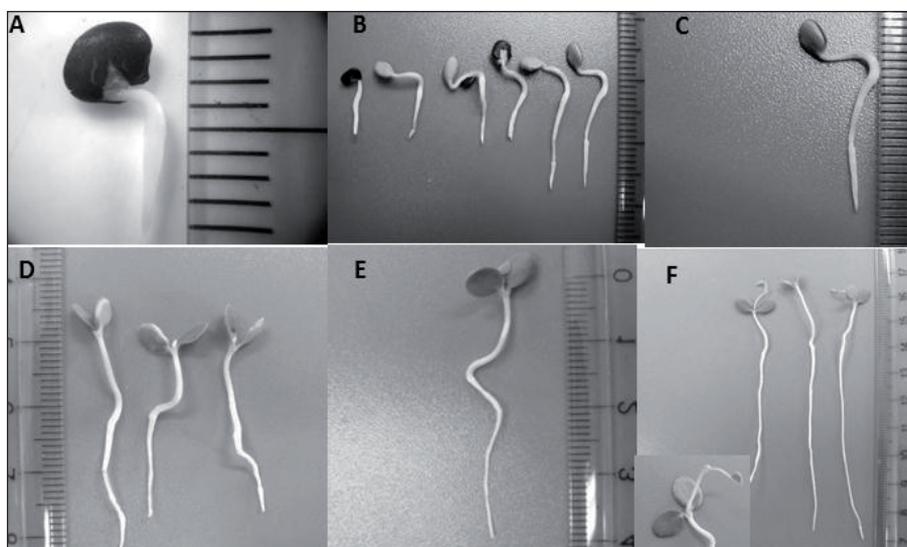


Figura 6. (A) Emergencia de radícula a los 2 días. (B y C) Plántulas, días 3 y 4. (D) Aparición de los primordios foliares, día 6. (E) Alargamiento de epicótilo, seguido de desarrollo de la primera hoja simple, día 9. (F) Primera hoja simple expandida y esbozos de las primeras hojas compuestas (detalle en parte inferior izquierda), día 16.

FACTORES QUE MODIFICAN LA GERMINACIÓN: GRADO DE MADUREZ DE LAS SEMILLAS, PROFUNDIDAD DE SIEMBRA Y ESTRÉS OSMÓTICO

El momento de cosecha es un aspecto a tener en cuenta para la obtención de semillas de buena calidad. El desarrollo de las semillas en la planta madre comprende una serie de transformaciones morfológicas y fisiológicas hasta alcanzar su máximo peso seco, punto conocido como madurez fisiológica, que coincide con la máxima capacidad de germinar y máximo vigor (Carvalho y Nakagawa, 2000). El momento óptimo de cosecha es variable según las especies, cultivares y condiciones ambientales y puede determinarse utilizando algunos indicadores visuales de madurez como el cambio de color de los frutos (Pérez *et al.*, 2004; Samarah y Abu-Yahya, 2008) o puede inferirse como el momento de dispersión natural de semillas, en el caso de frutos dehiscentes (Schmidt, 2007). Para *C. caribaea* se estudió la germinación de semillas obtenidas de frutos cosechados semanalmente de febrero a marzo de 2012, en función de la coloración (grado de madurez) de los mismos: verde-amarillentos (VA), amarillo-verdosos (AV) y marrones (M) (Fuentes *et al.*, 2014a). La germinación final no fue afectada ni por la época de cosecha ni por el color de frutos (Fig.7A).

Los resultados indican un desarrollo completo del embrión alcanzado aún en los frutos verde amarillentos. Esto permitiría cosechar los frutos a partir de este momento, lo que representa una ventaja importante, ya que por su dehiscencia espontánea, un retraso en la cosecha, con alta proporción de frutos maduros, provocaría pérdidas en el rendimiento. Con la cosecha anticipada pueden evitarse pérdidas importantes de semilla, aspecto a tener en cuenta en un esquema de producción de semillas.

La profundidad de siembra es otro de los factores de gran incidencia en la etapa inicial de implantación de un cultivo ya que su variación está asociada a una varia-

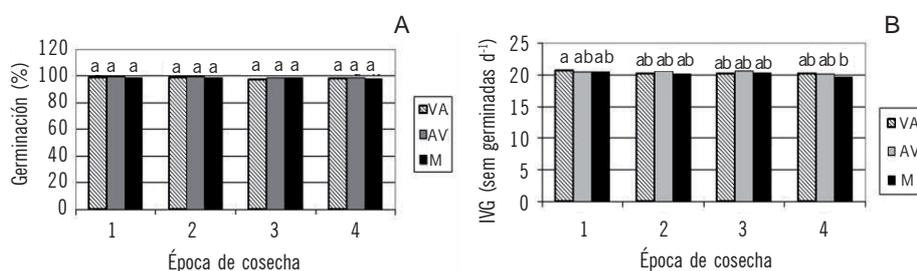


Figura 7. Porcentaje (A) y velocidad (B) de germinación a 20-30 °C para semillas de *C. caribaea*, en función de la época de cosecha 1(23/2/12), 2(28/2/12), 3(5/3/12) y 4(13/3/12) y el color de vainas (grado de madurez): verde amarillento (VA), amarillo verdoso (AV) y marrón (M). Letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

ción en la disponibilidad de agua, crucial en ambientes semiáridos. La Tabla 1 muestra que las semillas de *C. caribaea* pueden sembrarse a 2,5 cm de profundidad sin que la emergencia se modifique (Fuentes *et al.*, 2014b). A 5 cm de profundidad, aunque la germinación es significativamente más lenta, la emergencia es apenas reducida, hecho que puede conferirle a la especie ventajas competitivas en ambientes con escasa disponibilidad de agua y/o de fuerte demanda de agua por la atmosfera que podría desecar la capa superficial del suelo.

La salinidad puede reducir la germinación y el crecimiento de las plántulas por efecto osmótico y toxicidad (Maas, 1986). Las semillas de *C. caribaea* sometidas a potenciales isosmóticos comprendidos entre -0,1 y -0,6 MPa, generados por polietilenglicol (PEG) y cloruro de sodio (NaCl), mantuvieron altos porcentajes de germinación, comparables al control en agua pura (Tabla 2). La velocidad de germinación se redujo al disminuir el potencial osmótico del medio,

Tabla 1. Porcentaje (%) y tiempo medio a emergencia (T50) de semillas de *C. caribaea*, en función de la profundidad de siembra. Las semillas fueron escarificadas, sembradas en arena e incubadas a temperatura de 25 °C y 8 hs de fotoperíodo.

Profundidad de siembra (cm)	Emergencia (%)	T50 (días)
0,5 - 1	98 b	4,34 a
2,5	98,5 b	5,08 b
5	94,8 a	7,68 c

Letras diferentes entre tratamientos indican diferencias significativas ($p < 0,05$)

Tabla 2. Porcentaje y velocidad de germinación a 20-30 °C y 8 hs de fotoperíodo, de semillas de *C. caribaea* según tipo de sustrato (Agua, PEG y NaCl) y potencial osmótico.

Sustrato	Potencial (MPa)	Germinación (%)	IVG (sem germ d ⁻¹)
Agua	0	100 b	11,31 f
PEG	-0,1	99 b	9,67 d
NaCl	-0,1	99 b	10,54 f
PEG	-0,2	99 b	8,65 d
NaCl	-0,2	99 b	10,11 f
PEG	-0,4	100 b	6,43 b
NaCl	-0,4	99 b	8,58 d
PEG	-0,6	92 a	4,19 a
NaCl	-0,6	99 b	7,13 c

Letras diferentes en cada columna indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

aunque la disminución fue menor en NaCl que en PEG, lo que podría indicar la ocurrencia de ajuste osmótico en esta especie (Arcos *et al.*, 2014). Si se tiene en cuenta que para soluciones de NaCl, estos valores de potencial osmótico corresponden a valores de conductividad eléctrica comprendidos entre 2,74 y 16,5 dSm⁻¹ (Richards, 1954) podemos considerar a *C. caribaea* como una especie medianamente tolerante a las sales (Maas, 1986) que podría utilizarse con muy buenas posibilidades en condiciones de salinidad.

PRODUCCIÓN DE SEMILLAS

C. Caribaea es una especie de ciclo primavero-estival de crecimiento indeterminado. Implantada en parcelas experimentales a 0,30 x 0,30 m (campo experimental FAYA, 27°52'21"S y 64°14'31"O) sin restricciones hídricas, los resultados obtenidos durante la campañas 2013-2014 indicaron que la brotación se inició en agosto, registrándose el inicio de floración a fin de septiembre, con un tipo de floración indeterminada. Se pudo observar la presencia simultánea de flores y frutos en diversos estados de desarrollo durante todo el ciclo de crecimiento y producción, lo que permitió cosechar las vainas con una frecuencia semanal a quincenal, desde diciembre a mediados de otoño. En relación a la producción de vainas, las parcelas con dos años de implantación tuvieron una producción total variable entre 25 a 32 g de frutos/planta, estimándose una producción de aproximadamente 3600 kg/ha. Si se considera que alrededor del 35% en peso de fruto, corresponde a las semillas, la producción estimada de semillas podría alcanzar un valor aproximado 1200 kg de semilla/ha.

CONSIDERACIONES FINALES

Hasta aquí se han mencionado los principales resultados de la fase inicial de estudio de esta especie. El trabajo continúa en relación a otros aspectos tales como su fenología, calidad nutritiva, producción de materia seca y persistencia en vistas a su inclusión como una especie mejoradora de la calidad de las gramíneas forrajeras.

Bibliografía

- Arcos, N.; M.E. Toselli y R.F. Renoffi. 2014. Comportamiento de la germinación de *Coursetia caribaea* en condiciones de estrés hídrico y salino. *Revista Agronómica del Noroeste Argentino* 34(2): 23-25.
- Atala, D.; F. Baudo; M.A. Álvarez Igarzabal; F. Fernández y A. Medina. 2008. Proceso y Programa de Ordenamiento Territorial de los Bosques Nativos de la Provincia de Córdoba. Secretaría de Ambiente de la Provincia de Córdoba. Córdoba, Argentina. 168 p.
- Azizi, K. and N. Changaie. 2013. The effect of sulfuric acid, temperature, seed production locations and agronomic factors on hard seed breakdown in annual medic (*Medicago scutellata* cv. Robinson). *International Journal of Agriculture and Crop Sciences* 5: 926-935
- Bewley, J.D. and M. Black. 1994. Seeds. Physiology of development and germination. Plenum Press, New York. 445 p.

- Burkart, A. 1943. Las leguminosas argentinas silvestres y cultivadas. ACME Agency. Buenos Aires. Argentina.
- Carranza Montaña, M.A.; L.R. Sánchez-Velazquez; M. del R. Pineda-López y R.Cuevas-Guzmán. 2003. Calidad y potencial forrajero de especies del bosque tropical caducifolio de la sierra de Manantlán, México. *Agrociencia* 37: 203-210.
- Carvalho, N.M. e J. Nakagawa. 2000. Sementes: ciência, tecnologia e produção. 4º Ed. Jaboticaba, Funep, 588p.
- Chorlton, K.H.; N. Ruairidh Sackville Hamilton; I.D. Thomas and M.H. Jones. 2003. Vegetative collection of forage grasses and legumes, and method of regeneration for seed. In: Smith RD, JB Dickie, S.H. Linington, H.W. Pritchard and R.J. Probert, eds. Seed conservation: turning science into practice. The Royal Botanic Gardens, London. pp. 203-208.
- De Vogel, E.F. 1980. Seedlings of dicotyledons. Centre for Agriculture Publishing and Documentation. Wageningen.
- Frasinelli, C.; H. Petrucci; J. Meyer y J. Veneciano. 2010. Leguminosas con valor forrajero en la región extra-pampeana. Informe visita Estaciones Experimentales del Centro Regional. INTA. Argentina.
- Fuentes, F. 2013. Caracterización morfológica y fisiológica de la germinación de *Coursetia caribaea* var. *Ochroleuca*. Trabajo Final de Intensificación. FAYA - UNSE.
- Fuentes, F.; M.E. Toselli y R.F. Renolfi. 2014a. Germinación según grado de madurez y época de cosecha en *Coursetia caribaea*, especie nativa con potencial forrajero para el NOA. *Revista Agronómica del Noroeste Argentino* 34(2): 34-35.
- Fuentes, F.; M.E. Toselli y R.F. Renolfi. 2014b. Profundidad de siembra y emergencia de plántulas de *Coursetia caribaea* (Jacq.) Lavin. XXXI Jornadas Científicas de Biología. Asociación de Biología de Tucumán. 24 al 26 de Septiembre de 2014, Horco Molle, Tucumán.
- Gramajo, Y.; M.E. Toselli; E.C. Casenave y R.F. Renolfi. 2012. Caracterización y manejo de las semillas de *Coursetia caribaea* var. *ochroleuca*, forrajera nativa del monte con potencial para el NOA. XXIX Jornadas Científicas. Asociación de Biología de Tucumán. Asociación de Biología de Tucumán. Pag. 70. 17 a 19 de Octubre de 2012, Horco Molle, Tucumán.
- Heather, A.E.; H.E. Pérez and S.B. Wilson, 2010. Non-deep physiological dormancy in seeds of two *Polygonella* species with horticultural potential. *Hortscience* 45(12): 1854-1858.
- ISTA 2015. The International Rules for Seed Testing. Basesdorf, Switzerland.
- Kirkbride Jr., J.H.; C.R. Gunn and A.L. Weitzman. 2003. Fruits and seeds of genera in the subfamily *Faboideae* (*Fabaceae*). Vol.1. Technical Bulletin Number 1890. Agricultural Research Service. United States Department of Agriculture.
- Lovey R.J.; P. Perissé; C. Vieyra y J.C. Coraglio, 2010. Caracterización de semilla, germinación y plántula de *Cologania broussonetii* (Balb.). *Phyton* 79: 5-10.
- Maguire, J.D. 1962. Speed of germination-aid in selection and evaluation for seedling emergence and vigor. *Crop Sci.* 2: 176-177.
- Mandujano, S.; S. Gallina; G. Arceo; G. Sánchez-Rojas y M.G. Silva-Villalobos. 2002. *Odocoileus virginianus sinaloae* (J.A. Allen, 1903). Venado cola blanca. En: Noguera, F.A.; Vega Ribera, J.H.; García Aldrete, A.N. y M. Quesada Avendaño (eds), Historia natural de Chamela. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Maas, E.V. 1986. Salt tolerance of plants. *Applied Agricultural Research* 1(1): 12-26.
- Nasr, S.M.H.; S.K. Savadkoobi and E. Ahmadi. 2013. Effect of different seed treatments on dormancy breaking and germination in three species in arid and semi-arid lands. *Forest Science and Practice* 15(2): 130-136.
- Pérez, H.E.; F. Almira and M. Brennan. 2009. Germination timing and dormancy break in seeds of summer farewell (*Dalea pinnata*, *Fabaceae*). *Ecological Restoration* 27(2): 160-168.
- Pérez, M.A.; A.R. Cavallo y R. Pedelini. 2004. Indicadores de madurez en frutos de maní (*Arachis hypogaea* L.) cv. Florman, para la producción de semillas en Córdoba, Argentina. *Agriscientia* XXI(2): 77-83.
- Pitman, W.D. 2009. Establishment and survival of native legumes on upland sites in Louisiana. *Native Plants Journal* 10(3): 240-250.
- Richards, L.A. (ed). 1954. Diagnóstico y rehabilitación de suelos salinos y sódicos. Editorial Limusa. 6ta. Reimpresión.
- Roghayeh M.; P. Aghaie; E. Kazerooni Monfared and M. Taghi Alebrahim. 2013. Evaluating of some treatments on breaking seed dormancy in Mesquite. *International Journal of Agronomy and Plant Production* 4: 1433-1439.
- Samarah, N.H. and A. Abu-Yahya. 2008. Effect of maturity stages of winter-and spring-sown chickpea (*Cicer arietinum* L.) on germination and vigour of the harvested seeds. *Seed Science and Technology* 36(1):177-190.

- Schmidt, L. 2007. Tropical Forest Seeds. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg. 409 pp.
- Thompson, K.; R.M. Ceriani; J.P. Bakker and R.M. Bekker. 2003. Are seed dormancy and persistence in soil related? *Seed Science Research* 13(2): 97.
- Toselli, M.E.; F. Fuentes; R. Renolfi y E.C. Casenave. 2013. Escarificación y almacenamiento de semillas de *Coursetia caribaea* var. *ochroleuca*, forrajera nativa del noroeste argentino. XVIII Congresso Brasileiro de Sementes. Associação Brasileira de Tecnología de Sementes (ABRATES). 16 a 19 de Septiembre, Florianópolis. Brasil.
- Way, M.J. 2003. Collecting seed from non-domesticated plants for long-term conservation. *In*: Smith R.D.; J.B. Dickie; S.H. Linington; H.W. Pritchard; R.J. Probert (eds). Seed conservation: turning science into practice. The Royal Botanic Gardens, London. pp:163-202.
- Ye, N. 1983. Studies on the seedlings types of Dicotyledonous plants. *Phytologia* 54: 161-189.

ROL DE LOS SISTEMAS SILVOPASTORILES EN LA CONSERVACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA Y BIODIVERSIDAD DEL SUELO

Juan Silberman^{1,2,3*}; Ada Albanesi²; Analía Anriquez²; José Alfonso Domínguez-Núñez⁴; Carlos Kunst⁵ y Daniel Grasso³

RESUMEN

A nivel mundial el área bajo sistemas agroforestales supera mil millones de hectáreas y la mayor superficie se encuentra en Sudamérica (320 millones) y en la región chaqueña el área con sistemas silvopastoriles en bosques nativos abarca 6,3 millones de hectáreas. Estos sistemas fueron promovidos como una alternativa para mejorar la sostenibilidad de las prácticas agropecuarias por los beneficios que tendría la inclusión de árboles en los agroecosistemas con beneficios a nivel de paisaje en los servicios ecosistémicos. Aún cuando las investigaciones en esta temática en América Latina han incrementado considerablemente desde 1983 hasta 2014, varios aspectos como la ecología del suelo permanecen poco esclarecidos. Se requiere una visión compleja para la comprensión del sistema suelo y la restauración de los procesos biológicos, aspectos fundamentales para garantizar la seguridad alimentaria y ambiental. En el presente capítulo se pretende describir el impacto de la transformación de bosques secundarios en sistemas silvopastoriles mediante rolado selectivo de baja intensidad (RBI) sobre la materia orgánica y biodiversidad del suelo.

Palabras claves. Región Chaqueña, Bosque nativo, Pasturas, Ecología microbiana.

ROLE OF SILVOPASTORAL SYSTEMS IN CONSERVATION OF ORGANIC MATTER AND SOIL BIODIVERSITY

ABSTRACT

Globally the area under agroforestry exceeds billion hectares and is the largest area in South America (320 million) and in the Chaco area silvopastoral systems with native forests covering 6.3 million hectares. These systems were promoted as an alternative to improve the sustainability of agricultural practices that would benefit the inclusion of trees in agroecosystems in landscape-level benefits in ecosystem services. Research in this area in Latin America has increased significantly since 1983-2014, however various aspects like soil ecology remain unclear. A complex view to understanding the soil system and restoration of biological processes, the key to ensure food and environmental security is required. Our goal is describe the impact of the transformation of native forests to silvopastoral systems through selective rolling of low intensity (RBI) on organic matter and soil biodiversity.

Key words. Chaco region, Native forest, Grassland, Microbial ecology.

1 Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

2 Cátedra Microbiología Agrícola. Facultad de Agronomía y Agroindustrias. Universidad Nacional de Santiago del Estero.

3 Instituto de Suelos. Centro Nacional de Investigaciones Agropecuarias. INTA Castelar.

4 Universidad Politécnica de Madrid.

5 INTA EEA Santiago del Estero

* Mail:juan.silberman@gmail.com

SISTEMAS SILVOPASTORILES. GENERALIDADES

La Organización para la Agricultura y la Alimentación (FAO) prevé que la producción de alimentos (neto de los alimentos destinados a los biocombustibles) debe aumentar en un 70% para el año 2050 para satisfacer las necesidades de una población mundial creciente. Una preocupación importante es que esto va a poner una mayor presión sobre las tierras marginales y hábitats protegidos, además de intensificar las prácticas agrícolas existentes, con graves implicaciones para los procesos ecológicos que sustentan el bienestar humano ('servicios' ecosistémicos) (Smith *et al.*, 2012). Esta situación plantea un desafío de producir dentro de los límites de la sustentabilidad. El cambio del uso del suelo, y el creciente reconocimiento de la necesidad de mejorar la sostenibilidad de las prácticas agropecuarias, ha llevado a la adopción generalizada de los procesos de mínimo impacto (Bisset *et al.*, 2013).

Un enfoque es el diseño de sistemas de producción que imiten la estructura y el funcionamiento de los ecosistemas naturales basados en la hipótesis que los sistemas naturales son eco eficientes, con un ciclado interno de nutrientes y energía y protección de los recursos base. En este sentido, los sistemas agroforestales construyen la idea de diseño ecológico para optimizar las interacciones benéficas entre el componente leñoso, herbáceo y animal (Smith *et al.*, 2012).

Una definición ampliamente aceptada fue formulada por Lundgren in 1982 (Smith *et al.*, 2012). Agroforestería es un nombre colectivo para sistemas de uso de la tierra en que leñosas perennes (árboles, arbustos, etc.) se cultivan en asociación con plantas herbáceas (cultivos, pastos) o animales, en una disposición espacial, una rotación, o ambos; por lo general hay interacciones ecológicas y económicas entre los árboles y otros componentes del sistema.

A nivel mundial, los sistemas silvopastoriles (~agroforestales) están ampliamente distribuidos y se desarrollan en un gama de condiciones de acuerdo a los factores contextuales tales como la geografía, el clima, la cultura y los mercados (Cubagge *et al.*, 2012); y ocupan un área que supera mil millones de hectáreas y la mayor superficie se encuentra en Sudamérica (320 millones), seguido por África subsahariana (190 millones) y Sudeste de Asia (130 millones) (Kumar *et al.*, 2014). Estos sistemas fueron promovidos como una alternativa para mejorar la sostenibilidad de las prácticas agropecuarias por los beneficios que tendría la inclusión de árboles en los agroecosistemas con efectos positivos en el secuestro de carbono y reducción de emisiones de metano; y reducción de la presión del desmonte sobre los bosques (Murgueitio *et al.*, 2011).

SISTEMAS SILVOPASTORILES EN LA REGIÓN CHAQUEÑA

La vegetación nativa de la Región Chaqueña es compleja, compuesta por comunidades dominadas por especies leñosas (bosques y matorrales de ar-

bustos) o sabanas. A través de los años el componente leñoso incrementó en todas las comunidades vegetales con la consecuente homogeneización del paisaje producto de uso intensivo de la tierra. Esta situación derivó en el predominio de bosques secundarios con reducción de la diversidad y la capacidad de proveer bienes y servicios. En estas situaciones la aptitud para las operaciones de ganadería y maderera es baja. La biomasa herbácea en pie es insignificante debido a la densidad baja y/o pequeño tamaño de las plantas. La alta densidad de plantas leñosas y sus tallos espinosos también disminuyen la accesibilidad al forraje y obstaculizan los movimientos del ganado y del personal. Comúnmente la tasa de carga de la vegetación nativa en malas condiciones es insignificante comparado con vegetación nativa en buenas condiciones: 30 ha UG⁻¹ versus 3-5 ha UG⁻¹, respectivamente (Kunst *et al.*, 2016). Este hecho influye negativamente en la economía de las operaciones ganaderas en zonas con estados leñosos de vegetación. Estos problemas son compartidos con otras regiones áridas y subhúmedas del mundo, creando situaciones de complejo manejo ya que la restauración de sabanas y pastizales originales sería una propuesta poco realista debido al alto costo que involucra. Para revertir esta situación se habilitan tierras mediante el RBI (rolado selectivo de baja intensidad) (Kunst *et al.*, 2014a). El rolado y siembra de pasturas megatérmicas incrementa de un 300 a 600% la oferta de forraje (Kunst *et al.*, 2008) con un rendimiento promedio de 3500-11.500 kg MS ha⁻¹ (Kunst *et al.*, 2014b); no afecta significativamente la cobertura de árboles de las especies dominantes del Chaco (Gomez y Navall, 2008); mantiene la biodiversidad de leñosas de mayor importancia forestal (Bravo, 2008) y mantiene la diversidad de aves (Albanesi *et al.*, 2013). Además mejora la ganancia de peso atribuida al bienestar animal generado por la sombra de los árboles reduciendo el estrés provocado por las altas temperaturas (Navas Panadero, 2010; De Araujo Marques *et al.*, 2011). Por lo expuesto anteriormente, los sistemas silvopastoriles (SP) son un alternativa interesante frente a las amenazas hacia la biodiversidad percibidas por la sociedad, las demandas hacia la conservación de los bosques y otros ecosistemas naturales que se han multiplicado desde los años '80, y constituyen un factor relevante del manejo sustentable de los bosques. (Peri *et al.*, 2015).

Aún cuando las investigaciones en esta temática en América Latina han incrementado considerablemente desde 1983 hasta 2014 (Soler *et al.*, 2015), varios aspectos como la ecología del suelo permanecen poco esclarecidos.

Se requiere una visión compleja para la comprensión del sistema suelo y la restauración de los procesos biológicos, aspectos fundamentales para garantizar la seguridad alimentaria y ambiental. En el presente capítulo se pretende describir el impacto de la transformación de bosques nativos en sistemas silvopastoriles mediante rolado selectivo de baja intensidad (RBI) sobre la materia orgánica y biodiversidad del suelo.

El presente capítulo se cimienta en la información científica obtenida en ensayos experimentales llevados a cabo durante cinco años en la EEA INTA Santiago del Estero (Suelo Haplustoléntico, clima semiárido y en el Campo “Jagüel Pampa” departamento Juan F. Ibarra (suelo Haplustoléntico, clima subhúmedo. Ambos ensayos se encuentran en sitios ecológicos altos con vegetación arbórea dominada por *Aspidosperma quebracho blanco* Schldtl. En ambos sitios se compararon las propiedades químicas y microbiológicas en bosques secundarios y sistemas silvopastoriles habilitados por RBl.

EFFECTOS SOBRE LA MATERIA ORGÁNICA DEL SUELO (MOS)

La MOS es el principal componente de un conjunto mínimo de datos que se requieren para determinar la calidad del suelo (Albanesi, 2008). Ésta comprende una amplia variedad de componentes derivados de plantas y animales con diferente susceptibilidad a la degradación y tiempo de ciclado (Olk y Gregorich, 2006) y los mecanismos de estabilización y protección de la descomposición incluyen: i) oclusión dentro de los agregados (protección física); ii) interacción con partículas minerales (protección química); y iii) preservación selectiva y formación de compuestos de estructura molecular más resistente a la descomposición (protección bioquímica; Plaza *et al.*, 2012).

Carbono orgánico del suelo (COS)

El sitio y la cobertura arbórea son los factores que mayor influencia ejercen sobre el COS. El suelo del sitio subhúmedo presenta mayor COS que el sitio semiárido (Fig. 1) y se atribuye a las diferencias pluviométricas y textura del suelo. Esto coincide con Duval *et al.* (2013) y Navarro *et al.* (2011) que reportaron que los valores de COS disminuyen de este a oeste siguiendo los gradientes de precipitación y textura del suelo entre sitios para la región pampeana argentina y el chaco paraguayo, respectivamente. En nuestro estudio el contenido de limo + arcilla varía de 80% en el sitio subhúmedo a 55% en el semiárido. Varios estudios han mostrado la influencia de la textura sobre el contenido y calidad del COS (Buschiazzo *et al.*, 1991; Galantini *et al.*, 2004). A medida que aumenta el material fino, se ofrece mayor protección al COS (Van Veen y Kuikman, 1990) debido a la asociación entre partículas inorgánicas y las moléculas orgánicas (Wander, 2004).

Por otra parte hay un efecto de la cobertura de las especies arbóreas sobre el contenido de COS (Tabla 1), dado que bajo el dosel de los árboles es mayor el COS respecto al suelo sin cobertura arbórea (Silberman *et al.*, 2015), en coincidencia con Casals *et al.* (2014) que reportaron que la presencia de árboles en silvopasturas tropicales áridas incrementa la materia orgánica con importantes efectos sobre la fertilidad del suelo. Además se comprueba la existencia de un gradiente de COS, ya que los menores valores se observan en el suelo sin co-

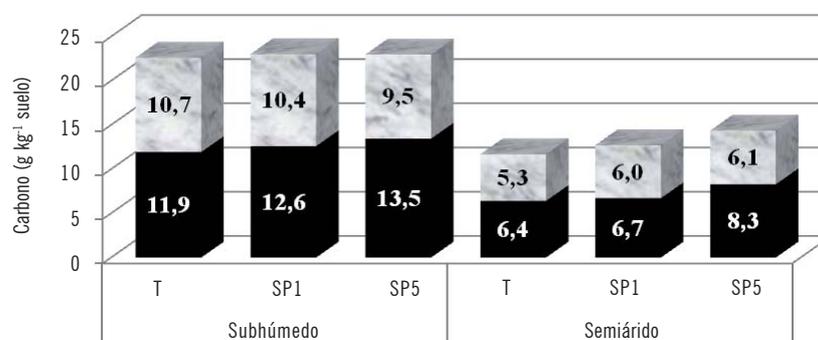


Figura 1. Carbono orgánico del suelo (barras negras + grises), carbono orgánico asociado a limo y arcilla (barras negras) y carbono orgánico particulado (barras grises) para los diferentes sitios y tratamientos. T: bosque secundario con densidad de leñosas de 1600 tallos ha⁻¹ y producción de forrajes <1000 kg ha⁻¹. SP1 y SP5: sistemas silvopastoriles de 1 y 5 años habilitados mediante rolado selectivo de baja intensidad con siembra de *Panicum maximum cv gatton panic* y un pastoreo controlado por año con una carga de 0,5 UG ha⁻¹.

bertura, los valores intermedios bajo *Aspidosperma quebracho blanco* (Schl.) y los mayores bajo *Ziziphus mistol* (Griseb), dado que estudios anteriores sobre las mismas parcelas experimentales demostraron que el mistol aporta más mantillo que los quebrachos (Albanesi *et al.*, 2013a), y que las variaciones en la cantidad de hojarasca que producen los árboles explicarían los contenidos diferenciales de carbono del suelo (Casals *et al.*, 2014).

Los resultados sugieren que las prácticas de rolado selectivo y siembra de pasturas conservan el carbono del suelo en el corto plazo a diferencia de otros usos que disminuyen significativamente el COS como consecuencia de la remoción total de la vegetación natural (Guo y Gifford, 2002). En cambio, el sistema de manejo propuesto reduce el volumen de arbustos manteniendo los residuos sobre el suelo y conserva los árboles. Estos resultados coinciden con diversos autores que manifestaron que la integración de herbáceas y leñosas promueven el secuestro de carbono en el suelo (Howlet *et al.*, 2011a; Matos *et al.*, 2011; Dube *et al.*, 2013; Montagnini *et al.*, 2013; Baah-Acheamfour *et al.*, 2014; Junior *et al.*, 2014; Islam *et al.*, 2015; Negash&Kanninen 2015; Wang *et al.*, 2015).

El carbono orgánico particulado (COP) representa en promedio el 60% del COS (Tabla 1) indicando baja proporción de materia orgánica estable en coincidencia con Abril *et al.* (2013) que reportaron que la materia orgánica estable representó un 20% de la materia orgánica total en el área transicional entre las

ecorregiones Chaco seco y Monte del oeste argentino. Los mayores valores de COP en el sitio subhúmedo se relacionan con los contenidos de COS (Silberman *et al.*, 2015). De manera similar al COS el contenido de COP es mayor en el suelo bajo *Ziziphus mistol* y menor en las áreas sin cobertura arbórea debido al nulo o escaso aporte de mantillo; siendo la mineralización del mantillo el proceso más importante de transferencia de nutrientes al suelo en los ecosistemas boscosos (Imbert *et al.*, 2004) y su remoción reduce significativamente el contenido de carbono y nitrógeno del suelo (Vicent *et al.*, 2010).

Austin y Vivanco (2006) demostraron que en suelos de regiones semiáridas la intensa radiación favorece la fotodegradación de la materia orgánica del suelo. A su vez Huxman *et al.* (2004) reportaron que la duración de los eventos discretos

Tabla 1. Valores medios \pm D.E de COS (carbono orgánico del suelo), COP (carbono orgánico particulado), RE (respiración edáfica), NT (nitrógeno total del suelo) y relación C:N, para los diferentes tratamientos, coberturas y años. Referencias: **(T)** bosque secundario bosque secundario con densidad de leñosas de 1600 tallos ha⁻¹ y producción de forrajes < 1000 kg ha⁻¹; **(RBI)** sistema silvopastoril habilitado mediante dos pasadas de rolo en 45° en 2006 y siembra simultánea de *Panicum maximum* cv *gatton panic* y un pastoreo controlado por año con una carga de 0,5UG ha⁻¹ desde 2007. Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$; $n = 54$ muestras compuestas de 5 submuestras; Test LSD). Fuente: Silberman *et al.* (2015).

Cobertura	Año	Tratamiento	COS (g C kg ⁻¹ suelo)		COP (g C kg ⁻¹ suelo)		NT (g N kg ⁻¹ suelo)	RE (μ g C-CO ₂ g ⁻¹ suelo día ⁻¹)		C:N		
Sin cobertura arbórea	2007	RBI	13 \pm 1,2	GHI	9 \pm 1,8	FG	1,8 \pm 0,2	DEF	7 \pm 1,2	G	7 \pm 1	F
		T	11 \pm 1,4	I	9 \pm 1,4	EFG	1,2 \pm 0,2	FG	9 \pm 0,5	FG	9 \pm 1,6	EF
	2009	RBI	10 \pm 1,3	I	8 \pm 1,3	G	0,7 \pm 0,1	GH	18 \pm 1,6	E	14 \pm 2,6	CD
		T	13 \pm 1,4	GHI	10 \pm 1,4	EFG	0,8 \pm 0,1	GH	26 \pm 7,4	D	17 \pm 2,8	BC
	2011	RBI	15 \pm 2,8	FGH	13 \pm 2,9	E	0,6 \pm 0,1	H	15 \pm 5,5	EF	25 \pm 3,6	A
		T	12 \pm 2,4	HI	11 \pm 2,4	EFG	0,6 \pm 0,1	H	12 \pm 2,8	EFG	19 \pm 2,6	B
Aspidosperma quebracho blanco	2007	RBI	18 \pm 2,8	EF	13 \pm 3,4	E	2,1 \pm 0,5	CDE	8 \pm 1,3	FG	9 \pm 2,2	EF
		T	17 \pm 3,0	F	13 \pm 3,9	E	2,0 \pm 0,2	CDE	12 \pm 1,0	EFG	9 \pm 1,0	EF
	2009	RBI	24 \pm 3,3	CD	19 \pm 3,4	D	1,7 \pm 0,3	DEF	26 \pm 3,9	D	14 \pm 2,5	CD
		T	16 \pm 1,1	FG	10 \pm 2,4	EFG	2,4 \pm 0,8	BC	44 \pm 8,0	A	7 \pm 2,2	F
	2011	RBI	23 \pm 3,4	D	20 \pm 3,1	CD	1,4 \pm 0,3	F	34 \pm 8,4	BC	16 \pm 3,0	C
		T	22 \pm 4,3	DE	19 \pm 3,9	D	1,6 \pm 0,4	EF	30 \pm 4,9	BCD	14 \pm 3,2	C
Ziziphus mistol	2007	RBI	24 \pm 4,6	CD	20 \pm 4,9	CD	2,7 \pm 0,6	AB	8 \pm 1,91	FG	9 \pm 2,1	EF
		T	16 \pm 1,8	FGH	13 \pm 1,9	EF	1,7 \pm 0,2	DEF	11 \pm 1,3	EFG	9 \pm 1,1	EF
	2009	RBI	34 \pm 2,8	A	27 \pm 2,8	AB	2,1 \pm 0,5	CDE	35 \pm 4,6	BC	16 \pm 3,5	C
		T	28 \pm 3,6	B	20 \pm 4,5	CD	2,2 \pm 0,4	BCD	35 \pm 9,6	B	13 \pm 2,4	D
	2011	RBI	27 \pm 4,6	BC	24 \pm 4,2	BC	1,4 \pm 0,3	F	34 \pm 3,3	BC	20 \pm 3,8	B
		T	34 \pm 6,8	A	29 \pm 6,8	A	3,0 \pm 0,6	A	28 \pm 3,0	CD	11 \pm 2,0	E

de precipitación en suelos de zonas áridas y semiáridas promueve la actividad microbiana. Estos factores antes mencionados en combinación con bajos contenidos de materia orgánica estable y altas temperaturas determinan una rápida mineralización del COS (Abril *et al.*, 2013), con efectos negativos en la captura de C (Stockmann *et al.*, 2013). Sin embargo, los resultados sugieren que el uso silvopastoril es conservador de la fracción lábil del C del suelo. Una explicación probable es que la tecnología empleada para la transformación de bosques a sistemas silvopastoriles es de baja intensidad (Kunst *et al.*, 2014a) comparado con otro tipo de habilitación, por ejemplo desmonte total (Rojas *et al.*, 2016).

Nitrógeno total del suelo (NT)

En los sistemas evaluados la cobertura arbórea es el principal factor que determina la diferencia en el nitrógeno del suelo. El contenido de nitrógeno total (Tabla 1) es menor en el suelo sin cobertura, al igual que el COS debido al escaso o nulo aporte de mantillo al suelo. El efecto de los tratamientos y del tiempo depende de la cobertura arbórea.

El nitrógeno total en las áreas sin cobertura arbórea disminuye desde el año de la habilitación hasta los cinco años y este descenso es mucho más pronunciado en los sistemas silvopastoriles que en los bosques secundarios atribuido a la reducción en las entradas de N al suelo provenientes de arbustivas, sobre todo leguminosas, ya que los SP tienen un volumen de arbustos significativamente menor que los bosques secundarios.

En las áreas bajo la cobertura de *Ziziphus mistol*, la dinámica del nitrógeno cambia de acuerdo al manejo. En el bosque secundario hay un continuo incremento de los niveles de nitrógeno del suelo por el aporte de residuos (Silberman *et al.*, 2015) con alto contenido de proteína (Nogués *et al.*, 2013). En contraste, el nitrógeno del suelo en los SP disminuye con el tiempo debido a las demandas del estrato herbáceo de gramíneas de alta productividad, que osciló entre 3000 y 6500 kg MS ha⁻¹ para las mismas parcelas experimentales (Albanesi *et al.*, 2013) y en otros experimentos de la misma región alcanzó una producción 11.500 kg MS ha⁻¹ (Kunst *et al.*, 2014b), sin embargo estas disminuciones en el contenido de NT son menores a las producidas en las áreas sin cobertura arbórea.

La relación C: N edáfico denota una alta variabilidad interanual atribuida a la variabilidad en los procesos relacionados al ciclo del N en ecosistemas semiáridos. Sullivan *et al.* (2012) reportaron que en ecosistemas semiáridos de Arizona la tasa de nitrificación es altamente dependiente de la dinámica estacional asociada a la disponibilidad de agua y que las archaeas oxidantes del amonio serían las responsables del alto potencial de nitrificación en la estación seca. La

variabilidad en la ocurrencia de procesos microbianos en relación al ciclo del N podrían atribuirse a que la variabilidad en las precipitaciones y las diferentes especies arbóreas son determinantes de las comunidades microbianas en suelos semiáridos (Cregger *et al.*, 2012).

EFFECTOS SOBRE LA ABUNDANCIA DE MICROORGANISMOS DEL SUELO

Los microorganismos del suelo son críticos para el mantenimiento de la función del suelo tanto en ecosistemas naturales como en sistemas de producción manejados debido a su participación en procesos claves como la formación de la estructura, descomposición de la materia orgánica, remoción de toxinas y ciclado de carbono y nitrógeno. Los microbiólogos han investigado el impacto de la diversidad microbiana sobre la estabilidad en las funciones del ecosistema desde 1960s. Actualmente es mayor el interés en el efecto que tiene la diversidad de microorganismos sobre la función ecológica y resiliencia a los disturbios en el suelo.

Abundancia de microorganismos cultivables

En general, la abundancia de bacterias celulolíticas y totales (Tabla 2) es dependiente del sitio, la estación y la cobertura arbórea y no dependiente del uso del suelo (Silberman *et al.*, 2016). La mayor abundancia ocurre en el ambiente subhúmedo y está asociado al mayor contenido de carbono orgánico. En ambos sitios la mayor abundancia ocurre en verano como consecuencia de la mayor temperatura y biodisponibilidad de agua (Berg *et al.*, 1998; Frey *et al.*, 1999; Montaña *et al.*, 2013).

El manejo silvopastoril promueve el aumento en la densidad de hongos comparado con los bosques secundarios (Tabla 2), debido al incremento en la

Tabla 2. Valores medios \pm D.E de densidad de microorganismos cultivables del suelo para los diferentes sitios y estaciones. Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$; $n = 36$ muestras compuestas de 5 submuestras; Test LSD).

Sitio	Estación	Bacterias Heterótrofas	Bacterias Celulolíticas	Hongos
		Cultivables UFC (10^5) g ⁻¹ suelo	Cultivables UFC (10^4) g ⁻¹ suelo	Cultivables UFC (10^3) g ⁻¹ suelo
Semiárido	Invierno	4,8 \pm 0,3 C	0,8 \pm 0,1 D	4,1 \pm 0,1 D
	Verano	8,2 \pm 2,6 B	2,6 \pm 0,1 C	4,9 \pm 0,1 C
Subhúmedo	Invierno	16,3 \pm 1,5 A	4,8 \pm 0,1 A	5,2 \pm 0,1 B
	Verano	9,0 \pm 0,7 B	3,5 \pm 0,1 A	6,7 \pm 0,1 A

Referencias: UFC: unidades formadoras de colonia.

tasa de crecimiento de la comunidad fúngica producto de la mayor oferta de carbono del residuo leñoso. Estos microorganismos poseen un amplio rango de enzimas que les permite descomponer materiales orgánicos complejos de la superficie y a través de la red hifal pueden translocar nutrientes lo que podría facilitar la descomposición de residuos de plantas pobres en N (Chigineva *et al.*, 2011).

Por otra parte, los hongos son más abundantes en verano que en invierno atribuido a las variaciones estacionales propias de la región chaqueña. Es reconocido que las variaciones estacionales debidas al incremento de la temperatura modifican la densidad de hongos cultivables productores de fenoloxida-sa (Jassey *et al.*, 2011).

La abundancia de microorganismos totales estimada por el carbono de la biomasa microbiana (Fig. 2) es 21% mayor en subhúmedo que en semiárido. En ambos sitios la abundancia es 30% menor en la época invernal (Fig. 2). Esto indica que la biomasa microbiana está fuertemente influenciada por factores ambientales como el suelo y las precipitaciones, y que no se modifica por los SP.

La biomasa microbiana es una fracción que generalmente oscila entre un 1 y 4% del carbono orgánico del suelo (Anderson y Domsch, 1989; Sparling, 1992), y está relacionada positivamente con éste, es por ello que es mayor en el sitio subhúmedo el cual presenta mayores contenidos de carbono. Este atributo es

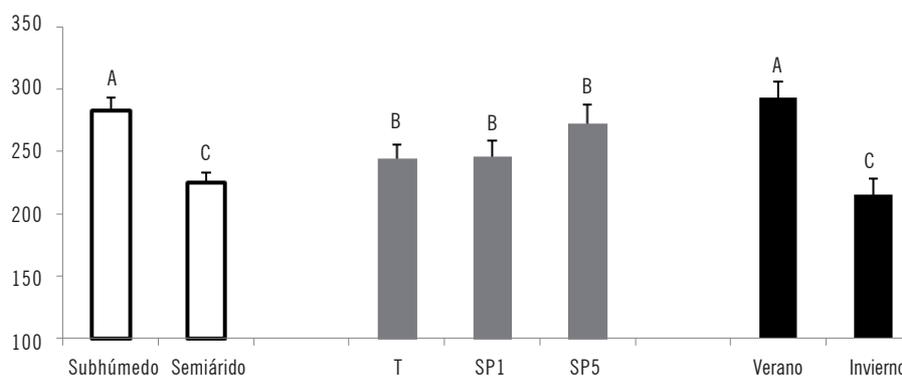


Figura 2. Valores promedio de carbono de la biomasa microbiana ($\mu\text{g C g}^{-1}$ suelo) para cada sitio, tratamiento y estación. T: bosque secundario con densidad de leñosas de 1600 tallos ha^{-1} y producción de forrajes $<1000 \text{ kg ha}^{-1}$. SP1 y SP5: sistemas silvopastoriles de 1 y 5 años habilitados mediante rolado selectivo de baja intensidad con siembra de *Panicum maximum cv gatton panic* y un pastoreo controlado por año con una carga de 0,5 UG ha^{-1} . Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$; $n = 36$ muestras compuestas de 5 submuestras; Test LSD).

más dependiente del sitio (clima + suelo) y la estacionalidad que del manejo evidenciando que el sistema propuesto no impacta sobre la abundancia de microorganismos que encuentran condiciones favorables para su crecimiento tanto en el bosque secundario como en el silvopastoril. Estos resultados coinciden con observaciones realizadas por otros autores que encontraron que sistemas de producción considerados conservativos como los silvopastoriles reflejan condiciones similares para el desarrollo de los microorganismos del suelo al ambiente natural no disturbado (Salton *et al.*, 2014; Roscoe *et al.*, 2006).

EFFECTOS SOBRE LA DIVERSIDAD MICROBIANA

Es reconocido que los tratamientos o manejo del suelo pueden afectar la estructura de las comunidades microbianas del suelo. Las propiedades físico-químicas, distribución del tamaño de partículas, la presencia y edad de las plantas son factores determinantes. Aún cuando es sabido que los microorganismos desempeñan un rol clave en el funcionamiento del ecosistema, son a menudo difíciles de caracterizar debido principalmente a la inmensa diversidad genotípica y fenotípica, heterogeneidad y cripticidad (Garbeva *et al.*, 2004) y nuestro conocimiento de la diversidad microbiana del suelo estuvo limitado en parte por nuestra inhabilidad para el estudio de los microorganismos del suelo. Torsvik *et al.* (1990) estimaron que en 1 g de suelo hay 4000 bacterias diferentes “unidades genómicas” basado en análisis de reasociación ADN-ADN. Solo el 1% de la población de bacterias del suelo pueden ser cultivadas en condiciones estándares de laboratorio (Torsvik *et al.*, 1998). Existen cerca de 1,5 millones de especies de hongos en el mundo (Giller *et al.*, 1997), pero, al igual que las bacterias, menos del 1% pueden ser cultivados en laboratorio (Thorn, 1997; van Elsas *et al.*, 2000). Las técnicas moleculares permitieron acceder a la diversidad total de microorganismos del suelo. Estas técnicas que utilizan ácidos nucleicos extraídos directamente de muestras ambientales permiten el análisis de la comunidad (Amann, 1995; Woese, 1987) y su uso caracteriza el momento de nuestra investigación en el siglo XXI, por lo cual este período podría ser denominado “Segunda Edad de Oro de la Microbiología de Suelo” (Nannipieri y Eldor, 2009).

Diversidad de bacterias cultivables y no cultivables

Nuestra experiencia basada en determinaciones mediante TRFLP (*Terminal restriction fragment length polymorphism*) (Fig. 3) y DGGE (*denaturing gradient gel electrophoresis*) (Fig. 4) demuestra que existen diferencias en las comunidades microbianas entre los sitios subhúmedo y semiárido que son atribuidas a las precipitaciones, el pH y el contenido de carbono del suelo, es decir que las comunidades responden a factores ambientales. Diferentes autores reportaron que la diversidad de ADNr16S (Figuerola *et al.*, 2012), nifH (Collavino *et al.*,

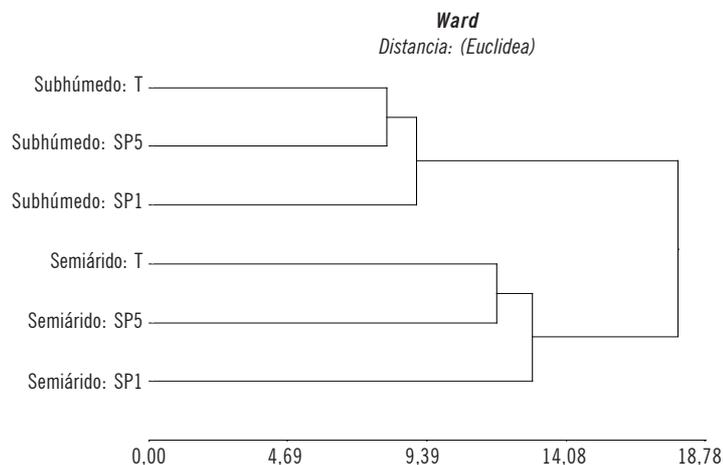


Figura 3. Perfiles ADNr 16S- TRFLP (*Terminal restriction length polymorphism*) para los diferentes sitios y tratamientos. Referencias. T: bosque secundario con densidad de leñosas de 1600 tallos ha⁻¹ y producción de forrajes <1000 kg ha⁻¹. SP1 y SP5: sistemas silvopastoriles de 1 y 5 años habilitados mediante rolado selectivo de baja intensidad con siembra de *Panicum maximum* cv *gatton panic* y un pastoreo controlado por año con una carga de 0,5 UG ha⁻¹.

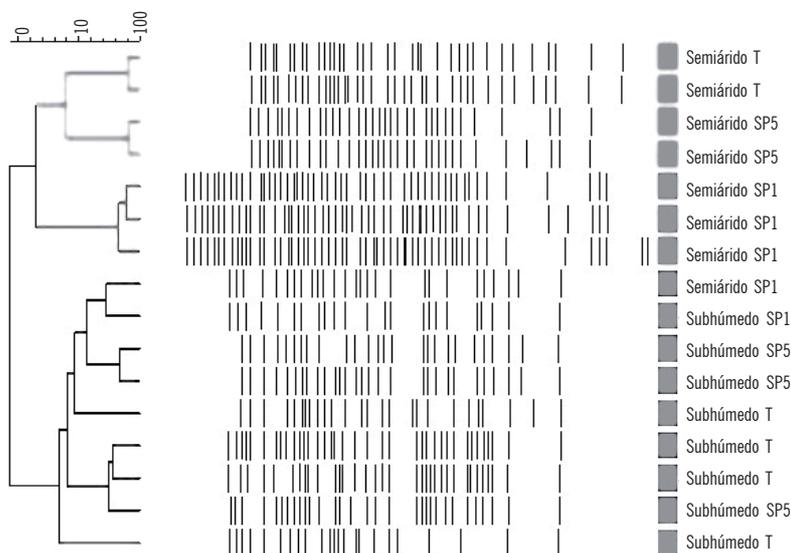


Figura 4. Perfiles ADNr 16S- DGGE (*Denaturing gradient gel electrophoresis*) para los diferentes sitios y tratamientos. Referencias. T: bosque secundario con densidad de leñosas de 1600 tallos ha⁻¹ y producción de forrajes <1000 kg ha⁻¹. SP1 y SP5: sistemas silvopastoriles de 1 y 5 años habilitados mediante rolado selectivo de baja intensidad con siembra de *Panicum maximum* cv *gatton panic* y un pastoreo controlado por año con una carga de 0,5 UG ha⁻¹.

2014), nirS (Rosa *et al.*, 2014) de suelo es sitio dependiente y podría estar relacionado a las propiedades del suelo y a la distribución de partículas por tamaño (Garbeva *et al.*, 2004).

Adicionalmente hay efecto de cambios en la diversidad entre el bosque y los sistemas silvopastoriles. Ello coincide con varios estudios que han demostrado que los cambios en las comunidades bacterianas son impulsados por el cambio de uso del suelo que modifica la comunidad de plantas y características del suelo (Lupatini *et al.*, 2013; Figuerola *et al.*, 2014). Los resultados manifiestan que al año del disturbio las comunidades microbianas se modifican debido al paso de rolo y al aporte de materia orgánica que genera un *input* significativo de carbono al suelo, ya que el volumen de arbustos se reduce significativamente (Albanesi *et al.*, 2013) y los residuos quedan sobre la superficie (Silberman *et al.*, 2015). Ng *et al.* (2013) demostraron que hay una relación directa entre la calidad del carbono del suelo y la estructura de las comunidades microbianas del suelo. Vallejo *et al.* (2012) informaron para un sistema silvopastoril a base de *Prosopis juliflora* que la estructura de las comunidades microbianas del suelo se modifican en referencias a un bosque nativo. Estos cambios son reversibles ya que los sistemas silvopastoriles de cinco años albergan comunidades microbianas semejante a las de los bosques.

La restauración a los cinco años de la estructura de las comunidades bacterianas del suelo demuestran que los SP en la Región Chaqueña tienen bajo impacto y que los microorganismos nativos muestran un alto grado de tolerancia a los cambios en las condiciones ambientales generadas por el cambio de uso, que podrían dar lugar a comunidades microbianas resistentes a las alteraciones causadas por el uso de la tierra (Vallejo *et al.*, 2012).

Diversidad de hongos

En los bosques las comunidades de hongos difieren entre los sitios semiárido y subhúmedo y se denota que el uso silvopastoril altera esta variabilidad (Fig. 5). Por otra parte, independientemente del sitio, la composición de hongos del suelo varía entre los bosques secundarios y los SP. Estos resultados evidencian que la diversidad de hongos del suelo es más sensible que las bacterias a los cambios en el uso del suelo.

En los bosques probablemente se hayan establecido comunidades de hongos compuestas por miembros capaces de degradar material lignocelulósico proveniente de los árboles y arbustos. En cambio en los SP, las comunidades estarían compuestas tanto por hongos lignocelulolíticos como por aquellos capaces de utilizar sustratos más lábiles provenientes de la necromasa y los exudados radiculares de la pastura como fuente de carbono y energía. Muchos

trabajos asocian la microbiota lignocelulolítica a diferentes tipos de sustratos orgánicos en diversos ecosistemas, las enzimas que intervienen y las condiciones que favorecen la degradación (Saparrat *et al.*, 2013).

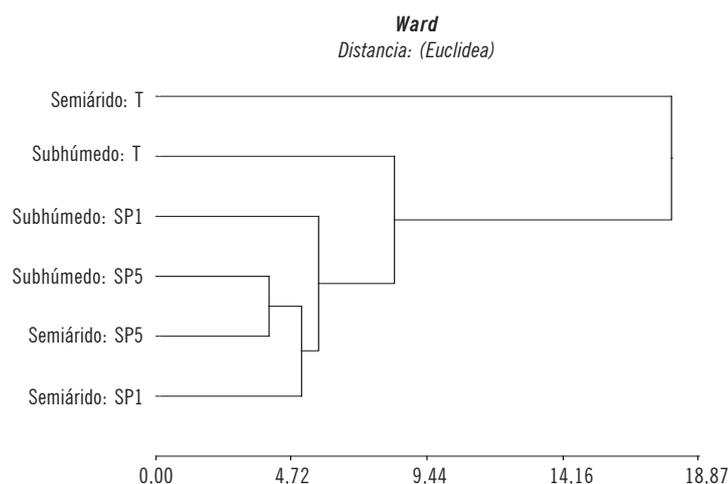


Figura 5. Perfiles ADNr 18S- TRFLP (*Terminal restriction length polymorphism*) para los diferentes sitios y tratamientos. Referencias. T: bosque secundario con densidad de leñosas de 1600 tallos ha⁻¹ y producción de forrajes <1000 kg ha⁻¹. SP1 y SP5: sistemas silvopastoriles de 1 y 5 años habilitados mediante rolado selectivo de baja intensidad con siembra de *Panicum maximum cv gatton panic* y un pastoreo controlado por año con una carga de 0,5 UG ha⁻¹.

EFFECTOS SOBRE LA FUNCIONALIDAD DE LAS COMUNIDADES MICROBIANAS DEL SUELO

Las comunidades microbianas catalizan un amplio rango de procesos que son importantes para la productividad y sostenibilidad del ecosistema suelo. Las relaciones directas entre estructura y función son difíciles de dilucidar, es por ello que tanto la estructura como la función son parámetros que caracterizan la respuesta de los microorganismos a la perturbación y al cambio de uso del suelo (Bissett *et al.*, 2013).

Para describir la funcionalidad del suelo se utilizaron las actividades enzimáticas β -glucosidasa y deshidrogenasa, respiración edáfica y los perfiles fisiológicos a nivel de comunidad (BIOLOG). Las enzimas del suelo derivadas principalmente de los microorganismos, juegan un rol esencial en la catálisis de reacciones necesarias para el ciclado de nutrientes y son las responsables de la formación de moléculas orgánicas estables que contribuyen al funcionamiento del ecosistema suelo. Dado que la actividad enzimática está influenciada

da por factores físicos, químicos y biológicos, son usadas como índices de actividad microbiana, respondiendo rápidamente a los cambios en el ambiente (Chao-Rong y Qi-Chun, 2011).

La actividad deshidrogenasa tiene un rol fundamental en las etapas iniciales de oxidación de la materia orgánica del suelo (Trasar Cepeda *et al.*, 2003) y ha sido usado exitosamente como un indicador sensible para el monitoreo de calidad de suelo en la Región Chaqueña (Albanesi *et al.*, 2003). La actividad a-glucosidasa está involucrada en la etapa final de la degradación de la celulosa y está relacionado a las entradas de materia orgánica al suelo (Moeskops, 2012). La medición del desprendimiento del CO₂ (respiración edáfica) es útil para describir el efecto de determinadas factores sobre los procesos oxidación de la materia orgánica y se ha empleado para estimar la biomasa microbiana del suelo activa (West *et al.*, 1987).

BIOLOG es un método CLPP (community level physiological profiling), requiere la extracción de las células de la muestra de suelo, que es inoculado directamente en microplacas, con diferentes fuentes de carbono, disponibles comercialmente como Biolog Eco Plate (Fig. 6). Un set de datos de absorbancia o densidad óptica, uno por sustrato, es obtenido de las mediciones colorimétricas de la reducción de un colorante de tetrazolio. CLPP usando Biolog, provee resultados rápidos y reproducibles que permite discriminar comunidades de bacterias en muestras ambientales (San Miguel *et al.*, 2007). Por tal motivo, está siendo ampliamente empleado en estudios de ecología microbiana (Weber *et al.*, 2007; San Miguel *et al.*, 2007; Weber y Legge, 2009; Tiquia, 2010).

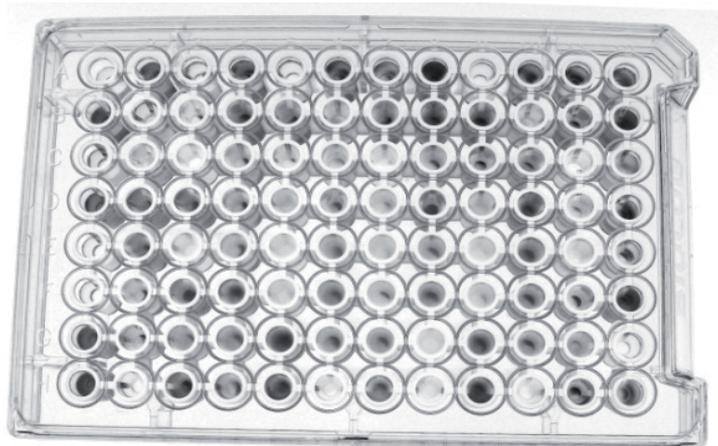


Figura 6. BIOLÓG Ecoplate con 31 fuentes de carbono.

En el sitio semiárido se manifiesta un descenso en esta actividad producto del cambio de uso del suelo. Este comportamiento coincide con otros autores que propusieron a la actividad deshidrogenasa como buen indicador de actividad microbiana del suelo zonas semiáridas (García *et al.*, 1994; Jorge-Mardomingo *et al.*, 2011).

Los suelos de bosque presentan mayor actividad β -glucosidasa por el mayor aporte de necromasa asociado al mayor volumen de arbustos. En los SP la disminución de los sustratos disponibles para la biomasa microbiana (Ralte *et al.*, 2005; Yin *et al.*, 2014) se tradujo en una significativa reducción en el corto plazo de las actividades enzimáticas como la β -glucosidasa en coincidencia con Fekete *et al.* (2011).

La respiración edáfica es menor en las áreas sin cobertura arbórea y significativamente mayor bajo la cobertura de *Ziziphus mistol* (Tabla 1). Este comportamiento es atribuible al contenido diferencial en la fracción de carbono fácilmente mineralizable (COP), que provee mayor cantidad de carbono y nitrógeno bajo la cobertura de *Ziziphus mistol*. Estos resultados coinciden con Lal *et al.* (2014) quienes reportan mayores contenidos de carbono orgánico del suelo bajo la proyección del dosel arbóreo y que ello estuvo correlacionado con la alta actividad enzimática; y se sostienen en Adamczyk *et al.* (2014) quienes manifestaron que las diferencias en las características del suelo se reflejan en los procesos de descomposición bajo la cobertura de diferentes especies de plantas.

Tabla 3. Valores medios \pm D.E de parámetros vinculados a la funcionalidad del suelo para los diferentes sitios y tratamientos. T: bosque secundario con densidad de leñosas de 1600 tallos ha^{-1} y producción de forrajes $< 1000 \text{ kg ha}^{-1}$. SP1 y SP5: sistemas silvopastoriles de 1 y 5 años habilitados mediante rolado selectivo de baja intensidad con siembra de *Panicum maximum cv gatton panic* y un pastoreo controlado por año con una carga de 0,5UG ha^{-1} . Medias con una letra común no son significativamente diferentes ($p > 0,05$; $n = 36$ muestras compuestas de 5 submuestras; Test LSD).

Sitio	Tratamiento	Actividad deshidrogenasa ($\mu\text{g TPF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Actividad β -glucosidasa ($\mu\text{g PNF g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Potencial catabólico (AWCD)	Riqueza funcional	Índice de diversidad funcional
Semiárido	T	8,0 \pm 0,2 A	4,5 \pm 1,2 B	0,58 C	18 B	2,7 B
	SP1	4,2 \pm 0,2 C	1,6 \pm 1,4 C	0,53 C	17 B	2,7 B
	SP5	5,4 \pm 0,1 B	2,9 \pm 2,5 C	0,3 B	12 A	2,3 A
Subhúmedo	T	5,1 \pm 0,1 BC	7,5 \pm 1,3 A	0,62 C	24 C	2,9 C
	SP1	4,1 \pm 0,1 C	5,1 \pm 1,4 B	0,19 A	16 B	2,6 B
	SP5	4,3 \pm 0,1 C	5,6 \pm 1,4 B	0,63 C	24 C	3,0 C

El efecto de los sistemas silvopastoriles sobre los perfiles BIOLOG depende claramente del sitio (Fig. 7). En el sitio subhúmedo son necesarios 5 años para detectar las diferencias en los perfiles BIOLOG (Fig. 7), potencial catabólico y riqueza y diversidad funcional (Tabla 3); mientras que en el sitio semiárido al año de la intervención se detectan los cambios en estos atributos de la funcionalidad del suelo. Esto demuestra que el ambiente influye en la tolerancia de la funcionalidad de las comunidades bacterianas cultivables. Asimismo no se observa una relación entre los patrones de comportamiento obtenidos por TRFLP y BIOLOG. Esto puede deberse a dos causas, en primer lugar la variación en la estructura y funcionalidad podría no estar correlacionada. Lupatini *et al.* (2013) reportaron que las medidas de actividad microbiana no convergen con los datos de ADNr 16S, soportando la idea que función y composición de las comunidades bacterianas del suelo no siempre están correlacionadas. Una segunda hipótesis de esta falta de correlación es que con la técnica 16S-TRFLP detectamos a la comunidad total de bacterias mientras que con BIOLOG solo a las bacterias cultivables.

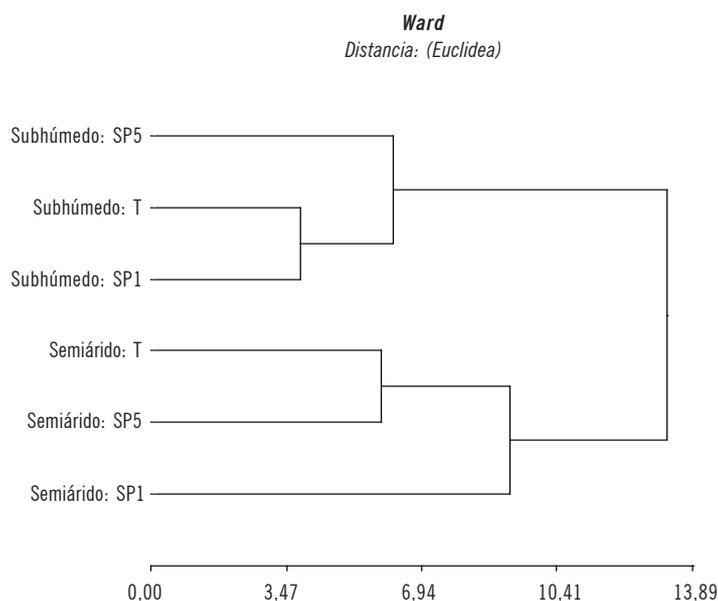


Figura 7. Perfiles fisiológicos a nivel de comunidad determinados usando BIOLOG MicroEcoplate para los diferentes sitios y tratamientos. Referencias. T: bosque secundario con densidad de leñosas de 1600 tallos ha⁻¹ y producción de forrajes <1000 kg ha⁻¹. SP1 y SP5: sistemas silvopastoriles de 1 y 5 años habilitados mediante rolado selectivo de baja intensidad con siembra de *Panicum maximum* cv *gatton panic* y un pastoreo controlado por año con una carga de 0,5 UG ha⁻¹.

CONCLUSIONES

De este estudio se desprende que los ambientes de la Región Chaqueña (sitios) se diferencian por su calidad de suelo. El suelo del sitio subhúmedo se caracteriza por mayores contenidos de carbono orgánico, comunidades microbianas con mayor riqueza y diversidad de bacterias y mayor abundancia de microorganismos cultivables y no cultivables; menor actividad deshidrogenasa, riqueza y diversidad funcional. En contraste, el suelo del sitio semiárido se caracteriza por valores menores de carbono, comunidades microbianas con menor riqueza y diversidad de bacterias y menor abundancia de cultivables y no cultivables; y valores mayores de actividad deshidrogenasa, riqueza y diversidad funcional.

En ambos sitios los bosques se diferencian de los sistemas silvopastoriles de cinco años por las variables vinculadas a la biota del suelo. El suelo de bosque se caracteriza por comunidades microbianas con mayor potencial catabólico, mayor actividad β -glucosidasa, mayor riqueza y diversidad de hongos. En contraste el suelo de sistemas silvopastoriles de cinco años se caracteriza por comunidades microbianas con menor potencial metabólico, menor actividad β -glucosidasa, y menor riqueza y diversidad de hongos.

La actividad deshidrogenasa y respiración edáfica tienen mayor sensibilidad al cambio de uso del suelo sólo en el semiárido. El sitio subhúmedo en general es menos sensible que el semiárido a los cambios inducidos por la transformación de bosques secundarios a sistemas silvopastoriles. Esto puede deberse a que el sitio subhúmedo presenta mayor contenido de materia orgánica y arcilla y agregados más estables lo que justificaría la estabilidad del suelo (resistencia y resiliencia).

Mantener el suelo con cobertura arbórea garantiza la conservación de la materia orgánica del suelo. Las diferentes especies arbóreas más representativas del Chaco (*Aspidosperma quebracho blanco* y *Ziziphus mistol*) tienen efecto diferencial en el contenido de carbono y nitrógeno del suelo (Mistol > Quebracho) debido a las diferencias en cantidad y calidad de los residuos que cada una de estas especies aporta al suelo.

En resumen, los resultados expuestos en el trabajo demuestran el bajo impacto que tienen los sistemas silvopastoriles en el suelo. Estos resultados son importantes porque constituyen el primer reporte de estudio de suelos en sistemas silvopastoriles de la región chaqueña abarcando aspectos vinculados con la materia orgánica del suelo y la diversidad microbiana y representan el primer antecedente para la construcción de niveles umbrales, que son requeridos para la evaluación del impacto ambiental de diferentes prácticas de manejo agropecuario y su desconocimiento es la mayor limitante.

Es recomendable continuar monitoreando la calidad de suelo con énfasis en las propiedades que describen la estructura y funcionalidad de las comunidades microbianas del suelo. Esto permitirá aseverar la pertinencia y potencial de los sistemas silvopastoriles para restaurar algunas funciones de los ecosistemas, o para su rehabilitación, a partir de la presencia natural de las leñosas arbóreas y arbustivas nativas en la región. Un enfoque apropiado para alcanzar este objetivo es la obtención de un modelo de estados y transiciones (Pulsford *et al.*, 2016).

GLOSARIO

ADNr 16S: gen que codifica para la subunidad pequeña de ribosomas de procariotas. Ha sido usado extensivamente para estudiar la diversidad de procariotas como así también para identificar y establecer relaciones filogenéticas

ADNr 18S: gen que codifica para la subunidad pequeña de ribosomas de eucariotas. Ha sido usado extensivamente para estudiar la diversidad de microorganismos eucariotas como así también para identificar y establecer relaciones filogenéticas

AWCD (*averagewell color development*): parámetro que se determina con el método BIOLOG y brinda información acerca del potencial catabólico de una comunidad.

BIOLOG: es un método CLPP (*community level physiological profiling*) que requiere la extracción de las células de la muestra de suelo, que es inoculado directamente en microplacas, con diferentes fuentes de carbono, disponibles comercialmente como Biolog Eco Plate. Un set de datos de absorbancia o densidad óptica, uno por sustrato, es obtenido de las mediciones colorimétricas de la reducción de un colorante de tetrazolio.

DGGE (*denaturing gradient gel electrophoresis*): es una técnica ampliamente usada en ecología microbiana. Este procedimiento permite resolver fragmentos de ADN que poseen igual tamaño molecular en función de la composición de bases. Es decir que, dentro de la capacidad resolutive del método, es posible poner de manifiesto la diversidad de secuencias de ADN presentes en la muestra. Se asume generalmente que la diversidad de bandas puesta de manifiesto guarda relación directa con la diversidad de microorganismos presentes en la muestra original. La gran utilidad de esta metodología radica en determinar directamente la riqueza y equitatividad de las especies dominantes usando amplicones del gen ARNr 16S (o su homólogo 18S) y perfilar las poblaciones microbianas correspondientes, tanto en forma cualitativa y cuantitativa. La diversidad puede determinarse por el número e intensidad de las bandas. Se asume que cada banda representa una unidad taxonómica operacional, que por simplicidad es llamada especie.

Diversidad funcional: representa la diversidad de fuentes de carbono y nitrógeno que es capaz de utilizar una comunidad microbiana del suelo. Se calcula con la fórmula del índice de Shannon.

nifH: gen que codifica para la enzima nitrogenasa que poseen los microorganismos fijadores de nitrógeno y es utilizado para evaluar la abundancia y diversidad filogenética de este grupo de microorganismos.

nirS: gen que codifica para la enzima nitrito reductasa que poseen los microorganismos desnitrificadores y es usado para evaluar la abundancia de este grupo de microorganismos.

PNF: p-nitrofenol es el producto de la acción de la enzima β -glucosidasa sobre el p-nitrofenil- β -D-glucopiranosido.

Riqueza funcional: representa el número de fuentes de carbono y nitrógeno que es capaz de utilizar una comunidad microbiana del suelo.

TPF: trifenílformazán es el producto que se forma luego de la acción de las enzimas deshidrogenasas sobre el sustrato (cloruro de trifeníltetrazolio).

TRFLP (*Terminal restriction fragment length polymorphism*): este método se basa en la digestión de los productos de PCR (del gen de interés) con enzimas de restricción. Éstas cortan el ADN en sitios con secuencias específicas de 100 pb a 10 kb de longitud. Las diferencias en la longitud de los fragmentos, como resultado de la acción de diferentes enzimas son detectados mediante un electroforesis en gel. Al igual que DGGE este método sirve para comparar comunidades.

UG: Unidad ganadera es el equivalente a una cabeza de ganado de referencia.

Bibliografía

- Abril, A.; C. Merlo and L. Noé. 2013. Realistic soil C sink estimate in dry forests of western Argentina based on humic substance content. *J Arid Environ* 91: 113-118.
- Adamczyk, B.; P. Kilpeläinen; V. Kitunen and A. Smolander. 2014. Potential activities of enzymes involved in N, C, P and S cycling in boreal forest soil under different tree species. *Pedobiologia, J. Soil Ecol.* <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pedobi.2013.12.003>>
- Albanesi, A. 2008. Rolado y Suelos. *En: Kunst C.; R. Ledesma y M. Navall (eds). RBL. Rolado Selectivo de Baja Intensidad. Ediciones INTA. 139 pp.*
- Albanesi, A.; A. Anríquez y A. Polo Sánchez. 2003. Efectos de la agricultura convencional en algunas formas del C en una toposecuencia de la Región Chaqueña, Argentina. *Agriscientia* XX: 9-17.
- Albanesi, A.; C. Kunst; A. Anríquez; J. Silberman; R. Ledesma; M. Navall; J. Domínguez Núñez; R. Duffau; R. Suárez; D. Werenitzky; E. Raña; L. Socolik; D. Coria y O. Coria. 2013a. Rolado selectivo de baja intensidad y sistemas silvopastoriles de la Región Chaqueña. *En: Albanesi, A.; R. Paz; M.T. Sobrero; S. Helman; S. Rodríguez. Hacia la construcción del desarrollo agropecuario y agroindustrial. De la FAyA al NOA. Universidad Nacional de Santiago del Estero. Ed. Magna. 360 pp.*
- Amann, R.; W.Ludwig and K. Schleifer. 1995. Phylogenetic identification and in situ detection of individual microbial cells without cultivation. *Microbiol. Rev.* 59: 143-169.
- Anderson, T.H. and K.H. Domsch. 1989. Ratios of microbial biomass carbon to total organic carbon in arable soils. *Soil Biology and Biochemistry* Volume 21, Issue 4, 1989, Pages 471-479.
- Anríquez, A.; A. Albanesi; C. Kunst; R. Ledesma; C. López; A. Rodríguez Torresi y J. Godoy. 2005. Rolado de fachinales y calidad de suelos en el Chaco occidental, Argentina. *Cl. Suelo (Argentina)* 23(2): 145-157.
- Austin, A. and L. Vivanco. 2006. Plant litter decomposition in a semi-arid ecosystem controlled by photodegradation. *Nature* 442/3, 555-558.
- Baah-Acheamfour, M.; C.N. Carlyle; E.W. Bork and S.X. Chang. 2014. Trees increase soil carbon and its stability in three agroforestry systems in central Alberta, Canada. *Forest Ecology and Management* 328: 131-139.
- Berg, M.P.; J.P. Kniese and H.A. Verhoef. 1998. Dynamics and stratification of bacteria and fungi in the organic layers of a Scots pine forest soil. *Biol Fertil Soils* 26: 313-322.
- Bisset, A.; A. Richardson; G. Baker; J. Kirkegaard and P. Thrall. 2013. Bacterial community response to tillage and nutrient additions in a long-term wheat cropping experiment. *Soil Biology & Biochemistry* 58: 281-292.
- Buschiazzo, D.; A. Quiroga and K. Stahr. 1991. Patterns of organic matter distribution in soils of the Semiarid Argentinean Pampas. *Z. Pflanzenerna hr. Bodenk* 154: 437-441.
- Buttler, A.; F. Kohler and F. Gillet. 2009. The Swiss mountain wooded pastures: patterns and processes. *In: Rigueiro-Rodríguez, A., McAdam J., Mosquera-Losada M.R. (eds), Agroforestry in Europe. Springer, pp. 377-396.*
- Casals, P.; J. Romero; G. Rusch and M. Ibrahim. 2014. Soil organic C and nutrient contents under trees with different functional characteristics in seasonally dry tropical silvopastures. *Plant & Soil* 374: 643-659.
- Castro, M. 2009. Silvopastoral systems in Portugal: current status and future prospects. *In: Rigueiro-Rodríguez, A., McAdam, J., Mosquera-Losada, M.R. (eds), Agroforestry in Europe. Springer, pp. 111-126.*

- Collavino, M.; J. Tripp; I. Frank; M. Vidoz; P. Calderoli; M. Donato; J. Zehr and M. Aguilar. 2014. nif Hpyrosequencing reveals the potential for location-specific soil chemistry to influence N₂-fixing community dynamics. *Environmental Microbiology*. doi:10.1111/1462-2920.12423
- Cregger, M.A.; C.W. Schadt; N.G. MacDowell; W.T. Pockman and A.T. Classen. 2012. Response of the Soil Microbial Community to Changes in Precipitation in a Semiarid Ecosystem. *Applied and environmental Microbiology* 78(24): 8587-8594.
- Cabbage, F.; G. Balmelli; A. Bussoni; E. Noellemeyer; A. Pachas; H. Fassola; L. Colcombet; B. Rossner; G. Frey; F. Dube; M. Lopes de Silva; H. Stevenson; H. Hamilton and W. Hubbard. 2012. Comparing silvopastoral systems and prospects in eight regions of the World. *Agroforest Syst* 86: 303-314.
- De Araujo Marques, J.; L. CunhaLeite y D. Moya Romero. 2011. Bienestar animal en sistemas silvopastoriles. *Revista Colombiana de Ciencia Animal*. RCCA, Vol 4, No 1.
- Dube, F.; N.V. Thevathasan; N.B. Stolpe; E. Zagal; A.M. Gordon; M. Espinosa and K. Sáez. 2013. Selected carbon fluxes in Pinus ponderosa-based silvopastoral systems, exotic plantations and natural pastures on volcanic soils in the Chilean Patagonia. *Agroforestry* 87(3): 525-542.
- Duval, M.E.; J.A. Galantini; J.O. Iglesias; S. Canelo; J.M. Martinez and L. Wall. 2013. Analysis of organic fractions as indicators of soil quality under natural and cultivated systems. *Soil & Tillage Research* 131: 11-19.
- Fekete, I.; C. Varga; Z. Kotroczó; Z. Tóth and G. Várbiró. 2011. The relation between various detritus inputs and soil enzyme activities in a Central European deciduous forest. *Geoderma* 167-168: 15-21.
- Figueroa, E.; L. Guerrero; S. Rosa; L. Simonetti; M. Duval; J. Galantini; J. Bedano; L. Wall and L. Erijman. 2012. Bacterial Indicator of Agricultural Management for Soil under No-Till Crop Production. *PLoS ONE* 7(11): e51075. doi:10.1371/journal.pone.0051075
- Figueroa, E.; L. Guerrero; D. Türkowsky; L. Wall and L. Erijman. 2014. Crop monoculture rather than agriculture reduces the spatial turnover of soil bacterial communities at a regional scale. *Environmental Microbiology* (2014). doi:10.1111/1462-2920.12497
- Frey, S.D.; E.T. Elliott and K. Paustian. 1999. Bacterial and fungal abundance and biomass in conventional and no-tillage agroecosystems along two climatic gradients. *Soil Biology and Biochemistry* 31: 573-585.
- Galantini, J.A.; N. Senesi; G. Brunetti and R. Rosell. 2004. Influence of texture on the nitrogen and sulphur status and organic matter quality and distribution in semiarid Pampean grassland soils. *Geoderma* 123: 143-152.
- Garbeva, P.; J.A. van Veen and J.D. van Elsas. 2004. MICROBIAL DIVERSITY IN SOIL: Selection of Microbial Populations by Plant and Soil Type and Implications for Disease Suppressiveness. *Annu. Rev. Phytopathol* 42: 243-70.
- Giller, K.; M. Beare; P. Lavelle; A. Izac and M. Swift. 1997. Agricultural intensification, soil biodiversity and agroecosystem function. *Appl. Soil Ecol.* 6: 3-16.
- Gomez, A. y M. Navall. 2008. Efecto del rolado sobre la estructura del bosque, implicancias para el manejo forestal. *En: Kunst, C.; R. Ledesma y M. Navall (eds)*. 2008. RBl. Rolado selectivo de baja intensidad. Ediciones INTA. 137p.
- Guo, L.B. and R.M. Gifford. 2002. Soil carbon stocks and land use change. *Global Change Biol.* 8: 345-360.
- Howlett, D.S.; M.R. Mosquera-Losada; P. Nair; V.D. Nair and A. Rigueiro-Rodríguez. 2011a. Soil carbon storage in silvopastoral systems and a treeless pasture in northwestern Spain. *Journal of Environmental Quality* 40(3): 825-832.
- Huxman, T.E.; K.A. Snyder; D. Tissue; A.J. Leffler; K. Ogle; W.T. Pockman; D.R. Sandquist; D.L. Potts and S. Schwinning. 2004. Precipitation pulses and carbon fluxes in semiarid and arid ecosystems. *Oecologia* 141: 254-268.
- Ibrahim, M.; M. Chacón; C. Cuartas; J.F. Naranjo; G. Ponce; P. Vega; F. Casasola y J. Rojas. 2007. Almacenamiento de carbono en el suelo y la biomasa arbórea en diferentes sistemas de usos de la tierra en Colombia, Costa Rica y Nicaragua. *Agroforestería en las Américas* 45: 27-36.
- Ibrahim, M.; C. Villanueva; F. Casasola y J. Rojas. 2006. Sistemas silvopastoriles como una herramienta para el mejoramiento de la productividad y restauración de la integridad ecológica de paisajes ganaderos. *Pastos y Forrajes* 29(4): 383.
- Imbert, J.B.; J.A. Blanco y F.J. Castillo. 2004. Gestión forestal y ciclos de nutrientes en el marco del cambio global. *En: F. Valladares (ed)*, *Ecología del bosque mediterráneo en un mundo cambiante*: 479-506. Ministerio de Medio Ambiente. Madrid.
- Islam, M.; A. Dey and M. Rahman. 2015. Effect of Tree Diversity on Soil Organic Carbon Content in the Homegarden Agroforestry System of North-Eastern Bangladesh. *Small-scale Forestry* 14(19): 91-101.

- Jorge-Mardomingo, I.; P. Soler-Rovira; M. Casermeiro; M. de la Cruz and A. Polo. 2013. Seasonal changes in microbial activity in a semiarid soil after application of a high dose of different organic amendments. *Geoderma* 206: 40-48.
- Junior, P.R.; M.L. Soares; I.G. Ribeiro; A.S. Da Costa; G.K. Donagemma and E.S. Mendonça. 2014. Soil carbon stock in silvopastoral system, pasture and sugarcane culture. *Idesia* 32(1): 35-42.
- Kumar, P.; R.P. Singh; A. Kumar Singh and V. Kumar. 2014. Quantification and distribution of agroforestry systems and practices at global level. *Hortflora Research Spectrum* 3(1): 1-6. ISSN: 2250-2823.
- Kumar, P.; R.P. Singh; A. Kumar Singh and V. Kumar. 2014. Quantification and distribution of agroforestry systems and practices at global level. *Hortflora Research Spectrum* 3(1): 1-6. ISSN: 2250-2823.
- Kunst, C.; S. Bravo; R. Ledesma; M. Navall; A. Anriquez; D. Coria; J. Silberman; A. Gómez and A. Albanesi. 2014a. Ecology and Management of the Dry Forests and Savannas of the western Chaco region, Argentina. In: Greer (ed). *Dry Forests: Ecology, Species Diversity and Sustainable Management*. Nova Science Publishers. United States of America. 189 p.
- Kunst, C.; R. Ledesma; M. Castañares; M. Cornacchione; H. van Meer and J. Godoy. 2014b. Yield and growth features of *Panicum maximum* (Jacq.) var *Trichoglumev* Petrie (Green Panic) under woody cover, Chaco region, Argentina. *AgroforestSyst* DOI 10.1007/s10457-013-9663-4
- Kunst, C.; R. Ledesma; M. Navall (eds). 2008. *RBI. Rolado selectivo de baja intensidad*. Ediciones INTA. 137 pp.
- Kunst, C.; S. Bravo; R. Ledesma; M. Navall; A. Anriquez; D. Coria; J. Silberman; A. Gómez and A. Albanesi. 2014a. Ecology and Management of the Dry Forests and Savannas of the western Chaco region, Argentina. In: Greer (ed). *Dry Forests: Ecology, Species Diversity and Sustainable Management*. Nova Science Publishers. United States of America. 189p. ISBN: 978-1-63321-291-6
- Kunst, C.; M. Navall; R. Ledesma; J. Silberman; A. Anriquez; D. Coria; S. Bravo; A. Gómez; A. Albanesi; D. Grasso; J. Dominguez Nuñez; A. González; P. Tomsic and J. Godoy. 2016. Silvopastoral systems in the western Chaco region, Argentina. In: Peri, P.L., Dube, F., Varella, A. (eds). *Silvopastoral Systems in Southern South America. Advances in Agroforestry* 11. Springer. ISBN 978-3-319-24109-8.
- Lal, R.; A. Lagomarsino; L. Ledda and P. Roggero. 2014. Variation in soil C and microbial functions across tree canopy projection and open grassland microenvironments. *Turk J Agric For* 38: 62-69.
- Lupatini, M.; A.K.A. Suleiman; R.J.S. Jacques; Z.I. Antonioli; E.E. Kuramae; F.A. de Oliveira Camargo and L.F. Würdig Roesch. 2013. Soil-Borne Bacterial Structure and Diversity Does Not Reflect Community Activity in Pampa Biome. *PLoS ONE* 8(10): e76465. doi:10.1371/journal.pone.0076465
- Matos, E.; D. Freese; E. Mendonça; A. Slazak and R.F. Hüttl. 2011. Carbon, nitrogen and organic C fractions in topsoil affected by conversion from silvopastoral to different land use systems. *Agroforestry Systems* 81(3): 203-211.
- McAdam, J.H.; A.R. Sibbald; Z. Teklehaimanot and W.R. Eason. 2007. Developing silvopastoral systems and their effects on diversity of fauna. *Agroforest. Syst.* 70: 81-89.
- Moeskops, B.; D. Buchan; S. Van Beneden; V. Fievez; S. Sleutel; M. Gasper; T. D'Hose and S. De Neve. 2012. The impact of exogenous organic matter on SOM contents and microbial soil quality. *Pedobiologia* 55(3): 175-184.
- Montaño, N.M.; A.L. Sandoval-Pérez; M. Nava-Mendoza; J.M. Sánchez-Yañez y F. García-Oliva. 2013. Variación espacial y estacional de grupos funcionales de bacterias cultivables del suelo de un bosque tropical seco en México. *Int. J. Trop. Biol.* 61(1): 439-453.
- Moreno, G. and F.J. Pulido. 2009. The functioning, management and persistence of dehesas. In: Rigueiro-Rodríguez, A., McAdam, J., Mosquera-Losada, M.R. (eds), *Agroforestry in Europe*. Springer, pp. 127-160.
- Murgueitio, E. y M. Ibrahim. 2008. Ganadería y medio ambiente en América Latina. In: Murgueitio, E., Cuartas, C., Naranjo, J.F. (eds), *Ganadería del futuro: investigación para el desarrollo*. CIPAV, Cali Colombia, pp. 19-40.
- Murgueitio, E.; Z. Calle; F. Uribe; A. Calle and B. Solorio. 2011. Native trees and shrubs for the productive rehabilitation of tropical cattle ranching lands. *Forest Ecology and Management* 261: 1654-1663.
- Nannipieri, P. and P. Eldor. 2009. The chemical and functional characterization of soil N and its biotics components. *Soil biology and biochemistry* 41: 2357-2369.
- Navarro, G.; J.A. Molina and S. Vega. 2011. Soil factors determining the change in forests between dry and wet Chacos. *Flora* 206: 136-143.

- Navas Panadero, A. 2010. Importancia de los sistemas silvopastoriles en la reducción del estrés calórico en sistemas de producción ganadera tropical. *Rev. Med. Vet.* no.19.
- Negash, M. and M. Kanninen. 2015. Modeling biomass and soil carbon sequestration of indigenous agroforestry systems using CO2FIX approach. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 203: 147-155.
- Ng, E.; A. Patti; M. Rose; C. Scheffe; K. Wilkinson; R. Smernik and T. Cavagnaro. 2014. Does the chemical nature of soil carbon drive the structure and functioning of soil microbial communities? *Soil Biology & Biochemistry* 70: 54-61.
- Nogués, E.M.; O.E. Castro; R.J. Correa; M. Puricelli; H. Gómez Pérez y R. López. 2013. *Ziziphus mistol* Griseb. (mistol) su rol en la religión, la cultura popular, la alimentación humana y animal y su uso medicinal en el árido y semiárido del NOA. Información general sobre la importancia de este género en distintas regiones del mundo. *Revista de Divulgación Técnica Agrícola y Agroindustrial Facultad de Ciencias Agrarias-UNCa*. Revista N° 52 ISSN: 1852-7086. pag :1:16.
- Olk, D. and E.G. Gregorich. Overview of the Symposium Proceedings: Meaningful Pools in Determining Soil Carbon and Nitrogen Dynamics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70: 967-974.
- Peri, P.L.; J.A. Paez; J. Marcovecchio; C. Carranza; P. Laclau y T. Schlichter. 2015. Política forestal en apoyo a la implementación de sistemas silvopastoriles en Argentina. En: Peri, P (ed). 3° Congreso Nacional de Sistemas Silvopastoriles: VII Congreso Internacional Sistemas Agroforestales. Ediciones INTA. 716p. ISBN 978-987-521-611-2
- Plaza, C.; J.M. Fernández; E.I.P. Pereira and A. Polo. 2012. A Comprehensive Method for Fractionating Soil Organic Matter Not Protected and Protected from Decomposition by Physical and Chemical Mechanisms. *Clean -Soil, Air, Water* 40(2): 134-139.
- Pulsford, S.A.; D.B. Lindermayer and D.A. Driscoll. 2016. A succession of theories: Purging redundancy from disturbance theory. *Biological Reviews* 91(1): 148-167.
- Rice, R.A. and R. Greenberg. 2004. Silvopastoral systems: ecological and socioeconomic benefits and migratory bird conservation. In: Schroth, G., da Fonseca, G.A.B., Harvey, C.A., Gascon, C., Vasconcelos, H.L., Izac, A.M. (eds), *Agroforestry and Biodiversity Conservation in Tropical Landscapes*. Island Press, Washington, pp. 453-472.
- Rojas, J.M.; J. Prause; G.A. Sanzano; O.E. Arce and M.C. Sánchez. 2016. Soil quality indicators selection by mixed models and multivariate techniques in deforested areas for agricultural use in NW of Chaco, Argentina. *Soil & Tillage Research* 155: 250-262.
- Rosa, S.; F. BehrendsKraemer; M. Soria; L. Guerrero; H. Morrás; E. Figuerola and L. Erijman. 2014. The influence of soil properties on denitrifying bacterial communities and denitrification potential in no-till production farms under contrasting management in the Argentinean Pampas. *Applied Soil Ecology* 75: 172-180.
- Roscoe, R.; F.M. Mercante; I.C. Mendes; F.B. Reis Júnior; J.C.F. Santos and M. Hungria. 2006. Biomassa microbiana do solo: fracção mais ativa da matéria orgânica. In: Roscoe, R., Salton, F.M., Mercante, J.C. (eds), *Dinâmica da matéria orgânica dos solos em sistemas conservacionistas: modelagem matemática e métodos auxiliares*. Embrapa Agropecuária Oeste, Dourados, pp. 163-198.
- Salton, J.C. Fabio M. Mercante, Michely Tomazi, Josileia A. Zanatta, Germani Concenco, Wiliam M. Silva and Marciana Retore. 2014. Integrated crop-livestock system in tropical Brazil: Toward a sustainable production system. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 190 (2014) 70-79.
- Salton, J.C.; J. Mielniczuk; C. Bayer; A.C. Fabrício; M.C.M. Macedo and D.L. Broch. 2011. Teor e dinâmica do carbono no solo em sistemas de integração, agricultura-pecuária. *Pesq. Agropec. Bras.* 46: 1349-1356.
- San Miguel, C.; M. Dulinski and R. Tate. 2007. Direct comparison of individual substrate utilization from a CLPP study: A new analysis for metabolic diversity data. *Soil Biology & Biochemistry* 39: 1870-1877.
- Silberman, J. 2016. Diversidad microbiana y material orgánica del suelo. Tesis doctoral. Doctorado de la Fac. de Ciencias Agrarias y Forestales. Univ. Nac. de La Plata. Buenos Aires, Argentina.
- Silberman, J.; A. Anriquez; J. Dominguez-Nuñez; C. Kunst y A. Albanesi. 2015. La cobertura arbórea en un sistema silvopastoril del Chaco y su contribución diferencial al suelo. *Ciencia del Suelo* 33(1): 19-29.
- Smith, J.; B. Pearce and M. Wolfe. 2012. Reconciling productivity with protection of the environment: Is temperate agroforestry the answer? *Renewable Agriculture and Food Systems* 28(1): 80-92.
- Soler, R.M.; P.L. Peri; H.A. Bahamonde; V. Gargaglione; S. Ormaechea; L. Sánchez-Jardón; M.V. Lencinas and G. Martínez Pastur. 2015. Estado del conocimiento de las investigaciones en sistemas agro-silvo-pastoriles: una mirada para Sudamérica. En: Peri, P (ed). 3° Congreso Nacional de Sistemas Silvopastoriles: VII Congreso Internacional Sistemas Agroforestales. Ediciones INTA. 716p. ISBN 978-987-521-611-2

- Sparling, G.P. 1992. Ratio of microbial biomass carbon to soil organic carbon as a sensitive indicator of changes in soil organic matter. *Australian Journal of Soil Research* 30(2): 195-207.
- Stockmann, U.; M.A. Adams; J.W. Crawford; D.J. Field; N. Henakaarchchi; M. Jenkins; B. Minasny; A.B. McBratney; V. Courcelles; K. Singh; I. Wheeler; L. Abbott; D.A. Angers; J. Baldock; M. Bird; P.C. Brookes; C. Chenu; J.D. Jastrow; R. Lal; J. Lehmann; A.G. O'Donnell; W.J. Parton; D. Whitehead and M. Zimmermann. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 164: 80-99.
- Sullivan, B.W.; P.C. Selmants and S.C. Hart. 2012. New evidence that high potential nitrification rates occur in soils during dry seasons: Are microbial communities metabolically active during dry seasons? *Soil biology and biochemistry* 53: 28-31.
- Thorn, G. 1997. The fungi in soil. In: van Elsas, J., Trevors, J., Wellington, E. (eds). *Modern Soil Microbiology*. Marcel Dekker, New York, pp. 63-127.
- Tiquia, S. 2010. Metabolic diversity of the heterotrophic microorganisms and potential link to pollution of the Rouge River. *Environmental Pollution* 158: 1435-1443.
- Torsvik, V.; F. Daae; R. Sandaa and L. Ovreas. 1998. Review article: novel techniques for analysing microbial diversity in natural and perturbed environments. *J. Biotechnol.* 64: 53-62.
- Torsvik, V.; J. Goksoyr and F. Daae. 1990. High diversity in DNA of soil bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 56: 782-787.
- Vallejo, V.; Z. Arbelí; W. Terán; N. Lorenz; R. Dick and F. Roldan. 2012. Effect of land management and *Prosopis juliflora* (Sw.) DC trees on soil microbial community and enzymatic activities in intensive silvopastoral systems of Colombia. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 150: 139-148.
- Van Elsas, J.; G. Froids-Duarte; A. Keijzer-Wolters and E. Smit. 2000. Analysis of the dynamics of fungal communities in soil via fungal-specific PCR of soil DNA followed by denaturing gradient gel electrophoresis. *J. Microbiol. Methods* 43: 133-151.
- Van Veen, J.A. and P.J. Kuikman. 1990. Soil structural aspects of decomposition of organic matter by micro-organisms. *Biogeochemistry* 11: 213-233.
- Vincent, A.G.; B.L. Turner and E.V.J. Tanner. 2010. Soil organic phosphorus dynamics following perturbation of litter cycling in a tropical moist forest. *European Journal of Soil Science* 61: 48-57.
- Wander, M. 2004. Soil organic matter fractions and their relevance to soil function. In: Magdoff, K., Weil, R.R. (eds), *Soil Organic Matter in Sustainable Agriculture*. CRC Press, Boca Raton, Florida, EE.UU, pp. 67-102.
- Wang, G.; C. Welham; C. Feng; L. Chen and F. Cao. 2015. Enhanced soil carbon storage under agroforestry and afforestation in subtropical China. *Forests* 6(7): 2307-2323.
- Weber, K. and R. Legge. 2009. One-dimensional metric for tracking bacterial community divergence using sole carbon source utilization patterns. *Journal of Microbiological Methods* 79: 55-61.
- Weber, K.; J. Grove; M. Gehder; W. Anderson and R. Legge. 2007. Data transformations in the analysis of community-level substrate utilization data from microplates. *Journal of Microbiological Methods* 69: 461-469.
- West, A.W.; G.P. Sparling and W.P. Grant. 1987. Relationship between mycelium and bacterial population in stored, air dried and glucose-amended arable and grassland soil. *Soil Biology & Biochemistry* 19: 599-605.
- Woese, C.R. 1987. Bacterial evolution. *Microbiol. Rev.* 51: 221-271.
- Yin, R.; H. Deng; H. Wang and H. Zhang. 2014. Vegetation type affects soil enzyme activities and microbial functional diversity following re-vegetation of a severely eroded red soil in sub-tropical China. *Catena* 15: 96-103.



ABSORCIÓN DE LA RAZA BÓER POR CABRAS ANGLO NUBIAN Y CRIOLLAS

Renée N. David ^{1*}; Rubén D. Valencia¹; Gabriela C. Abdala¹;
Julia A. Lescano¹ y María E. Abdala¹

RESUMEN

Los materiales genéticos pueden ser evaluados a partir de caracteres morfológicos, citogenéticos, bioquímicos y moleculares. La importancia de los estudios sobre los modelos morfoestructurales caprinos es que se constituyen en una primera aproximación a la caracterización racial, conformando la base para el establecimiento de criterios de selección genética. Entre los métodos de análisis utilizados que ayudan en la caracterización de los materiales genéticos se menciona a los métodos multivariados. Es a través del Análisis Factorial que involucra al Análisis de Componentes Principales que se evalúa el grado de absorción de los rasgos morfoestructurales caprinos de la raza Bóer sobre Anglo Nubian y ecotipo Criollo, en diferentes estadios de cruzamientos. A través de estudios realizados en Santiago del Estero se ha logrado establecer que los individuos cruce $\frac{3}{4}$ de Bóer x Nubian y los Bóer puro por cruce son los mejor posicionados o los que más absorbieron las características de la raza Bóer; luego le siguen en orden decreciente de importancia: los cruce $\frac{1}{2}$ Bóer x Nubian, los cruce $\frac{1}{2}$ Bóer x Criolla, los cruce $\frac{7}{8}$ Bóer x Nubian, los cruce $\frac{1}{4}$ Bóer x Criolla y la cruce $\frac{7}{8}$ Nubian x Criolla.

Palabras claves. Caprinos, raza Bóer, ACP, mejora genética.

ABSORPTION BY RACE BOER GOATS ANGLO NUBIAN AND CREOLE

ABSTRACT

Genetic material can be evaluated from morphological, cytogenetic, biochemical and molecular. The relevance of studies on morphostructural models of goats, is that they constitute a first approach to racial profiling, providing the basis for establishing genetic selection criteria. Between methods of analysis used to help in characterizing genetic materials are mentioned to multivariate methods. It is through the factorial analysis involving the Principal Component Analysis, that to the degree of absorption of the morphostructural features of the Boer goat breed, on Anglo Nubian and Creole ecotype at different stages of crosses were evaluated. Through studies in Santiago del Estero it has been established that $\frac{3}{4}$ of goats crosses and pure Nubian x Boer crossbred Boer are better positioned or more absorbed the characteristics of the Boer race; then followed in decreasing order of importance: $\frac{1}{2}$ Boer x Nubian crosses, the crosses $\frac{1}{2}$ Boer x Creole, the Nubian x Boer crosses $\frac{7}{8}$, the cross $\frac{1}{4}$ Boer x Creole and Nubian crosses $\frac{7}{8}$ x Creole.

Key words. Goats, Boer breed, ACP, breeding.

¹ Facultad de Agronomía y Agroindustrias. Universidad Nacional de Santiago del Estero. UNSE. 4200. Santiago del Estero, Argentina.

* Mail: rnabdala@unse.edu.ar

INTRODUCCIÓN

El caprino es un animal proveedor de alimento de calidad para el hombre (leche y carne), de materias primas para la industria (leche para elaboración de quesos y otros productos lácteos, pelo y piel), y de abono orgánico para la agricultura orgánica, indicándose en la actualidad como especie estabilizadora de los ecosistemas, cuando es manejada adecuadamente, controlando el crecimiento de la maleza, limpiando el monte y evitando los incendios (Boza *et al.* 1997).

En la actual difusión de la cabra y aumento de su censo, intervienen diversos factores: bajo costo de producción caprina; obtención rápida de beneficios; facilidad de la alimentación con elevada utilización metabólica de los recursos groseros; aprovechamiento de espacios que sin su concurso quedarían improductivos; alta tasa de reproducción; elevadas calidades de sus producciones versus las de otras especies, particularmente en las áreas marginales revalorizando los espacios desfavorecidos; buena adaptación a todo tipo de ambiente y sistema de explotación; su pequeño tamaño que facilita el manejo, largas extremidades que le permite grandes desplazamientos durante el pastoreo, posibilidad de ramoneo; base de una industria transformadora de sus producciones; evita problemas ecológicos derivados del abandono de las zonas desfavorecidas (evitando fuegos, reservorios de zoonosis, etc.), una ventaja social es la de fijar poblaciones a medios difíciles, actividad que suele ser complementaria de otros empleos y en donde generalmente realiza un gran papel la mujer (Boza *et al.*, 1997).

Junto con ellos, existen también ciertos factores desfavorables que se oponen a dicha difusión tales como: pequeños productores de escasa formación que dificultan las transferencias de nuevas tecnologías; falta de recursos económicos que entorpecen posibles apoyos financieros; abundancia de “productores sin tierra” y/o propiedad atomizada; mal uso del suelo por sobre pastoreo de zonas próximas a los alojamientos; escasa asistencia técnica; problemas sanitarios de difícil erradicación; excesivos intermediarios en la comercialización de las producciones, así como fuertes oscilaciones en el precio de las mismas; necesidad de mayor mano de obra versus otras especies; variaciones estacionales en la oferta de leche y carne de animales jóvenes, y en su calidad nutritiva y sanitaria; escasos estudios regionales sobre producciones sostenidas de esta especie (Boza *et al.*, 1997; Moya *et al.*, 2001).

Existen evidencias de que los primeros caprinos y ovinos con destino a América fueron embarcados en las Islas Canarias por Colón y otros navegantes, siguiendo su ejemplo (Archivo de Sevilla, 1993).

Las cabras argentinas proceden de Andalucía y Galicia; entraron a través de los Andes y por el puerto de Buenos Aires. Descienden de las razas Blanca Celtibérica y Castellana de Extremadura, que fueron introducidas durante la conquista. Los descendientes de esta raza disminuyeron en peso y rendimiento cárnico, debido a un mal manejo y deficiencia alimenticia (Agraz García, 1981).

La selección natural obrada a través del ambiente, sumada a los cruzamientos indiscriminados, le han otorgado al pie de cría predominante, características propias, resultando en ejemplares de menor peso y tamaño que sus antecesoras españolas, con crías más pequeñas al nacimiento y escasas producciones de leche (debido a que son razas carniceras), pero dotadas de una extraordinaria rusticidad (Legname, *et al.*, 1996; De Gea *et al.*, 2007).

La Argentina tiene un stock estimado en aproximadamente 4.000.000 de cabezas, en poder de alrededor de 50.000 pequeños productores de escasos recursos, bajo nivel socio-cultural y con serios problemas con el dominio de la tierra. Su explotación tiene características de subsistencia y con problemas reproductivos y sanitarios que representan una seria limitante en la eficiencia de producción (Nogués *et al.*, 1990).

Del total de explotaciones caprinas en el país, Santiago del Estero cuenta con 13.454 (28,8 %), constituyéndose en la provincia que tiene mayor número de cabezas con 706.668, que representan aproximadamente el 47% de existencias en la región del NOA. Según estimaciones oficiales, otras provincias que registran mayor censo caprino son: Mendoza, Neuquén, Chaco, La Rioja, Salta, Catamarca, Córdoba, Jujuy, Formosa, Chubut y San Luis, en orden decreciente (SAGPyA, 2005).

La producción caprina de Santiago del Estero como en las otras provincias del Noroeste argentino se ha orientado tradicionalmente hacia la producción de cabritos, cuya venta o consumo constituyen un importante componente económico para las poblaciones rurales de esas provincias. El sistema de producción usado en esas regiones es el sistema extensivo, donde el ganado aprovecha la flora de los montes naturales disponibles, recibiendo escasa y a veces ninguno suplementación alimentaria por parte de los criadores. Este sistema de cría, siempre dependiente de la oferta forrajera de los montes, es fuertemente influenciado por los cambios estacionales que condicionan variaciones en el estado de las flora (Legname *et al.*, 1996).

Hasta ahora no se han aplicado métodos de mejoramiento para una producción más eficiente de cabritos. Los únicos métodos de mejoramiento que se mencionan haberse aplicado en cabras criollas en las provincias del NOA son cruzamientos con cabras de otro origen, por lo general del tipo lecheras, pero hasta ahora no se han valorado los resultados de tales cruzamientos (Legname *et al.*, 1996).

Las sucesivas importaciones de caprinos a la Argentina datan desde la década de los 50, en esta década, por esfuerzos privados y sin ningún tipo de control se introdujeron las razas *Saanen*, *Toggemburg* y *Anglo Nubian*. A principios de los 90 se introduce animales de las razas *Saanen*, *Anglo Nubian*, *Toggemburg*, *Alpino Francesa* y *Angora*, a nuestra provincia, con inscripción en la Sociedad Rural Argentina (Deza *et al.*, 2001). En 1993 se introduce los primeros animales de la raza *Bóer* en la Argentina. En el año 2000, la cabaña "Mileniun" de la localidad de Las Lomitas (Formosa) importa masivamente animales de la raza *Bóer* e instala un centro de inseminación artificial y transferencia de embriones. En la actualidad, ésta cabaña se ubica en la provincia de Buenos Aires, donde hacen transferencia y clonación de embriones.

Entre las razas caprinas especializadas en la producción de carne, se destaca la *Bóer*, la cual posee una gran estructura ósea, con músculos bien desarrollados, con énfasis en una pierna robusta, además presentan altas tasas de crecimiento y fertilidad, y un gran tamaño adulto. Los machos adultos pueden llegar a pesar 120 kg, mientras que las hembras adultas alcanzan hasta 80 kilos (Rojas *et al.*, 2004). Es originaria de Sommerset (Sudáfrica), proveniente de razas locales, incluyendo Bantu con europeas, Angora y con sangre india (De La Rosa, 2011).

La cabaña más grande de Sudamérica es la "*Bóer Valle Morado*" que se encuentra ubicada en Las Lomitas, provincia de Formosa. Otras provincias del NOA (Chaco, Santiago del Estero y Catamarca), la incluyeron como raza mejoradora de las características productivas de carne en los rodeos locales. (De La Rosa, 2011).

Los caracteres morfológicos nos permiten describir y caracterizar un individuo o un grupo de individuos (raza) de características similares, diferenciar al individuo de otro u otros individuos y al grupo (raza) de otros grupos (razas). Las medidas del desarrollo muscular de las distintas regiones corporales, el peso de los animales, etc., guardan relación con el rendimiento de canal o el propio valor económico de la masa muscular en función de su espesor y en consecuencia mayor o menor capacidad de fileteado. Además la morfología y su valoración, han servido a nivel de grupo, como guía básica a la hora de ordenar y clasificar los distintos grupos animales intraespecie, mantener o mejorar sus características exteriores, utilizando adecuadamente la selección-reproducción, llegando finalmente a la consolidación o creación de razas. Estos caracteres son de alta heredabilidad (0,4-0,7) y observables en ambos sexos (Sierra, 1997; Herrera *et al.*, 2009).

Los materiales genéticos pueden ser evaluados a partir de caracteres morfológicos, citogenéticos, bioquímicos y moleculares. Los métodos morfológicos pueden ser considerados como básicos y deben, por lo tanto preceder a los

otros mencionados, los que permiten hacer una caracterización más completa de los materiales genéticos evaluados (Bramardi, 2000).

En términos generales podría decirse que los métodos multivariados que ayudan a caracterizar a los materiales genéticos. Uno de los métodos multivariados, es el Análisis Factorial que involucra al Análisis de Componentes Principales (ACP), el cual ocupa un lugar primordial entre los métodos de análisis de datos, fundamentalmente debido a las representaciones geométricas de los mismos que transforman en distancias euclideas las proximidades estadísticas entre los elementos (Escofier y Pagès, 1992).

El ACP busca reducir la información, pasando de un conjunto de variables a otro más reducido que representa a las primeras, sin hacer ninguna hipótesis sobre el significado de los factores. Lo que interesa es describir cuales son las dimensiones principales (Hair *et al.*, 1999; Shaw *et al.*, 1999; Rojas *et al.*, 2000; Bramardi, 2000; David, 2002).

El aporte plasmado a lo largo del capítulo, es la evaluación del grado de absorción que presenta la raza Bóer ante los cruzamientos con otros tipos de cabras existentes en la provincia, tales como la criolla o local, la Anglo Nubian, cruce avanzada y en diferentes grados de mestizaje con la criolla; a través del estudio de la morfoestructura.

CARACTERIZACIÓN DEL AMBIENTE

Los datos que se presentan corresponden a estudios realizados sobre un rodeo caprino de la cabaña "El Niño" ubicada en la localidad de Upianita (departamento Silípica). Esta cabaña se encuentra en el Área de Riego de la provincia de Santiago del Estero, ubicada entre los 27° y 29° de Latitud Sur, 64° y 62° de Longitud Oeste. Cuenta con una superficie de 250 hectáreas, las cuales en su mayoría se encuentra con monte nativo siendo la principal fuente de alimentación de los animales.

Los suelos del área de riego son originados en sedimentos aluvio-eólicos, caracterizados por poseer textura media, prevaleciendo las arenas finas y limo, y de escaso desarrollo, definiendo de esta manera al perfil del tipo A-AC-C (entisoles); estas características le confieren al mismo un excesivo drenaje y poca retención de humedad (Duffou *et al.*, 1981).

Está inmersa en la región fitogeográfica del Chaco semiárido, en la que se distinguen dos estaciones opuestas: la estación lluviosa y de fuertes calores (primavero-estival) que abarca desde octubre hasta marzo y la estación seca de moderada temperatura (otoño-invernal) que se prolonga desde abril hasta septiembre. El promedio de lluvias anuales se encuentra alrededor de 575 mm,

percibiéndose un decrecimiento desde el este al oeste. El balance hídrico muestra una marcada deficiencia hídrica, que aparece en los doce meses del año, siendo más pronunciada en verano y más suave durante el invierno (EEA INTA La María).

Las temperaturas son del tipo continental, cálidas en verano y frío en invierno. La temperatura media anual es de 27 °C. En verano se presentan temperaturas medias entre 26 y 28 °C, con una máxima absoluta de hasta 47 °C. En invierno se registran temperaturas medias que van desde 12 a 14 °C con una mínima absoluta de hasta -10 °C. La ocurrencia de las heladas se presenta en la segunda mitad de otoño y las últimas a mediados del invierno (EEA INTA La María, 2013).

COMPOSICIÓN Y PARÁMETROS DEL RODEO

La composición racial del rodeo considerado se compone de 125 individuos correspondientes al ecotipo *Criollo*, a la raza *Nubian* cruce avanzada con *Bóer* y a diferentes niveles de mestizaje de ésta con el ecotipo *Criollo*. La evaluación se basó en una muestra de 50 cabras adultas seleccionadas al azar, sometidas a idénticas condiciones de manejo (ambientales, sanitarias y de alimentación). Es por ello que se considera que la variabilidad debida a los efectos del ambiente no influye; siendo nulo su aporte a la variabilidad fenotípica o total.

Las variables que permiten evaluar el grado de absorción de una raza, siguiendo el criterio establecido por Agraz García A. (1976) son las siguientes: Longitud del cuerpo (diámetro longitudinal) (**LC**), Largo de cabeza (**LCza**), Longitud del tronco (**LT**), Diámetro bicostal (**DB**), Altura a la cruz (**HCrz**), Altura al hueso retroesternal (**HHRt**), Diámetro dorsoesternal o profundidad de torax (**PrTo**), Perímetro de tórax (**PTor**), Perímetro de menudillo (**PMen**), Perímetro de caña (**PCña**), Ancho de hombros (**AHom**), Ancho de anca posterior (**AAPo**), Ancho

Tabla 1. Total de animales utilizados en el trabajo con sus respectivos cruzamientos y grado de cruzamiento.

Cruzamiento	Grado de cruzamiento	Cantidad de animales
<i>Bóer</i> puro x cruce	1	6
	0,5	8
<i>Bóer</i> x <i>Nubian</i>	0,75	15
	0,875	14
	0,25	1
<i>Bóer</i> x <i>Criollo</i>	0,5	2
	0,75	3
	0,875	1
TOTAL		50

de anca anterior (**AAAn**), Largo de anca (**LA**), Ancho de cabeza superior (**ACbS**), Ancho de cabeza orbital (**ACbO**), Peso corporal (**PV**), Cruzamientos (**Cruz**), los cuales para este estudio en particular se asignó: 1) Bóer puro por cruza; 2) Bóer x Anglo Nubian; 3) Bóer x Criollo y, por último Grado de cruzamiento (**GrCr**) (Tabla 1).

APLICACIÓN DEL ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

En la evaluación del grado de absorción de la raza Bóer, como se ha mencionado anteriormente, se utiliza el estudio que involucra el Análisis de Componentes Principales (ACP). El primer paso en dicho análisis consiste en la generación de una matriz de datos de 50 individuos, o filas y 19 variables, o columnas. Del análisis surge que en la matriz de los coeficientes de correlación se presenta el menor valor ($r = -0,57$) correspondiente a la asociación entre las variables Cruzamiento y Grado de Cruzamiento, mientras que el mayor ($r = 0,75$) surge entre el Perímetro Torácico y Diámetro bicostal.

Dado que una de las propiedades del ACP es mostrar el sentido de relación entre las variables y el grado de asociación entre ellas, las 19 variables se consideran como **variables activas**. Las variables, al no poseer las mismas unidades de medición, el ACP se realiza a partir de los datos centrados y reducidos.

El criterio de selección utilizado para los componentes principales fue el establecido por Káiser (citado por Bramardi, 2000), el cual está basado en la elección de los componentes principales cuyos valores (pesos) propios superan la

Tabla 2. Valores propios y contribución a la variancia total (absoluta y acumulada) entre las variables.

Ejes	Valores propios	Contribución sobre la Variancia total (valor absoluto)	Contribución sobre la Variancia total (valor acumulativo)
Eje 1	6,9463	36,56	36,56
Eje 2	2,0554	10,82	47,38
Eje 3	1,7230	9,07	56,45
Eje 4	1,2904	6,79	63,24
Eje 5	1,1947	6,29	69,52
Eje 6	0,9372	4,92	74,46

Referencia: la segunda columna muestra los primeros valores propios, o sea la variancia sobre los ejes principales que superan la unidad. La tercera columna indica los porcentajes de contribución para cada uno de los ejes principales. La cuarta columna muestra los porcentajes de contribución acumulativos para los distintos ejes.

unidad, las cuales según este autor son los mejor representados. Al factorizar la matriz simétrica de 19 x 19 variables que guarda las correlaciones entre las columnas de la matriz rectangular de información original, se obtiene que los seis primeros ejes principales explican un 74,46% del total de la variación entre las cabras (Tabla 2).

Al analizar las saturaciones o correlaciones que existen entre las 19 variables originales y los cuatro primeros componentes principales a fin de interpretar los gradientes subyacentes en ellos, se presenta que un gran número de variables intervienen en la construcción del **primer componente**, tal como se observa en la Tabla 3.

Este resultado no suele ser deseable para poder tener una buena interpretación de las representaciones gráficas. Sin embargo, resaltan por su magnitud las variables correspondientes a la caracterización de la conformación estructural

Tabla 3. Coeficientes correlación (r) entre las variables cuantitativas y los cuatro primeros ejes principales.

Variables	Componentes principales	Correlaciones variables – ejes			
		Eje 1	Eje 2	Eje 3	Eje 4
		r	r	r	r
1. Cruzamiento		-0,03	0,00	-0,92	-0,03
2. Grado de Cruzamiento		0,26	-0,28	0,78	-0,02
3. Longitud del cuerpo		-0,79	0,27	-0,06	-0,15
4. Largo de cabeza		-0,40	-0,63	-0,28	-0,33
5. Longitud del tronco		-0,79	0,07	-0,10	-0,13
6. Diámetro bicostal		-0,81	-0,05	0,12	0,14
7. Altura a la cruz		-0,74	0,30	-0,03	-0,36
8. Altura al hueco retroesternal		-0,19	0,48	0,20	-0,63
9. Diámetro dorsoesternal		-0,62	0,24	0,03	-0,09
10. Perímetro de tórax		-0,84	0,16	0,13	0,19
11. Perímetro de menudillo		-0,55	-0,39	-0,11	0,14
12. Perímetro de caña		-0,64	-0,17	0,05	-0,20
13. Ancho de hombros		-0,70	-0,36	-0,10	0,31
14. Ancho de anca posterior		-0,44	0,38	-0,05	0,08
15. Ancho de anca anterior		-0,62	0,35	0,08	0,21
16. Largo de anca		-0,36	0,39	-0,01	0,46
17. Ancho de cabeza superior		-0,40	-0,47	0,07	-0,31
18. Ancho de cabeza orbital		-0,65	-0,26	-0,18	0,09
19. Peso corporal		-0,81	-0,31	0,07	0,17

Referencia. Las variables están muy bien representadas cuando $r > 0,80$; bien representadas: $0,65 \leq r \leq 0,80$ y medianamente bien representadas cuando $r < 0,65$, (Philippeau, 1986).

de las cabras, principalmente: *perímetro de tórax*, *peso corporal* y *diámetro bicostal*, *longitud del tronco y del cuerpo*, continuando en importancia las asociadas a las características lecheras del animal: *altura a la cruz*, *ancho de hombro*, *ancho de cabeza orbital*, *perímetro de caña* y *menudillo*, *ancho de anca anterior* y *diámetro dorsoesternal*. Estas variables son las de mayor contribución a la variación de este eje, por lo que la Componente Principal Uno, podría considerarse: **“Tamaño del animal y condición lechera”**.

La contribución más importante al **segundo eje** se constituye en las variables correspondientes al *largo de cabeza* y *ancho de cabeza superior*, por lo que la Segunda Componente Principal podría ser interpretada como **“Tamaño de cabeza”**.

Con relación al **tercer eje**, los coeficientes de correlación de las variables *Cruzamiento* y *Grado de Cruzamiento* son las que presentan los valores más altos, en consecuencia la Tercer Componente Principal puede ser interpretada como **“Mestizaje”**.

La variable que más aporta al **cuarto eje** es la *altura al hueco retroesternal*, por lo cual podría interpretarse como **“Altura del animal”**

Los caprinos que actuaron en cada uno de los cruzamientos, fueron posicionados en los planos y espacios utilizados en el análisis de las variables observadas, conocida esta metodología como Biplot (Kempton, 1984) (Fig. 1). De acuerdo a lo anterior, los individuos que estén bien representados y se ubiquen hacia la izquierda del Componente Principal Uno (en el segundo y tercer cuadrante), tendrán mayor tamaño de cuerpo, de anca y alzada al suelo. Mientras que los que se ubiquen hacia la derecha (primer y cuarto cuadrante) tendrán la expresión opuesta de dichas características morfoestructurales, De la misma manera, los que se posicionen hacia abajo de la Segunda Componente Principal (tercer y cuarto cuadrante), tendrán más peso, cabezas más anchas y mayor grado de cruzamiento. Por el contrario, las cabras que se posicionen hacia arriba serán animales de menor porte, cabeza más pequeña y con menor grado de cruzamientos.

ANÁLISIS DE LOS INDIVIDUOS HÍBRIDOS

Dado que con el ACP se pretende evaluar la posible similitud entre los 50 animales, todas las cabras estudiadas se consideran como **individuos activos**.

Para conocer la calidad de dicha representación gráfica en la Figura 1, es necesario tener en cuenta el \cos^2 de los ángulos formados por los caprinos con cada uno de los componentes principales (Philippeau, 1986).

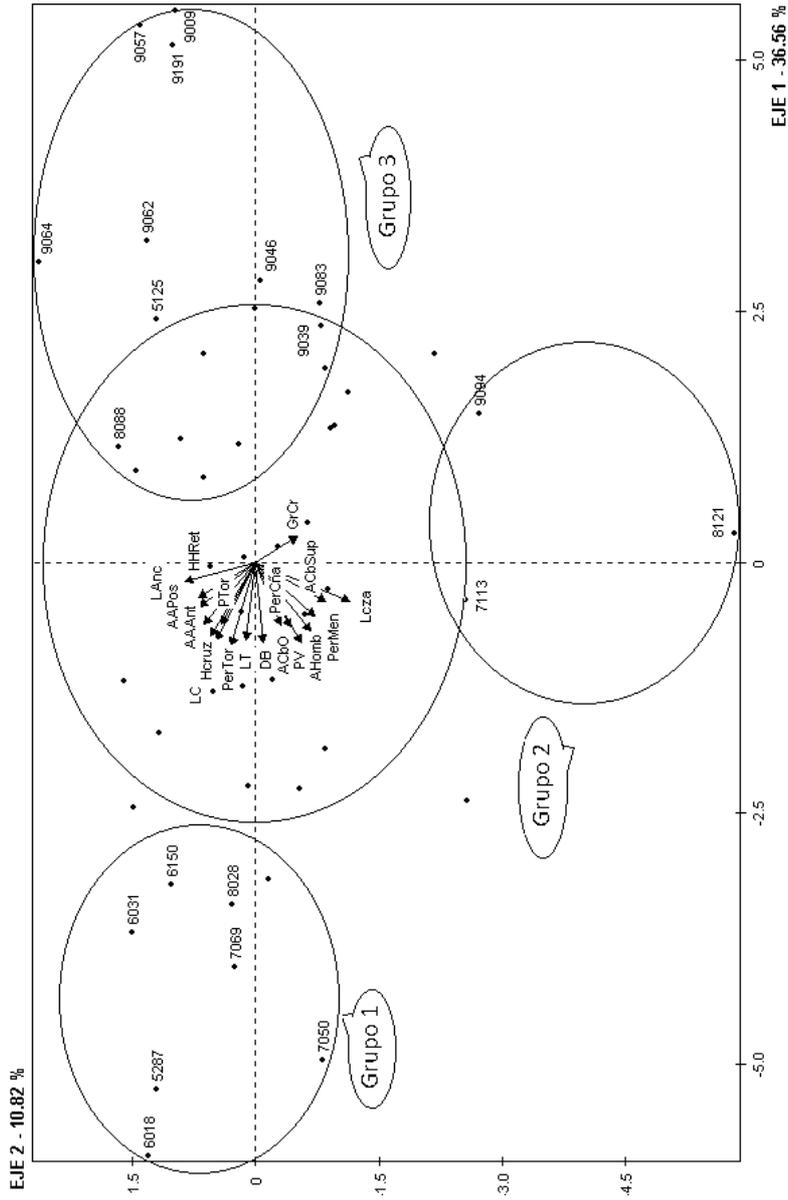


Figura 1. Representación gráfica en biplot de las cabras bien representadas y las variables sobre ellas observadas en el Plano 1-2.

Referencia: los números identifican a las cabras que se encuentran bien representadas en el plano. Los animales que se encuentran fuera del Círculo de Correlación son los que sobresalen en función de las características morfoestructurales estudiadas.

El número y el porcentaje de cabras que se encuentran bien proyectadas en los distintos planos ($\cos^2 > 0,50$) son los siguientes:

- Plano 1-2 = 20 caprinos - 40%
- Plano 1-3 = 19 caprinos - 38%
- Plano 1-4 = 16 caprinos - 32%
- Plano 2-3 = 6 caprinos - 12%
- Plano 2-4 = 5 caprinos - 10%
- Plano 3-4 = 2 caprinos - 4%

Al analizar la ubicación de los animales en el Plano 1-2 (Fig. 1), surge que de los 20 individuos bien representados en él, con una marcada representación de animales con sangre de Anglo Nubian en los cuatro cuadrantes:

Cruza de Bóer x Anglo Nubian: este cruzamiento es el que cuenta con más ejemplares (17 cabras) a saber:

- Tres ejemplares $\frac{1}{2}$ sangre: 6031, 7069 y 9064
- Siete ejemplares $\frac{3}{4}$ de cruce: 7113, 8121, 7050, 6018, 9057, 9046 y 8088
- Siete ejemplares $\frac{7}{8}$ de cruce: 9083, 9039, 9191, 9009, 9062, 8028 y 5125

Cruza Bóer x Criollo: con dos animales, caravaneados con 6150 ($\frac{1}{2}$ de cruce) y 9094 ($\frac{7}{8}$ de cruce).

Raza Bóer puro por cruce: con un sólo ejemplar identificado con 5287.

El Biplot agrupa a los animales en tres grupos bien caracterizados, a saber:

Grupo 1: ubicado en el segundo cuadrante, agrupa siete animales que se caracterizan por mayor tamaño de cuerpo, cabeza más grande, más macizos y de condición corporal superior. Son las cabras que más absorbieron las características de la raza Bóer. Estas cabras deberían ser consideradas cuando se requiera seleccionar animales para nuevas cruces con Bóer, dada las características sobresalientes en el rebaño. Los animales que sobresalen del grupo son los identificados como 6018 y 7050 ($\frac{3}{4}$ cruce BxN) que reúnen mejores caracteres inclusive que el animal identificado con 5287 (Bóer puro por cruce).

Grupo 2: conformado por tres animales posicionados en los cuadrantes tres y cuatro del citado plano. Se caracterizan por tener mayor grado de cruzamiento, cabezas robustas, con menos características lecheras y de altura moderada. Estos animales ocuparían un segundo lugar en cuanto a los objetivos de selección. El individuo identificado con 8121 es el que sobresale marcadamente con las características del grupo.

Grupo 3: posicionado en el cuadrante uno, es el que encuadra el mayor número de animales, que reúnen características opuestas al Grupo 1, por lo que estaría agrupando a las cabras que menos absorbieron los rasgos característicos de la raza Bóer. Cabe destacar que los animales con alto porcentaje de cruce con Bóer (9057, 9191 y 9009) ubicados en el extremo del grupo son los peor posicionados del grupo, al respecto se estima que tal incongruencia en la representación gráfica se debe a que en sus inicios el plantel caprino se conformó por un grupo heterogéneo de razas caprinas (Criollas, Anglo Nubian con distinto grado de cruzamiento y Saanen en menor proporción). Es así que tales cruces deben provenir de ejemplares con una alta proporción de sangre de la raza Criolla en cruce con Nubian en forma previa.

CONSIDERACIONES FINALES

Si bien el propósito que persigue el propietario es absorber la raza Bóer a través de distintas cruces con diferentes grupos raciales, se recomienda que tales cruzamientos sean realizados con animales que posean características del biotipo cárnico en cualquiera de las razas (Anglo Nubian) o ecotipos (Criollo, Local o Regional), ya que está demostrado que tales cruces le confieren animales con mayor porte, cabezas más robustas y cuerpos más macizos en un grado de cruzamientos.

El análisis multivariado realizado es una metodología de gran utilidad en la caracterización de las cabras con diferentes grados de cruzamientos. Asimismo, considerar que el ACP permite relacionar variables de importancia agronómica de acuerdo al nivel de correlación entre ellas. De la misma manera, puede agrupar a determinados animales de acuerdo al nivel de similitud. Esto permite la identificación de individuos deseables que pueden ser futuros parámetros indicadores de grado de cruce con Bóer en la producción caprina.

La caracterización realizada ha permitido describir e identificar cabras con valor agronómico deseables en función de las variables.

Agradecimiento

Por la buena predisposición y colaboración brindada para realizar el estudio, se agradece al Ing. Zoot. Ramón Álvarez, propietario de la Cabaña "El Niño", Upianita (Dpto. Silípica) Santiago del Estero, Argentina.

Bibliografía

- Agraz García, A. 1981. Cría y Explotación de la Cabra en América Latina. Editorial Hemisferio Sur. 363 pp.
- Agraz García, A. 1976. Desarrollo de la Ganadería Caprina Argentina. F.A.O, Roma.
- Archivo de Sevilla 1993. Colección Documentos inéditos, Tomo 42 «Secreta y construcción para la navegación desde España a la Isla de Santo Domingo y viceversa». Citado por De Gea, G; Petryna, A. *et al.*; en: "El Ganado Caprino en la Argentina". Universidad Nacional de Córdoba, Cátedra de Producción Ovina y Caprina. Río cuarto. Argentina.
- Bramardi, S.J. 2000. Estrategias para el análisis de datos en la caracterización de recursos naturales. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Estadística e Investigación Operativa. Valencia-España. 390 pp.
- Boza, J. y L. Albareda. 1997. Planificación Ganadera de Zonas Desfavorecidas, curso teórico práctico: calidad de carne de cabrito y quesería artesanal. EEA San Luis, Villa Mercedes. 4 pp.
- Bramardi, S.J. 2000. Estrategias para el análisis de datos en la caracterización de recursos naturales. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia. Departamento de Estadística e Investigación Operativa. Valencia-España. 390 pp.
- David, R.N. 2002. Caracterización morfológica y agronómica de plantas híbridas de cítricos de la EEA Famaillá-Tucumán. Tesis de Magíster Scientiae. Universidad Nacional de Mar del Plata. Programa de Postgrado en Producción Vegetal. Facultad de Ciencias Agrarias. Balcarce-Argentina. 228 pp.
- De Gea, G.; A. Petryna; A. Mellano; A. Bonvillani y P. Turiello. El Ganado Caprino en la Argentina. 2007. Universidad Nacional de Córdoba, Cátedra de Producción Ovina y Caprina. Río cuarto. Argentina.
- De La Rosa Carbajal, Sebastián. Manual de Producción Caprina. Primera Edición. Formosa, 2011. 90 p.: il.; 23x16 cm. Capítulo 5: Base Animal y Mejora Genética.
- Deza, C.; G. Pérez; M.P. Díaz; M.Y. Villar y C.F. Barioglio. 2001. Influencia de las razas Anglo Nubian y Saanen en la variabilidad fenotípica morfoestructural de las cabras Criollas del Centro Norte de Córdoba. *Rev. Arg. Prod. Anim.* Vol 21 Supl 1: 183-194.
- Duffou, R. *et al.* 1981. Caracterización de los suelos de la provincia de Santiago del Estero. Dirección de Minería y Geología. Ministerio de Economía. Gobierno de la Provincia de Santiago del Estero.
- EEA INTA La María-Santiago del Estero. 2015. Registros Agrometeorológico. <http://inta.gob.ar/documentos/informe-agrometeorologico>
- Escofier, B. y J. Pagès. 1992. Análisis factoriales simples y múltiples. Objetivos, métodos e interpretación. Edit. Universidad del País Vasco. Bilbao. 7-23 pp.
- Herrera, M. y M. Luque. 2009. Valoración morfológica de los animales domésticos. Coordinador Carlos Sañudo Astiz. Capítulo 3: Morfoestructura y sistemas para el futuro en la valoración morfológica y Capítulo 12: Valoración morfológica en el ganado caprino extensivo de carne. Ministerio de medio ambiente y medio rural y marino. España. pp. 97, 420.
- Kempton, R.A. 1984. The use of biplot in interpreting variety by environmental interactions. *J. of Agric. Sci. Cambridge* 103: 123-135.
- Legname, C.R.; R.N. David de Abdala y P. Moggio. 1996. Peso y Dimensiones Corporales de Caprinos Regionales de Santiago del Estero. *Revista Argentina de Producción Animal* Vol 16. Supl 1.
- Moya, B.L.; C.R. Legname y R.N. David. 2001. Caracterización Zoométrica del ganado caprino criollo santiagueño. Informe Final. Beca Iniciación. Sistema de Ciencia y técnica. CICYT. 44 p.
- Nogués, E.; A. Sotomayor y M. Curotto. 1994. Desempeño productivo y determinación del hábito dietario de caprinos en el Chaco Serrano Arido. Informe de la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de Catamarca.
- Philippeau, G. 1986. Comment interpréter les résultats d'une analyse en composantes principales. Edit. TCFE. Paris. 63.
- Rojas, O.; Alejandra; R. Meneses R.. 2004. Características de la Raza Bóer. La Serena. Chile. Instituto de Investigaciones Agropecuarias. *Boletín INIA* N° 115, 16 p.
- SAGPYA 2005. Existencias de ganado caprino. Dirección de Ganadería de la Secretaría de Agricultura, Ganadería, Pesca y Alimentación de la Nación.
- Shaw, P.E.; M.G. Moshonas; B.S. Busling; S.M. Barros and W.V. Widmer. 1999. Discriminant and principal component analyses to classify comercial orange juices based on relative amounts of volatile juice constituents. *Crop Sci.* 8: 467-485.
- Sierra, A.; A. Molina; J. Delgado; J. Hernández and M. Rivera. 1997. Zootechnical description of the creole goat of the Oaxaca region (Mexico). *Animal Genetic Resources Information* 21: 61-70.



CUENCA LECHERA CAPRINA DE SANTIAGO DEL ESTERO: PRODUCCIÓN PRIMARIA E INDUSTRIAL. DESARROLLO DE NUEVOS PRODUCTOS LÁCTEOS

Nora Pece^{1*}; Florencia Frau¹; Graciela Font de Valdez² y Raúl Paz¹

RESUMEN

La Cuenca lechera caprina del área de riego del río Dulce, ubicada en los departamentos Robles, Banda, Capital sur y Silípica norte, y las empresas lácteas que producen quesos caprinos, han sido estudiadas por diversos autores desde diferentes perspectivas. En este caso se realiza un aporte en relación con las características de los tambos caprinos, que impactan en la calidad de la leche que producen. Los resultados alcanzados permiten identificar las particularidades de éstos tambos, en manos de productores rurales, determinar la composición fisicoquímica y microbiológica de la leche producida, observando además que las características de la producción primaria impactan en la producción industrial de quesos, generando una dinámica en la cadena láctea caprina.

Por otra parte, se caracterizaron las industrias lácteas caprinas locales en cuanto a la disponibilidad de servicios, infraestructura y equipamiento que emplean, productos que se elaboran, rendimientos y los principales problemas que afrontan para mejorar su rentabilidad.

Considerando que dichas empresas se han dirigido exclusivamente a la producción de quesos se ha trabajado en el desarrollo de nuevos productos y procesos, se han diseñado fermentos con cepas autóctonas, pertenecientes al CERELA, con propiedades tecnológicas, para obtener nuevos productos diferenciados por su calidad: queso untable y una bebida láctea a base de suero.

Palabras claves. Leche de cabra, quesos caprinos, lactosuero, Santiago del Estero.

GOAT DAIRY REGION OF SANTIAGO DEL ESTERO: PRIMARY AND INDUSTRIAL PRODUCTION. DEVELOPMENT OF NEW DAIRY PRODUCTS

ABSTRACT

Goat milk Basin irrigation area of the Rio Dulce, located in the Robles, Banda, Capital south and north Silípica departments and dairies producing goat cheese, have been studied by various authors from different perspectives. In this case a contribution is made in relation to the characteristics of the dairy goats, impacting the quality of the milk produced. The results allow to identify the characteristics of these dairy farms owned by farmers, determine the physico-chemical and microbiological composition of the milk produced, further noting that the characteristics of primary production impact the industrial production of cheese, creating a dynamic in goat dairy chain.

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Facultad de Agronomía y Agroindustrias. Universidad Nacional de Santiago del Estero, Argentina.

² CERELA-CONICET, San Miguel de Tucumán, Argentina.

* Mail: nora_pece@hotmail.com

Moreover, local goat dairies were characterized in terms of availability of services, infrastructure and equipment they use, products made, performance and major problems faced to improve profitability.

Whereas those companies are exclusively focus to the production of cheese we worked on the development of new products and processes. We used new starters designed with native strains belonging to CERELA. These ferments has technological properties adequate to the development of new products differentiated by their quality: spreadable cheese and a milk-based drink whey.

Key words. Goat milk, goat cheese, whey, Santiago del Estero.

INTRODUCCIÓN

La producción lechera caprina de Santiago del Estero se concentra en la denominada Cuenca lechera caprina del área de riego del río Dulce, ubicada en los departamentos Robles, Banda, Capital sur y Silípica norte, con aproximadamente 3000 cabras (MAGYP, 2007) e incluye a la Cuenca lechera caprina de Santiago del Estero, que se localiza en los departamentos Robles, Banda y Capital, ubicados en el centro-oeste de la provincia. Dicha cuenca, conjuntamente con la zona de secano de Quimilí, en el departamento Moreno, concentran la mayor cantidad de caprinos y explotaciones de pequeños productores minifundistas del Noroeste Argentino (NOA) y ha desarrollado una cuenca lechera apuntando a la producción industrial de quesos de cabra (Gutman *et al.*, 2004). Por otra parte, también se destaca la producción lechera del departamento Río Hondo que se orienta a la elaboración artesanal y comercialización de quesos producidos en las unidades productivas (Monzón, 2013). El sistema de producción de leche que predomina es el extensivo, esto es, alimentación basada principalmente en el pastoreo realizado a campo abierto, utilizando los forrajes naturales como base de la alimentación. Estos sistemas son limitados por la inestabilidad y estacionalidad de sus producciones, así como por una comercialización deficiente e inadecuada en la mayoría de los casos (Bellido *et al.*, 2001).

Los sistemas caprinos lecheros en Santiago del Estero están caracterizados por ser explotaciones pequeñas, de bajo nivel tecnológico e insuficiente grado de capitalización. El sector lechero caprino en su mayoría está comprendido por explotaciones campesinas y en menor proporción microempresas en las que prevalece la mano de obra familiar (Paz *et al.*, 2003).

La complejidad de la actividad, los vaivenes experimentados por la demanda y oferta de leche y productos lácteos, han mostrado reacciones diferentes, mientras en algunos casos los productores se disponen a reinvertir en la actividad y/o generar una nueva oleada de fomento, en otros casos se ha optado por salir de la misma (Martínez Pagani, 2008; MINAGRI, 2009).

En cuanto a la cadena láctea caprina, en la Argentina, sólo cinco o seis empresas son grandes, consideradas “industrias”. La mayoría se encuentran en el NOA y tienen un promedio de producción de quesos de alrededor de 10.000 kg/año. Los tipos de productos elaborados son, en general, quesos semiduros, aunque también se producen quesos cremosos, feta, quesillos y dulce de leche (Gutman *et al.*, 2004). Las plantas lácteas que producen quesos caprinos en Santiago del Estero, se encuentran, en la mayoría de los casos, en una etapa de consolidación, por lo que sus procesos de elaboración no han sido estandarizados y están expuestos a variaciones de la calidad composicional y microbiológica de la leche de cabra que reciben.

La actividad de lechería caprina para la elaboración industrial de quesos en Santiago del Estero se inicia a fines de la década de los ochenta, cuando comienza a funcionar en la localidad de Forres, departamento Robles de la provincia de Santiago del Estero, una ONG cuyo objetivo fue fomentar el desarrollo rural de estas economías de subsistencia, sentando las bases de la cuenca lechera provincial (Paz *et al.*, 2002; Gutman *et al.*, 2004). En el año 2013, esta industria láctea interrumpe su producción. Conserva sus instalaciones y equipamiento y trabaja eventualmente alquilando las mismas.

En el año 1997 una empresa elaboradora de quesos caprinos se instala en Quimilí, departamento Moreno, con el apoyo de instituciones oficiales (CITIL) y desarrolla sus propios productos encarando procesos de reconversión o innovación productiva para la producción comercial de leche y quesos de cabra y cuenta con tambo propio conformado por un alto porcentaje de leche de cabra criolla (Gutman *et al.*, 2004).

En el año 1998, en San Carlos, departamento Banda, con un tambo propio de 40 cabras, arranca un emprendimiento de elaboración casera de quesos tipo fresco y semiduro y en el año 2003 inaugura su fábrica. Actualmente alquila su planta a una empresa de otra provincia, demanda leche de terceros localizados en los departamentos Robles y Banda y produce masa para queso (Paz *et al.*, 2011).

Se destaca también que existen diferencias entre las fábricas al momento de la recepción de la leche y las pautas de calidad exigidas por cada una de ellas (Pece *et al.*, 2008). Los procesos de elaboración empleados son los tradicionales y los fermentos lácticos empleados son de tipo comercial.

El sector lácteo caprino fue uno de los sectores de la producción de alimentos priorizado, en la década del 2000, en la provincia de Santiago del Estero, para llevar a cabo acciones tendientes al mejoramiento de la calidad y productividad en la pequeña y mediana empresa. Para fabricar productos lácteos de buena calidad es imprescindible contar con una materia prima de iguales característi-

cas ya que el procesador no puede devolver o incorporar una calidad inexistente y solo podrá, en algunos casos, “disimular” la mala calidad y lograr que la leche o el derivado fabricado con ella pueda ser apto para el consumo (Magariños, 2000).

Las plantas queseras insertas en la provincia de Santiago del Estero presentan particularidades propias de las pequeñas empresas y cumplen un rol fundamental en el desarrollo de la actividad lechera caprina. Como lo señalan Paz y Rodríguez (2004), las industrias queseras constituyen las empresas núcleos de la cadena y son ellas, las que por su naturaleza productiva receptan toda la ineficiencia de la trama productiva en general (producción primaria, industrial y mercado con los servicios en su conjunto). La industria quesera caprina enfrenta año tras año el desafío que plantea los vaivenes en los niveles de producción y la estacionalidad en la producción de leche de cabra, que constituyen una debilidad para el sostenimiento de esta actividad productiva.

La calidad tanto de la leche como de los productos lácteos caprinos que se elaboran ha sido durante los últimos años una preocupación para las empresas y para organizaciones tanto gubernamentales como no gubernamentales que interactúan en relación con la actividad lechera caprina. Asimismo la Universidad Nacional de Santiago del Estero, a través de sus docentes investigadores, se vincula y participa con los actores para brindar apoyo para avanzar en el logro de una mejor calidad y competitividad. En este último sentido, se han aportado datos sobre la calidad físicoquímica y microbiológica de la leche de cabra producida en la cuenca lechera y se han desarrollado nuevos procesos y productos lácteos caprinos.

Diversos autores y consultores han realizado estudios tendientes a describir cuantitativamente la evolución del sector lácteo caprino en el NOA, sin embargo se observa que este sector productivo está expuesto a permanentes cambios por lo cual la información resultante en un momento particular resulta difícil de proyectar en el tiempo.

A partir de un mayor conocimiento sobre las particularidades de los tambos lecheros caprinos, de la calidad de la leche que ellos producen y de las características de las industrias queseras locales, se busca señalar las principales fortalezas y debilidades que presenta el sector de producción industrial de quesos, aportando además al desarrollo de nuevos productos lácteos caprinos.

ASPECTOS METODOLÓGICOS

Verificación de tambos. Los establecimientos tamberos caprinos seleccionados para identificar sus características, son explotaciones campesinas localizadas

en la zona de influencia del departamento Robles. En este departamento se localizan aproximadamente 27 explotaciones campesinas de las cuales se seleccionaron 7 tambos, que estuvieran en período de ordeño al momento del estudio y que fueran los que mayores volúmenes de leche entregaban a la planta láctea de la zona. En la visita a los tambos se buscó identificar las variables más relevantes. Luego se realizó una segunda visita a cada tambo con la idea de establecer las condiciones de estructuras edilicias e higiénico-sanitarias para la producción de leche. Se trabajó empleando una Ficha de verificación de tambos (Pece *et al.*, 2008). Al mismo tiempo se obtuvieron muestras de agua que fueron remitidas al Laboratorio de Saneamiento Ambiental de la provincia para determinar su aptitud fisicoquímica y bacteriológica para el consumo.

Análisis físicos, químicos y microbiológicos. Para el estudio de calidad fisicoquímica y microbiológica de la leche de cabra de la cuenca lechera de Santiago del Estero se seleccionaron tres tambos caprinos de raza definida, con volúmenes de producción altos en relación con la media de la zona y 30 pequeños tambos caprinos que no cuentan con raza definida.

Las muestras de leche fueron extraídas una vez finalizado el ordeño, homogeneizadas en forma manual durante cinco minutos y trasladadas para su análisis en el laboratorio en condiciones higiénicas a temperatura de refrigeración (<8 °C) hasta su procesamiento. Los muestreos se realizaron durante 2 y 5 años, según los tambos. Para caracterizar la leche se emplearon los siguientes métodos: Determinación de grasa, proteína, lactosa y Sólidos no grasos (SNG) con analizador automático LactoStar Funke Gerber calibrado mediante técnicas de referencia (Normas FIL); determinación de Sólidos totales como la suma del porcentaje de grasa y SNG; determinación de acidez titulable (Acidez Dórnica) con método descrito en AOAC 947.05 y determinación de densidad con lactodensímetro. Para el análisis microbiológico se emplearon las siguientes técnicas: Recuento de Bacterias Aerobias Mesófilas (AMT), utilizando la metodología descrita en la norma FIL-IDF 100B:1991; Recuento de Coliformes Totales (CT), empleando el Método 2 para recuento de Bacterias Coliformes Totales descrito en ICMSFa (1996) y Coliformes Fecales (CF), según lo indicado en ICMSFb (1996).

Para el análisis estadístico se realizó un muestreo no experimental. Se utilizó el "Software" STATISTICA 6.0. Se determinaron valores de composición medios, máximos, mínimos y desviación estándar. Se determinó la existencia de diferencias significativas, entre las muestras utilizando ANOVA y prueba de Tukey ($P < 0,05$).

Caracterización de la industria quesera de Santiago del Estero. Se realizó un estudio descriptivo transversal que permitió, en base a un cuestionario-guía

elaborado previamente, obtener información referida a los siguientes criterios a evaluar: Disponibilidad de servicios, Materia prima, Proceso de elaboración, Tamaño de Planta, Mercado y los principales problemas que afrontan para mejorar su rentabilidad. Esta metodología incluyó evaluaciones cualitativas y cuantitativas. Para ello se diseñó en primer lugar una lista de preguntas que se abordaron a través de una entrevista con responsables de la producción de dos de las industrias lácteas caprinas locales que se identifican como F1 y F2. Se recabó información correspondiente al período 2006 a 2011.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de tambos lecheros caprinos

Los tambos visitados, son explotaciones campesinas que presentan un sistema extensivo de manejo del rebaño y no existe una cadena forrajera diseñada. Los animales se alimentan a monte con pasturas naturales de la región y tienen, en la mayoría de los casos, un suplemento alimenticio al momento del ordeño. Debido a los cambios naturales que se producen a lo largo del año, el tipo de alimentación que reciben los animales varía según la época del año. Entre los suplementos utilizados al momento del ordeño se señalaron: pelets, alfalfa, maíz, algarroba y chañar. La cantidad de cabras por rebaño varía entre 34 y 120 animales, que producen entre 0,5 y 1,5 L de leche por día cada una. El biotipo racial predominante es cruce Anglo Nubian sobre criolla. El rebaño se ordeña de forma manual una vez al día en horario matutino en el verano y por la tarde en invierno. En algunos tambos se realiza el ordeño dos veces al día. La leche de estos establecimientos se entrega a una planta de elaboración de quesos. En cuanto a las instalaciones de ordeño, en general se observa que los tambos cuentan con sala de ordeño, con diferentes estados de higiene, contigua a los corrales, con piso y paredes de mampostería, techo de chapa, tarima de ordeño de ladrillo con alisado y cepo de madera. Algunas salas de ordeño poseen un reservorio que permite enfriar la leche mientras se ordeña.

El 57% de los tambos dispone de energía eléctrica y el 57% posee agua potable para las operaciones de limpieza, y sólo el 27% posee ambas cosas. Los que no poseen agua potable de red, utilizan agua de pozo de 6-8 m, no apta para consumo, según indican los análisis bacteriológicos realizados.

En cuanto a la rutina de ordeño se observó que en un 42% de los casos el tambero aplica metodologías de trabajo para cuidar la higiene de la leche: lavado de manos previo al ordeño, uso de pañuelos o gorras en la cabeza, limpieza manual de la ubre y pezones para quitar la tierra, eliminación del primer chorro, filtrado de la leche con lienzo, enfriamiento mientras ordeña, lavado de utensilios

con agentes desinfectantes, etc. En los restantes casos, en general no existen, o se han perdido, las rutinas adecuadas para preservar la calidad higiénico-sanitaria de la leche. En general, carecen de recursos para sellar pezones y para realizar los controles de mastitis.

En cuanto a la cadena de frío que debe aplicarse a la leche, luego del ordeño, se relaciona directamente con la disponibilidad o no de energía eléctrica en el tambo. La leche ordeñada se conserva en freezer, propio o prestado, pero no se regula la temperatura, de manera que la mayoría de las veces la leche se congela, especialmente en el invierno. La leche se traslada finalmente 2 o 3 veces por semana a la planta de elaboración de quesos.

Los resultados de los análisis microbiológicos indican que en el 28% de los casos los recuentos de AMT se encuentran sobre el límite recomendado por el Código Alimentario Argentino (CAA) para la leche cruda (Valor de Referencia: < 500.000 ufc/mL). En el 100% de los casos los recuentos de CT, se encuentran sobre valores referenciados para este tipo de leche (Valores de Referencia: < 100 ufc/mL), en tanto que la investigación de CF resultó positiva en el 72% de los casos y el recuento de *Stafilococcus aureus*, se encuentra en el rango de 10^2 y 10^4 ufc mL⁻¹. Si consideramos la presencia de CF en la leche, se observaron resultados de desarrollo positivo en todos aquellos casos en los que en el tambo se emplea agua de pozo de menos de 8 m de profundidad. Sin embargo, se ve que en el 72% de los casos la leche presenta desarrollo de CF, cuando sólo el 43% de los tambos no posee agua potable ni energía eléctrica.

Calidad fisicoquímica y microbiológica de la leche

En la Tabla 1 se muestra la composición fisicoquímica promedio y el rango de su variación, para la leche de cabra de la cuenca lechera caprina de Santiago del Estero. El rango de variación observado, especialmente en el contenido de grasa y proteínas es característico de la producción lechera caprina de esta región. Trabajos previos realizados durante el período de lactación (Frau *et al.*, 2012) indicaron la existencia de diferencias significativas ($p < 0,01$) entre los meses para grasa, proteína y ST, observándose que los valores máximos en el porcentaje de grasa de la leche se presentan durante el invierno, con diferencias significativas ($p < 0,01$) respecto al resto de los meses del año. Asimismo, la composición de la leche de la cuenca se destaca por su contenido graso, respecto a la indicada por otros autores, para otras regiones del país y del mundo (Guo *et al.*, 2004; Castagnasso *et al.*, 2007; Degen, 2007; Ohiokpehai, 2003).

La Tabla 2 presenta los datos sobre calidad microbiológica de la leche y pone en evidencia debilidades en su calidad higiénica sanitaria si tenemos en cuenta lo establecido en el CAA. Esta información resulta de significativo valor

para conocer la calidad de la leche producida, con el fin, no sólo de establecer valores de referencia propios, sino también para estudiar y analizar cuáles son las principales causas que determinan su variación y cuáles de ellas podrán ser modificadas con el propósito de impactar positivamente en el desarrollo comercial de la cuenca.

Tabla 1. Composición físico-química media de leche de cabra de la provincia de Santiago del Estero.

Parámetro	Media	Máximo	Mínimo	DE
Grasa (%)	5,36	8,52	2,55	0,95
Proteína (%)	3,39	4,5	2,39	0,30
Lactosa (%)	4,32	8,78	2,98	0,63
SNG (%)	8,30	10,74	5,85	0,67
ST (%)	13,66	18,58	7,05	1,33
Acidez (°D)	17,61	26,00	9,00	3,36
pH	6,76	7,08	5,92	0,16
Densidad (g/mL)	1,026	1,037	1,031	0,002

Población N 1464, DE: Desviación estándar.

Tabla 2. Valores de referencia de calidad microbiológica de leche de la Cuenca Lechera Caprina de Santiago del Estero.

	AMT (log ufc/mL)	CT (log ufc/mL)	Estáfilococos coagulasa positiva (log ufc/mL)	CF (% Muestras Positivas)
Media	4,96	3,75	4,6	72
DE	1,98	1,54	2,022	
Mínimo	2,90	0,96	2,04	
Máximo	7,04	4,04	4,9	

Los elevados valores de composición química encontrados hacen que la leche de cabra de la región sea una potencial alternativa a los problemas de desnutrición de algunos sectores de la población y un atractivo para las fábricas elaboradoras de queso, que verán incrementado el rendimiento quesero.

Caracterización de la industria quesera de Santiago del Estero

La cadena agroalimentaria lechera caprina de la Cuenca lechera caprina del área de Riego del Río Dulce está integrada por los productores lecheros caprinos y las Plantas lácteas caprinas que transforman la leche y comercializan los productos elaborados.

Las tres empresas lácteas caprinas instaladas actualmente en la provincia de Santiago del Estero destinan la totalidad de leche que reciben a la elaboración de diferentes tipos de quesos caprinos que comercializan en la provincia y en otros puntos del país. Dos de las plantas reciben leche de la Cuenca lechera de Santiago del Estero y la tercera se ubica en Quimilí. De acuerdo a lo señalado en otro estudio, desde sus orígenes hay una fuerte heterogeneidad en cuanto a su concepción y funcionamiento (Paz *et al.*, 2011).

Las dos fábricas estudiadas reciben leche de productores campesinos y de un tambo vinculado a la industria láctea. Esta característica les permite amortiguar las variaciones que se producen en el suministro de leche proveniente de los pequeños productores.

Las dimensiones contempladas en el análisis de las industrias lácteas queseras caprinas de Santiago del Estero son: Disponibilidad de servicios públicos de agua, energía eléctrica y gas y los de generación de calor y frío; Materia prima, en relación a la producción y recepción de leche; Proceso de elaboración, que incluye las etapas del proceso de elaboración, los productos que elaboran, períodos de trabajo y equipamiento disponible; Tamaño de Planta, donde se considera el volumen de producción y el personal disponible y por último Mercado, observando fundamentalmente los canales de venta de quesos.

En la Tabla 3, a partir de la información recogida de la entrevista realizada a los responsables de las industrias, se presentan las características de las Industrias lácteas queseras F1 y F2, en las dimensiones indicadas:

Tabla 3. Características de las Industrias lácteas queseras caprinas de Santiago del Estero.

Disponibilidad de Servicios	
Suministro de agua potable	F1: Agua potable de pozo. Consumo: 4000 a 5000 L/día. F2: Reciben agua de red de la cooperativa de la zona. Consumo: 1500 L/día.
Suministro de energía eléctrica	F1/F2: Conectadas a red eléctrica pública. Consumo aproximado: 5000 Kwh. (Variable en función de la producción).
Suministro de gas/combustible	F1: Gas oil para la caldera. Consumo: 100 L/semanal; 150 a 200 L/semana en el verano. F2: Leña para la caldera. Consumo: 2 m ³ de leña/15 días.
Generación de calor en fábrica	F1: Caldera de 6 m ³ . F2: Caldera a leña.
Generación de frío en fábrica	F1: Cámara de maduración eléctrica, 0 a 14 °C, 5x4x3 m y se usa agua de pozo para refrigerar la tina quesera. F2: Poseen 2 equipos de frío para refrigerar la cámara y enfriar las tinas. Temperatura de las cámaras 10-12 °C. Se emplea agua fría para refrigerar la tina quesera.

continuación ►

continuación Tabla 3. Características de las Industrias lácteas queseras caprinas de Santiago del Estero.

Materia Prima	
Producción de leche	<p>F1: Raza de las cabras: el establecimiento es además propietario del tambo y las cabras son A. Nubian con criolla, la mayoría y un poco de Sannen. Alimentación: con pastos en verano y en invierno se suplementa. Tipo de ordeño: en el tambo de su propiedad el ordeño es mecánico. Pequeños productores: ordeño manual. Vol. de leche producido: 0,5 a 1,0 L leche/día/cabra.</p> <p>F2: Raza de las cabras: el establecimiento es además propietario del tambo y las cabras son Anglo Nubian con criolla, la mayoría, y un poco de Sannen; las de los restantes productores Anglo Nubian cruza con criolla. Alimentación: con pastos y monte en verano y en invierno se suplementa. En general se suplementa durante el ordeño. Tipo de ordeño: En el tambo propio el ordeño es mecánico. Pequeños productores: ordeño manual. Vol. de leche producido: 0,5 a 1,5 L leche/día/cabra.</p>
Recepción de la leche	<p>F1: Origen de la leche: el 70% de la leche proviene de tambo propio; el 25% de otros y el resto corresponde, sólo en verano, a pequeños productores de la zona (distantes a no más de 10 km de la planta). Controles en la planta a la leche: Se realiza control de acidez Dornic. Se acepta hasta 21°D. Cuando surgen problemas se contacta al INTI-CITYL de Rafaela.</p> <p>F2: Origen de la leche: recibe de tambos propios y de tamberos habilitados por la planta. La proporción varía a lo largo del año: en verano el aporte del tambo propio llega al 30% y en el invierno al 65%. En promedio 50% tambo propio y 50% productores. Controles en la planta a la leche: Acidez Dornic se acepta hasta 20°D, pH, Temperatura, se acepta entre 0 y 5 °C, CMT, densidad, grasa, reductasa, prueba de fermentación. Tienen establecido criterios de aceptación de la leche y los tambos deben estar verificados.</p>
Proceso de elaboración de quesos	
Etapas del proceso	<p>F1: Higiene de la Materia prima. De la ordeñadora pasa al tanque de frío luego de un filtrado (lienzo), posteriormente a la Tina de elaboración previo a nuevo filtrado. Pasteurización de la leche a 63 °C - 10 min a 30 min, depende del maestro quesero. Se realiza en la tina quesera. Sistema de enfriamiento: Agua de pozo a 18-20 °C. Tipo de fermentos y cuajo empleados: Se emplean fermentos mesófilos y termófilos (lío-filizados) comerciales para leche de vaca y cuajo sólido comercial. Tipo de prensado que se aplica a los quesos: Se emplea el prensado manual y en las piezas más grandes el prensado en prensa. Tipo de salado empleado: salado en salmuera. Tipo de envasado del producto: se realiza envasado al vacío. Rendimiento quesero promedio: 12%. Tipo y destino del efluente: suero lácteo que es retirado de la planta por un productor que cría cerdo.</p> <p>F2: Higiene de la materia prima: Se realiza un filtrado con malla en la cañería de ingreso de la leche a la planta. Pasteurización de la leche a 65 °C - 30 min. Se realiza en la tina quesera. Sistema de enfriamiento: Se realiza en las tinas con agua helada del sistema de enfriamiento. Tipo de fermentos y cuajo empleados: se emplean fermentos comerciales, mesófilos y termófilos liofilizados para leche de vaca y cuajos líquidos vacunos comerciales. Tipo de prensado que se aplica a los quesos: se emplea prensa para queso Cheddar y Gouda. El resto es escurrido y trabajo con presión manual. Tipo de salado empleado: salado en salmuera para la mayoría de los quesos. Para queso feta se usa salado en masa.</p>

continuación ➤

continuación Tabla 3. Características de las Industrias lácteas queseras caprinas de Santiago del Estero.

Proceso de elaboración de quesos	
Etapas del proceso	Tipo de envasado del producto: se realiza envasado de los quesos al vacío en bolsas termocontraíbles. El sistema es bueno pero el costo de las bolsas es alto. Rendimiento quesero promedio: 12,5 a 13,5%. Tipo y destino del efluente: suero lácteo que se regala a productores que lo retiran para alimentación animal.
Productos que se elaboran	F1: Queso semiduro tipo Chevrotín madurado y sin madurar; en ambos casos con el agregado de condimentos (pimienta negra, ají, orégano y albahaca) y natural. El de orégano y albahaca (en ese orden) son los de mayor proporción. El 80% de estos quesos producidos son del tipo natural. También se elabora queso tipo provoleta (de 2 kg y 10 cm de diámetro) que se venden enteros y fraccionados (250 g). F2: Gouda (pasta semidura), Chevrotin (pasta semidura), Feta (pasta semiblanda), Rowen (pasta blanda), Suave (untable), Cheddar (pasta semidura 5 meses de maduración). Los dos primeros son los más conocidos y vendidos.
Período de trabajo de la planta láctea	F1: se trabaja todo el año, todos los días, salvo el domingo. La recepción de leche es diaria, 312 días al año en promedio. F2: se trabaja todo el año, en elaboración y en otros trabajos como limpieza, envasado, etc. En verano se elabora 3 o 4 veces por semana y en invierno se elabora 2 o 3 veces por semana. La leche llega refrigerada de los productores el día de la elaboración. Período de elaboración promedio 156 días al año. Se trabaja de lunes a viernes desde las 5 de la mañana que se recoge la leche hasta aproximadamente las 13 hs.
Equipamiento	F1: origen del Equipamiento. La ordeñadora, la caldera y la tina quesera (se compraron usadas) son de origen nacional. Los tanques son Alfa Laval (Multinacional-Suecia). Estado del equipamiento: se considera bueno salvo la caldera que necesita renovación. Antigüedad del equipamiento: la cámara tiene 5 años. El resto del equipamiento más de 10 años. F2: Origen del equipamiento, nacional. Estado del equipamiento: muy bueno para el equipamiento de la planta en general (tina e instalaciones). Regular para la caldera y la envasadora al vacío. Antigüedad del equipamiento: en general más de 10 años. Prensa 5 años.
Tamaño de Planta	
Volumen de producción	F1: superficie cubierta de la planta de elaboración: 110 m ² . Volumen de leche diario procesado: 250 L (abril) a 1000 L (enero). Volumen de leche mensual procesado en el período 2006 a 2010: 7500 a 13.000 L/mes. Peso de queso producido por mes en el período 2006 a 2010: 900-1600 kg/mes. Capacidad de tinas y tanque de almacenamiento: Posee una tina, con camisa de 1100 L de capacidad. El tanque de almacenamiento para leche es de 1000 L. Ambos equipos son de acero inoxidable. De acuerdo al tamaño (o ventas anuales) es una pequeña empresa. F2: superficie cubierta de la planta de elaboración: 100 m ² . Volumen de leche diario procesado: 500 L (invierno) a 1000 L (verano). Volumen de leche anual procesado en el período 2008 a 2010: 75.000 y 90.000 L/año. Peso de queso producido por año en el período 2008 a 2010: 10.000-12.000 kg/año. Capacidad de tinas y tanque de almacenamiento: poseen dos tinas queseras: una de 1000 L y otra de 500 L. Ambas cuentan con camisa y están conectadas a la cañería de vapor. Además cuentan con una tina de 250 L que se usa para queso feta, pero no está conectada a vapor. F1: cantidad de personas que trabajan en la planta. En la sala de ordeño, fábrica y administración: 5 personas + 1 administrativo. De ellos, 2 personas trabajan en la Planta de elaboración (8 hs día). Nivel de capacitación: bueno.

continuación ►

continuación Tabla 3. Características de las Industrias lácteas queseras caprinas de Santiago del Estero.

Tamaño de Planta	
Personal	F2: cantidad de personas que trabajan en la planta: 2 operarios, 1 Director técnico y 1 supervisor. Nivel de capacitación: Bueno.
Mercado	
Comercialización	F1: destino de los productos elaborados: El 70% de la producción se vende en Capital Federal y provincia de Buenos Aires. El 13% en Córdoba; 12% en Santa Fe y el resto (1-2%) en Posadas, Mendoza, Bariloche, Ushuaia, etc., y en la propia planta de elaboración. Forma de venta: la planta vende a través de mayoristas que están en Buenos Aires y Córdoba. Poseen habilitaciones de Bromatología y SENASA. F2: destino de los productos elaborados: Se vende en Santiago del Estero y en otras provincias: Tucumán, Santa Fe, Buenos Aires. Forma de venta: la organización es la que comercializa. Se vende en la misma planta y en oficinas de Fundapaz de Santiago del Estero y de otras provincias. Poseen habilitaciones de Bromatología y SENASA.

Fuente. Elaboración propia.

Cabe señalar que F1 fue incrementando su capacidad de producción de 900 a 1600 kg queso/mes durante el período 2006 a 2011 y F2 produjo en el período 2008 a 2011 aproximadamente 10.000 kg queso/año. En ambas plantas la capacidad del equipamiento instalado permitiría incrementar el volumen de producción.

En la Tabla 4 se indican las causas que las industrias identifican como problemas para mejorar la rentabilidad y la escala de valoración de los mismos. Esta información permite definir los aspectos que deben ser estudiados y abordados.

Tabla 4. Problemas que enfrenta la empresa, según la siguiente escala: (5) Alto; (4) Medio; (3) Bajo; (2) No es problema; (1) No sabe.

F1	F2
a- Disponibilidad de la materia prima: 5	a- Disponibilidad de la materia prima: 2
b- Precio de la materia prima: 2	b- Precio de la materia prima: 4
c- Calidad de la materia prima: 2	c- Calidad de la materia prima: 3 (tienen establecido criterios de aceptación de la leche y los tambos deben estar verificados)
d- Calidad y homogeneidad de los productos que se elaboran: 2	d- Calidad y homogeneidad de los productos que se elaboran: 2
e- Comercialización de los productos elaborados: 2	e- Comercialización de los productos elaborados: 5
f- Precio de los productos que se elaboran: 2	f- Precio de los productos que se elaboran: 2
g- Capacitación del personal: 4	g- Capacitación del personal: 4

Fuente. Elaboración propia.

en cada caso. Para F1 los principales problemas se vinculan con la Disponibilidad de materia prima y la Capacitación del personal, en tanto que para la F2 los problemas principales se vinculan con el Precio de la materia prima, la Comercialización de productos elaborados y la Capacitación del personal.

Desarrollo de nuevos productos lácteos caprinos

A fin de impulsar la diversificación de la producción para obtener productos con mayor valor agregado y mejorar los índices productivos de la cadena para obtener materias primas y productos de alta calidad, haciendo uso eficiente de los recursos productivos, por ejemplo, empleando fermentos caprinos lácticos, se observa la necesidad de articular la actividad primaria con la industrial para que se oriente hacia mercados no cubiertos o bien que sean capaces de desarrollar nuevos productos especiales que aporten beneficios nutricionales a la propia población. Ello implica un desafío científico tecnológico.

El Centro de Referencia de Lactobacilos (CERELA), cuenta con un importante banco de cepas autóctonas caprinas de la provincia de Santiago del Estero, con potenciales propiedades funcionales, que han demostrado propiedades tecnológicas para su aplicación al desarrollo de nuevos productos lácteos caprinos como quesos y bebidas obtenidas a partir de suero caprino de quesería.

En este sentido, desde la Facultad de Agronomía y Agroindustrias, se plantearon diversas acciones científico tecnológicas para aportar al desarrollo de nuevos productos lácteos caprino empleando dichas cepas autóctonas:

Quesos untables de cabra elaborados con cultivo iniciador autóctono. Las queserías locales actualmente utilizan cultivos iniciadores comerciales de la especie bovina, y el proceso de elaboración de queso untable no ha sido estandarizado. Una comprensión detallada del efecto de la temperatura de pasteurización, cultivo iniciador, y temperatura de incubación debe permitir optimizar el proceso, aumentar el rendimiento del queso, y mejorar la calidad del producto final. El estudio realizado permitió describir el método de preparación de queso de cabra para untar e investigar los efectos sobre la elaboración de condiciones específicas (temperatura de pasteurización, cultivo iniciador, y temperatura de incubación) en la composición, rendimiento, reología, y características sensoriales del producto final. Los resultados mostraron el impacto de las variables estudiadas sobre el queso de cabra untable, evidenciando que es posible mejorar el rendimiento del queso, sus propiedades reológicas y la percepción sensorial del producto cuando la leche se pasteuriza a 75 °C durante 30 minutos; también se puede mejorar el rendimiento quesero mediante la reducción de la temperatura de incubación de 42 °C a 37 °C. Los quesos elaborados con cultivo iniciador

autóctono mostraron mejores características sensoriales y un pH más alto en comparación con los quesos elaborados con el cultivo comercial (Frau *et al.*, 2014).

Bebida láctea fermentada. La materia prima empleada fue suero lácteo, derivado de la elaboración de quesos caprinos. Se trabajó con 2 cepas de bacterias lácticas pertenecientes al cepario del CERELA. El objetivo buscado fue determinar el crecimiento y comportamiento cinético de dichas cepas en suero lácteo caprino como única fuente de nutrición. En primer lugar se seleccionaron los tratamientos previos del suero: pasteurización a 75 °C, 20 min y filtración. La fermentación se realizó a 37 °C, con inóculo activo al 10%. Las cepas, mostraron capacidad para crecer en suero lácteo, metabolizar la lactosa como fuente de carbono y energía y producir ácido láctico. Las cepas 1 y 2 crecieron a una tasa específica de crecimiento máxima y constante de 0,28 hs^{-1} y 0,19 hs^{-1} y la fase de latencia duró 1,71 hs y 1,89 hs, respectivamente. La concentración de ácido láctico para la cepa 1 incrementó 5 veces el valor inicial en el suero y 4 veces para la cepa 2; se observó una marcada disminución del pH y consumo de lactosa, en ambos casos. Los valores al final de la fermentación fueron para las cepas 1 y 2, respectivamente: $8,74 \times 10^7 \text{ufc/mL}$ y $2,03 \times 10^7 \text{ufc/mL}$; $3,62 \pm 0,03$ y $3,74 \pm 0,12$ de pH; $5,13 \pm 2,08$ y $4,15 \pm 2,12$ g/L ácido láctico; $3,78 \pm 0,42$ y $3,73 \pm 0,37\%$ de lactosa. Los resultados alcanzados permiten concluir que los fermentos lácticos autóctonos inoculados en suero lácteo caprino lograron crecer en este medio gracias a la composición de nutrientes de la materia prima inicial y permiten sugerir su empleo para el desarrollo de nuevos productos lácteos (Serrano *et al.*, 2014).

CONSIDERACIONES FINALES

Dentro de la cadena láctea caprina se evidenciaron debilidades que permiten orientar futuros estudios y acciones a desarrollar. Los vinculados a la producción de leche, principalmente por carencia o precariedad de servicios e infraestructura de los tambos, que impactan en la calidad y en la cantidad de leche producida para sostener la rentabilidad de las plantas queseras caprinas. También deben resolverse los problemas de comercialización de productos elaborados y capacitación de personal de la industria.

Como fortaleza, señalamos la infraestructura y equipamiento disponible en la industria local y los recursos científicos y tecnológicos disponibles para optimizar procesos y transferir desarrollos de nuevos productos lácteos caprinos.

Asimismo, la búsqueda de la optimización del rendimiento quesero en plantas de elaboración de quesos caprinos involucra no sólo a los atributos de calidad del queso sino también la visión de un negocio sustentable a mediano y largo plazo.

Bibliografía

- AOAC. Official Methods of Analysis. Association of official Analytical Chemists, 15ª Edición, 1990.
- Bellido Martín, M.; M. Escribano Sánchez; F.J. Mesías Díaz; A. Rodríguez de Ledesma Vega y F. Pulido García. 2001. Sistemas extensivos de producción animal. *Arch. Zootec.* 50: 465-489.
- Castagnasso, H.; E. Miceli; M. Dietrich y R. Lacchini. 2007. Composición de leche de cabra criolla y cruce Criolla x Nubian. Vº Congreso de Especialistas en Pequeños Rumiantes y Camélidos Sudamericanos, Mendoza, Argentina, 2007. Código Alimentario Argentino http://www.anmat.gov.ar/alimentos/normativas_alimentos_caa.asp.
- Degen, A.A. 2007. Sheep and goat milk in pastoral societies. *Small Ruminant Research.* 68: 7-19.
- Frau, F.; G. Font de Valdez and N. Pece. 2014. Effect of Pasteurization Temperature, Starter Culture, and Incubation Temperature on the Physicochemical Properties, Yield, Rheology, and Sensory Characteristics of Spreadable Goat Cheese. *Journal of Food Processing.* Volume 2014. Article ID 705746, 8 pages. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/705746>.
- Frau, F.; G. Font de Valdez; R. Paz and N. Pece. 2012. Composición físico-química y calidad microbiológica de leche de cabra en rebaño bajo sistema extensivo en Santiago del Estero (Argentina). *Revista de la Facultad de Agronomía, La Plata Vol* 111(1): 1-7.
- Guo, M.; Y. Park; P. Dixon; J. Gilmore and P. Kindstedt. 2004. Relationship between the yield of cheese (Chevre) and chemical composition of goat milk. *Small Ruminant Research.* 52: 103-107.
- Gutman, G.; M.E. Iturregui y A. Filadoro. 2004. Propuestas para la formulación de políticas para el desarrollo de tramas productivas regionales. El caso de la lechería caprina en Argentina. Serie Estudios y perspectivas. Editado por Naciones Unidas. Oficina de la CEPAL en Buenos Aires.
- ICMSF. 1996. Microorganismos de los Alimentos, Técnicas de análisis microbiológicos Volumen I. 2ª Edición. Zaragoza, España: editorial Acribia. 128-140.
- ICMSFa. Recuento de coliformes: Técnica del número más probable (NMP). Método 2.
- ICMSFb. Determinación de organismos coliformes de origen fecal. Método 2 (Europeo).
- International Dairy Federation. Enumeration of Microorganisms-Plate Loop Technique at 30° C. Standard FIL-IDF 100B:1991.
- Magariños, H. 2000. Producción higiénica de la leche cruda. Una guía para la pequeña y mediana empresa. Derechos sobre la presente impresión: Organización de los Estados Americanos OEA.
- MAGYP. 2007. Plan estratégico para el sector caprino provincial. Departamento de Rumiantes Menores. http://www.mina.gri.gob.ar/site/ganaderia/caprin05-informacion_caprina/_archivos/000004-situacion%20caprina/000130_santiago%20del%20estero.pdf
- Martínez Pagani, María José. 2008. Nuevos Capricultores Tamberos en Santiago del Estero: motivos y expectativas. IX Congreso Argentino de Antropología Social. Facultad de Humanidades y Ciencias Sociales-Universidad Nacional de Misiones, Posadas.
- Monzón Julieta. 2013. Acceso al mercado de pequeñas productoras de leche de cabra y derivados. Programa regional de fortalecimiento institucional de políticas de igualdad de género en la agricultura familiar del Mercosur. [http://www.minagri.gob.ar/site/areas/genero_mercosur/06-Biblioteca%20Virtual/_archivos/100930-Informe%20-%20Acceso%20al%20mercado%20de%20peque%C3%B1as%20productoras%20de%20leche%20de%20cabra%20y%20derivados%20\(Julieta%20Monz%C3%B3n\).pdf](http://www.minagri.gob.ar/site/areas/genero_mercosur/06-Biblioteca%20Virtual/_archivos/100930-Informe%20-%20Acceso%20al%20mercado%20de%20peque%C3%B1as%20productoras%20de%20leche%20de%20cabra%20y%20derivados%20(Julieta%20Monz%C3%B3n).pdf).
- Ohiokpehai, O. 2003. Processed Food Products and Nutrient Composition of Goat Milk. *Pakistan Journal of Nutrition* 2(2): 68-71.
- Paz, R.; H. Lipshitz; R. Álvarez y P. Usandivaras. 2003. Diversidad y análisis económico en los sistemas de producción lecheros caprinos en el área de riego del Río Dulce-Santiago del Estero-Argentina. ITEA. *Producción Animal* 99A(1): 10-40.
- Paz, R. y colaboradores. 2002. Sistemas de producción campesinos caprinos en Santiago del Estero. Proyección y desafíos para el desarrollo del sector. San Miguel de Tucumán: Ed. Fundapaz.
- Paz, R. y R. Rodríguez. 2004. Desarrollo territorial, cambios institucionales y transformación productiva. Sistematizando la experiencia de la cuenca lechera caprina en Santiago del Estero, Argentina. En: RIMISP <http://www.rimisp.org/FCKeditor/UserFiles/File/documentos/docs/pdf/04.pdf>

APORTES DE LA FAYA (UNSE) PARA EL DESARROLLO AGROPECUARIO Y AGROINDUSTRIAL DEL NOA

- Paz, R.; V. Gonzalez; A. Karol y N. Pece, N. 2011. Pequeña producción y cadenas de valor desde el enfoque SIAL. El caso de la lechería caprina en Santiago del Estero-Argentina. *En: De la leche al queso. Queserías rurales en América Latina. Boucher y Brun (cords)*, pág. 359 a 390. Editores: Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura y Grupo Editorial Miguel Ángel Porrúa; pág. 359-390. ISBN: 978-607-401-502-7. México. 409 páginas.
- Pece, N.; F. Frau; J. Togo; G. Larcher y R. Paz. 2008. Estado de Situación de Establecimientos Tamberos Caprinos de Santiago del Estero, Argentina. IV congreso internacional de la red SIAL.
- Serrano G.; A. Avila; T. Peinetti; F. Frau; G. Font y N. Pece. 2014. Crecimiento y cinética de la fermentación de suero lácteo caprino por Bacterias lácticas. V Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos (CICYTAC) 17 al 19 de noviembre. Córdoba, Argentina. Secretaría de Ciencia y Tecnología.

CALIDAD DE CANAL Y CARNE DE MACHOS ENTEROS JÓVENES Y NOVILLOS EN SISTEMA PASTORIL CON SUPLEMENTO

María Zimerman¹; Sandra Luz Martínez²; María José Fernández Salom²; Diego Bottegal¹; Olegario Hernández¹ y José Nasca¹

RESUMEN

La categoría “Macho Entero Joven” (MEJ) fue creada por el Ministerio de Agricultura Ganadería y Pesca de la Nación Argentina en el 2010 y se impulsó con el propósito de aprovechar ciertas ventajas productivas de los animales enteros respecto de los castrados. En la Argentina no existe tradición productiva a escala comercial de MEJ, existiendo un vacío de información en lo que se refiere a su producción en sistemas de base pastoril con suplementación. Este trabajo se realizó con el objetivo de comparar parámetros de calidad de canal y carne de MEJ y novillos (NOV) alimentados en sistema pastoril con suplementación y faenados en dos momentos. Se determinó rendimiento de faena, área de ojo de bife y espesor de grasa dorsal. Se midió pH, color y capacidad de retención de agua de la carne madurada un día. Se analizó perfil de textura en muestras maduradas 3 y 15 días, y se estimó la composición tisular de las canales a través de disección de la 10^o costilla. Los resultados muestran que los MEJ generan canales más pesadas, magras y con mayor proporción de magro que los NOV. No se evidenciaron diferencias en los parámetros de calidad de carne en las categorías estudiadas.

Palabras claves. Macho entero joven, calidad de carne, calidad de canales.

CARCASS AND MEAT QUALITY OF YOUNG BULL CATEGORY RAISED IN GRAZING CATTLE SYSTEMS WITH SUPPLEMENTATION

ABSTRACT

Young bull category was created by the Ministry of Agriculture, Livestock and Fisheries of Argentina in 2010, and was promoted in order to take advantage of some productive characteristics of these animals compared to castrated ones. Argentina has a lack of information on the performance of MEJ produced in grazing systems. The aim of this study was to compare carcass and meat quality traits of steers (NOV) and MEJ raised in a grazing systems with supplementation, and slaughtered in two different dates. Dressing percentage, rib eye area and fat thickness were calculated. Instrumental color, pH and water holding capacity were measured in 1 day aged meat samples. Texture profile was analyzed on three and 15 day aged samples of *Longissimus dorsi* muscle. Tissue carcass composition was estimated through dissection of 10th rib. Results showed that MEJ produce heavier and leaner carcasses compared to NOV, while there were no significant difference between categories on meat quality traits.

Key words. Young bulls, meat quality, carcass quality.

¹ Instituto de Investigación Animal del Chaco Semiárido (IIACS) INTA.

² Instituto de Ciencia y Tecnología de los Alimentos, Facultad de Agronomía y Agroindustrias, UNSE.

* Mail: zimerman.maria@inta.gob.ar

INTRODUCCIÓN

En la Argentina, la producción cárnica es de gran importancia y tiene como destino principal el abastecimiento del mercado interno que se caracteriza por un elevado consumo de carnes (aproximadamente $100 \text{ kg hab}^{-1} \text{ año}^{-1}$), de los cuales aproximadamente 56 kg lo constituye la carne vacuna (INTA, 2011). En la actualidad, uno de los desafíos de los productores agropecuarios es el de desarrollar sistemas de producción que den lugar a una mejora en la velocidad de crecimiento de los animales, en la eficiencia de conversión alimenticia y en el desarrollo de la canal, cualitativa y cuantitativamente. En el año 2010, el Ministerio de Agricultura Ganadería y Pesca crea a través de la resolución N° 4906/2010 una nueva categoría vacuna denominada Macho Entero Joven (MEJ). Los bovinos enteros ganan peso más rápido, convierten alimento en carne magra más eficientemente y presentan una buena relación músculo: grasa, cuando se los compara con los bovinos castrados (Arthaud, *et al.*, 1977). En la Argentina no existe tradición productiva a escala comercial de MEJ. Sin embargo, a partir de la creación de esta nueva categoría se abren posibilidades de producción y comercialización para la ganadería nacional. En la zona agroecológica del Chaco Semiárido se están llevando a cabo ensayos para estudiar el uso de MEJ en situaciones de producción a corral (Picallo *et al.*, 2012). Sin embargo, hay un vacío de información que refiera a la producción de MEJ en sistemas de base pastoril con suplementación. En el presente trabajo se evaluó y comparó la calidad de la canal y de la carne de MEJ y NOV de la raza Braford engordados en un sistema de alimentación de base pastoril con suplementación.

MATERIALES Y MÉTODOS

Animales y tratamientos

El ensayo se llevó a cabo en el Instituto de Investigación Animal del Chaco Semiárido (IIACS) ubicado en el departamento Leales, provincia de Tucumán ($27^{\circ}11'10.60''\text{S}$ y $65^{\circ}14'32.45''\text{O}$) a una altitud de 335 m snm. Se trabajó con 60 animales machos de la raza Braford individualizados con caravanas numeradas. En el momento del destete (edad promedio 6 meses) se seleccionaron al azar 30 individuos los cuales fueron castrados quirúrgicamente. Dichos animales constituyeron el tratamiento Novillo (NOV), mientras que los 30 restantes quedaron sin castrar constituyendo el tratamiento: Macho Entero Joven (MEJ). A cada tratamiento se le asignó un potrero de 14 hectáreas implantado con *Chloris gayana cv Finecut* (Grama Rhodes), manejado a través de pastoreo rotativo. La carga media anual fue de 2 cab ha^{-1} de pastura. Los animales se pesaron individualmente al inicio del ensayo y luego cada 28 días, con un des-

baste de 18 horas. La suplementación se ajustó con el propósito de lograr un aumento medio diario (AMD) invernal de 600-700 g animal⁻¹ día⁻¹, y un AMD estival de 1 kg animal⁻¹ día⁻¹. Durante la recría la ración se fue modificando comenzando con 2,5 kg de maíz entero y 0,65 kg de expeller de soja, para luego alcanzar 2 kg de maíz entero 1 kg de molido y 1,5 de expeller de soja. Durante la Terminación la ración estuvo conformada por 3 kg de maíz entero, 2 kg de maíz molido y 1 kg de expeller de soja. La composición nutricional estimada de los alimentos utilizados fue: Maíz: Materia Seca (MS): 85,7%; Proteína Bruta (PB): 9,7%; Energía Metabolizable (EM): 3,22 Mcal; Expeller de Soja: MS:98,1%; PB:45,2%; EM: 2,88 Mcal.

Se estableció como criterio de faena el cumplimiento de dos condiciones simultáneas: nota de condición corporal ≥ 6 (en escala de 1-9) + espesor de grasa dorsal $\geq 5,0$ mm (medido por ultrasonografía). Se establecieron dos fechas de faena:

1. En el momento en el que el 50% de los animales del tratamiento NOV cumpliera con el criterio de faena.
2. En el momento en el que el 50% de los animales del tratamiento MEJ cumpliera con el criterio de faena.

En cada fecha de faena se seleccionaron al azar 8 animales de cada tratamiento que cumplieran con los criterios establecidos. Los mismos fueron enviados a faena en forma conjunta (mismo transporte, el mismo día). El día anterior a la carga los animales fueron mantenidos en corrales sin acceso a alimento pero con libre disponibilidad de agua para bebida.

Variables analizadas

Inmediatamente antes de cargar los animales al camión que los transportó hasta el matadero frigorífico se registró la siguiente información: Peso vivo (PV); Nota de condición corporal (CC); Espesor de grasa dorsal *in vivo* (EGD_{iv}) y área de ojo de bife *in vivo* (AOB_{iv}) ambos medidos por ultrasonografía con ecógrafo Aquila Vet.

Los animales fueron trasladados hasta el matadero frigorífico Forres Beltrán S.A. ubicado a 153 km del IIACS. Al día siguiente del arribo a la planta de faena los animales fueron sacrificados siguiendo la normativa vigente de SENASA. Se inspeccionó el proceso de faena controlando la identificación individual de los animales y se registró la siguiente información: tipificación de las canales asignada por el personal de la planta faenadora (según sistema vigente por el Ministerio de Agroindustrias, Dirección Matriculación y Fiscalización), peso de la media canal caliente (PCC) y se estimó el rendimiento de faena a través de

la siguiente fórmula: $Rto = \left(\frac{PCC}{PV} \right) \times 100$. Se tomó la medida de pH y temperatura de la carne utilizando peachímetro portátil Hanna HI 99163. Las mediciones se realizaron por duplicado a los 45 min y a las 24 h post-faena siguiendo la metodología propuesta por Garrido *et al.* (2005). A las 24 h *post-mortem* se tomaron muestras del músculo *Longissimus dorsi* ubicado entre la 8ª y 13ª costilla. En los laboratorios Centrales del Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimento sede Zanjón de la Facultad de Agronomía y Agroindustria de la Universidad Nacional de Santiago del Estero se valoraron los siguientes parámetros relativos a calidad de canal y carne: Área de ojo de bife *post-mortem* (AOB_{pm}) a través de calcografía sobre acetato y posterior cálculo del área con planímetro y espesor de grasa dorsal *post-mortem* (EGD_{pm}) utilizando calibre digital. Estimación de la composición tisular de la canal a través de disección del trozo monocostal de la 10ª costilla, siguiendo la metodología propuesta por García Torres *et al.* (2005); Color instrumental de la carne utilizando colorímetro portátil Minolta (Modelo CR-300) siguiendo la metodología propuesta por Albertí *et al.* (2005); Capacidad de Retención de Agua determinada a través del método de jugo exprimible de carne cruda siguiendo la metodología propuesta por Pla Torres (2005). Perfil de textura sobre muestras de *Longissimus dorsi*s sometidas a 3 y 15 días de maduración. El tiempo de maduración para cada una de las muestras fue aleatorizado dentro del mismo músculo (costillas 8-9 y 11-12). Las muestras fueron maduradas envasadas al vacío y refrigeradas a 4 °C ± 1 °C en oscuridad. Luego se congelaron a -20 °C ± 1 °C hasta su procesamiento. Las muestras se descongelaron refrigeradas durante 24 h, luego fueron cocinadas con Grill Prensa Speedy G3 Modelo 1096, 220 Voltios, Frecuencia 50 Hz. Potencia 3 Kw hasta alcanzar una temperatura en la parte interna de la muestra de 70 °C siguiendo los lineamientos generales de AMSA (1995). El perfil de terneza instrumental fue determinado con Texturómetro TA.XT Plus.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con respecto a la clasificación de las canales, el 92% de las pertenecientes a NOV de la primera faena fueron clasificadas como Novillitos (es decir peso media canal inferior a 125 kg), y el 8% fueron clasificadas como Novillo (peso media canal superior a 125 kg), mientras que para la misma faena, el 67% de las canales de los MEJ se clasificaron como Novillito y el 33% como Novillo. En cuanto a los animales sacrificados en la segunda faena, la totalidad de las canales de los MEJ fueron clasificadas como Novillo mientras que el 90% de los NOV recibieron la misma clasificación, quedando las restantes canales clasificadas como Novillito. Con respecto a la clasificación por engrasamiento la totalidad de las canales de MEJ fueron clasificadas en ambas faenas como

“grasa 1”, mientras que las canales de los NOV recibieron mejores clasificaciones: en la primera faena el 69% fueron clasificadas como “grasa 1” mientras que el 31% restante se clasificó como “grasa 2”, y en la segunda faena el 60% fueron clasificadas como “grasa 1” mientras que el 40% restante se clasificaron como “grasa 2”. En cuanto a la tipificación final de las canales de ambas categorías, en las dos faenas la totalidad de las canales estuvieron clasificadas como canales con destino “consumo especial o exportación”. Estos resultados coinciden con lo presentado anteriormente por varios autores, tales como Arthaud *et al.* (1977), Field (1971) y Knight *et al.* (1999), quienes plantearon que las canales de toros jóvenes son más pesadas y tienen menor grado de engrasamiento que las de los novillos ambos de similar edad. Estos autores destacan que los toros jóvenes en varias oportunidades son clasificados como novillos dependiendo de su nivel de engrasamiento.

En la Tabla 1 se presentan los resultados de los parámetros relativos a la calidad de las canales para ambas categorías en las dos fechas de faena. Se halló efecto de ambos factores: categoría y faena para las variables PV, PCC y AOB_{pm}. Solamente se halló efecto de la categoría sobre el EGD tanto medido *in vivo* con ecógrafo como el medido *post-mortem* en laboratorio y se observó interacción entre ambos factores para la variable CC. Los mayores valores en peso tanto vivo como de canales a favor de los MEJ coinciden con lo reportado por Arthaud *et al.* (1977), Field (1971) y Knight *et al.* (1999), mientras que los

Tabla 1. Valores promedios de los parámetros de calidad de las canales de Machos Enteros Jóvenes y Novillos sacrificados en dos momentos. Significancia de los factores para cada variable.

Variable	FAENA 1		FAENA 2		ANOVA		
	MEJ	NOV	MEJ	NOV	Cat.	p-valor	
	Media	Media	Media	Media		faena	cat x faena
PV	434,75	400,75	505,25	455,63	**	**	ns
CC	5,75	6,13	6,38	6,00	ns	ns	*
PCC	245	226,75	289,5	273,13	*	**	ns
Rto	56,3	56,51	57,43	59,9	ns	ns	ns
AOB _{pref}	67,32	62,51	67,70	67,48	ns	ns	ns
EGD _{pref}	5,84	7,80	5,78	9,51	**	ns	ns
AOB _{pm}	75,85	62,62	92,54	77,25	**	**	ns
EGD _{pm}	3,2	5,54	3,2	10,25	**	ns	ns

Referencias: PV: peso vivo pre-faena; CC: condición corporal pre-faena; PCC: peso canal caliente; RTO: rendimiento de faena; AOB_{pref} y EGD_{pref}: área de ojo de bife y espesor de grasa dorsal medido *in vivo* con ecógrafo; AOB_{pm} y EGD_{pm}: área de ojo de bife y espesor de grasa dorsal medido *post-mortem* en laboratorio.

mayores valores de AOB y menores de EGD para los MEJ hallados en el presente trabajo coinciden con lo reportado por Worrel *et al.* (1987); Morgan *et al.* (1993); Purchas *et al.* (2002) y Knight *et al.* (1999), quienes hallaron diferencias en el AOB a favor de los machos enteros y en el EGD a favor de los novillos. Los animales faenados en la segunda faena (de ambas categorías) presentaron mayores pesos vivo y de canal y también mayor AOB que aquellos faenados en la primera faena. Esto puede atribuirse a que en la segunda faena los animales tenían en promedio 3 meses más de vida que aquellos faenados en la primera fecha. Resulta importante destacar la baja correlación hallada entre los parámetros AOB y EGD tomados en pre-faena y *postmortem*. Posiblemente esta baja correlación se deba a la poca experiencia del personal para la realización de las ecografías, como también a la calidad del desollado de las canales durante la faena.

En la Tabla 2 se presenta la composición porcentual de los tejidos obtenidos por disección de la 10^{ma}. costilla de las canales de las categorías estudiadas y sacrificadas en dos momentos. Se halló efecto de la categoría sobre la proporción de grasas (subcutánea e intermuscular), magro y sobre los desperdicios. En este último grupo se incluyen ganglios linfáticos, grandes vasos sanguíneos y gruesos nervios, ligamentos, tendones, aponeurosis y fascias. Solamente se halló efecto de la faena sobre el componente desperdicios mientras que no se observó interacción entre los factores en estudio. Los resultados indican que los MEJ presentan mayor proporción de tejido magro, menor de tejido graso e igual proporción de hueso que los NOV. Estos resultados son coincidentes a lo reportado por Martínez *et al.* 2009 quienes caracterizando las canales de toritos de la raza Asturiana concluyeron que mayor proporción de músculo en la canal y menor de grasa satisfacen mejor la demanda de los consumidores europeos.

Tabla 2. Valores promedios de las proporciones de los tejidos obtenidos por disección de la 10^{ma} costilla de canales de Machos Enteros Jóvenes y Novillos sacrificados en dos momentos. Significancia de los factores para cada variable.

Variable	FAENA 1		FAENA 2		ANOVA		
	MEJ	NOV	MEJ	NOV	Cat.	p-valor faena	cat x faena
	Media	Media	Media	Media			
% Grasa Subcutánea	5,8	10,3	6,0	10,0	**	ns	ns
% Grasa Intermuscular	9,6	13,6	9,2	14,3	**	ns	ns
% Magro	61,5	54,6	64,8	55,1	**	ns	ns
% Hueso	21,1	18,9	18,9	18,8	ns	ns	ns
% Desperdicios	2,0	2,6	1,1	1,8	*	*	ns

En la Tabla 3 se presentan los resultados de parámetros relativos a la calidad de la carne de ambas categorías en las dos fechas de faena. Solamente se halló efecto de la categoría sobre la coordenada azul-amarillo del color (b^*), mientras que hubo efecto significativo del factor faena sobre el pH medido a los 45 min y a las 24 h post-faena, como también sobre la coordenada verde-rojo del color (a^*). Si bien estadísticamente se halló efecto sobre la faena en los valores de pH, los valores hallados se encuentran dentro del rango de los valores normales para la especie bovina. En el presente trabajo no se halló efecto de la categoría sobre el valor de pH final de la carne. En la bibliografía consultada varios autores reportan mayores valores de pH final en la carne de machos enteros jóvenes comparado con el obtenido en la carne de novillos (Field, 1971; Knight *et al.*, 1999; Purchas *et al.*, 2002, Picallo *et al.*, 2012). Sin embargo, otros autores como Ruiz de Huidobro *et al.* (2003), Cervieri *et al.* (2012) y Bonfatti *et al.* (2013) no encontraron diferencias en el pH final de la carne de MEJ comparados con otras categorías. Otros autores, tales como Pighin *et al.* (2013) y Mounier *et al.* (2006) reportaron que las diferencias en los niveles de pH pueden atribuirse a las condiciones de manejo de los animales en las instancias anteriores a la faena más que a la categoría de los mismos. Con respecto al color de la carne, en el presente trabajo solo se halló efecto de la categoría sobre la coordenada b^* del color. Estos resultados coinciden parcialmente con lo hallado por Knight *et al.* (1999) quienes reportaron menores valores de a^* y b^* en el músculo *longissimus dorsi* de toros jóvenes alimentados en pasturas comparados con la de novillos provenientes del mismo sistema. En cuanto a la CRA, al igual que en el trabajo realizado por Ruiz de Huidobro *et al.* (2002) no se encontraron diferencias en los valores de CRA de la carne entre categorías.

Tabla 3. Valores promedios de los parámetros de calidad de la carne de Machos Enteros Jóvenes y Novillos sacrificados en dos momentos. Significancia de los factores para cada variable.

Variable	FAENA 1		FAENA 2		ANOVA		
	MEJ	NOV	MEJ	NOV	cat	p-valor	
	Media	Media	Media	Media		faena	cat x faena
pH45	7,15	7,15	6,68	6,67	ns	**	ns
pH24	5,71	5,65	5,85	5,76	ns	*	ns
L*	46,62	45,72	46,93	46,12	ns	ns	ns
a^*	14,24	13,94	14,91	15,05	ns	*	ns
b^*	2,55	3,33	3,18	3,51	*	ns	ns
CRA (%)	54,50	49,25	51,63	51,38	ns	ns	ns

Referencias: pH45: pH medido a los 45 min post-faena; pH24: pH medido a las 24 h post-faena; L*: luminosidad de la carne; a^* : coordenada verde-rojo del color de la carne; b^* : coordenada azul-amarillo del color de la carne; CRA: capacidad de retención de agua de la carne.

En la Tabla 4 se presentan los resultados de parámetros de textura de la carne cocida de ambas categorías en las dos fechas de faena. No se encontraron diferencias significativas entre categorías y tiempo de maduración en ninguno de los parámetros estudiados. La fecha de faena afectó significativamente la elasticidad y la resiliencia de la carne, mientras que la interacción entre tiempo de maduración y faena afectó significativamente en la resiliencia de la carne. Los valores de dureza y elasticidad hallados son similares a los reportados por Pogorzelska *et al.* (2013) para toros de 18 meses de las razas Limousin, Charolais y Hereford. Mientras que los valores de dureza, elasticidad, cohesividad resultaron inferiores a los hallados por Alende *et al.* (2012) en vaquillonas de 14 meses de biotipos británicos (Angus, Hereford y sus cruza) con similares tiempos de maduración.

Tabla 4. Valores promedios de los parámetros de textura del músculo *Longissimus dorsi* cocido y madurados 3 y 15 días de Machos Enteros Jóvenes y Novillos sacrificados en dos momentos. Significancia de los factores para cada variable.

	FAENA 1		FAENA 2		Sig.
	n	Media	n	Media	
Dureza 3	15	4242,38	9	3342,64	NS
Dureza 15	15	3066,82	9	3060,39	
Sig. NS					mad x faena NS
Elasticidad 3	15	0,40	9	0,30	**
Elasticidad 15	15	0,35	9	0,31	
Sig. NS					mad x faena NS
Adhesividad 3	15	-42,39	9	-47,89	NS
Adhesividad 15	15	-44,41	9	-50,87	
Sig. NS					mad x faena NS
Cohesividad 3	15	0,40	9	0,50	NS
Cohesividad 15	15	0,44	9	0,44	
Sig. NS					mad x faena NS
Gomosidad 3	15	1721,08	9	1674,21	NS
Gomosidad 15	15	1429,30	9	1323,31	
Sig. NS					mad x faena NS
Masticabilidad 3	15	697,71	9	533,53	NS
Masticabilidad 15	15	556,62	9	436,42	
Sig. NS					mad x faena NS
Resiliencia 3	15	0,13	9	0,18	**
Resiliencia 15	15	0,15	9	0,15	
Sig. NS					mad x faena **

Referencias: mad: maduración; Sig: significancia; NS: no significativa; ** $P < 0,01$;

CONCLUSIONES

Los machos enteros jóvenes producidos en un sistema pastoril con suplementación producen canales más pesadas, con mayor AOB y proporción de magro que los novillos, ambos sacrificados a la misma edad. Sin embargo, de acuerdo a las características de las canales evaluadas, los novillos alcanzan mejores notas de conformación y engrasamiento que los MEJ, además de lograr canales menos pesadas que ingresan a una categoría de comercialización con mayor valor económico. Los novillos presentan mayor proporción que los MEJ en los depósitos grasos a igual proporción de hueso. Según las variables de calidad de carne estudiadas no hay diferencias entre las categorías evaluadas. Por lo anteriormente expuesto se podría considerar que la categoría MEJ presenta ventajas productivas por sobre los NOV sin afectar negativamente la calidad de los productos finales. Sin embargo algo que se debe destacar es que los MEJ presentan como desventaja el retraso en su velocidad de terminación, valorada a través del depósito de grasa subcutánea de la canal. Sin embargo resulta importante tener en cuenta que la tasa de ganancia de peso diaria en la etapa de terminación ($1 \text{ kg animal}^{-1} \text{ día}^{-1}$) pudo haber limitado la deposición de grasa, por lo tanto, haber retrasado la terminación de los animales, teniendo esto más influencia en la categoría MEJ. Se recomienda profundizar los estudios de las mencionadas categorías considerando la incorporación de una mayor proporción de suplementación en la dieta de los animales manteniendo la base pastoril.

Bibliografía

- Alberti, P.; C. Sañudo; P. Santolaria; I. Negueruela; I. Consigli; I. Sierra y M.J. Alcalde. (1993) Representación en tres dimensiones del color de la carne y grasa del bovino y su relación con otras carnes. *ITEA* 12: 643-645.
- Alende, M.; G. Volpi Lagreca; G. Grigioni; A.J. Pordomingo; D. Pighin; F. Carduza y G. Babinec. 2012. Efecto de la utilización de perros durante el arreo y de la maduración sobre parámetros físicos de carne bovina. *Revista Argentina de Producción Animal* Vol 32(2): 165-173.
- Arthaud, V.H.; R.W. Mandigo; R.M. Koch and A.W. Kotula. 1977. Carcass composition, quality, and palatability attributes of bulls and steers fed different energy levels and killed at four ages. *J. Anim. Sci* 44: 53-64.
- Bonfatti, V.; A. Albera and P. Carnier. 2013. Genetic associations between daily BW gain and live fleshiness of station tested young bulls and carcass and meat quality traits of commercial intact males in Piemontese cattle. *J. Anim. Sci.* 91: 2057-2066.
- Field, R.A. 1971. Effect of castration on meat quality and quantity. *J. Anim. Sci.* 32: 849.
- García-Torres, M.; M. Espejo; M. Lopez Parra; M. Izquierdo; J.A. Mendizabal y A. Purroy. 2005. Conformación, engrasamiento y sistemas de clasificación de la canal bovina. En: Cañeque, V., Sañudo, C. (eds), Estandarización de las metodologías para evaluar la calidad del producto (animal vivo, canal, carne y grasa) en los rumiantes. Monografías INIA, Madrid, España, Serie Ganadera No. 3: 105-119.
- Garrido, M.D.; S. Bañón y D. Álvarez. 2005. Medida del pH. En: Cañeque, V., Sañudo, C. (eds), Estandarización de las metodologías para evaluar la calidad del producto (animal vivo, canal, carne y grasa) en los rumiantes. Monografías INIA, Madrid, España, Serie Ganadera No. 3, pp 206-215.

- INTA 2011. Estimación de techos Productivos Sustentables de las Cadenas Agroalimentarias, Mimeo, mayo 2011.
- Knight, T.W.; G.P. Cosgrove; A.F. Death and C.B. Anderson. 1999. Effect of interval from castration of bulls to slaughter on carcass characteristics and meat quality. *New Zealand Journal of Agricultural Research* 42(3): 269-277.
- Martinez, A.; R. Aldai; R. Celaya and K. Osoro. 2009. Effect of breed body size and the muscular hypertrophy gene in the production and carcass traits of concentrate-finished yearling bulls. *J. anim. Sci.* 88: 1229-1239.
- Morgan, J.B; T.L. Wheler; M. Kohmarai; J.W. Savell and J.D. Crouse. 1993. Meat tenderness and the calpain proteolytic system in longissimus muscle of young bulls and steers. *J. anim. Sci.* 71: 1471-1476.
- Mounier, L.; H. Dubroeuq; I. Veissier and S. Andanson. 2006. Variations in meat Ph of beef bulls in relation to conditions of transfer to slaughter and previous history of the animals. *J. anim. Sci.* 84: 1567-1576.
- Picallo, A.; M.E. Cossu; J. Fernández Madero; J.J. Grigera Naon; A. Schor; F. Rozen; P. Gambetti; M.L. Lamanna; D. Colombatto; H. von Bernard; B. Coste and S. Moisés. 2012. Beef quality young bulls vs castrated from the northwest Argentina productive area. Presentada en 35º Congreso Argentino de Producción animal, 9 al 12 de Octubre del 2012 ciudad de Córdoba, Argentina.
- Pighin, D.G.; P. Davies; G. Grigioni; A.A. Pazos; I. Ceconi; D. Mendez; M. Buffarini; A. Sancho y C.B. Gonzalez. 2013. Efecto del manejo y del temperamento animal sobre indicadores de la carne bovina. *Arch. Zoot.* 62(239): 399-409.
- Pla Torres, M. 2005. Capacidad de retención de agua. *En: Cañeque, V., Sañudo, C. (eds), Estandarización de las metodologías para evaluar la calidad del producto (animal vivo, canal, carne y grasa) en los rumiantes. Monografías INIA, Madrid, España, Serie Ganadera No. 3: 243-250.*
- Pogorzelska, J.; J. Micinski; H. Ostoja; I.M. Lowalski; J. Szarek and E. Strzyzewska. 2013. Quality traits of meat from Young limousin, charoláis and hereford Bulls. *Pakistan Veterinaty Journal* 33(1): 65-68.
- Purchas, R.W.; D.L. Burnham and S.R. Morris. 2002. Effects of growth potential and growth path on tenderness of beef longissimus muscle from bulls and steers. *J. Anim. Sci.* 80: 3211-3221.
- Ruiz de Huidobro, F.; E. Miguel; E. Onega and B. Blazquez. 2003. Changes in meat quality characteristics of bovine meat during the first 6 days post mortem. *Meat Science* 65: 1439-1446.
- Worrell, M.A.; D.C. Clanton and Chris R. Calkins. 1987. Effect of weight at castration on steer performance in the feedlot Faculty Papers and Publications in Animal Science. Paper 567. <http://digitalcommons.unl.edu/animalscifacpub/567>.

ALIMENTOS FUNCIONALES: QUESOS CAPRINOS ELABORADOS CON BACTERIAS LÁCTICAS AUTÓCTONAS

Natalia Taboada¹; Carina Van Nieuwenhove²; Héctor Neme¹;
Roxana B. Medina² y Soledad López Alzogaray^{*1}

RESUMEN

La leche de cabra y los productos elaborados son altamente saludables para la salud de los consumidores. En este trabajo se elaboraron quesos caprinos de pasta blanda y de pasta semidura, empleando leche de las razas Criolla y Saanen; ambos tipos de quesos se elaboraron con fermentos iniciadores y adjuntos diseñados con cepas autóctonas de bacterias lácticas, seleccionadas por sus propiedades tecnológicas.

Al finalizar la maduración, los quesos se analizaron y se detectaron concentraciones adecuadas de compuestos metabólicos con impacto en el aroma y en el sabor (etanol, acetato, ácidos grasos libres de cadena corta), se evaluaron los índices que indican su potencial aporte benéfico a la salud humana (índice de aterogenicidad, índice $\Delta 9$ -desaturasa (C14) e índice CLA desaturasa). De acuerdo a los resultados obtenidos, 100 g de dichos quesos proveen más del 50% de la ingesta mínima diaria de ácido linoleico conjugado (CLA) necesaria para prevenir enfermedades. Cuando se evaluaron sensorialmente, presentaron buena impresión global, destacándose el aroma característico y el sabor intenso de estos productos.

Los quesos de cabra elaborados con cepas autóctonas se pueden calificar como alimentos funcionales, con adecuados caracteres organolépticos y con potenciales efectos benéficos para la salud de los consumidores.

Palabras claves. Bacterias lácticas, Cultivos autóctonos, Quesos caprinos.

FUNCTIONAL FOODS: GOAT CHEESES ELABORATED WITH AUTOCHTHONOUS LACTIC ACID BACTERIA

ABSTRACT

Goat milk and processed products are very healthy for the health of consumers. In this work were elaborated soft and semi-hard goat cheese they are produced using milk from Creole and Saanen races; both types of cheeses produced with adjunct and starter cultures and designed with indigenous strains of lactic acid bacteria, selected for their technological properties.

After ripening time, the cheeses were analyzed and appropriate concentrations of metabolic compounds were detected with impact on aroma and taste (ethanol, acetate, free short chain fatty acids), indices that indicate their potential beneficial contribution are evaluated human health (atherogenic index, $\Delta 9$ -desaturase (C14) index and CLA desaturase index). According

1 Departamento de Ciencias de los Alimentos (ICYTA), Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), 4200 Santiago del Estero, Pcia. Santiago del Estero, Argentina.

2 Laboratorio de Ecofisiología Tecnológica-Centro de Referencia para Lactobacilos (CERELA-CONI-CET), 4000 SM de Tucumán, Pcia. Tucumán, Argentina.

* Mail: s.lopezalzogaray27@gmail.com

to the results obtained, 100 g of such cheeses provide over 50% of the minimum daily intake of conjugated linoleic acid (CLA) necessary to prevent diseases. The cheeses were sensory evaluated presented good overall impression, emphasizing the intense aroma and taste of these characteristic products.

Goat cheeses made with autochthonous strains can be described as functional foods, with suitable organoleptic characteristics and potential beneficial effects on consumer health.

Key words. Lactic acid bacteria, Autochthonous cultures, Goat milk cheese.

GENERALIDADES

En la Argentina, la producción de leche de vaca es la más importante, se estima que se produce un total de 9169 millones de litros de leche anuales. De este total, 2107 millones de litros se destinan a la elaboración de quesos bovinos de pasta blanda, semi dura y dura (AACREA- Bovinos, Agroalimentos II).

En contra partida, la producción de leche de cabra representa una pequeña proporción de aquella, se estima que se produce un total de dos millones de litros de leche de cabra anuales, aunque algunos datos indican que cerca de 50 mil litros de leche mensuales se destinan a la elaboración de queso semi artesanal e industrial y unos 15 mil litros más por mes se destinan a elaboraciones artesanales en las provincias del noroeste (AACREA-Caprinos, Agroalimentos II).

LA LECHE DE CABRA

Composición química

La leche caprina tiene la siguiente composición química (% p/p): proteínas (3,82), grasa (5,85), lactosa (4,8), sólidos no grasos (9,4) (López Alzogaray *et al.*, 2007). Las proteínas de la leche son: las caseínas (80%), proteínas solubles (19%) (albúminas y globulinas) y diversas proteínas (1%) (enzimas). Las caseínas se presentan en la leche en forma micelar, esto es un complejo orgánico de caseínas αS_1 , αS_2 , β y κ unidas a fosfato tricálcico coloidal, que se encuentra en suspensión estable gracias a la presencia de cargas negativas y de grupos glucídicos hidrofílicos (Goursaud, 1993).

La composición de los principales minerales es la siguiente (mg/100 g): Na (50), K (204), Ca (194), Mg (20), P (270), Fe (0,05), Cu (0,046), Zn (0,30), Se (1,40), Mn (0,018) (Chacón Villalobos, 2005).

La leche de cabra contiene cantidades adecuadas de vitamina A (retinol), B₁ (tiamina), B₂ (riboflavina) y B₅ (ácido pantoténico), pero al igual que la leche de oveja, es deficiente en vitaminas: C (ácido ascórbico), D, B₁₂ (cianocobalamina) y M (ácido fólico) (Chacón Villalobos, 2005). Generalmente, cuando se analizan los componentes químicos de la leche se tienen en cuenta una serie de factores

que influyen sobre dicha composición, estos son: la raza, los factores genéticos, la edad, el tipo de alimentación, el estado físico y sanitario del animal, la etapa del ordeño, la estación del año, entre otros (Togo, 2003).

Variantes genéticas y alergia a la caseína αS_1

Los investigadores están interesados en la posibilidad de modular la composición proteica de la leche caprina de acuerdo al genotipo de los animales, en consecuencia es posible obtener leche caprina con distinto contenido proteico realizando la selección genética correspondiente. La leche de genotipo “High” está asociada a adecuadas propiedades tecnológicas, pues tiene elevado contenido de caseína αS_1 ; en oposición, la leche de genotipo “Null” carece de caseína αS_1 o muy bajo contenido. Existen los genotipos intermedios, en consecuencia la leche tendrá contenidos medios o bajos de caseína αS_1 (Mestawet *et al.*, 2013). Se considera a la leche de cabra como alimento hipoalergénico o como un sustituto de la leche bovina en pacientes que tienen alergia a las proteínas bovinas; en este sentido, las leches tipo Null son toleradas por los pacientes con sensibilidad hacia la caseína αS_1 bovina.

EL QUESO

El queso es un alimento universal, que se produce en casi todas las regiones del globo a partir de leche de diversas especies de mamíferos. Se encuentra entre los mejores alimentos del hombre, no sólo por su valor nutritivo sino también por la variedad de cualidades organolépticas que ofrece a los consumidores (Alais, 1985).

Clasificación

Según el código alimentario argentino (ANMAT, 2014) los quesos pueden clasificarse de acuerdo a:

- a) *el contenido en materia grasa del extracto seco*: extra grasos (> 60,0%), grasos (45,0-59,9%), semigrasos (25,0-44,9%), magros (10,0-24,9%), descremados (<10,0%).
- b) *el contenido de humedad*: quesos de baja humedad o pasta dura (<35,9%), quesos de mediana humedad o pasta semidura (36,0-45,9%), quesos de alta humedad o pasta blanda (46,0-54,9%), quesos de muy alta humedad o pasta muy blanda (> 55,0%).

Etapas esenciales de la fabricación de quesos

Preparación de la leche: la calidad higiénico- sanitaria y la composición físico-química de la leche son indispensables para obtener quesos de elevada calidad microbiológica-nutricional-organoléptica. El tratamiento térmico (pasteurización)

reduce la carga microbiana, principalmente patógena e indeseable (permite controlar el proceso de elaboración de quesos disminuyendo apreciablemente la aparición de defectos), sin embargo, también reduce la población de las bacterias lácticas naturalmente presentes en leche, esto impide que el proceso de elaboración del queso se realice de manera óptima. Para compensar la reducción de la población de las bacterias lácticas, es práctica habitual añadir a la leche pasteurizada cultivos seleccionados de estas bacterias, cuyas principales funciones son las siguientes: liberar ácido láctico para ayudar al control del proceso de elaboración, liberar compuestos de aroma y sabor (especialmente durante la maduración), además de sus propiedades tecnológicas, las bacterias lácticas también poseen propiedades terapéuticas y nutricionales, las que se explican posteriormente en este artículo.

Formación de la cuajada: en este proceso se busca desestabilizar la micela de caseínas (para obtener la cuajada), empleando distintos agentes (ácidos y/o enzimas):

* *Coagulación ácida:* se obtiene por la acción de un ácido, el que hace descender el pH de la leche. Cuando el pH de la leche está alrededor de 4,7, precipitan las caseínas y se forma un coágulo con todas ellas (complejo de caseínas αS_1 , αS_2 , β y κ).

Se puede lograr de varias maneras: coagulación láctica pura (únicamente interviene la acción acidificante de los microorganismos lácticos presentes en la leche) y coagulación ácida (tiene lugar por la adición de ácidos, normalmente orgánicos).

* *Coagulación enzimática:* interviene la enzima proteolítica renina o quimosina, presente en el cuajo. Se llama cuajo a la preparación obtenida de la maceración de estómagos de cabritos mamonos en salmuera (con ~15% NaCl), en ella se encuentra la principal enzima proteolítica, renina o quimosina. Durante la coagulación enzimática de la leche, en primer lugar ocurre la modificación de la micela de caseínas como una consecuencia de la proteólisis parcial de la κ - caseína, llevada a cabo por las enzimas proteolíticas presentes en el cuajo, y luego se produce la agregación de las micelas modificadas a consecuencia del efecto inductor del Ca^{+2} , las micelas modificadas se agregan formando un gel (en presencia de Ca^{+2} y cuando la temperatura supera los 18 °C). En el lacto-suero, se encuentran las proteínas solubles (albúmina y globulina) y la fracción de la κ - caseína llamada glucomacropéptido.

* *Coagulación mixta:* la forma más usada para la formación de la cuajada involucra una combinación de acidificación láctica (empleando bacterias

láticas) más la acción del cuajo (enzima proteolítica) y las cuajadas resultantes poseen características intermedias entre las ácidas y enzimáticas.

Desuerado, moldeo, salado: durante la agregación de las micelas modificadas para formar el gel o coágulo, se produce la sinéresis o contracción del coágulo o gel formado y la consecuente pérdida de suero a partir de las partículas de la cuajada. Las micelas modificadas se reacomodan para formar una estructura más compacta, considerándose que la formación de la cuajada y la sinéresis son dos aspectos del mismo proceso básico de agregación de caseína (Alais, 1985).

A fin de obtener el formato y tamaño típicos de cada queso, los granos de cuajada se colocan en adecuados moldes perforados, donde las partículas de cuajada se transforman en una masa compacta sin cavidades. La forma y dimensión del molde tiene influencia marcada en el producto final, pues de estos parámetros dependen la relación superficie-volumen, que condiciona la velocidad e intensidad de la salazón (cuando se realiza sobre producto terminado) y la pérdida de humedad por evaporación (McSweeney, 2004). Esta operación se acompaña de presión en algunos tipos de quesos, que evacúa el suero de los granos y sus condiciones (fuerza y duración) son diferentes según el caso.

El salado completa la expulsión del suero al favorecer el escurrimiento por modificación en los niveles de hidratación de las proteínas, imparte cualidades de sabor, provee mayor conservación al producto, inhibiendo o retrasando el desarrollo de microorganismos indeseables y selecciona la microflora benéfica. La concentración de sal empleada en esta operación varía desde 0,8-2,0% hasta 5,0-8,0% en los quesos salados tipo criollo. Se puede realizar mediante la adición de sal a la masa antes del moldeo, o por salado de la superficie del queso mediante frotación con sal seca (generalmente se aplica en etapas sucesivas durante varios días), o por inmersión en salmuera permitiendo obtener una corteza fina y flexible (Vasek *et al.*, 2008).

Maduración: por proceso de maduración se designa a las fases de transformación que experimentan los componentes de una masa insípida, la cuajada, hasta convertirse en algo con gusto, textura y sabor característico, el queso. Durante la maduración casi todos los componentes de la cuajada se transforman por acción de las enzimas presentes (McSweeney, 2004) y en consecuencia se liberan diversos metabolitos que contribuyen al aroma y al sabor, ellos son: el acetato, el etanol, los ácidos grasos de cadena corta (AGCC) tales como los ácidos caproico (hexanoico), caprílico (octanoico) y cáprico (decanoico) son compuestos potentes de flavor en concentraciones muy bajas, inferiores a 10 mg/mL, y responsables de sabores picantes deseables en muchas variedades de quesos.

Propiedades nutricionales y terapéuticas del queso de cabra

Se considera un alimento rico en nutrientes por ser un concentrado de los constituyentes de la leche (proteína, grasa, vitaminas liposolubles, minerales), quedando el agua atrapada junto a los componentes solubles (lactosa, proteínas del suero, sales y vitaminas solubles y componentes menores (Miller *et al.*, 2000).

- * Las proteínas lácteas son importantes por la diversidad de aminoácidos que incluyen, compiten con las de la carne y sólo son superadas por las ovoproteínas, por lo tanto se las considera indispensables para la síntesis de proteínas específicas del organismo. Las proteínas presentes en el queso caprino, dependen de las variantes genéticas de los animales y del método empleando para la formación de la cuajada, como se explicó anteriormente.
- * En lo que se refiere a la fracción lipídica, también tiene sus ventajas, los glóbulos grasos son de menor tamaño que los de otras especies, por ello tienen una mejor y más rápida digestibilidad; los ácidos grasos de cadena corta y media, abundantes en la leche caprina, tienen gran interés desde el punto de vista médico por cuanto son los únicos que pueden atenuar o eliminar enfermedades metabólicas humanas. Recientes estudios han demostrado que el ácido linoleico conjugado (**CLA**) tiene un efecto benéfico en la salud humana. El CLA (C18:2 *cis* 9, *trans* 11) es una mezcla de isómeros posicionales y geométricos del ácido linoleico. Es un ácido graso poliinsaturado de cadena larga que presenta dos dobles enlaces conjugados, principalmente en los carbonos 9-11 y 10-12. El CLA se forma en la glándula mamaria por la actividad de la enzima Δ 9 desaturasa. La concentración de CLA en la grasa de la leche depende de la forma de la alimentación de los animales; cuando el pasto fresco está disponible en la dieta, el contenido de CLA en la grasa de la leche es mucho más alta que cuando se les da mezcla de forrajes (Zlatanov *et al.*, 2002; Noni y Battelli, 2008).

Hasta la fecha, las investigaciones han revelado que sólo dos isómeros poseen actividad biológica importante ellos son: CLA *cis* 9, *trans* 11 y CLA *cis* 12 *trans* 10 (López Bote *et al.*, 2004) representando un 80% o más en los alimentos de rumiantes (Parodi, 2003).

El creciente interés en CLA (isómero *cis* 9, *trans* 11) se atribuye a sus diversos efectos benéficos para la salud como: estimular el crecimiento, reducir la gravedad de la diabetes, fortalecer los huesos, disminuir los niveles de colesterol (Nicolosi *et al.*, 1992), tener propiedades antiaterogénicas (Jung *et al.*, 2006; Silva-Hernández *et al.*, 2007; Meluchová *et al.*, 2008) efectos anticancerígenos (Shultz *et al.*, 1992; Lee *et al.*, 2005) y efectos antioxidantes (Pariza *et al.*,

2001). Respuestas positivas sobre la formación ósea y el sistema inmunológico también han sido reportados (Terpstra *et al.*, 2002; Watkins y Seifert, 2000).

También se ha detectado en CLA un efecto inhibitor sobre la proliferación de melanoma humano maligno, de colorrectal, de mama, de pulmón y líneas celulares de cáncer de ovario (Cunningham *et al.*, 1997; Visonneau *et al.*, 1997).

La ingestión diaria de CLA con los alimentos convencionales puede resultar insuficiente para que los mismos puedan expresar sus potenciales efectos bioquímicos, moleculares y fisiológicos contra el cáncer, aterosclerosis, y obesidad. Una adecuada alimentación del rumiante (vaca, cabra, novillo) puede permitir lograr sustanciales incrementos de CLA en el producto y desarrollar así los alimentos funcionales. Un aspecto importante y aún no adecuadamente dilucidado es la determinación de la cantidad efectiva mínima de compuesto CLA a consumir diariamente por el ser humano para obtener un efecto terapéutico o protector sobre la salud (Gagliostro, 2004). En quesos de origen bovino, las concentraciones de CLA varían entre 3,4 a 4,5 mg/g de grasa (Lin *et al.*, 1995).

Los alimentos derivados de ruminantes (especialmente quesos madurados) constituyen una importante fuente de CLA en la dieta y su concentración depende del nivel presente en la leche de partida, de las condiciones de proceso y de las rutas metabólicas de las bacterias lácticas presentes (Vasek *et al.*, 2008). Recientemente, se ha estimado que el requerimiento mínimo para lograr un efecto sobre la prevención de enfermedades es de 620 mg/día de CLA (Malis y Echazarreta, 2014).

* La lactosa es el único carbohidrato de la leche; este componente contribuye al aporte energético en la dieta, se encuentra en cantidades ínfimas en los quesos madurados, puesto que se elimina parcialmente a través del suero y el mayor porcentaje se transforma en ácido láctico durante la fermentación.

* Los quesos contienen altos tenores de minerales, especialmente calcio y fósforo y vitaminas esenciales (excepto la vitamina C que se destruye durante la elaboración). El calcio y el fósforo son minerales primordiales para la función y estructura de los tejidos, participando también en una serie de funciones fisiológicas y en la prevención de osteoporosis.

Sin embargo, el consumo de quesos está restringido particularmente para personas que presentan: sensibilidad alérgica a las proteínas lácteas (los quesos elaborados con la leche caprina de genotipo “Null” carecen de caseína αS_1 o tienen muy bajo contenido de esta proteína responsable de las alergias); escasa o nula actividad β -galactosidasa (enzima que hidroliza la lactosa) con los consecuentes trastornos intestinales de “intolerancia a la lactosa”, ya que

en quesos frescos o con escaso período de maduración la lactosa está presente en elevada concentración.

ALIMENTOS FUNCIONALES Y LAS BACTERIAS LÁCTICAS

La tendencia mundial por una alimentación más sana impulsa el desarrollo de nuevos productos con propiedades funcionales, que además de brindar los nutrientes necesarios, aportan beneficios extras a la salud de los consumidores. Estos son los *alimentos funcionales*, los que proporcionan a quienes los consumen, un beneficio fisiológico adicional al puramente nutricional, de manera relevante para el bienestar y la salud o para la reducción del riesgo de desarrollo de una enfermedad (Jones, 2002; Isolauri *et al.*, 2002).

Las bacterias lácticas se han usado en la elaboración de alimentos fermentados desde tiempos remotos. Estas bacterias se han usado para preservar alimentos previniendo su deterioro, para aumentar tanto “la condición de ser grato al paladar” (palatabilidad) como el valor nutritivo de alimentos perecederos (como leche, vegetales, carne, pescado, legumbres y cereales). También se han asociado con efectos benéficos para la salud. Hoy en día, muchos alimentos funcionales se promocionan como “saludables” a partir de las características de ciertas cepas de bacterias lácticas usadas en la elaboración de los mismos (Salminen *et al.*, 2004). El efecto de las cepas de bacterias utilizadas en los cultivos iniciadores y adjuntos para la elaboración de quesos también debe tenerse en cuenta, ya que tales bacterias lácticas son capaces de convertir el ácido linoleico libre en su forma conjugada (Sieber *et al.*, 2004).

En el mundo desarrollado, estas bacterias están asociadas principalmente con productos lácteos fermentados (queso, manteca y yogurt). En la industria, se emplean cultivos comerciales, cuya función principal es liberar ácido láctico y compuestos que contribuyen al aroma y al sabor (Mäyra-Mäkinen y Bigret, 2004).

En este trabajo, se emplearon cepas autóctonas de bacterias lácticas, especialmente seleccionadas por sus propiedades, cumpliendo las funciones ya mencionadas (liberar ácido láctico y compuestos que contribuyen al aroma y al sabor) y también la liberación de compuestos que contribuyen a la salud de los consumidores.

Estimación de índices relacionados con la salud

A continuación, se presentan los índices que indican el potencial aporte benéfico de los quesos a la salud humana: índice $\Delta 9$ -desaturasa (C14) (Lock *et al.*, 2005), índice CLA desaturasa (Lock *et al.*, 2005) e índice de aterogenicidad (Chilliard *et al.*, 2003).

* **Índice $\Delta 9$ desaturasa C14**: este índice indica la cantidad de enzima $\Delta 9$ desaturasa C14 disponible para convertir el ácido vaccénico (C18:1 *trans* 11) (presente en la leche y en el queso, precursor del CLA). Para su cálculo, se usa la relación C14: 1/C14: 1 + C14: 0 (Lock *et al.*, 2005).

* **Índice CLA desaturasa**: este índice indica la cantidad de CLA presente. Se determina de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{CLA desaturasa} = \text{CLA cis9, trans11 cis9, trans11} + \text{C18: 1 trans 11}$$

* **El Índice de aterogenicidad (IA)** indica el potencial peligro de obstrucción de las arterias en un individuo y toma en cuenta la cantidad de los ácidos grasos láurico (C12:0), mirístico (C14:0) y palmítico (C16:0), en relación con los ácidos grasos monoinsaturados (AGMI) y poliinsaturados (AGPI). Mientras más bajo sea el IA, menor es el riesgo de sufrir enfermedades cardiovasculares. Los alimentos con elevado índice de aterogenicidad se consideran más perjudiciales para la salud humana.

Para su cálculo se emplea la siguiente fórmula (Chilliard *et al.*, 2003):

$$\text{IA} = \text{C12:0} + 4 * \text{C14:0} + \text{C16:0} / \text{AGMI} + \text{AGPI}$$

4: constante empírica relacionada al potencial aterogénicos (C12:0, C14:0 y C16:0) y antiaterogénico (AGMI + AGPI) de los ácidos grasos.

CARACTERIZACIÓN SENSORIAL DE LOS QUESOS EXPERIMENTALES

La evaluación sensorial es un conjunto de técnicas en las que se emplean los sentidos para identificar las diferentes características que componen un alimento. Resulta útil conocer estos aspectos, puesto que en ocasiones un alimento es aceptado o rechazado por el consumidor, en función de sus cualidades sensoriales.

El **flavor (aroma y sabor)** es una consecuencia de una compleja información sensitiva proporcionada por el gusto, el olfato y las sensaciones táctiles que se producen cuando un alimento está en la boca y se mastica (Galván Romo, 2007).

También existen otras sensaciones relacionadas con el tiempo como son el **gusto residual** y la **persistencia** que juegan un papel muy importante en la evaluación sensorial de los quesos de cabra.

El olor y el aroma de los quesos tienen dos orígenes principales: la materia prima y el afinado. El olor láctico es dominante o casi exclusivo en los quesos frescos, mientras que en los más madurados aparecen otras familias de olores, como consecuencia de una serie de mecanismos, en su mayoría enzimáticos, que transforman los diferentes componentes de la cuajada (proteínas y lípidos, principalmente) formando numerosos componentes aromáticos, cuya proporción y naturaleza dependen de la tecnología de elaboración del queso. La intensidad del olor puede ser baja, media o elevada. Cuando se mastica, el queso al romper su estructura, disolver algunos gránulos y calentarlo con la temperatura corporal, es cuando se aprecian los matices de cada queso, por vía retro-nasal. En los quesos jóvenes puede haber olores lácticos pero a medida que maduran deben aparecer olores y aromas más complejos como por ejemplo a frutos secos. En quesos maduros se debe apreciar una sensación olfatogustativa equilibrada, limpia e intensa (Berodier *et al.*, 1997).

Gusto Residual (Regusto): sensación olfato-gustativa que aparece después de la eliminación del producto y que difiere de las sensaciones percibidas cuando éste estaba en la boca (Chamorro y Losada, 2002).

Persistencia: permanencia de la sensación olfato-gustativa similar o próxima a la percibida cuando el producto estaba en la boca y cuya duración puede medirse. El parámetro persistencia se evaluó como: alta, media y baja (Chamorro y Losada, 2002).

Impresión global: es una apreciación general del producto, que toma en consideración el carácter apropiado de las notas de sabor presente, su intensidad, los sabores de fondo no identificables y la mezcla de los sabores (Chamorro y Losada, 2002).

En el presente trabajo se realizó un análisis descriptivo de las características sensoriales más sobresalientes de los quesos experimentales al finalizar la maduración, utilizándose la técnica de consenso grupal, con participación de 9 jueces entrenados en evaluación sensorial de quesos (IRAM, 1997; Chamorro y Losada, 2002).

CONSIDERACIÓN FINAL

En nuestro laboratorio se elaboraron quesos caprinos con cultivos diseñados con bacterias lácticas autóctonas, aisladas a partir de leche de cabras originarias de nuestra provincia. Estas bacterias se seleccionaron por su capacidad de liberar ácido láctico, compuestos de aroma y sabor y también por su capacidad de liberar ácido linoleico conjugado, que como se explicó anteriormente, tiene importantes propiedades para la salud de los consumidores.

La evaluación de los Índices que indican el potencial aporte benéfico de dichos quesos experimentales a la salud humana, arrojó los siguientes datos:

- * Índice $\Delta 9$ -desaturasa (C14): 0,061 g/100 g de ácidos grasos, indicando que está presente la enzima que favorece la conversión de ácido vaccénico en CLA.
- * Índice CLA desaturasa: 0,32 g/100 g de ácidos grasos, indicando el mayor contenido de CLA en los quesos experimentales.
- * Índice de aterogenicidad: 1,7 g/100 g de ácidos grasos indicando bajos valores en el IA al finalizar la maduración, manifestando ser productos que impactan favorablemente a la salud de los consumidores.

De acuerdo a los resultados obtenidos, los quesos experimentales obtenidos se pueden considerar como alimentos funcionales por su aporte a la salud humana, ya que 100 g de estos quesos caprinos proveen más del 50% de la ingesta mínima diaria de CLA para prevenir enfermedades en el marco de una dieta equilibrada y un estilo de vida saludable.

Además, sus caracteres organolépticos los hacen atractivos para los consumidores, ya que ellos se destacaron por su persistencia olfato-gustativa, sabor residual, intensidad en el sabor típico de los quesos de cabra y por presentar buena impresión global (indicando que el período de maduración en las con-

Bibliografía

- AACREA- Caprinos, Agroalimentos II. Disponible en: http://www.produccion-animal.com.ar/produccion_bovina_de_leche/leche_subproductos/19-produccion_aacrea.pdf.
- AACREA- Bovinos, Agroalimentos II. Disponible en http://www.produccion-animal.com.ar/produccion_caprina/produccion_caprina/22-produccion_caprinos_aacrea.pdf.
- Alais, C. 1985. Ciencia de la leche, 4ta. Edición. Editorial Reverté. Barcelona. pp. 387-392.
- ANMAT. 2014. Código Alimentario Argentino. Disponible en: http://www.anmat.gov.ar/alimentos/codigoa/CAPITULO_VIII.pdf.
- Berodier, F.; P. Lavanchy; M. Zannoni; J. Casals; L. Herrero y C. Adamo. 1997. Guía para la evaluación olfato gustativa de los quesos de pasta dura y semidura. GeCOTEET, Poligny, Francia.
- Chacón Villalobos, A. 2005. Aspectos Nutricionales de la leche de cabra (*Capra hircus*) y sus variaciones en el proceso agroindustrial. *Agronomía Mesoamericana* 16(2): 239-252.
- Chamorro, M.C. y M.M. Losada. 2002. El análisis sensorial de los quesos. Ediciones Mundi prensa. Madrid. pp.325
- Chilliard, Y; A. Ferlay; J. Rouel and G. Lamberet. 2003. A review of nutritional and physiological factors affecting goat milk synthesis and lipolysis. *Journal Dairy Science* 86: 1751-1770.
- Cunningham, D.C.; L.Y. Harrison and T.D. Shultz.1997. Proliferative responses of normal human mammary and MCF-7 breast cancer cells to linoleic acid, conjugated linoleic acid and eicosanoid synthesis inhibitors in culture. *Anticancer Research*. 17: 197-204.
- Gagliostro, G.A. 2004. Manejo nutricional para la producción de leches de vaca y de cabra con alto impacto sobre la salud humana. Area de publicaciones. INTA, EEA. Balcarce. pp. 1-15.

- Galván Romo, L. 2007. Evaluación sensorial: quesos de oveja y cabra. Lácteos. Cuaderno tecnológico N° 5. Proyecto Mejora de la Eficiencia y de la Competitividad de la Economía Argentina.
- Goursaud, J. 1993. Composición y propiedades físico químicas. Luquet, F.M. ed. Leche y productos lácteos Vol. 1. Acribia S.A. Zaragoza. pp. 3-89.
- IRAM 20012. 1997. Instituto Argentino de Normalización y Certificación. Métodos para determinar el perfil de flavor. Buenos Aires, Argentina.
- Isolauri, E.; H. Costa Ribeiro; G. Gibson; J. Saavedra; S. Salminen and J. Vanderhoof. 2002. Functional foods and probiotics: Working Group Report of the First World Congress of Pediatric Gastroenterology, Hepatology and Nutrition. *J Pediatr Gastroenterol Nutr.* 35(2): 106-1.
- Jones, P.J. 2005. Functional foods: more than just nutrition. *Canadian Medical Association or its licensors (CMJA)*. 166: 1555-1563.
- Jung, M.Y.; G.B. Kim; E.S. Jang; Y.K. Jung; S.Y. Park and B.H. Lee. 2006. Technical note: improved extraction method with hexane for gas chromatographic analysis of conjugated linoleic acids. *Journal Dairy Science* 89: 90-94.
- Lee, K.W.; H.J. Lee; H.Y. Cho and Y.J. Kim. 2005. Role of the conjugated linoleic acid in the prevention of cancer. Critical. Review. *Food Science. Nutrition* 45: 135-144.
- Lin, H.; T.D. Boylston; M.J. Chang; L.O. Luedecke and T.D. Shultz. 1995. Survey of the conjugated linoleic acid contents of dairy products. *Journal Dairy Science* 78; 2358-2365.
- Lock, A.L.; D.E. Bauman and P.C. Garnsworthy. 2005. Effect of production variables on the cis9, trans11 conjugated linoleic acid content of cow's milk. *Journal Dairy Science* 88: 2714-2717.
- López Alzogaray, S.; N. Taboada; H. Neme y M. Núñez. 2007. Aportes a la caracterización del queso caprino artesanal de la provincia de Santiago del Estero. *Tecnología Láctea Latinoamericana* 47: 46-49.
- López Bote, C.J.; A.I. Rey; L. Ortiz y D. Menoyo. 2004. Cambios del perfil de ácidos grasos: CLA en monogástricos. XX Curso De Especialización Fedna. pp. 101-122.
- Malis, J.E. y J.M. Echazarreta. 2014. Carnes bovinas con alto contenido de ácido Linoleico Conjugado (CLA). <http://www.cpia.org.ar/agropost/201410/nota11.html>.
- McSweeney, L.H. 2004. Biochemistry of cheese ripening. *International Journal Dairy Technology* 57: 127-144.
- Mäyrä-Mäkinen, A. and M. Bigret. 2004. Industrial use and production of lactic acid bacteria. Salminen S., Von Wright A., Ouwehand A.C. (eds). *Lactic Acid Bacteria: Microbiological and Functional Aspects*. New York: Marcel Dekker. pp. 175-198.
- Meluchová, B.; J. Blasko; R. Kubinec; R. Górová; J. Dubravská; M. Margetin and L. Soják. 2008. Seasonal variations in fatty acid composition of pasture forage plants and CLA content in ewe milk fat. *Small Rum Res.* 78: 56-65.
- Mestawet, T.A.; A. Girma; T. Ådnøyc; B. Dagnachew; K.K. Sundaasend; S. Liend; M.P. Kent; T.G. Devold; J.A. Narvhus and G.E. Vegaruda. 2013. New genetic polymorphism at the s1-casein gene region in Ethiopian indigenous goat breeds. *Small Ruminant Research*. 113: 329-334.
- Miller, J.K.; L.D. Jarvis and McBean. 2000. *Handbook of Dairy Foods and Nutrition*. 2nd ed.: G.D., New York USA.
- Nicolosi, R.J.; E.J. Rogers; D. Kritchevsky; J.A. Scimeca and P.J. Huth. 1992. Dietary conjugated linoleic acid reduces plasma lipoprotein and early aortic atherosclerosis in hypercholesterolemic hamsters. *Artery* 22: 266-277.
- Noni, I.D. and G. Battelli. 2008. Terpenes and fatty acid profiles of milk fat and «bitto» cheese as affected by transhumance of cows on different mountain pastures. *Food Chemistry* 109: 299-309.
- Pariza, M.W.; Y. Park and M.E. Cook. 2001. The biologically active isomers of conjugated linoleic acid. *Lipid Res.* 40: 283-298.
- Parodi, P. 2003. Conjugated linoleic acid in food. Sebedio, J., Christie, W.W., Adolf, R. (eds), *Advances in Conjugated Linoleic Acid Research*. AOCS Press, Champaign, IL. pp. 101-121.
- Salminen, S.; A. von Wright and A. Ouwehand. 2004. *Lactic Acid Bacteria*. Marcel Dekker. New York. pp. iii-vii.
- Sieber, R.; M. Collomb; A. Aeschlimann; P. Jelen and H. Eyer. 2004. Impact of microbial cultures on conjugated linoleic acid in dairy products—a review. *International Dairy Journal* 14: 1-15.
- Silva Hernández, E.R.; M.M. Suarez Jácome; R.G. Herrera Lee; T.N. Tlech Ozimek and I. Verdalet Guzmán. 2007. Alto contenido de ácido linoleico conjugado (CLA) en leche y productos derivados al incorporar semillas de girasol a la dieta vacuna. Implicaciones Sobre El Riesgo Trombo/Aterogénico. *Archivos Latinoamericanos Nutricion* 57: 173-178.

- Shultz, T.D.; B.P. Chew; W.R. Seaman and L.O. Luedecke. 1992. Inhibitory effect of conjugated dienoic derivatives of linoleic acid and β -carotene on the in vitro growth of human cancer cells. *Cancer Letters* 63: 125-133.
- Terpstra, A.H.M.; A.C. Beynen; H. Evertsm; S. Kocsis; M.B. Katan and L. Zock. 2002. The decrease in body fat in mice fed conjugated linoleic acid is due to increases in energy expenditure and energy loss in the excreta. *J. Nutr.* 132: 940-945.
- Togo, J.A. 2003. Determinación de parámetros cuantitativos de la producción de leche de cabras Santiagueñas. Trabajo de intensificación presentado como requisito para optar al grado de Ingeniero Agrónomo. Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero. pp. 38.
- Vasek, O.M.; J.G. Leblanc; A. Fusco and G. Savoy de Giori. 2008. Chemical composition and microbial evaluation of Argentinean Corrientes cheese. *International Journal of Dairy Technology* 61(3): 222-228.
- Visonneau, S.; A. Cesano; S.A. Tepper; J.A. Scimeca; D. Santoli and D. Kritchevsky. 1997. Conjugated linoleic acid suppresses the growth of human breast endocarcinoma cells in SCID mice. *Anticancer Research*. 17: 969-974.
- Watkins, B.A. and M.F. Seifert. 2000. Conjugated linoleic acid and bone biology. *J. Am. College Nutr.* 19: 478-486.
- Zlatanos, S.; K. Laskaridis; C. Feist and A. Sagredos. 2002. CLA content and fatty acid composition of Greek feta and hard cheeses. *Food Chemistry* 78: 471-477.



ANÁLISIS SENSORIAL DE SALAMINES ELABORADOS CON CARNE CAPRINA Y FERMENTADOS CON CEPAS AUTÓCTONAS SELECCIONADAS

Miriam T. Nediani^{1*}; Luis García¹; Silvina Generoso¹; Sandra Martínez¹; Soledad López Alzogaray¹ y Silvina Fadda²

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue realizar el análisis sensorial (evaluación del nivel de agrado y de la aceptación general) de salamines elaborados con carne caprina y fermentados con un cultivo iniciador constituido por cepas autóctonas.

Se elaboraron dos tipos de salamines, A (empleando 100% carne caprina) y B (empleando 50% carne caprina y 50% carne de cerdo). En la comunidad de la UNSE, se seleccionaron 84 panelistas (entre 20 a 74 años de edad, 58% de hombres y 42% de mujeres) habituados a consumir embutidos fermentados. Para el nivel de agrado, se evaluaron los atributos apariencia, aroma, sabor y textura de cada tipo de embutido en forma independiente; se usó una escala de 1 a 5 (1, máximo desagrado y 5, máximo agrado). Para la aceptación general, se usó una escala hedónica de 7 puntos (1, me disgusta mucho; 2, me disgusta; 3, me disgusta ligeramente; 4, ni me gusta ni me disgusta; 5, me gusta ligeramente; 6, me gusta; 7, me gusta mucho). Los panelistas evaluaron positivamente la apariencia, el sabor, el aroma y la textura de ambos tipos de salamines, con un nivel de aceptación general de 6 puntos, equivalente a "me gusta"; y calificaron al producto B como el más agradable.

Palabras claves. Salamines fermentados, carne caprina, cepas autóctonas.

SENSORY ANALYSIS OF SALAMI MADE WITH GOAT MEAT AND FERMENTED WITH SELECTED INDIGENOUS STRAINS

ABSTRACT

The aim of this study was to perform the sensory analysis (evaluation of the level of pleasure and general acceptance) of sausages made with goat meat and fermented with a starter culture consisting of native strains.

Two types of fermented sausages, A (using 100% goat meat) and B (using 50% and 50% goat meat pork) were prepared. In the community of UNSE, 84 panelists were selected (between 20-74 years old, 58% men and 42% women) who appreciate eat these products.

To each type of sausage, the following attributes: appearance, aroma, taste and texture were independently evaluated in order to measure the level of pleasure; a scale from 1 to 5 was used (1, maximum displeasure and 5 maximum pleasure). A hedonic scale of 7 points (1, I dislike much; 2, disgusts me; 3, disgusts me slightly; 4, neither like or dislike; 5, I like slightly; 6, I like; 7, I like a lot) was used to measure the general acceptance. Both types of fermented sausages were positively evaluated by panelists in relation to their appearance, taste, aroma and texture; general acceptance was scored at level 6 (I like); B salami scored the most pleasant.

Key words. Fermented sausages, goat meat, indigenous strains.

1 ICyTA, Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero.

2 Centro de Referencia para Lactobacilos (CERELA), San Miguel de Tucumán.

* Mail: terened@unse.edu.ar

INTRODUCCIÓN

En gran parte de América Latina los caprinos y los ovinos son las especies de rumiantes más explotadas, ellos son descendientes de los animales introducidos por los colonos portugueses y españoles. Los productos derivados de mayor importancia son carne, lana, leche y cuero. En los países andinos (Argentina, Bolivia, Chile, Ecuador y Perú), los camélidos (alpacas, llamas, guanacos y vicuñas) son una importante fuente de ingresos para los habitantes más pobres; previamente a la colonización de América del Sur, se los consideró como la base de la ganadería de la región (Ribeiro *et al.*, 2006).

En el noroeste de la Argentina, históricamente, la producción caprina se ha asociado con una economía de subsistencia. La provincia de Santiago del Estero es una zona importante de producción caprina, la que se distribuye entre las áreas con y sin riego; en el área de riego se encuentra el 29,10% del total, destinado principalmente a la producción de leche, concentrado en tambos caprinos (pequeñas y medianas empresas con categoría de PyMEs); en el área sin riego se encuentra el 70,9% del total de cabezas (producción que se asienta en la explotación campesina), se destina principalmente a la obtención de carne (Paz, 2002). La venta estacional de cabritos representa una fuente de ingresos para los pequeños agricultores (Dib Campitelli y Coronel, 2009). Los cabritos listos para la venta tienen un peso aproximado de 10 a 12 kg (Bonvillani *et al.*, 2010). La leche obtenida se destina a la elaboración de quesos, los que también constituyen una fuente adicional de ingresos para los productores (Paz, 2002).

Para impulsar el desarrollo regional, una alternativa podría ser la promoción del consumo de derivados del ganado caprino: carne y leche.

Por lo tanto, resultaría de interés para la industria cárnica desarrollar nuevos alimentos a partir de carne caprina, utilizando cortes que no se destinan al consumo. Esto posibilitaría el desarrollo de la industrialización de productos derivados, contribuyendo a la generación de empleos y aumentando la oferta de nuevos alimentos que pudieran resultar atractivos para los consumidores, tanto por su valor nutricional como por sus propiedades sensoriales.

En trabajos previos se determinó que el uso de cultivos iniciadores autóctonos mejora la seguridad higiénica y resalta los caracteres organolépticos propios de los salamines fermentados.

El objetivo de este trabajo fue realizar el análisis sensorial de un nuevo producto regional: salamines elaborados con distintas proporciones de carne caprina (100% y 50%) y de carne porcina (0% y 50%) y fermentados con un cultivo iniciador autóctono.

CARACTERÍSTICAS DE LA CARNE CAPRINA

En países desarrollados, la carne caprina ha ganado aceptación a causa de sus bajos contenidos de grasa intramuscular, de ácidos grasos saturados y de colesterol, en relación a similares cortes de carne de oveja o de vaca (Banskalieva *et al.*, 2000; Mahgoub *et al.*, 2002). Otros factores que determinan la aceptabilidad de la carne caprina, por parte de los consumidores, son su apariencia (color), grado de ternura y flavor, el cual está influenciado en gran medida por la composición de ácidos grasos (Melton, 1990).

En la Argentina, a nivel general, no existe una cultura respecto del consumo generalizado de los productos cárnicos derivados del caprino. Esta reticencia de los consumidores se correlaciona con el desconocimiento de su composición química y propiedades nutricionales.

En relación a la carne y su aporte a la salud humana, estudios previos han demostrado que las preferencias de los consumidores están relacionadas con el contenido graso y la composición de ácidos grasos (Fischer *et al.*, 2000). El contenido de grasa de los alimentos, principalmente de origen animal, ha merecido amplios debates debido a su asociación con enfermedades cardíacas y a cambios en el nivel oxidativo de los tejidos (Hu *et al.*, 2001). La composición de ácidos grasos generalmente tiene poca influencia en el valor comercial de las carcasas, mientras que la cantidad de grasa es más relevante. Sin embargo, las propiedades físicas y químicas de los lípidos afectan las cualidades comestibles y la conservación de la carne (Bankalieva *et al.*, 2000).

Bonvillani *et al.* (2010) informaron que la carne de cabritos Criollo Cordobés era tierna, jugosa y de color rosa claro y su aroma y flavor fueron de intensidad media-alta. Los ácidos grasos más abundantes identificados en la grasa intramuscular fueron el oleico (C18:1) (30,1-32,6%), el palmítico (C16:0) (19,6-21,0%) y el esteárico (18:0) (13,5-16,3%). El contenido en ácidos grasos saturados e insaturados se situó entre el 40,1% y el 41,95% y desde el 57,6% al 59,1%, respectivamente. Las proporciones de ácidos grasos deseables (18:0 + MUFA + PUFA) estuvieron dentro del rango informado por otros autores en cabras de otras regiones del mundo⁽¹⁾.

La calidad sensorial

La calidad sensorial es el conjunto de sensaciones experimentadas por una persona cuando ingiere un alimento, las cuales se relacionan con características del producto como su color, sabor, olor y textura. Así, las demandas de los con-

(1) MUFA: ácidos grasos mono insaturados; PUFA: ácidos grasos poli insaturados.

sumidores plantean a la industria alimenticia el desafío de ofrecer productos diferenciados por su calidad y con características orientadas según las preferencias de los consumidores. La aceptación por parte del consumidor del producto ofrecido es sin duda un eje esencial para aumentar la rentabilidad de la industria cárnica y por este motivo existen políticas tendientes a garantizar la calidad de la carne mediante el establecimiento de etiquetado y sellos de garantía de calidad. Esto lleva a la necesidad de definir con mayor precisión tanto características tradicionales (por ejemplo, el porcentaje de grasa) como aquellas ligadas con los sentidos (las que están dentro del marco de las preferencias del consumidor) (Alfaro Rodríguez *et al.*, 2013).

Propiedades de las bacterias lácticas

Las bacterias lácticas (BL) se han usado en la elaboración de alimentos fermentados desde tiempos remotos. Estas bacterias se han empleado para preservar alimentos previniendo su deterioro, para aumentar tanto “la condición de ser grato al paladar” (palatabilidad) como el valor nutritivo de alimentos perecederos (como leche, vegetales, carne, pescado, legumbres y cereales). También se han asociado con efectos benéficos para la salud. Hoy en día, muchos alimentos funcionales se promocionan como “saludables” a partir de las características de ciertas cepas de bacterias lácticas usadas en la elaboración de los mismos (Salminen *et al.*, 2004).

El crecimiento de las BL en un determinado ambiente está basado en un hecho simple: BL están presentes junto a otras especies, cuando las condiciones ambientales (temperatura, actividad acuosa y pH) permiten su crecimiento, existe una competencia por los nutrientes entre todas las especies presentes, ellas desarrollan rápidamente y disminuyen el pH del ambiente porque producen ácido láctico, impidiendo el desarrollo de las otras especies. De esta manera, es posible obtener un producto fermentado estable microbiológicamente. Estos fenómenos básicos de la ecología de las BL se han aplicado para producir productos cárnicos, tales como salamines fermentados.

En la preparación de dichos salamines, diversas especies bacterianas se pueden usar, tales como *Pediococcus acidilactici*, *Lactobacillus plantarum*, *Staphylococcus* (S.) *carneus* o (S.) *xylosus*. El primer período de fermentación (el tiempo y la temperatura varían con la tecnología empleada) permite a las bacterias crecer con el consecuente descenso del pH; entonces, la mezcla de bacterias constituye el cultivo iniciador (cuya función es la producción de ácido láctico). Luego los embutidos pasan a la etapa de maduración para obtener el producto terminado (Mäyra-Mäkinen y Bigret, 2004).

ELABORACIÓN DE LOS EMBUTIDOS FERMENTADOS A ESCALA PLANTA PILOTO

La elaboración de los embutidos fermentados a escala planta piloto se realizó en las instalaciones de la Planta Piloto de Alimentos de la FAyA- UNSE.

Metodología

Se eligió elaborar un embutido tipo salamin picado grueso, sin colorante artificial, de acuerdo a las características de un producto artesanal.

La carne utilizada en este estudio provino de capones caprinos sacrificados a los 9-12 meses de edad, la carne se obtuvo mediante deshuesado manual y se mantuvo refrigerada hasta la elaboración. La carne magra de cerdo y el tocino (grasa dorsal) se adquirieron en un matadero local.

Se elaboraron dos tipos de embutidos empleando dos formulaciones distintas: A, 100% carne caprina y B, 50% carne caprina y 50% carne de cerdo. En ambas formulaciones, se agregó al 0,02% un cultivo iniciador autóctono diseñado por este grupo de trabajo constituido por una bacteria láctica (*Lactobacillus sakei* UL12) y un coco Gram positivo coagulasa negativo (*S. xylosus* US41), ambos aislados previamente de embutidos artesanales elaborados con carne caprina y seleccionados a partir de sus propiedades tecnológicas. La composición de las formulaciones A y B se describe en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de las formulaciones A y B empleadas para la elaboración de los salamines fermentados.

Ingredientes	Formulación	Formulación
	A	B
Carne caprina (nalga, cuadril)	80%	40%
Carne porcina (pernil, lomo)	0%	40%
Tocino	16%	16%
Vino blanco	1 litro	1 litro
Ajo	1 cabeza	1 cabeza
Especias (coriandro, tomillo, romero)	Cantidad necesaria	Cantidad necesaria
Sal entrefina	2,77%	2,77%
Pimienta blanca	0,37%	0,37%
Glucosa	1,5%	1,5%
Sacarosa	1,5%	1,5%
Ácido ascórbico	0,01%	0,01%
Nitrito de sodio	0,01%	0,01%
Nitrato de sodio	0,01%	0,01%
Polifosfatos ácidos	0,62%	0,62%

La elaboración se realizó de acuerdo a Nassu *et al.* (2003). La carne se molió en una picadora comercial con disco de 8 mm de diámetro aproximado.

El tocino se cortó en dados de 1 cm³, colocó en agua caliente durante 10 min y agregó a la carne molida. Se adicionaron especias (ajo, coriandro, tomillo y romero) disueltas en un litro de vino blanco calentado (hasta hervir) durante 2 min y los aditivos (sal, pimienta blanca, glucosa, sacarosa, ácido ascórbico, nitrito de sodio, nitrato de sodio y polifosfatos ácidos). Todos los ingredientes se mezclaron para homogenizar la mezcla, ésta se llevó luego a cámara (4 °C) para reposar durante 15 min. Por otra parte, las tripas naturales se lavaron en solución de hipoclorito de sodio (0,03 ppm de cloro libre) y quedaron listas para embutir la mezcla. Finalmente, los embutidos se colocaron en la cámara de maduración a 23-25 °C con 85±5% de humedad relativa (HR) durante 3 días (etapa de fermentación). Luego, se mantuvieron a 12-15 °C con 70±5% de HR durante 12 días (etapa de maduración). Un esquema del proceso de elaboración se muestra en la Figura 1.

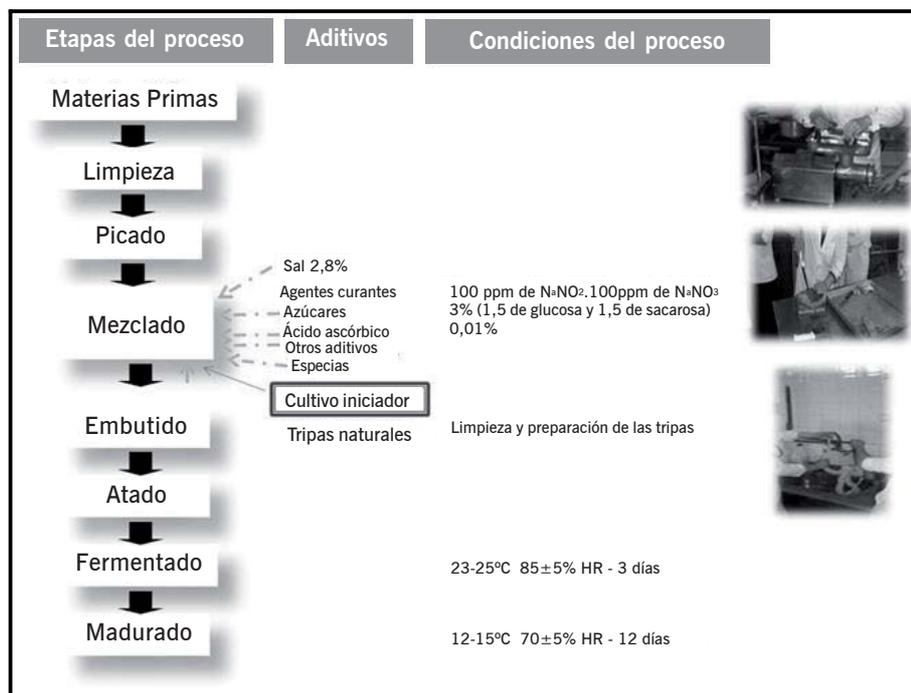


Figura 1. Proceso de elaboración de salamines elaborados con distintas proporciones de carne caprina y fermentados con cultivo iniciador autóctono.

ANÁLISIS SENSORIAL

El análisis sensorial (evaluación del nivel de agrado y de la aceptación general) se llevó a cabo de acuerdo a Stone *et al.*, (2012). Como panelistas, se seleccionaron 84 consumidores con afición al consumo de salamines fermentados (58% de hombres y 42% de mujeres), integrantes de la comunidad de la Universidad Nacional de Santiago del Estero, sus edades oscilaron entre 20-74 años de edad. Los panelistas se instruyeron para evaluar los dos tipos de embutidos fermentados (A y B). En la determinación el nivel de agrado, para cada tipo de embutido y en forma independiente, se evaluaron los atributos apariencia, aroma, sabor y textura; se usó una escala de 1 a 5 (1, máximo desagrado y 5, máximo agrado). Para la aceptación general, se usó una escala hedónica de 7 puntos (1, me disgusta mucho; 2, me disgusta; 3, me disgusta ligeramente; 4, ni me gusta ni me disgusta; 5, me gusta ligeramente; 6, me gusta; 7, me gusta mucho).

Todas las muestras se sirvieron a temperatura ambiente, en platos blancos, acompañadas con galletas sin sal y con agua, para que los panelistas pudieran limpiar el paladar antes de evaluar cada muestra. Las muestras se identificaron mediante números aleatorios de 3 dígitos.

Los resultados obtenidos para la evaluación del nivel de agrado de los atributos apariencia, aroma, sabor y textura se muestran en la Tabla 2. El salamin B obtuvo mejores puntuaciones para el aroma (4,07), el sabor (4,57) y la textura (4,43), mientras que el salamin A obtuvo la mejor puntuación sólo en la apariencia (4,11). Los resultados de la aceptación general se muestran en la Figura 2. La calificación “me disgusta mucho” no se aplicó a ningún salamin, lo que indica

Tabla 2. Evaluación del nivel de agrado de los salamines fermentados elaborados a escala planta piloto con diferentes formulaciones, realizado por el panel sensorial de consumidores. Atributos analizados: apariencia, aroma, sabor y textura.

Atributos	Formulaciones	
	A	B
Apariencia	4,11 ± 0,80	3,87 ± 1,05
Aroma	3,78 ± 0,9	8,07 ± 0,90
Sabor	3,98 ± 1,00	4,57 ± 0,89
Textura	3,66 ± 1,10	4,43 ± 0,97

Referencias: A: salamin elaborado con 100% carne caprina+ cultivo iniciador autóctono; B: salamin elaborado con 50% carne caprina+50%carne de cerdo+ cultivo iniciador autóctono.

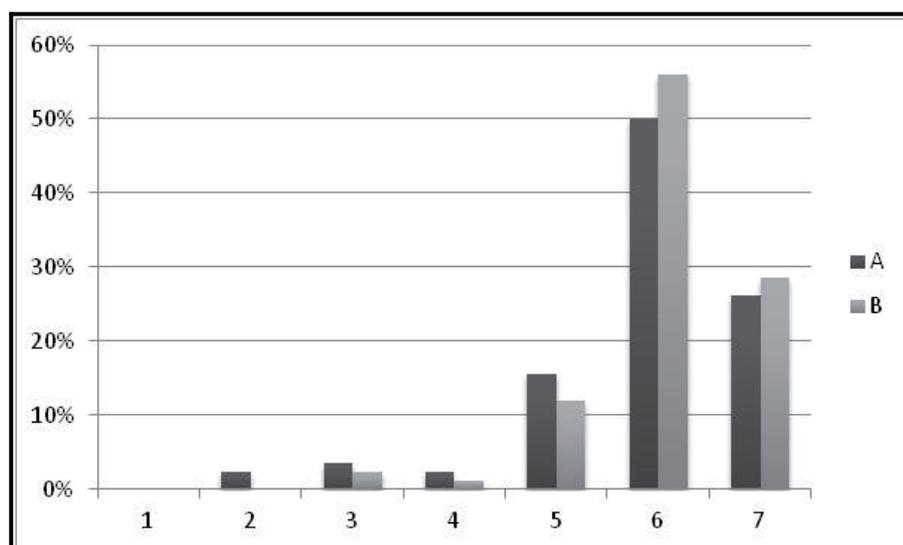


Figura 2. Evaluación de la aceptación general utilizando una escala hedónica de 7 puntos (1, me disgusta mucho; 2, me disgusta; 3, me disgusta ligeramente; 4, ni me gusta ni me disgusta; 5, me gusta ligeramente; 6, me gusta; 7, me gusta mucho). A: salamín elaborado con 100% carne caprina+ cultivo iniciador autóctono; B: salamín elaborado con 50% carne caprina+50%carne de cerdo+ cultivo iniciador autóctono.

que en general, A y B tuvieron buena aceptación. Aproximadamente, el 60% de los consumidores evaluó a los salamines B como “me gusta” y un 50% de los consumidores evaluó a los salamines A como “me gusta”. El 29% de los consumidores evaluó a los embutidos B como “me gusta mucho”. Sólo un bajo porcentaje de consumidores evaluó con las menores notas (2 y 3) al embutido A y con una puntuación de 3, al embutido B.

CONCLUSIONES FINALES

Los resultados del análisis sensorial de los salamines elaborados mostraron que su aceptación general fue muy buena, en consecuencia, se puede concluir que la elaboración de salamines utilizando exclusivamente carne caprina con el añadido del cultivo iniciador autóctono, dando uso a cortes que no se destinan al consumo, permitiría colocar exitosamente en el mercado un nuevo producto que hasta ahora no ha estado disponible comercialmente para los consumidores.

Bibliografía

- Alfaro Rodríguez, R.H.; M. Jiménez Badillo; D. Braña Varela; M.G. Torres y O.E. Del Razo Rodríguez. 2013. Evaluación Sensorial de la Carne de Cabra y Cabrito. Editor Dr. Diego Braña Varela, coordinador del Macroproyecto «Indicadores de calidad en la cadena de producción de carne fresca en México» Libro Técnico No. 14 ISBN: 978-607-37-0086-3. Progreso No. 5, Primera Edición. Colón Ajuchitlán, Querétaro, Octubre Barrio de Santa Catarina. Delegación Coyoacán. C.P. 04010 México, D.F.
- Banskalieva, V.; T. Sahlu and A.L. Goetsch. 2000. Fatty acid composition of goat muscles and fat depots: a review. *Small.Rum. Res.* 37: 255-268.
- Bonvillani, A.; F. Peña; V. Domenech; O. Polvillo; P.T. García and J.J. Casal. 2010. Meat quality of Criollo Cordobes goat kids produced under extensive feeding conditions. Effects of sex and age/weight at slaughter. *Spanish J. Agricul. Res.* 8(1): 116-125.
- Dib Campitelli, F. y M. Coronel de Renolfi. 2009. Situación del mercado argentino de la leche de cabra. La actividad lechera caprina en Santiago del Estero. *IADE. Buenos Aires.* no. 244. p. 18-136.
- Fisher, A.V.; M. Enser; R.L. Richardson; J.D. Wood; G.R. Nute; E. Kurt; L.A. Sinclair and R.G. Wilkinson. 2000. Fatty acid composition and eating quality of lamb types derived from four diverse breed production systems. *Meat Sci* 55: 141-147.
- Hu, F.B.; J.E. Manson and W.C. Willet. 2001. Types of dietary fat and risk of coronary heart disease: A critical review. *J. Am. Coll. Nutr.* 20: 5-19.
- Mahgoub, O.; A.J. Khan; R.S. Al-Maqbaly; J.N. Al-Sabahi; K. Annamalai and N.M. Al-Sakry. 2002. Fatty acid composition of muscle and fat tissues of Omani Jebel Akhdar goats of different sexes and weights. *Meat sci* 61(4): 381-387.
- Mäyrä-Mäkinen, A.S. and M. Bigret. 2004. Industrial use and production of lactic acid bacteria. Salminen S, Von Wright A, Ouwehand AC.(eds). *Lactic Acid Bacteria: Microbiological and Functional Aspects.* New York: Marcel Dekker. pp. 175-198.
- Melton, S.L. 1990. Effects of feeds on flavor of red meat: a review. *J. Anim. Sci.* 68: 4421-4435.
- Nassu, R.T.; L.A.G. Gonçalves; F.J. Beserra and T. Feitosa. 2001. Estudo das características físico-químicas, microbiológicas e sensoriais de embutidos fermentados tipo salame formulados com diferentes proporções de carne caprina e suína. *Bol. Centro Pesqui. Process. Aliment.* 19(2): 243-256.
- Nassu, R.T.; L.A.G. Gonçalves; M.A.A.P. da Silva and F.J. Beserra. 2003. Oxidative stability of fermented goat meat sausage with different levels of natural antioxidant. *Meat Science* 63(1): 43-49.
- Paz, G.R. (2002) *Sistemas de producción campesinos caprinos en Santiago del Estero.* Argentina: FUNDAPAZ, pp. 19-178.
- Ribeiro, M.N.; G.R.B. Cruz y D.B. Ojeda. 2006. Recursos genéticos de pequeños ruminantes na América do Sul e estratégias de conservação. In: Reunião anual da sociedade Brasileira de zootecnia, 43.João Pessoa. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, p. 670-684.
- Salminen, S.; A. von Wright and A. Ouwehand. 2004. *Lactic Acid Bacteria.* Marcel Dekker. New York. pp. iii-vii.
- Stajjæ, S.; M. Perunoviæ; N. Stanišiæ; M. Žujovi and D. Živkoviæ. 2012. Sucuk (Turkish-style dry-fermented sausage) quality as an influence of recipe formulation and inoculation of starter cultures. *Journal of Food Processing and Preservation* ISSN 1745-4549.
- Stone, H.; R. Bleibaum and H.A. Thomas. 2012. *Sensory evaluation practices.* Academic press.



EL POLEN: UN ALIMENTO NATURAL Y NUTRITIVO

José F. Maidana^{1*}; María del C. Mazzola Burgos¹ y Rubén A. Rojas¹

RESUMEN

Santiago del Estero posee una flora nativa rica y variada, libre de plaguicidas y apta para la apicultura, que permite la obtención de miel y polen de excelente calidad. Nuestros apicultores cosechan polen multifloral con gránulos de diferentes colores y polen monofloral con gránulos de color uniforme, de quebracho (*Schinopsis Lorentzii*), molle (*Schinus* sp.), balda (*Flaveria bidentis*), chilca (*Tessaria dodoneifolia*), tusca (*Acacia aroma*), algarrobo (*Prosopis* sp.), etc. con agradable aspecto, sabor y olor.

El polen es el elemento fecundante masculino de las flores, recogido por las abejas, depositado en la colmena y aglutinado en granos por una sustancia elaborada por ellas.

Para determinar el valor del polen como alimento, es importante saber que el polen de cada especie es diferente y ninguno puede contener el tipo de polen con todas las características que se le atribuyen en general. El polen es llamado el "único alimento perfectamente completo". Los principales componentes son proteínas y azúcares; los componentes minoritarios son enzimas, vitaminas, minerales, aminoácidos, pigmentos y agua.

Se analizaron muestras de polen de la provincia de Santiago del Estero y se obtuvieron los siguientes valores: Nitrógeno 2,38-4,42%; proteínas 14,91-27,65%; minerales 1,85-4,34%; potasio 4740-7921 mg/kg.

Palabras claves. Polen, abeja, alimento.

POLLEN: A NATURAL FOOD AND NUTRITIONAL

ABSTRACT

Santiago del Estero has a rich and varied native flora, free of pesticides and suitable for beekeeping, which allows the production of honey and pollen of excellent quality. Multifloral pollen granules, harvesting by Argentineum beekeepers has different colors and monofloral pollen granules are uniform color and there are from quebracho (*Schinopsis lorentzii*), molle (*Schinus* sp.), balda (*Flaveria bidentis*), chilca (*Tessaria dodoneifolia*), tusca (*Acacia aroma*), algarrobo (*Prosopis* sp.), etc. with nice appearance, taste and smell.

The pollen is the male fertilizing element of flowers, collected by bees, placed in the hive and grains bonded by a substance produced by them.

To determine the value of pollen as a food, it is important to know that the pollen of each species is different and can contain any type of pollen with all the features that are attributed in general. Pollen is called the "only perfectly complete food". The main components are proteins and sugars; minor components are enzymes, vitamins, minerals, amino acids, pigments and water.

Pollen samples from the province of Santiago del Estero were analyzed and the following values were obtained: Nitrogen 2.38 to 4.42%; protein from 14.91 to 27.65%; minerals from 1.85 to 4.34%; Potassium from 4740 to 7921 mg/kg.

Key words. Pollen, bees, food.

¹ Centro de Investigaciones Apícolas (CEDIA), Facultad de Agronomía y Agroindustrias (FAyA), Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), 4200 Capital, Pcia. Santiago del Estero, Argentina.
* Mail: cedia@unse.edu.ar

INTRODUCCIÓN

El polen es el elemento fecundante masculino de las flores y la abeja lo emplea principalmente como fuente de proteínas para el alimento larval. La abeja recolecta los microscópicos granos en su visita a cada flor, los mezcla con su saliva para hacer dos pequeñas esferas que las coloca en las cestillas del par de patas posteriores. Con su carga completa, la abeja regresa a la colmena y entrega el polen a las abejas nodrizas que lo utilizarán para alimentar a las crías y el excedente lo depositarán en las celdillas. El polen se recoge con trampas cazapolen ubicadas en el ingreso a la colmena (piquera), a través de la cual pasará la abeja para ingresar a ella. Este polen recolectado de las trampas, será posteriormente secado, limpiado y luego envasado para su comercialización (Díaz *et al.*, 2001).

El polen corbicular fresco, posee un contenido de humedad promedio de 24,31%, pH 4,8 y cenizas, 3,2% (Herbert y Shimanuki, 1978); en el polen corbicular seco, el mineral predominante es el potasio, con un contenido de 3000 a 12.000 mg/kg (Risco Ríos, 2004).

El polen agregado a la dieta de animales domésticos e insectos de laboratorio, demostró beneficios en su estado de salud y crecimiento (Aguirre, 1991).

El principal uso del polen hoy, es como un alimento, especialmente como suplemento dietario (FAO, 1996).

Composición química del polen (Philippe, 1990; Michanie *et al.*, 1987).

- Agua: 5 - 6%	- Aminoácidos libres (µg/100g)
- Proteínas: 25%	Leucina: 5,85
- Azúcares: 40%	Isoleucina: 3,28
- Lípidos: 4,5%	Lisina: 4,14
- Cenizas: 5%.	Azufrados: 2,01
- Vitaminas (µg/100g):	Aromáticos: 5,42
A: 5.000 - 9.000;	Triptofano: 1,00
C: 7.000	Valina: 7,77
Nicotinamida: 200	Histidina: 1,00
Acido pantoténico: 50	
B ₂ : 18,5	
B ₁ : 9,2	
B ₆ : 5,00	
Acido fólico: 5	

ANÁLISIS REALIZADOS

La cosecha anual en Santiago del Estero, es de alrededor de 5 a 6 kg de polen por colmena y se realiza en tres extracciones anuales.

Análisis efectuados en el laboratorio del Centro de Investigaciones Apícolas, revelaron que los pólen monoflorales de Santiago del Estero, se distinguen cada uno, por sus propias características: el polen de algarrobo (*Prosopis alba*), se destaca por su elevado contenido de proteínas, el polen de molle (*Schinus sp.*), por su elevado contenido de minerales totales y potasio, el polen de quebracho (*Schinopsis lorentzii*) y el de tusca (*Acacia aroma*), por su contenido de potasio (Tabla 1).

Esto no significa que el polen multifloral sea de menor calidad, ya que también posee una cantidad considerable de componentes nutritivos.

Tabla 1. Composición química de muestras de polen de Santiago del Estero, Argentina.

Origen floral del Polen	Nitrógeno (%)	Proteínas (%)	Minerales (%) cenizas	Potasio (mg/kg)	g/Potasio en 100 g de (cenizas)
Molle <i>Schinus sp.</i>	3,77	23,56	4,34	7.921	18,25
Quebracho <i>Aspidosperma sp.</i>	3,59	22,47	2,85	7.071	24,81
Tusca <i>Acacia aroma</i>	3,88	24,26	2,68	7.515	28,04
Algarrobo <i>Prosopis alba</i>	4,42	27,65	2,91	5.670	19,48
Balda <i>Flaveria bidentis</i>	2,38	14,91	1,83	4.740	25,90
Mezcla	2,87	17,97	2,84	5.065	17,83

También se analizaron muestras de polen procedentes de otros países, para poder establecer una comparación respecto al aporte de proteínas y minerales (Tabla 2).

Tabla 2. Caracterización química de Polen del Extranjero.

Origen del Polen	Nitrógeno (%)	Proteínas (%)	Minerales (%) cenizas	Potasio (mg/kg)	g/Potasio en 100 g de (cenizas)
* Chile (V Región Colliguay)	3,55	22,19	2,47	6769	27,40
* Chile (V Región Colliguay)	3,46	21,62	2,95	8122	27,53
(Probable origen chino)	3,79	23,70	2,84	11980	42,18
China	3,75	23,44	2,07	6.590	31,84
España	3,55	22,19	1,25	5.088	41,37

* Corresponden a diferentes épocas de cosecha

Comparando con otros alimentos, la carne de vaca contiene entre el 18 al 20% de proteínas, y la leche un 3,5%. Las proteínas de algunos vegetales, carecen de algún aminoácido esencial: las legumbres, no poseen metionina y los cereales presentan déficit de lisina.

En los minerales que contiene el polen, se encuentran presentes oligoelementos y macroelementos, como el potasio, elemento predominante en el polen y en los vegetales, además calcio, magnesio, fósforo, hierro y cobre, por lo tanto es valioso su aporte en la dieta, para corregir deficiencias especialmente en la tercera edad, y para la recuperación de los enfermos convalecientes. También se encuentran presentes vitaminas: el ácido ascórbico o vitamina C, es la predominante y además, provitamina A o betacaroteno, B₁, B₂, B₆ y B₁₂.

El aporte de potasio al organismo, es de gran importancia, ya que este macroelemento participa en el mantenimiento de la presión osmótica, en la actividad enzimática, biosíntesis de albúminas, influye en la actividad cardíaca y es el responsable del estímulo normal a músculos y nervios.

Análisis efectuados en el polen, también han revelado la presencia de flavonoides, pigmentos vegetales que poseen gran poder antioxidante, entre ellos la rutina, el kaempferol y la quercetina, que retardan el proceso del envejecimiento y protegen contra afecciones como el cáncer y arteriosclerosis. Estos compuestos también están presentes en gran cantidad en el propóleo, y en menor concentración en la miel.

Algunas formulaciones de medicamentos para el tratamiento de afecciones de la próstata, tiene en su composición el polen, como elemento activo. El polen puede ser consumido mezclado con miel, para favorecer su digestión e incrementar sus propiedades por el aporte de este producto.

De acuerdo a todas estas consideraciones, el polen es un alimento de excelentes propiedades nutricionales y terapéuticas, que tendría que ser aprovechado para asegurar el pleno desarrollo físico y mental de nuestra niñez, y la salud de los ancianos, como así también por parte de los deportistas, en reemplazo de productos sintéticos, que en muchas oportunidades acarrear graves perjuicios para su salud.

Bibliografía

- Aguirre, H. 2000. Apiterapia, bienestar y salud por las abejas, Polen. Santa Fe, Argentina.
- C.A.A. Código Alimentario Argentino, Ley 18.284, 2015, Capítulo X, Alimentos azucarados, Art. 785. Buenos Aires, Argentina.
- Díaz, J.C.; T. Giral Rivera y Pérez Piñeiro. 2001. Apiterapia Hoy, en Argentina y Cuba, Córdoba, Argentina.
- Elton, W.H. and H. Shimanuki. 1978. Chemical Composition and Nutritive Value of Bee-collected and Bee-stored Pollen. *Apidologie* 9(1): 33-40.

- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1996; Value-Added Products from Beekeeping. Rome, Italia.
- Michanie, S.C.; L.I. Lausada; R.J. Anselmo; O. Pérez y G. Albo. 1987. Estudios Preliminares para el procesamiento de polen. Universidad Nacional de Luján; Ministerio de Asuntos Agrarios, Area de Granja, La Plata, Buenos Aires.
- Philippe, J.M. 1990. Guía del Apicultor. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, España.
- Ríos, R. Carlos Alberto. 2004. Polen-pan de abejas: composición, nutrición, acción en la salud humana y Microbiología. Cuba. E-mail: carlos@eeapi.cu



CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DEL "PAN DE ABEJAS" DE *Apis mellifera*

Rubén A. Rojas^{1*}; José F. Maidana¹ y Mariana del C. Mazzola Burgos¹

RESUMEN

Las abejas pecoreadoras recogen el polen de las flores y lo descargan en las celdas de los panales, donde los comprime con la cabeza, hasta formar una masa compacta. Siguen otras etapas de prensado, hasta que la celda se llene en sus dos terceras partes y son operculadas con una capa de miel. Después de acumulado en los panales y bajo la acción de sustancias que le agregan las abejas, así como la de los microorganismos, temperaturas de 33-35 °C y elevada humedad, el polen sufre cambios y se convierte en "pan de abejas". Éste, contiene más azúcares reductores que el polen floral de las mismas especies vegetales, debido a adición de néctar durante la formación del gránulo de polen y la acción microbiana sobre los carbohidratos, los que son desdoblados en sus monómeros.

Este trabajo estudia las características físico-químicas (nitrógeno, proteínas, cenizas, acidez, ácido láctico y actividad de la enzima diastasa) de cincuenta muestras de "pan de abejas" provenientes de colmenas ubicadas en la localidad de Real Sayana, Santiago del Estero.

Este trabajo fue realizado debido a la carencia de antecedentes en la República Argentina y sus datos fueron comparados con estudios realizados en otros países, no hallándose similitudes.

Palabras claves. Polen, pan de abejas, alimento larval.

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF BEE BREAD *Apis mellifera*

ABSTRACT

The field bees collect pollen from flowers and discharge in the cells of the honeycomb, which compresses his head, to form a compact mass. Still other pressing steps, until the cell is filled at its two-thirds and are capped with a layer of honey. After accumulated in the comb under the action of substances that add bees, as well as microorganisms, temperatures of 33-35 °C and high humidity, pollen undergoes changes and becomes bee bread. It contains more reducing sugars pollen flowery the same plant species, because addition of nectar during granule formation of pollen and microbial action on carbohydrates, which are broken down into their monomers.

This paper studies the physical and chemical characteristics (nitrogen, protein, ash, acidity, lactic acid and enzyme diastase activity) than fifty bee bread samples from hives located in the town of Real Sayana, Santiago del Estero.

This work was carried out due to lack of history in Argentina and their data were compared to studies in other countries, finding no similarities.

Key words. Pollen, bee bread, larval food.

¹ Centro de Investigaciones Apícolas (CEDIA), Facultad de Agronomía y Agroindustrias (FAyA), Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), 4200 Capital, Pcia. Santiago del Estero, Argentina.

* Mail: cedia@unse.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Los requerimientos nutricionales de la abeja *Apis mellifera* se obtienen por la colección de polen, néctar y agua. El néctar es la fuente primaria de carbohidratos, y el polen, de proteínas, lípidos, vitaminas y minerales (Gilliam, 1979).

La abeja transporta a la colmena dos pelotitas o gránulos de polen que pesan de 8 a 15 mg cada una, formadas a partir del polen fresco de los estambres de las plantas y colocan en cada celda de los panales de la cámara de cría, preferentemente en los de color negro, hasta dieciocho gránulos de polen (140-180 mg). El polen se halla almacenado en los panales que bordean la cría (Fig. 1).



Figura 1. Polen almacenados en panales bordeando la crías de *Apis mellifera*.

Los granos de polen recolectado de las flores, son descargados por las pecoreadoras directamente en las celdas de los panales, donde la abeja obrera los comprime con la cabeza, hasta formar una masa compacta. Siguen otras etapas de prensado, hasta que la celda se llene en las 2/3 partes y las celdas son operculadas con una capa delgada de miel. Se dice que también lo mezclan con los ácidos 9-oxo-2-decenoico y 10-hidroxi-2-decenoico, segregados por las glándulas salivares de estos insectos (Asís, 1993).

Después de acumulado en los panales y bajo la acción de las sustancias que le agregan las abejas, así como la de los microorganismos, con temperaturas de 33-35 °C y elevada humedad, el polen sufre cambios y se convierte en el "pan de abejas".

Como resultado de las transformaciones bioquímicas, inducidas por las abejas, el polen sufre los siguientes cambios:

- La capacidad de vegetar o viabilidad de los granos de polen desaparece por la influencia de la secreción de las glándulas mandibulares.
- La sacarosa poco a poco se convierte en monosacáridos.
- Los monosacáridos se convierten parcialmente en ácido láctico por la acción de los fermentos.
- Se incrementa el contenido de vitamina K.
- Se incrementa el plazo de almacenamiento del producto.
- Aumenta el número de granos de polen, cuyo contenido sale fuera de la exina.

Cuando todas estas transformaciones terminan, se obtiene el llamado "pan de abejas" (Apimondia, 1976).

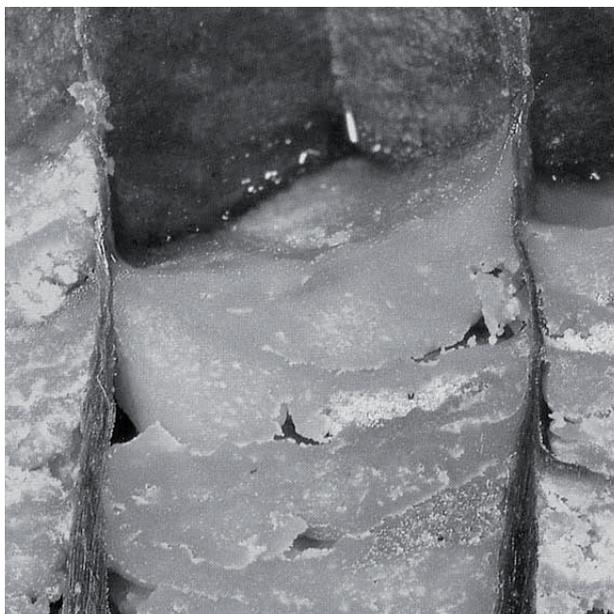


Figura 2. Corte transversal de un panal en el que se almacena el "pan de abejas".

Composición química del pan de abejas

El polen floral y el pan de abejas natural difieren bioquímicamente. El pan de abejas natural contiene más azúcares reductores que el polen floral de las mismas especies vegetales (Gilliam, 1979); esto es el resultado de la adición de néctar y miel durante la formación del gránulo de polen (Astaruskene, 1990) y la acción microbiana sobre las macromoléculas de carbohidratos que son desdoblados en sus monómeros. Además, el pan de abejas contiene vitamina K y enzimas digestoras de la leche, no así el polen apícola. El pan de abejas natural del polen de Abedul, contiene seis veces más ácido láctico que el polen floral (Risco Ríos, 2001).

Tabla 1. Composición química del pan de abejas.

Carbohidratos	35 (%)
Lípidos	1 - 6 (%)
Carotenoides (provitamina A)	200 - 875 (mg/kg)
Vitamina B	170 (mg/100g)
Vitamina E	6 - 200 (mg/100g)

Es rico en vitaminas del complejo B, aminoácidos esenciales y ácidos grasos. Los carbohidratos son las sustancias principales de los gránulos de polen, que llegan a alcanzar un 49%. El polen contiene un 20-40% de azúcares reductores y 0-20% de no reductores (Asís, 1993).

PROPIEDADES BIOLÓGICAS DEL PAN DE ABEJAS

El pan de abejas merece una consideración aparte, porque su forma de presentación, composición química, conservación y propiedades terapéuticas difieren de las del polen apícola. Mucho más que las diferencias existentes entre éste y el polen floral o entre el propóleo y las resinas de los árboles.

El pan de abejas es un producto natural, con propiedades más valiosas que el polen:

- Tiene triple valor nutritivo que el polen
- Sus propiedades antibióticas triplican las del polen
- Supera en nueve veces cualquier sustituto del polen
- Además de poseer las cualidades biológicas del polen, eleva las propiedades inmunológicas, mejora la capacidad de adaptación del organismo, contribuye a disminuir la fatiga y juega un papel importante en la alimen-

tación dietética. Se emplea en el tratamiento de la colitis, constipación crónica, diarreas, hepatitis, enfermedades nerviosas y anemia, además de los otros trastornos para los que el polen está indicado.

En la actualidad este producto goza de la mayor atención de los investigadores, debido a los efectos obtenidos mediante su empleo en el tratamiento de varias afecciones (Asís, 1993).

RESULTADOS

Determinación de nitrógeno y proteínas por microKjeldahl

El contenido en nitrógeno, se expresó como nitrógeno total o "proteína" (N x 6,25). Este procedimiento se basa en un proceso que comprende dos fases de digestión, empleando ácido sulfúrico concentrado y peróxido de hidrógeno al 30%. El ácido deshidrata y carboniza la muestra, y el peróxido completa la descomposición de la muestra.

El nitrógeno orgánico se transforma primero, en sulfato de amonio y finalmente en amoníaco el cuál se determina colorimétricamente con el reactivo de Nessler.

Figura 3.
Rangos porcentaje
de nitrógeno.

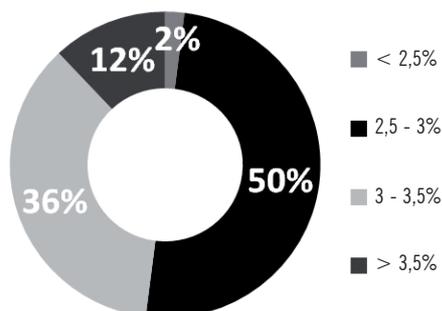
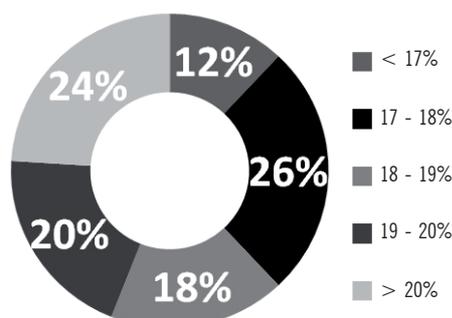


Figura 4.
Rangos porcentaje
de proteínas.



Determinación de cenizas y acidez

La determinación de cenizas se basó en la cuantificación del contenido de sustancias minerales, por destrucción de la materia orgánica, luego de la carbonización y posterior calcinación de la muestra de pan de abeja.

La determinación de acidez consistió en la determinación de los ácidos presentes en el polen, por neutralización de los mismos, con una solución de hidróxido de sodio en presencia de fenolftaleína, de acuerdo al siguiente calculo:
 Acidez (mEq/kg) = 500 .V

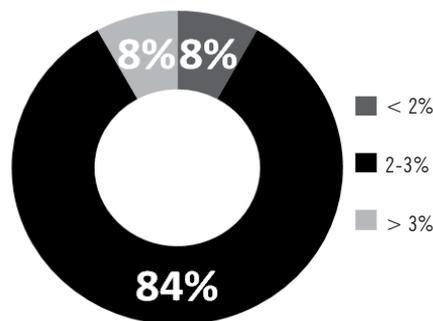


Figura 5. Rangos porcentaje de cenizas.

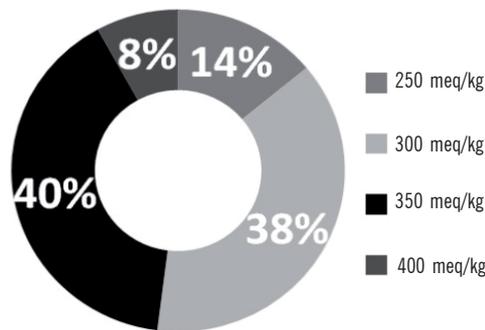


Fig. 6. Rangos porcentaje de acidez.

Determinación de ácido láctico y actividad de la enzima diastasa

La determinación de ácido láctico se obtuvo a partir de la acidez, la cual se expresó como ácido láctico a partir del siguiente calculo:

Acidez expresada como ácido láctico:

$$\text{Ácido láctico (g/kg)} = \frac{V \cdot 0,009008 \cdot 1000}{0,2}$$

La determinación de la actividad de la enzima diastasa se realizó por el método de Schepartz y Subers, modificado por Maidana y Haro Pece. Este método se basa en la desaparición del color azul del complejo almidón-yodo, por el incremento de la actividad de la diastasa. El punto final se determina visualmente y puede ser relacionado con el contenido de diastasa. El tiempo (en minutos) para alcanzar el punto final, se correlaciona con el N° de diastasa aproximado.

Figura 7.
Rangos porcentaje
de ácido láctico.

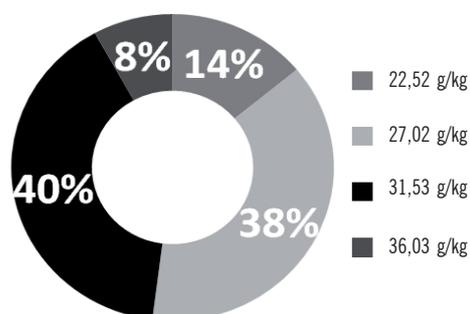


Figura 8.
Rangos porcentaje
de diastasa.

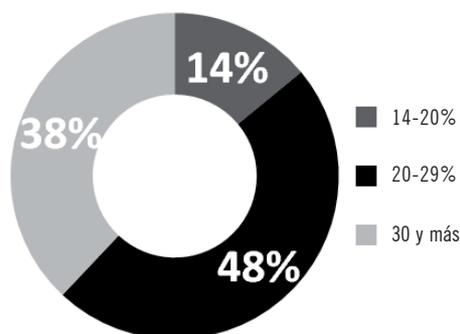


Tabla 2. Medidas estadísticas de las 50 muestras analizadas.

Estadístico	Acidez libre (mEq/kg)	(g/kg) Ac. láctico	(%) Nitrógeno	(%) Proteínas	(%) Cenizas
Número muestras	50	50	50	50	50
Media aritmética	321	28,915	3,043	18,897	2,529
Varianza	1473,88	14,158	0,147	5,168	0,168
Desv. estándar	41,76	3,763	0,383	2,273	0,409
Mínimo	250	22,52	1,989	12,432	1,670
Máximo	400	36,03	3,945	24,660	3,580
Coef. de variación	13,01	13,01	12,580	12,030	16,190

Los siguientes datos muestran los valores de coeficientes de correlación de las determinaciones realizadas:

- Proteínas vs. ácido láctico $r = 0,19810$
- Proteínas vs. cenizas $r = -0,18287$
- Ácido láctico vs. Cenizas $r = 0,22104$
- Ácido láctico vs. nitrógeno $r = -0,06819$
- Cenizas vs. nitrógeno $r = -0,03951$

CONSIDERACIONES

El contenido de ácido láctico puede variar entre 0,7% y 1,1% y excepcionalmente llegar a contener hasta 3,2% (Asís, 1993); en las muestras analizadas se han encontrado valores elevados respecto a esos datos: 1,95% a 3,15%.

El pan de abejas posee el tripe de valor nutritivo que el polen; de acuerdo con análisis efectuados en pan de abejas proveniente de Santiago del Estero, tomando como base el contenido de proteínas y minerales, éste no difiere significativamente del contenido de proteínas y minerales del polen de Santiago del Estero cosechado de trampas: polen: proteínas: 9,93% a 23,56%; minerales: 1,56% a 3,43% (Ramos, 1999); pan de abejas: proteínas: 12,43% a 24,66%; minerales 1,67% a 3,58%.

Asimismo, los valores de cenizas y proteínas obtenidos del pan de abejas, cumplen con los requisitos del reglamento técnico para polen apícola de Brasil, que establece para cenizas un valor máximo de 4% y para proteínas un valor mínimo de 8%.

Los valores de cenizas obtenidos en pan de abejas cumplen también, con los requerimientos para el polen del Código Alimentario Argentino, que establece un valor máximo de 4%.

Los valores de proteínas coinciden parcialmente con los requerimientos para el polen del Código Alimentario Argentino, que establece un valor mínimo de 15% y un valor máximo de 28% de proteínas; probablemente esto se deba a que el pan de abejas también contiene miel, por lo tanto, el porcentaje de proteínas en éste, será menor.

El valor máximo de acidez obtenido en el pan de abejas es de 400 mEq/kg, superior al valor establecido para polen en el reglamento brasileño, que establece un valor máximo 300 mEq/kg; esto se debe a la producción de ácido láctico durante la fermentación en el pan de abejas, por parte de hongos, levaduras y lactobacterias presente en él.

Analizando si hay una posible correlación entre los distintos parámetros analizados en el pan de abejas, se observó desde el punto de vista estadístico, que no existe una correlación entre ellos.

En el análisis de cada parámetro, se puede observar que para el porcentaje de proteínas, no existen diferencias significativas entre los intervalos. Asimismo, para el porcentaje de ácido láctico, el intervalo del 2 al 3%, corresponde al 82% de la totalidad de las muestras. Lo mismo ocurre para el porcentaje de cenizas, el intervalo del 2 al 3% corresponde al 84% de la totalidad de las muestras. Asimismo, para los miliequivalentes de ácido por kilogramo, 14% de las muestras, corresponde a 250 mEq/kg, el 38% a 300 mEq/kg, el 40% a 350 mEq/kg y el 8% a 400 mEq/kg.

Con respecto al porcentaje de nitrógeno, el intervalo del 2,5 al 3% corresponde al 50% de las muestras y solo un 2% corresponde a valores menores al 2,5% de nitrógeno.

Finalmente para la actividad de diastasa, más de 30 unidades de la enzima corresponde al 48% de las muestras; entre 20 y 29 unidades de diastasa, corresponde al 38% y entre el 14 y 20 unidades de diastasa, pertenecen al 14% restante.

CONCLUSIONES

En las muestras de pan de abejas analizadas se obtuvieron los siguientes valores de media, desviación estándar y valor máximo y mínimo, expresados en porcentaje:

Proteínas: $18,9\% \pm 2,273$ (12,4% - 24,6%). Acidez expresada como ácido láctico: $2,6\% \pm 0,294$ (1,95% - 3,15%). Cenizas: $2,5\% \pm 0,409$ (1,67% - 3,59%) y diastasa: > 14 U.D.

Desde el punto de vista nutricional, el pan de abejas posee un contenido apreciable de proteínas y minerales, y en este aspecto, no difiere del polen recolectado de trampas.

Los valores analíticos obtenidos en el pan de abejas cumplen en general, con las exigencias establecidas para polen en el Código Alimentario Argentino y el Reglamento Técnico de Brasil.

El contenido de ácido láctico en las muestras de pan de abejas analizadas, confirma la existencia de bacterias que producen fermentación láctica.

No hay correlación entre los distintos parámetros analizados en el pan de abejas.

Bibliografía

- Apimondia. 1976. Instituto Internacional de Tecnología y Economía Apícola, Sector Médico de Apiterapia. Apiterapia hoy, nociones prácticas acerca de la composición y empleo de los productos y preparados apícolas, en nutrición y terapéutica, según valor biológico; págs. 35-36 Bucarest, Rumania.
- Asís, M. 1993. Apiterapia para todos, como usar los siete productos de la colmena para curar – Editorial científico-técnica. La Habana, Cuba.
- Astaruskene, A.E. 1990. Que sabemos del pan de abejas. Traducción al español por Caridad García Speck. URSS N° 7. C.A.A. Código Alimentario Argentino, Ley 18.284, 1993, Capítulo X, Alimentos azucarados, Art. 785.
- Gilliam, M. 1979. Microbiology of pollen and bee bread: The genus *Bacillus*. *Apidology* 10(3): 269-274.
- Maidana, J. 2010. Control de calidad de miel y propóleos, pag. 39, Centro de Investigaciones Apícolas, Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero.
- Ramos, R. 1999. Determinación de cenizas y proteínas en polen de diferente origen floral de la provincia de Santiago del Estero. Centro de Investigaciones Apícolas, Facultad de Agronomía y Agroindustrias, Universidad Nacional de Santiago del Estero.
- Regulamento técnico para fixação de identidade y qualidade de polen apícola. Anexo V - Brasil.
- Ríos, R.C.A. 2001. Polen-pan de abejas: composición, nutrición, acción en la salud humana y microbiológica. Cuba. E-mail: carlos@eeapi.cu

LA BIOFÍSICA COMO BASE INNOVADORA DE LA BIOTECNOLOGÍA AGROPECUARIA

E. Anibal Disalvo^{1*} y Silvia del C. Rodríguez²

RESUMEN

La Biofísica es una ciencia moderna y dinámica en la que convergen aportes de la Biología, la Física, la Matemática, la Fisicoquímica, la Biología Molecular, la Bioquímica y la Fisiología por lo que adquiere identidad como una actividad multidisciplinaria por excelencia. En particular en nuestro país, se ha orientado principalmente a entender procesos moleculares y celulares conectados con la fisiología humana y sus patologías. Actualmente, en laboratorios del CITSE (UNSE-CONICET), los estudios biofísicos se han orientado hacia la comprensión de problemas conectados a la producción agrícola de la región. Este enfoque novedoso en el país, consiste en investigar mecanismos a nivel de membrana en sistemas vegetales, en condiciones de estrés ambiental (hídrico, salino y térmico) inherentes a la conservación y preservación de vegetales de interés agropecuario extendiendo así el campo de la biofísica hacia la *Biología Agropecuaria*. El propósito de este capítulo es la de mostrar estudios desarrollados en relación a la Biofísica de Plantas, Biofísica del Agua y Biofísica de microorganismos en diversas condiciones de hidratación y el efecto de compuestos naturales sobre la estructura y función de las membranas celulares. El objetivo es comprender mejor cómo los diferentes tratamientos tecnológicos, aplicados a vegetales de interés para la región, influyen en su calidad y preservación.

Palabras claves. Biofísica, Innovación, Biotecnología.

BIOPHYSICS AS A PLATFORM OF AGRICULTURAL BIOTECHNOLOGIES

ABSTRACT

Biophysics is a modern and dynamic science in which Biology, Physics, Mathematics, Physicalchemistry, Molecular Biology and Physiology result in a multidisciplinary activity. In our country, Biophysics has focussed molecular and celular in human physiology and pathology. In the laboratories of CITSE, studies deal with the comprehension of problems related to the agriculture productivity. The approach consists in studying the mechanisms at membrane level in plant systems, in stress conditions (osmotic, hydric, thermal and saline) that may affect the preservation of vegetables of agricultural interest extending the field of biophysics to the Agricultural Biotechnology. The purpose of this chapter is to study the effects of hydration and natural compounds used agriculture on the structure and function of biological membrane. In this way, it is expected to understand how different technological treatments applied to food vegetables, fruits, crops and plants may affect its quality during preservation.

Key words. Biophysics, Innovation, Biotechnology.

1 Laboratorio de Biointerfases y Sistemas Biomiméticos. CITSE. UNSE-CONICET. Villa Zanjón. Santiago del Estero.

2 ICyTA - CITSE. FAyA. UNSE.

* Mail: disalvoanibal@yahoo.com.ar

INTRODUCCIÓN

La biofísica puede definirse como un puente entre dos disciplinas clásicas: la Biología y la Física. La Biología estudia las diferentes variedades de vida y su complejidad, describiendo sus hábitos de alimentación, comunicación, relación con el medio y reproducción. Por su parte, la Física se concentra en las leyes matemáticas de la naturaleza y realiza predicciones precisas de las fuerzas que conducen los procesos en sistemas ideales. Biofísica es una acepción que implica entonces enriquecer la Biología descriptiva, macroscópica y morfológica, con un aporte cuantitativo, predictivo y generalizador que acorta, en principio, la distancia entre la simplicidad de los sistemas ideales de la Física y la complejidad de los sistemas vivos.

Sin embargo, la Biofísica es más que una vía de conexión en la frontera entre esas dos disciplinas liminares, sino que es más bien una amalgama de la Física, la Química y la Biología. Esto quiere decir que trasciende y supera las formulaciones y modelos para sistemas simples describiendo molecularmente procesos de transformación complejos en sistemas multicomponentes y auto-organizados (Misteli, 2001). De esta manera, la Biofísica no es una rama de la Física ni de la Biología, como subaplicación de ellas, sino que es una disciplina autónoma, superadora, abarcativa y contenedora de los fenómenos fisicoquímicos en sistemas biológicos. Al introducir a los procesos químicos para comprender integralmente los sistemas biológicos, esta disciplina debería ser más adecuadamente descrita como “Biofísicoquímica”, aunque por simplicidad seguiremos llamándola Biofísica con esta salvedad (Disalvo, 1987).

LA CÉLULA COMO UNIDAD BIOFÍSICA

La Biofísica se potencia cuando el conocimiento de los procesos metabólicos y fisiológicos busca respuestas a nivel molecular y celular, tomando a la célula como la unidad sistémica por excelencia. La célula es la individualidad biológica y termodinámica que depende de una membrana semipermeable como transductor de energía y de materia que proporciona un medio para mantener los procesos fuera del equilibrio.

En su proyección desde la fisiología, la biofísica aporta una visión integrada de la célula y sus procesos incorporando los hallazgos de la bioquímica en cuanto a tipo y estructura de componentes aislados de la célula. El aislamiento de los componentes de las membranas (proteínas y lípidos) dió lugar en primer lugar a la implementación de los hoy utilizados rutinariamente liposomas o vesículas lipídicas en todas sus formas y composiciones (Bangham *et al.*, 1974). La Biofísica ha progresado enormemente gracias al uso de estos sistemas ex-

perimentales modelo, derivados de la posibilidad de formar partículas semejantes a las células con moléculas aisladas como lípidos, proteínas y ácidos nucleicos (liposomas, vesículas, micelas, proteoliposomas, células artificiales).

En una breve síntesis, se puede decir que en ellos se pueden encapsular proteínas en un medio semejante al celular y estudiar en detalle los fenómenos superficiales de inserción de macromoléculas a membranas, los fenómenos de transporte de sustancias a través de las membranas, entre los más importan-

Tabla 1. Sistemas biofísicos estudiados actualmente.

Estructura de proteínas y ácidos nucleicos	Cristalografía	Plegamiento y procesos de denaturalización	Organización espacial y autoensamble.	Señales ultrasensibles en células.
Estructura de membranas	Rayos x y neutrones, Infrarrojo y NMR	Espesor, polimorfismo, cambios conformacionales, transiciones de fase.	Potenciales de membrana.	Fusión de membranas
Fisicoquímica de membranas lipídicas	Bicapas y Monocapas.	Potenciales superficiales. Transiciones termotrópicas y liotrópicas	Estabilidad. Permeabilidad al agua y no electrolitos	Efectos de colesterol y ácidos grasos. Miscibilidad y diagramas de fase
Interacción lípido-proteína	Fenómenos de superficie	Inserción de péptidos.	Péptidos antimicrobianos. Lisis celular	Enzimología. Enzimas hidrolíticas y antioxidantes (lipasas y peroxidases)
Transportadores, receptores y canales.	Poros, canales iónicos.	Estructura y función de proteínas en membranas	Mecanismos de regulación. ATPasas.	Receptores, acetilcolina, acuoporinas, Canales de Na/K, Ca
Células animales y vegetales	Fotosíntesis y bioenergética.	Estrés hídrico y oxidativo	División celular y relaciones espaciales	Redes de células y tejidos. Máquinas moleculares
Modelización y cálculo	Dinámica molecular	Modelos de membrana lipídicas	Estados y distribución de agua	Estabilización de proteínas transmembranas

tes. Un ejemplo paradigmático es el glóbulo rojo. Desde su descubrimiento como unidad funcional, los estudios abarcaron la resolución de la estructura de la hemoglobina y la explicación a través de ella de su capacidad de captar oxígeno en forma útil a seres vivos (Fernández Monroy, 2013). Por otro lado, el mismo sistema se utiliza como célula modelo para medir los fenómenos de transporte de agua a través de la membrana lipídica o de proteínas específicas (acuoporinas).

El aislamiento de los lípidos de las membranas de glóbulos rojos y su posterior reconstrucción mediante el autoensamblado en vesículas fue el primer intento de *biomimetización*. Es precisamente este ejercicio de análisis y síntesis a través de los componentes de membranas y de células lo que dió origen a los hoy paradigmáticos modelos de membranas biológicas, que tratan de reducir en una estructura simple los complejos fenómenos que se dan a través de una membrana celular.

Una breve lista de los sistemas biofísicos más estudiados en la actualidad se presenta en la Tabla 1.

¿POR QUÉ LA BIOFÍSICA ES ESENCIAL PARA LA BIOTECNOLOGÍA?

Los mayores esfuerzos en Biofísica en nuestro país se han orientado a entender procesos biológicos conectados con la salud humana y sus patologías, dada la tradición en fisiología inaugurada por Houssay y luego continuada desde el punto de vista químico por Leloir. Desde mecanismos de receptores neurológicos, acción de toxinas, hormonas, efecto de fármacos, envejecimiento, etc., la Biofísica combina todos los recursos de la física, la química y las matemáticas, previniendo enfermedades y desarrollando métodos de cura y farmacoterapia.

Esta disciplina ha ayudado a crear vacunas poderosas contra enfermedades infecciosas, ha descripto y controlado enfermedades del metabolismo, como la diabetes y ha provisto herramientas y base conceptual para el tratamiento de enfermedades como el cáncer.

Por otro lado, desde la década del '70, se ha avanzado en la comprensión de la transcripción del ADN en ARN, aislar y manejar secuencias de proteínas codificadas, clonado de ovejas, etc., inaugurando lo que hoy conocemos como **biotecnología**. Instrumentos de avanzada en la investigación Biofísica se han convertido en los caballos de batalla en la industria farmacéutica y de biotecnología. Una clara indicación de su expansión es el dato que desde 1970, más de 1500 compañías en el mundo han generado empleos a casi 200.000 personas y ganado no menos de \$60 billones por año.

BIOFÍSICA Y BIOTECNOLOGÍA AGROPECUARIA

En comparación con los sistemas humanos, pocos han sido los estudios utilizando células vegetales y bacterias que permitan esclarecer incógnitas de la relación estructura-función para su biomimetización o simulación para fines prácticos. Este punto es un aspecto de la Biofísica poco explorado y explotado y su implementación en la zona de influencia de la Universidad Nacional de Santiago del Estero permitiría profundizar estudios en sistemas de interés práctico en la biotecnología actual.

Tanto las metodologías para observar y manipular las estructuras de materiales biológicos como los conceptos teóricos formulados por los biofísicos pueden proyectarse a sistemas ligados a la producción agropecuaria, agroindustria y actividades relacionadas. Por ejemplo, la preservación de alimentos, el estrés hídrico en plantas, la farmacología a nivel veterinario, los mecanismos de acción de pesticidas y fertilizantes, entre otros, son temas que requieren la atención de un abordaje biofísico sólido y profundo.

La microbiología es una herramienta imprescindible para hacer biotecnología en todas sus formas. Sin embargo, además de la necesaria caracterización de especies bacterianas y de los recursos de la Biología Molecular, para alcanzar un enfoque integral de la respuesta estructura-función de células aisladas no se puede prescindir de la biofísica.

La utilización de microorganismos como reactores moleculares requiere las bases teóricas y aplicadas de la biofísicoquímica nombrados en la sesión anterior. La denominada Biofísica de bacterias, incluye estudios de metabolismo, transporte en membranas, permeabilidad de iones y agua, adhesividad a superficies, entre otros.

Otro de los aspectos de la Biotecnología en que se acentúa la presencia de la Biofísica es el estudio de la formación de partículas lipídicas (liposomas y vesículas, films y monocapas autoensambladas) como contenedor y soporte de principios activos farmacológicos, o como coadyuvantes de vacunas, tanto para uso humano como veterinario. A través de estos estudios se ha adquirido una nueva dimensión de los fenómenos biofísicos referido a los entornos restringidos. En este marco, ha habido enormes avances en nano partículas, confinamiento de agua en micelas inversas, las propiedades de interfases en membranas y en estructuras proteicas. En resumen, un mayor conocimiento biofísico daría lugar a la ingeniería de sistemas (nanopartículas y sistemas biomiméticos) que sean cualitativamente distintivos por su eficiencia en el uso aplicado.

En una apretada síntesis, la Tabla 2 enumera algunos aspectos de la Biofísica poco desarrollados y los posibles aportes que los mismos harían a los fines biotecnológicos.

Tabla 2. Aspectos innovadores de la biofísica y sus proyecciones a la biotecnología.

Biofísica	Biotecnología	Proyecciones
Biofísica del agua y sistemas acuosos	Procesos de deshidratación/rehidratación. Estrés hídrico, estrés osmótico. Sustitución de agua por productos naturales.	Problemas relativos a escasez de agua en células vegetales, animales y bacterias. Actividad de agua en alimentos. Preservación de material biológico.
Biofísica de plantas	Estudios de flujo de oxígeno, agua y sustratos en membranas celulares. Procesos fotosintéticos. Mecanismos de defensa anti-estrés hídrico. Estrés salino.	Calidad de vegetales post cosecha. Pérdida de viabilidad celular y material celular en medios áridos. Acción de fertilizantes, pesticidas y sales.
Biofísica de alimentos	Reología de Hidrocoloides y Proteínas en suspensión. Denaturalización de proteínas. Estructura y propiedades del agua en matrices complejas de polisacáridos naturales. Encapsulamiento.	Estabilidad de emulsiones de interés alimentario. Uso de productos naturales.
Biofísica del estrés oxidativo	Procesos antiradicalarios. Mecanismos de agentes antioxidantes. Mecanismos de acción de enzimas peroxidantes a diferentes niveles de agua.	Búsqueda de productos naturales con propiedades antioxidantes.
Biofísica de nanopartículas	Nanopartículas lipídicas. Encapsulamiento de fármacos en liposomas y vesículas. Optimización del uso de coadyuvantes con materiales GRAS para vacunas.	Biomedicina. Vacunas. Nano medicina humana y animal.
Biofísica de sistemas complejos	Mecanismos de señales electro-químicas. Fotoquímica y Biosensores. Canales y especificidad iónica. Nanosistemas.	Semioquímica. Feromonas naturales y plagas. Percepción remota.

BIOFÍSICA Y LA PRESERVACIÓN DE ALIMENTOS VEGETALES

Actualmente, los procesos que dan lugar a la desestabilización de las células vegetales por pérdida de agua en la aplicación de diferentes tecnologías poscosecha se estudian en sistemas modelo de células extraídas de vegetales de interés para la región. De esta forma, se evalúan los efectos de las condiciones físicas y químicas a los que se someten los vegetales para su preservación postcosecha y su comparación con los vegetales enteros sometidos a similares condiciones.

Así, se realizan estudios comparativos en protoplastos y sistemas modelos preparados con lípidos extraídos de vegetales en distintos estadios de hidratación evaluando los tipos de lípidos que componen a las membranas.

La pérdida de agua durante el procesamiento y la preservación de las propiedades de barrera de las membranas celulares se pueden analizar en relación a los efectos de la temperatura, salinidad, agentes antioxidantes y preservadores naturales sobre células enteras y sobre sistemas modelo de membranas lipídicas (monocapas y bicapas) (Hoekstra *et al.*, 2001).

En los sistemas modelo y en protoplastos se ensayan las condiciones de temperatura, humedad, atmósferas modificadas y luz UV-C utilizadas en experiencias de conservación postcosecha con vegetales enteros o frescos cortados. De esta forma, se podrán comprender mejor cuáles son los procesos celulares asociados a lo que macroscópicamente puede observarse y que influyen en la calidad del producto. Asimismo pueden estudiarse sistemas enzimáticos relacionados por ejemplo al sistema oxidativo celular, su interacción y efecto sinérgico con membranas y permeabilidad de las membranas celulares en células aisladas o protoplastos del vegetal en estudio.

Los estudios en protoplastos permiten determinar las condiciones en que estos se pueden deteriorar en procesos de estrés inducidos por el almacenamiento postcosecha. Se comparan las propiedades osmóticas, las propiedades de superficies y la estabilidad de la membrana en protoplastos de vegetales pretratados y no pretratados, con el objeto de establecer las propiedades de las membranas ligadas a la mayor disponibilidad de agua según los tratamientos y su relación con las actividades de las enzimas que se generan en los tratamientos post cosecha que generan estrés hídrico. Paralelamente, se determina la respuesta morfológica (textura, color, etc.) de vegetales enteros en diferentes condiciones de preservación y se relacionan con estudios antes mencionados.

Estos estudios permiten comprender los mecanismos y factores estructurales involucrados en la preservación de células y tejidos vegetales.

Un punto importante a destacar es que las células vegetales presentan una gran variedad de lípidos ramificados y cargados negativamente lo que sugiere que sus propiedades de estabilidad y permeabilidad son distintivas a los estudiados con los sistemas provenientes de células animales.

BIOFÍSICA Y PRODUCTOS NATURALES

El valor terapéutico de las Apitoxinas de uso médico, se debe principalmente a sus propiedades hemodiluyentes y neurotrópicas (Jagua, 2012; García Delgado *et. al.*, 2008).

Entre sus componentes, las enzimas mejor estudiadas son la fosfolipasa A2, responsable de la escisión de los fosfolípidos de membrana, hialuronidasa, responsable de degradar el ácido hialurónico componente de la matriz extracelular en segmentos no viscosos y la fosfatasa ácida la cual actúa sobre fosfatos orgánicos. La fosfolipasa A es el alérgeno principal, que junto a la melitina, polipéptido de acción hemolítica, representan en su conjunto el 75% de los componentes (Biló *et al.*, 2005).

Actualmente en el CITSE se han iniciado estudios para comprender las interacciones entre péptidos líticos en membranas lipídicas en el contexto del diseño de nuevas combinaciones de los componentes de apitoxinas con actividad potenciada como inmunorepresores o agente anticancerígeno. Se espera poder definir los procesos claves en la composición activa de las enzimas y péptidos de las diferentes especies de abeja tomando como criterios de efectividad el proceso de adhesión y penetración en las membranas de diferentes tipos de células.

En este contexto tanto la comprensión de los fenómenos de asociación de péptidos y proteínas a la membrana así como la posibilidad de desarrollar membranas sintéticas capaces de encapsular dichos componentes son de importancia crítica en el desarrollo de nuevas tecnologías terapéuticas tanto humanas y animales.

En este sentido se estudia si existen efectos sinérgicos entre los componentes. Se propone un estudio de los efectos de apitoxinas en sistemas celulares modelo (glóbulos rojos y otras) a fin de establecer cual de ellas es más efectiva en relación dosis-efecto. En una última etapa, luego de la identificación de la fracción y composición más efectiva, se pretende desarrollar sistemas de encapsulamiento de las mismas para su posible vehiculización que comprenderán: efectividad del encapsulamiento; mecanismo de liberación; modos de preservación de las vesículas encapsulantes: uso de preservantes y optimización de métodos de secado y liofilización.

La generación y uso de los conocimientos de esta investigación aportan a sectores productivos. El primero, vinculado a la obtención de apitoxinas de mejor calidad por parte de los productores apícolas locales, y el segundo a la aplicación de los efectos terapéuticos. A los efectos de hacer selectiva su acción en órganos efectores y modular su liberación se diseñan partículas que encapsulen a las apitoxinas y que permitan su liberación controlada.

ACCIÓN DE PÉPTIDOS ANTIMICROBIANOS

Los péptidos antimicrobianos (AMPs) han ganado en los últimos años gran relevancia en la búsqueda de nuevos métodos para reemplazar el uso de antibióticos. Dentro de este grupo cabe mencionar a los péptidos catiónicos antimicrobianos (CAMPs) (Giuliani *et al.*, 2007; Gordon *et al.*, 2005; McDermott, 2007; Zhang & Falla, 2004) que representan un importante mecanismo de auto defensa en muchos organismos incluidos humanos. Los CAMPs son típicamente péptidos cortos con características anfífilas representadas por aminoácidos cargados positivamente y aminoácidos hidrofóbicos. La combinación de ambos tipos de aminoácidos permite la interacción de estos con las membranas bacterianas que presentan típicamente superficies negativas ricas en lípidos como la cardiolipina y el fosfatidil glicerol (Papo & Shai, 2003). Si bien para estos péptidos se encuentra bien descrito que el mecanismo de acción involucra una disrupción de la membrana plasmática, existen diferentes mecanismos por los que esto ocurre y aun no está bien caracterizado para muchos CAMPs el mecanismo molecular por el cual esto tiene lugar, así como la relación entre la secuencia aminoacídica, la estructura secundaria resultante y su actividad antibacteriana.

El objetivo principal es elucidar los mecanismos de acción de un grupo de CAMPs de diverso origen (péptidos naturales y sintéticos), poniendo especial atención a la relación entre estructura primaria de los péptidos, estructura secundaria y como estas determinan la interacción de los péptidos con la membrana de bacteria para finalmente intentar establecer mecanismos que permitan predecir y mejorar su actividad antibacteriana.

Se estudian las interacciones de péptidos antifusogénicos contra HIV con membranas lipídicas (Hollmann *et al.*, 2013) tanto artificiales (liposomas y monocapas) como celulares (eritrocitos y leucocitos), especialmente a través de diferentes técnicas de fluorescencia con el objeto de establecer los mecanismos de acción de los diferentes antivirales, llegando a la conclusión de que las interacciones con las membranas particularmente con los dominios ricos en colesterol son un factor determinante en la futura actividad antiviral de los péptidos.

BIOFISICA Y CRIOPROTECCIÓN DE CELULAS Y TEJIDOS

La tolerancia al estrés abiótico en plantas transgénicas, que influye en la expresión de varios genes endógenos de las mismas, (Giri, 2011 y Chen, 2011) implica la acumulación de osmolitos en la célula. Esta acumulación actúa en los mecanismos responsables de protección contra estrés abiótico mediante osmorregulación u osmoprotección.

Entre estos osmolitos, aminoácidos como prolina, betaína y fenilalanina se acumulan bajo estrés salino en tejidos de hojas y raíces y tienen la capacidad de proteger la membrana contra el potencial osmótico generado por la sal (Ashraf y Harris, 2004; Lu *et al.*, 2009; Munns y Tester, 2008; Watanabe *et al.*, 2000).

Las características de hidratación de membranas de células vegetales y los efectos de aminoácidos como moduladores del estrés abiótico se estudian en células enteras y en sistemas modelos (monocapas y bicapas) compuestos de lípidos provenientes de las mismas.

Las plantas acumulan una serie de metabolitos, particularmente aminoácidos cuando se exponen a condiciones de estrés. Una gran cantidad de datos sugiere una correlación positiva entre la acumulación de prolina y el estrés de la planta (Hayat, 2012). Prolina es tan efectiva como la trealosa (Crowe *et al.*, 1998; Rudolph and Crowe, 1985) en la preservación de la estructura y función de membranas celulares durante el proceso de congelación. Tanto la prolina como la trehalosa, mostraron preservar eficazmente la estructura (evaluada por microscopía de criofractura) y la función (evaluada por la capacidad de las membranas para el transporte de calcio) en las vesículas congeladas. Un punto importante es que de acuerdo a informes previos la mayor tolerancia al estrés se produce cuando se suministra exógenamente prolina en bajas concentraciones (Hayat *et al.*, 2012), lo que sugeriría la presencia de sitios discretos con afinidad para estos aminoácidos. Por esta razón es relevante un estudio de esta afinidad en relación a la composición lipídica, el estado de hidratación y las condiciones de estrés osmótico.

En esta dirección, otro aminoácido estudiado es la glicina betaína (GB) que igual que la prolina es un osmolito orgánico que se acumula en una variedad de especies de plantas en respuesta a las tensiones ambientales tales como sequía, salinidad, temperaturas extremas, radiación UV y metales pesados. Ambos compuestos tienen efectos positivos sobre las enzimas e integridad de la membrana junto con funciones adaptativas en la mediación del ajuste osmótico en las plantas cultivadas bajo condiciones de estrés (Ashraf y Foolad, 2007).

La acumulación de osmolitos como glicina betaína (GB) en la célula es un mecanismo conocido de protección de organismos contra estrés abiótico me-

diante osmorregulación u osmoprotección. Esta acumulación actúa en los mecanismos responsables de la tolerancia al estrés abiótico en plantas transgénicas e influye en la expresión de varios genes endógenos de las mismas (Giri, 2011; Chen, 2011).

HORMONAS VEGETALES

Las auxinas, citoquininas, giberelinas, ácido abscísico y etileno son fitohormonas que ocurren en forma natural, cada una de las cuales exhibe fuertes propiedades de regulación del crecimiento de las plantas. Las también llamadas “fitohormonas” son mensajeros intracelulares fisiológicos necesarios en el control del ciclo de vida vegetal, incluyendo germinación, enraizamiento, crecimiento, floración, maduración de la fruta, follaje y la muerte. Además, las hormonas vegetales son secretadas en respuesta a factores ambientales tales como la abundancia de nutrientes, condiciones de sequía, luz, temperatura, estrés químico o físico. Por lo tanto, los niveles de hormonas cambian a lo largo de la vida de una planta y dependen de la estación del año y del medio ambiente.

Es interesante comprender la interacción de hormonas vegetales con membranas lipídicas como “sistema complejo”, tomando como plataforma sistemas modelo (bicapas y monocapas) preparados con lípidos extraídos o sintéticos que mimeticen a las membranas de células vegetales. Una descripción de las propiedades antes mencionadas son un requisito para comprender los “complejos procesos biológicos” en las interfases desde un punto de vista estructural, termodinámico y funcional, en particular aquellos que implican estrés hídrico u osmótico como se producen en células vegetales. La gran variedad de lípidos presentes en membranas vegetales y su variabilidad con la presencia de hormonas adquiere relevancia para realizar un estudio básico orientado a comprender fenómenos de interés práctico en la producción y conservación de vegetales.

La presencia de diferentes grupos con diferentes capacidades de hidratación y la posible exposición diferencial de grupos lipídicos al medio acuoso puede inducir distintos “microdominios” de agua (Cacas *et al.*, 2012).

Es de interés, investigar si estos eventuales dominios están ligados a la inserción y acción de las hormonas vegetales. Para la sistematización del estudio de sistemas vegetales se debe tener en cuenta: la distribución y propiedades del agua en micro entornos tales como grupos fosfatos, carbonilos, colina y etanol aminorados modulados por cambios en curvatura, adición de hormonas y estrés osmótico. La presencia de diferentes poblaciones de agua en entornos restringidos o en bolsillos de agua preexistentes en la membrana según la composición lipídica y el estado de estrés se determina por espectroscopia infrarroja (FTIR/ATR).

CONCLUSIONES

La biofísica aparece como la disciplina fundamental, dado su carácter interdisciplinario, para realizar estudios integrales en donde se amplíen y generalicen principios básicos y se conozcan a nivel molecular los mecanismos biológicos.

La Biotecnología moderna comenzó hace exactamente 60 años como resultado del descubrimiento de la estructura del ADN. Hoy puede insertarse un gen humano en una bacteria, y producir insulina o algún otro compuesto con su extraordinaria capacidad de utilizar agentes y procesos biológicos aplicados a la fabricación de medicamentos, productos para la biorremediación de residuos, o la manipulación de especies vegetales y animales para conferirles nuevas propiedades. La biotecnología juega un papel importante, por ejemplo en la producción de jarabe de maíz, o de almidones modificados, tanto para la producción de cartón como de alimentos.

La transversalidad de la Biofísica con la Biotecnología se observa en salud humana y veterinaria, agroindustria, biocombustibles, alimentos y reactivos de diagnóstico. Algunos científicos dividen la biotecnología en tres sectores: la biotecnología verde [vegetal], la roja (aplicable a la salud humana) y la biotecnología "blanca" o industrial. En paralelo, podemos identificar debajo de estas definiciones la biofísica de vegetales, del agua, de nanopartículas, de bacterias y de compuestos naturales y alimentos mencionados en la Tabla 2.

Por todo lo mencionado, la Biofísica es una disciplina moderna y dinámica en la que se deberían poner esfuerzos para formar recursos humanos no solo para su idoneidad como Biotecnólogos sino para que como científicos avancen en un concepto de ciencia más integrador y solidario en el ámbito regional y nacional. Con esta base, es oportuno dirigir la atención a aspectos poco desarrollados de la Biofísica a nivel nacional e internacional que son áreas de vacancias y que constituyen excelentes pilares para el desarrollo de sistemas, optimización de procesos y utilización de sistemas recuperables que sean aplicables con fines biotecnológicos de alto valor agregado y en la formación de recursos humanos para docencia y desarrollo.

Bibliografía

- Ashraf M. and P. J. C. Harris. 2013. Photosynthesis under stressful environments: An overview. *Photosynthetica* 51(2): 163-190.
- Bangham, A.; M.W. Hill and N.G.A. Miller. 1974. Preparation and use of liposomes as models of biological membranes», in *Methods in Membrane Biology*, Vol. 1. *Plenum Press*, New York.
- Biló, B.M.; F. Rueff; H. Mosbech; F. Bonifazil and J.N.G. Oude-Elberink. 2005. Diagnosis of Hymenoptera venom allergy, *Allergy*: 60: 1339-1349.

- Cacas, J.; F. Furt; M. Le Guédard; J.M. Schmitter; C. Buré; P. Gerbeau-Pissot; P. Moreau; J.J. Bessoule; F.Simon-Plas and S. Mongrand. 2012. Lipids of plant membrane rafts. *Progress in Lipid Research* 51, 272-299, 2012.
- Crowe, J.H.; J.F. Carpenter and L.M. Crowe. 1998. *Annu. Rev. Physiol.* 60, 73-103.
- Chen, T.H. and N. Murata. 2011. *Plant Cell Environ.* 34(1):1-20.
- Disalvo, E.A. 1987. Contribución de la Físicoquímica a la Biofísica. *Actividad 2*: 26-31.
- Disalvo, E.A.; F. Lairion; F. Martini; H. Almaleck; S. Diaz and G. Gordillo, 2004. Water at biological Interfaces: does it play a functional role?, *J. Argentine Chem. Soc.*, 92(4/6): 1-22.
- Fernández Monroy, E. and L. Pauling. 2013. El verdadero científico, Ciencia viva.
- García Delgado, B.; D. Suárez; D. Zayas; A. Ali and O. Mairelys. 2008. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas* 39(3): 149-157.
- Giuliani, A.; G. Pirri and S. Nicoletto. 2007. Antimicrobial peptides: an overview of a promising class of therapeutics. *Central European Journal of Biology* 2(1): p. 1-33.
- Gordon, Y.J.; E.G. Romanowski and A.M. McDermott. 2005. A review of antimicrobial peptides and their therapeutic potential as anti-infective drugs. *Curr Eye Res* 30(7): p. 505-15.
- Giri, J. 2011. *Plant Signaling Behavior.* 6:11, 1746-1751.
- Hayat, S.; Q. Hayat; M.N. Alyemeni; A.F. Wani; P. Pichtel and A. Ahmad. 2012. *Plant Signaling and Behavior.* 11: 1456-1466.
- Hollmann, A.; P.M. Matos; M.T. Augusto; M.A. Castanho and N.C. Santos. 2013. Conjugation of cholesterol to HIV-1 fusion inhibitor C34 increases peptide-membrane interactions potentiating its action. *PLoS One* 8(4): p. e60302.
- Hoekstra, F.A.; E.A. Golovina and J. Buitink. 2001. Mechanisms of plant desiccation tolerance, *Trends Plant Sci.* 6: 431-438.
- Jagua, G.A. 2012. Cáncer y terapéutica con productos de la colmena: Revisión sistemática de los estudios experimentales. *Revista de la Facultad de Medicina* 60: 79-94.
- Lu, S.Y.; C.H. Chen; Z.C. Wang; Z.F. Guo and H.H. Li. 2009. *Plant Cell Reports* 28: 517-526.
- McDermott, A.M. 2007. Cationic antimicrobial peptides. A future therapeutic option? *Arch Soc Esp Oftalmol.* 82(8): p. 467-70.
- Misteli, T. 2001. The concept of self-organization in cellular architecture, *The Journal of Cell Biology* 155(2): 181-185.
- Munns, R. and M. Tester. 2008. *Annual Review of Plant Biology* 59: 651-681.
- Papo, N. and Y. Shai. 2003. Can we predict biological activity of antimicrobial peptides from their interactions with model phospholipid membranes? *Peptides* 24(11): p. 1693-1703.
- Rudolph, A.S. and J.H. Crowe. 1985. *Cryobiology* 4: 367-377.
- Watanabe, S. 2000. *Plant Cell, Tissue and Organ Culture* 63: 199-200.
- Zhang, L. and T.J. Falla. 2004. Cationic antimicrobial peptides-an update. *Expert Opin Investig Drugs* 13(2): p. 97-106.



INTERDISCIPLINARIEDAD EN EL AULA: EL DESARROLLO Y LA EXTENSIÓN RURAL DESDE LA PERSPECTIVA DE ESTUDIANTES AVANZADOS DE AGRONOMÍA Y SOCIOLOGÍA

Juan Pablo Díaz^{1*} y Raúl Paz²

RESUMEN

Los enfoques científicos tradicionales han sido insuficientes para abarcar la complejidad del concepto de desarrollo rural; ello fuerza a formar equipos interdisciplinarios para el ejercicio de la profesión. Sin embargo la formación de los egresados universitarios no prioriza tal cometido. Con el objetivo de caracterizar la interacción entre alumnos de diferentes disciplinas, a la vez de propiciar aptitudes interdisciplinarias, se vienen dictando dos materias de Ingeniería Agronómica y Licenciatura en Sociología de la UNSE en un único espacio de formación. La sistematización de esta experiencia usando registros de cátedra y entrevistas a ex alumnos, muestra que los estudiantes de Sociología arriban al cursado con conocimientos específicos de desarrollo rural, lo que se evidencia en las notas y la diferente capacidad argumentativa en parciales y plenarios. Sin embargo, las diferencias entre ambas cohortes se van diluyendo con los trabajos prácticos grupales. En el TP N° 1 (a gabinete) se observa una conducta típicamente “multidisciplinar”, donde cada parte cumple con su rol, y durante el TP N° 2 (visitas a productores) llegan a observarse conductas “interdisciplinarias”, al producirse la superación de los marcos conceptuales específicos de cada carrera. Por lo expuesto, se consideran alcanzados los objetivos planteados, aunque susceptibles de profundización.

Palabras claves. Interacción, interdisciplinariedad, desarrollo rural.

INTERDISCIPLINARY LEARNING: DEVELOPMENT AND RURAL EXTENSION FROM THE PERSPECTIVE OF ADVANCED STUDENTS OF AGRONOMY AND SOCIOLOGY

ABSTRACT

Classical scientific approaches have not been enough to explain the complexity of the rural development concept; this situation foster the establishment of interdisciplinary professional teams. However, the training of future college graduates does not focus on this goal. In order to characterize interaction between students of different disciplines, and encourage interdisciplinary aptitudes, two subjects of both Agronomy and Sociology careers of the UNSE are being carried out in the same curricular space. The systematization of this experience by using data registers and interviews to graduated students shows that sociology students get to the course having specific knowledge about rural development useful for the curricular space, which is evidenced not only in qualifications but also in the different argumentative capacity in tests and plenaries. Nevertheless, differences slowly disappear when practical group activities begin. In TP N° 1 (to cabinet) a “multidisciplinary” behavior is observed, while in TP N° 2 (farm visits) “interdisciplinary” attitudes can be detected, since previous academic concepts become insufficient and are surpassed by reality. In conclusion, we consider that our objectives have been reached, but could be improved.

Key words. Interaction, interdisciplinary, rural development.

¹ Departamento Ciencias Sociales, Facultad de Agronomía y Agroindustrias (UNSE), 4200, Santiago del Estero, Pcia. de Santiago del Estero, Argentina.

² INDES, Facultad de Humanidades, Ciencias Sociales y de la Salud, (UNSE), 4200, Santiago del Estero, Pcia. de Santiago del Estero, Argentina.

* Mail: jpdiazart@yahoo.com

INTRODUCCIÓN

Los enfoques reduccionistas y mecanicistas que caracterizaron la ciencia a partir del Iluminismo del siglo XVIII han sido insuficientes, por su naturaleza lineal y fragmentaria, para captar la complejidad de muchos problemas actuales y concretamente ello se manifiesta de manera elocuente en el campo disciplinar de la extensión y el desarrollo rural. En efecto, el espacio curricular de la extensión rural (y del desarrollo rural) es un espacio interdisciplinario dado que requiere de “transversales disciplinares” tales como: Sociología, Psicología, Antropología, Pedagogía, Epistemología, Ética, Comunicación y Economía; y “transversales temáticos” tales como la Teoría de la Complejidad, Enfoque de Sistemas y Prospectiva (Monopoli y Stecher, 2014, com. pers.), entre otros. Es por esto que, desde un punto de vista teórico, muchos científicos han tratado de vencer las limitaciones de la ciencia tradicional mediante la construcción de nuevos enfoques, pasando del pensamiento expansionista y la Teoría General de los Sistemas de Ludwig Von Bertalanffy entre las décadas de los '40 y los '60, al planteo del holismo agroecológico en la década de los '80, a la estadística multivariante y a los sistemas complejos en la actualidad. Sin embargo, y pese a esta evolución del pensamiento científico, en la práctica profesional los organismos e instituciones del desarrollo rural han tenido que ingeniárselas mediante la conformación de equipos interdisciplinarios en busca de captar y moverse exitosamente dentro de la complejidad, evidenciando así un esfuerzo por sopesar la tradicional especificidad reduccionista de las formaciones académicas de grado. De esta manera, los egresados que orientan su campo formativo y laboral hacia el desarrollo rural se ven de repente integrados dentro de equipos *a priori* “interdisciplinarios” y deben explorar por primera vez un variado repertorio de prácticas, metodologías y marcos conceptuales que le son ajenos y que muchas veces termina convirtiendo al campo de la interacción profesional en un terreno de tensiones y de barreras totalmente improductivas a la hora de la intervención e incapaces de permitir visibilizar las potencialidades del mismo. Estas dificultades en parte derivan, como se dijo, de la escasa preparación durante las carreras de grado para ampliar miradas y construir consenso más allá de los propios campos temáticos y prácticos que atañen al currículo respectivo.

Por otra parte, es importante enfatizar que se entiende por espacio multidisciplinario a aquel donde las disciplinas mantienen en todo momento su individualidad y la confluencia es a los meros fines de cumplir con un objetivo común, realizando sus aportes cada una por separado, aunque sin emergencias de nuevos marcos conceptuales, y constituyendo el resultado la suma entre las partes. Por otro lado, un espacio interdisciplinario trasciende la mera actividad multidisciplinaria, con emergencia de nuevos marcos conceptuales y marcos de acción, superándose por ende la mera suma de las partes, aunque éstas

siguen estando presentes como tales. En las transdisciplinas, el grado de confluencia es tal que las disciplinas ya no se distinguen por separado (AAPC, 2014).

Es por ello que la presente experiencia tiene por objetivo general propiciar y caracterizar espacios de interacción entre estudiantes de diversas carreras que les sirvan de referencias previas inmediatas para facilitar su desenvolvimiento en sus futuras prácticas laborales. Además, como objetivos específicos, se pretende ampliar y complejizar las miradas convencionales sobre el desarrollo rural. Finalmente, se intenta alentar al surgimiento de incipientes capacidades para el trabajo en equipos interdisciplinarios entre los alumnos, integrando conocimientos y reconociendo la complejidad de los problemas a abordar (Doyharzábal y González, 2008).

METODOLOGÍA

La experiencia se viene desarrollando de manera regular desde el año 2008 y continúa; participan estudiantes de las materias cuatrimestrales de Extensión y Desarrollo Rural del 9° módulo de Agronomía (obligatoria) y Sociología Rural del último año de Licenciatura en Sociología (optativa), ambas carreras de la Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), Santiago del Estero, Argentina. Ambas materias y cohortes se unen en un mismo y único espacio de formación (en adelante “la materia”). El equipo docente consta de dos integrantes. La materia presenta momentos teóricos (clases, visitas de especialistas y plenarios guiados por docentes¹) (Fig. 1) y momentos prácticos grupales, siendo el primero el de “estructura agraria” a gabinete (TP N° 1) y segundo el de “sistemas de producción” (TP N° 2) que se concreta mediante una visita a campo (Fig. 2). Hay dos parciales individuales. La interacción se propicia en todas las instancias que lo ameriten.

Para la sistematización y análisis de esta experiencia se ha utilizado principalmente una metodología cualitativa basada en una postura epistemológica interpretativa, aunque complementándose técnicas cuantitativas (a partir de análisis histórico de las calificaciones obtenidas en los parciales por los alumnos y posterior procesamiento estadístico) con técnicas cualitativas de observación directa de acciones, entrevistas en profundidad a los docentes de la materia, y

¹ Varían entre 1 y 4 según los años y necesidades del cursado. Se propician debates orientados al circunstancial tema teórico que se está desarrollando en la materia.



Figura 1. Exposición y plenario con profesionales (becarios CONICET) invitados (año 2015).

Fuente: archivos de la cátedra de Extensión y Desarrollo Rural, Agronomía (FAyA), UNSE.



Figura 2. Visita a productora cabrera de tipo campesino en Guampacha (año 2009).

Fuente: archivos de la cátedra de Extensión y Desarrollo Rural, Agronomía (FAyA), UNSE.

grupos de discusión con alumnos egresados² de ambas carreras (Gurdián Fernández, 2007; Vargas Beal, 2011).

Finalmente se realizó un análisis tipo matriz DAFO (Christensen *et al.*, 1982), con los resultados de las entrevistas a alumnos y docentes de la materia, lo que se considera importante para realizar un cierre a la caracterización general de la experiencia y detectar limitaciones y posibilidades futuras.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Hasta la fecha han participado de la experiencia más de 160 estudiantes de los últimos ciclos de las carreras mencionadas (incluyendo el presente año 2015).

La Tabla 1 muestra que al comparar el rendimiento en las evaluaciones individuales en el total de los años de la experiencia, surgen diferencias significativas a favor de los alumnos de Sociología (7,5 vs. 6,8). Esto puede deberse a que tanto el bagaje de conocimientos previos al momento de cursar la materia como el hecho de ser una materia elegida voluntariamente favorecieron la mo-

Tabla 1. Calificaciones de alumnos de Sociología y Agronomía en pruebas individuales (promedio final del cursado) entre 2009 y 2014.

Año	Sociología		Agronomía	
	Notas	Alumnos	Notas	Alumnos
2009*	7	5	7	15
2010	8	12	7	10
2011	8	4	7	16
2012	7	8	6	18
2013	8	3	7	20
2014	7	5	7	18
Promedio	7,5^a	37	6,8^b	97

* - Notas del primer parcial

^{a,b}- Letras diferentes indican diferencias significativas (Prueba T devuelve la probabilidad asociada con la prueba t de Student; $\alpha=0,05$).

² Los mismos respondieron voluntariamente a una convocatoria masiva vía e-mail a ex alumnos. Luego fueron convocados por separado según carrera para no condicionar su respuesta. El objetivo de la convocatoria a los grupos fue dado a conocer al principio de la reunión y a partir de allí se siguió un modelo de discusión semiestructurado y flexible. Por Sociología participaron Andrea Gómez Herrera, Ana Villalba y Melina Villalba. Por Agronomía participaron Jan Müller y Florencia Saracco. A ellos los autores agradecen en sumo grado su desinteresada y fundamental participación en esta sistematización expresando sus recuerdos, análisis críticos, anécdotas y sensaciones.

tivación, apropiación y manejo de los marcos conceptuales de manera diferencial:

“Ellos están muy preparados al llegar a esta materia, comparados con nosotros que llegamos en quinto año por primera vez y estamos preparados en otro sentido totalmente diferente. Sobre todo se notó en los paradigmas de desarrollo” (Estudiante de Agronomía, cohorte 2013).

Pese a que en la nota final promedio las diferencias significativas no son marcadas (Tabla 1), los docentes manifestaron que ellas fueron evidentes en el vocabulario y en la capacidad argumentativa que se evidenciaron tanto en los parciales como en las intervenciones en clase. Incluso a veces ciertos conocimientos fueron entendidos por los alumnos como una propiedad exclusiva de uno de los grupos, lo que sirvió para posicionarse en un “campo de disputa” inicial:

“Durante un parcial una socióloga al no poder comprender una pregunta que ella suponía técnica productiva (agronómica), se había quejado en el plenario posterior, y proponía que se quiten ese tipo de ejercicios, pero un agrónomo expresó con humor ‘Eh ...dejanos una al menos que sepamos nosotros socióloga!!!’...” (Estudiantes de Sociología, cohorte 2012).

Estas diferencias se llegaron a traducir –al comienzo del cursado– en sensaciones de frustración por parte de alumnos hacia la interacción:

“Al principio la relación demoró en construirse, directamente estábamos cada cual por su parte. Sólo había debates fuertes en las clases y luego no había relación (con los agrónomos). Notábamos que en los debates no había apertura” (Estudiantes de Sociología, cohorte 2012).

“No sólo diferíamos en los temas puntuales del cursado; en cuestiones que excedían a la materia, tampoco compartíamos la manera de mirar las cosas...” (Estudiante de Sociología, cohorte 2014).

“Sólo a partir del trabajo práctico (la visita a Colonia Jaime) interactuamos; en un primer momento no había contacto...” (Estudiante de Agronomía, cohorte 2013).

“Se construía como una barrera muy fuerte en los espacios de las clases; luego con el primer práctico (la visita a Doña Marquesa en Atamisqui) ellos vinieron a pedirnos formar grupo, y la salida a campo nos unió (...)” (Estudiantes de Sociología, cohorte 2012).

- *“Nosotros queremos interactuar pero ellos (los agrónomos) no nos integran...”*

- *Pero ellos (los sociólogos) ¡se sientan todos juntos!...*” (Elocuente contrapunto entre estudiantes de Agronomía y de Sociología con el docente como interlocutor, cohorte 2015).

Esto concuerda con lo mencionado por Doyharzábal y González (2008), que observaron “períodos de adaptación” propios de la iniciación en una nueva modalidad de relacionamiento y de pautas educativas novedosas.

Además durante los plenarios, los docentes notaron la misma polarización de posturas; sin embargo, consideraron importantes estos momentos porque tuvieron la oportunidad de “escuchar” el pensamiento de los alumnos con mayor facilidad que en las clases teóricas. Por ejemplo, después de un plenario los docentes pudieron inferir que algunos alumnos de Agronomía rechazaban recurrentemente -sin explicitarlo así- la propuesta del modelo de la agricultura económica³ porque al desconocer un sistema campesino tipo, consideraban que la opción hacia la propuesta de la agricultura empresarial o hacia la agricultura económica era indistinta. Por lo tanto, la propuesta de la cátedra era más “un capricho de tinte ideológico” que producto de una fundamentación desde marcos conceptuales científicos más amplios.

Previendo estas características de partida, la planificación del cursado establece momentos de trabajos prácticos grupales (que comienzan poco antes de la mitad del cursado), en grupos que deben constituirse de manera mixta entre estudiantes de Sociología y estudiantes de Agronomía, estos últimos en mayoría.

Por una parte, durante los prácticos hubo una división de roles y se observó por lo general una delegación implícita del conocimiento en ciertos campos del saber según las formaciones. Así, se detecta la presencia de representaciones o conocimientos socialmente elaborados y compartidos y orientados a la construcción de una realidad común a un grupo⁴ (Jodelet, 1986, citado de Cáceres *et al.*, 1999; Landini, 2010), y que *a priori* depositaron en los estudiantes de Sociología (considerados aquí como un subgrupo social específico) una mayor capacidad en la redacción y exposición de informes, en los análisis generales de fondo; y a los estudiantes de Agronomía en la propuesta tecnológica y el manejo, interpretación y elaboración de datos numéricos, cuadros y software:

3 Estilo de producción descrito por Van der Ploeg (2001) que puede ser tomado como un modelo de desarrollo alternativo al empresarial.

4 Dichas representaciones no se despliegan necesariamente en un contexto de armonía sino que también están disponibles en situaciones de conflicto entre grupos con diferentes conocimientos, pensamientos y valoraciones acerca de la realidad. Estas representaciones son dinámicas y pueden cambiar conforme la relación durante la interacción se va reconstruyendo. Asimismo, este concepto representa una integración de nociones tradicionalmente consideradas por la psicología social como actitudes, opiniones, creencias y estereotipos, entre otras (Landini, 2010).

“En el TP de estructura agraria ‘naturalmente’ nos repartimos roles, ‘suponiendo’ que la socióloga de nuestro grupo sería buena en los análisis y nosotros para los números. Creo que solos sí podríamos haber hecho el práctico pero no haber arribado al mismo punto”. (Estudiante de Agronomía, cohorte 2013).

“Luego del primer parcial mejoró la relación entre nosotros, al punto que depositaban cierta autoridad en el conocimiento o en ciertos temas al menos, diciendo que ‘si nosotros no los entendíamos, ellos menos’; me daba la sensación de que delegaban en nosotros la autoridad en ciertos temas, por ejemplo nos cedían la iniciativa en los análisis de fondo o teóricos” (Estudiante de Sociología, cohorte 2012).

“Durante el TP, ellos (los agrónomos) manejaron con una rapidez que nosotros no podíamos la elaboración de diagramas de flujo (que pedía el práctico) y el enfoque FODA para las propuestas, donde ellos eran fuertes en lo tecnológico y nosotros en análisis de organización y gestión” (Estudiante de Sociología, cohorte 2012).

“La forma de presentar el informe y la estructura que le íbamos a dar fue un punto de debate, armónico -no tenso- porque sí eran abiertos, pero nosotros de la carrera teníamos otra forma de presentar los trabajos (...) Durante la reunión de grupo, ellos fueron fundamentales para el manejo del Excel (...)” (Estudiante de Sociología, cohorte 2014).

También existieron numerosos intercambios de vocabulario y conceptos que fueron apropiados durante la interacción de los grupos en los TPs, y que excedieron a la tarea de los docentes en muchos casos:

“Aprendimos términos y conceptos como estructura de majada, destete, cosecha, de agua, que las cabras tienen más pariciones al año que la vaca, la vaca tiene una sola al año, rastrojo, forrajes, etc.” (Estudiante de Sociología, cohorte 2012).

A criterio de los docentes este intercambio ha sido un requisito previo para que comenzaran a construirse instancias interdisciplinarias, ya que habla de una predisposición tanto para emitir como para recibir información que en las instancias iniciales de la interacción no se observaban.

Precisamente fue durante estos momentos prácticos, según los entrevistados, donde ha sido posible ubicar un punto de inflexión en la polarización inicial, tanto por la construcción de acuerdos de trabajo como por la presencia de cambios en las posturas y sensaciones iniciales:

“En la visita a ‘Doña Marquesa’ (productora) salimos de nuestras estructuras teóricas y sentí que al ver al mismo objeto/sujeto en su propia realidad (al productor de tipo campesino) eso nos corrió de nuestros preconceptos teóricos y a ellos también, y para elaborar el informe de la visita luego tuvimos que ver de construir miradas comunes en base a lo que habíamos visto” (Estudiante de Sociología, cohorte 2012).

“Las expresiones luego de la visita a campo fueron de sorpresa. Ahí se notó un cambio...dijeron ‘no es ningún improvisado Don Francisco (productor familiar)’ (Estudiante de Sociología, cohorte 2014).

“Noté que durante la visita a Antonio L. (productor de tipo campesino), un estudiante de Agronomía comenzó a preguntar acerca del tema de migraciones, sus condiciones laborales y adecuación dentro del calendario de actividades doméstico. Eso fue porque visualizó rápidamente que la estrategia principal de captación de ingresos monetarios era la venta de trabajo, mientras que las actividades productivas se orientaban más al funcionamiento interno del predio que al comercio; y los estudiantes de Sociología comenzaron a preguntar acerca del uso de frutos de monte, el uso de plaguicidas en los cultivos y la producción de alimentos sanos” (Docente de la materia, cohorte 2015).

Pese a que hay alumnos que plantearon la superioridad pedagógica de las visitas con respecto al TP N° 1 de gabinete, para los docentes y desde el punto de vista de la interacción, estos últimos fueron momentos también enriquecedores debido a que se percibieron en ellos claramente los componentes multidisciplinares y su potencialidad (aun sin emergencia de productos interdisciplinares).

Finalmente, con los datos de las entrevistas, grupos de discusión y observación durante el cursado, se elaboró una matriz de tipo DAFO que sirvió de insumo para las conclusiones (Tabla 2).

CONCLUSIONES

En primer lugar, las diferentes formaciones previas han determinado diferentes formas de pensar, actuar y relacionarse con la realidad entre los alumnos, lo que a menudo se ha manifestado en las clases teóricas y en los plenarios donde el debate se ha agotado en la polarización de posturas más o menos radicales.

Dicho de otra manera, y tal como se observa en los párrafos precedentes, durante la participación en las clases teóricas y en el TP N° 1 las posturas, capacidades y roles se definieron en base a la experiencia académica previa y a las representaciones que se construyeron acerca de los estudiantes de otras carreras. Así, la polarización mencionada ha limitado la emergencia de marcos conceptuales superadores, y la interacción se ha reducido a la confluencia de disciplinas para cumplir con objetivos puntuales, manteniéndose perfectamente diferenciadas en todo momento, si bien comenzaron a manifestarse intercambios comunicacionales (de vocabulario técnico) indispensables para una posterior evolución. Por lo tanto, la caracterización del espacio hasta esos momentos correspondió a los de una multidisciplina.

Tabla 2. Matriz DAFO. Experiencia de interacción entre alumnos de Agronomía y Sociología de la UNSE (2008-2015).

	Fortalezas	Debilidades
Análisis Interno	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Mismo docente a cargo para ambas materias. ✓ Flexibilidad y reajustes del formato del cursado. ✓ Hay recursos disponibles para viajes. ✓ Nuevos enfoques pedagógicos y epistemológicos a nivel mundial. ✓ Hay antecedentes similares en otras unidades académicas que sirven de fuente. ✓ La evaluación de la interacción por los alumnos es buena pero puede y debe mejorar. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Débil capacidad docente para moderar y aprovechar situaciones de disputa de ideas (plenarios y clases). ✓ Reducida capacidad de seguimiento de la experiencia (2 docentes y poco tiempo de cursado). ✓ Los alumnos arriban con marcos conceptuales rígidos que polarizan y reducen miradas en vez de ampliarlas. ✓ Pobre aprovechamiento de plenarios y salidas a campo. ✓ Deficiente objetivación de la experiencia con los alumnos al comienzo del cursado. ✓ Sensación de “falta de un cierre final”.
	Oportunidades	Amenazas
Análisis Externo	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Vinculaciones y relaciones inter institucionales propicias. 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Falta de formalización institucional de la experiencia. ✓ Los alumnos traen otras expectativas al cursado, según la carrera de la que se trate.

Sin embargo, existieron momentos de la interacción en los que se esbozaron capacidades interdisciplinarias, las que preferentemente se han producido en espacios del TP N° 2, y específicamente han sido mencionadas por los entrevistados como producto del “encuentro con una realidad que los superó”. Así, la interacción con la realidad en la visita a pequeños productores parece haber sido un predisponente para correrse de ciertas representaciones preexistentes (prejuicios) que han actuado como barreras al aprendizaje y en la interacción; y para fomentar la aparición de una conciencia grupal que superara –por el peso de una realidad compleja– dichas representaciones. Por lo tanto, sería menester fomentar y profundizar actividades prácticas con los productores. A futuro los docentes están pensando en realizar una visita en las primeras semanas del cursado a un productor campesino (muchos estudiantes llegan al cursado sin conocen un productor de tipo campesino) y a mediados del cursado la visita al productor familiar, para dejar hacia el final el TP N° 1 de estructura agraria. De esa manera los estudiantes podrían interactuar con la realidad antes a como lo vienen haciendo en la actualidad.

Por otro lado, hay que objetivar la experiencia de la interacción como tal por su riqueza formativa y su potencial epistemológico, y no como un simple requisito más a cumplir para obtener la regularidad y que muchas veces es asumido implícitamente por los estudiantes como una cuestión de “comodidad de los docentes”. Esto podría ser desarrollado al principio y al final del cursado, a manera de presentación y devolución de la materia, respectivamente, y fortaleciendo y encausando la interacción en plenarios de manera de lograr extraer productos concretos de esa interacción, evitando su polarización estéril.

Por todo ello, se considera que la experiencia ha cumplido con los objetivos generales de manera exitosa, debido a que se persigue una ambientación que sirva solamente con fines referenciales. Sin embargo, y a nivel de los objetivos específicos mencionados, se estima que aún resta afianzar y profundizar la experiencia para que la vivencia sea más intensa y provea de algunos aprendizajes que hoy no están asegurados al finalizar el cursado. Avanzar en la formalización del espacio a nivel institucional puede contribuir a ello, por lo cual es importante continuar con el seguimiento de la experiencia y prestar atención a los productos que de ella emerjan.

Bibliografía

- AAPC. 2014. La mirada de las asociaciones civiles científicas sobre promoción y evaluación de actividades interdisciplinarias y transdisciplinarias. Mesa de Trabajo realizada el 7 de octubre de 2013. Publicado en Internet, disponible en: <http://aargentinasociencias.org/2/index.php/reuniones-de-la-asociacion/199-article-must-have-some-content2> (activo a julio de 2015).
- Cáceres, D.; F. Silveti; G. Soto y G. Ferrer. 1999. Las Representaciones Tecnológicas de Pequeños Productores Agropecuarios de Argentina Central. *Rev. de Desarrollo Rural y Cooperativismo Agrario* 3: 57-80.
- Christensen, C.R.; K.R. Andrews; J.L. Bower; R.G. Hamermesh and M.E. Porter. 1982. *Business Policy: Text and Cases*. 5th ed. Homewood, Illinois, 838 pp.
- Doyharzábal, J.C. y A. González. 2008. Una experiencia de abordaje integral interdisciplinario en materias integradoras de la UTN. *En: Confedi, VI Caedi, Salta*. Publicado en Internet, disponible en: http://www.frgp.utn.edu.ar/frgp/descargas/alumnos/ciencias_basicas/cs-sociales/ing-social/bibliografia/bibliografia-civil/interdisciplina-civil-electrica-utn.pdf (activo a julio de 2015).
- Gurdián Fernández, A. 2007. *El Paradigma Cualitativo en la Investigación Socio Educativa*. CECC-AECI, San José, Costa Rica, 265 pp. Publicado en Internet, disponible en: <http://web.ua.es/es/ice/documentos/recursos/materiales/el-paradigma-cualitativo-en-la-investigacion-socio-educativa.pdf> (activo a julio de 2015).
- Jodelet, D. 1986. La representación social: fenómenos, concepto y teoría. *En: Moscovici, S. (coord), Psicología Social II. Pensamiento y vida social. Psicología social y problemas sociales*, Paidós, Barcelona, pp. 469-494.
- Landini, F. 2010. Ingenieros extensionistas formoseños desde la mirada de los pequeños productores. *Representaciones, expectativas y realidades. Mundo Agrario* 10(20): 1-23.
- Van der Ploeg, J. 2001. Farming economically to revitalise agriculture. *LEISA Magazine* 17: 26-27.
- Vargas Beal, X. 2011. *Investigación... ¿Qué es eso?* ITESO, Guadalajara, México, 100 pp. Publicado en Internet, disponible en: <http://es.scribd.com/doc/47469728/9/Paradigma-hermeneutico-interpretativo-9> (activo julio 2015).



HIDROGENACIÓN DE CHALCONAS POR PERMEACIÓN DE HIDRÓGENO EN MEMBRANAS DE PALADIO

Marta Cecilia Gutiérrez^{1*}; Oscar Alejandro Pinto²;
Beatriz López de Mishima¹⁻² y Horacio Tacashi Mishima¹

RESUMEN

Se estudia la hidrogenación de Chalconas por el método de permeación de hidrógeno a través de una lámina de paladio, metal que posee una alta capacidad de adsorber y absorber hidrógeno. Se analizó la hidrogenación de la Benzalacetona y la Benzalacetofenona y luego las chalconas de moléculas complejas como las de Naringina y Neohesperidina cuyos compuestos hidrogenados, dihidrochalconas, tienen un sabor dulce y constituyen una posible alternativa a los edulcorantes utilizados actualmente. Además poseen propiedades bioactivas como antioxidantes. Las reacciones de hidrogenación fueron seguidas por espectroscopia UV-Visible, Cromatografía en fase gaseosa y líquida. Los productos de reacción fueron caracterizados por Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear. La reacción de hidrogenación se realizó en una celda de dos compartimentos separados por la lámina de paladio que actúa como electrodo. Se estudió también la reacción de inserción de hidrógeno en paladio por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Los espectros obtenidos fueron analizados en base a circuitos eléctricos equivalentes y usando ecuaciones cinéticas de admitancia Faradaica. Estas tienen en cuenta los procesos de adsorción, absorción, difusión de hidrógeno y en paralelo la reacción de desprendimiento de hidrógeno. La velocidad de hidrogenación y la inserción de hidrógeno dependen del tipo de chalcona.

Palabras claves. Hidrogenación, chalconas, antioxidantes.

CHALCONE HYDROGENATION BY HYDROGEN PERMEATION THROUGH PALLADIUM MEMBRANE

ABSTRACT

The Chalcones hydrogenation is studied by the method of hydrogen permeation through palladium sheet metal that has a high capacity to adsorb and absorb hydrogen. The purpose is to optimize the hydrogenation method using simple molecules to obtain exclusively dihydrochalcones as reaction products. After that, the optimized permeating method is assayed with more complex molecules as naringin chalcone and neohesperidine chalcone whose hydrogen compounds, dihydrochalcones, have a sweet taste and are currently a potential alternative sweetener. These molecules also have bioactive properties. A two-compartment cell separated by a Pd sheet or a paladized Pd/Pd sheet electrode was employed. The hydrogenation reactions were followed by UV-Visible spectroscopy, gas chromatography and liquid phase and reduction products were identified by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. The

1 Instituto de Ciencias Químicas. F.A. y A. Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE). Av. Belgrano (s) 1912. G4200ABT. Santiago del Estero. Argentina

2 Instituto de Bionotecnología, INBIONATEC-CONICET. Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE). RN 9, Km 1125. G4206XCP, Santiago del Estero, Argentina

* Mail: mcgutier@unse.edu.ar

hydrogen insertion reaction was also studied in palladium by Electrochemical Impedance Spectroscopy. The spectra obtained were analyzed on the basis of equivalent circuits and using kinetic equations for the faradaic admittance. These take into account the adsorption, absorption, diffusion of hydrogen and the hydrogen evolution reaction. The hydrogenation rate and hydrogen insertion depend on the structure of the chalcone molecule.

Key words. Hydrogenation, chalcones, antioxidants.

INTRODUCCIÓN

Los Flavonoides son pigmentos naturales presentes en los vegetales que protegen al organismo del daño producido por agentes oxidantes, como los rayos ultravioleta, la contaminación ambiental y las sustancias químicas presentes en los alimentos. Están ampliamente distribuidos en plantas, frutas y verduras y representan componentes sustanciales de la parte no energética de la dieta humana (Mingxia *et al.*, 2014).

Los Flavonoides contienen en su estructura química un número variable de grupos hidroxilo lo que les confiere una gran capacidad antioxidante. Por ello desempeñan un papel esencial en la protección frente a los fenómenos de daño oxidativo, y tienen efectos terapéuticos en un elevado número de patologías, incluyendo la cardiopatía isquémica, la aterosclerosis o el cáncer. En particular los Flavonoides Naringina y Neohesperidina son glicósidos de la flavanona distribuidos en algunas especies *Citrus* (Goda *et al.*, 2008) y se utilizan como ingredientes en preparados nutracéuticos, como antioxidantes en formulaciones cosméticas, farmacéuticas y de productos alimenticios y como saborizantes de bebidas, golosinas, mermeladas y productos de panadería (Hwang *et al.*, 2007).

Las chalconas constituyen un gran grupo de sustancias comprendidas dentro de los Flavonoides. Son compuestos α - β insaturados que tienen dos posibles sustituyentes: R_1 y R_2 . Siendo R_1 el sustituto en el $C\alpha$, y R_2 está directamente ligado al grupo carbonilo (Fig 1).

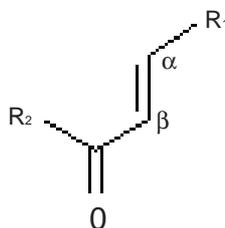


Figura 1. Esquema de la estructura Química de la Chalcona.

La hidrogenación de las chalconas producen las Dihidrochalconas algunas de las cuales presentan sabor intensamente dulce, como en el caso de las Dihidrochalconas derivadas de la Naringina y de la Neohesperidina, por lo que son importantes en la industria alimentaria ya que constituyen una alternativa a los edulcorantes sintéticos actualmente en uso. Con relación a sus actividad como antioxidantes son captadores de radicales libres como hidroxilo y superóxido, especies altamente reactivas implicadas en el inicio de la cadena de peroxidación lipídica y se ha descrito su capacidad de modificar la síntesis de eicosanoides (con respuestas anti-prostanoide y anti-inflamatoria), de prevenir la agregación plaquetaria (efectos antitrombóticos) y de proteger a las lipoproteínas de baja densidad de la oxidación (prevención de la placa de aterosclerosis) (Lahsasni *et al.*, 2014).

En el presente trabajo se estudia el proceso de hidrogenación de chalconas utilizando el método de permeación de hidrógeno a través de una membrana de paladio. El mecanismo se analiza primero con moléculas simples para luego hidrogenar las chalconas de naringina y neohesperidina que tiene interés en la industria alimentaria y también en su actividad biológica como antioxidantes. En particular la dihidrochalcona de la Neohesperidina (NHDC), es un potente inhibidor de H_2O_2 y HOCl y se ha informado que actúa contra las lesiones hepáticas inducidas por tetrocloruro de carbono. (Hwang *et al.*, 2007 & Song *et al.*, 2015).

La benzalacetofenona y la benzalacetona fueron obtenidas por condensación de acetofenona o acetona con benzaldehído en solución etanólica de hidróxido de sodio. (Patil *et al.*, 2009). Químicamente las Dihidrochalconas pueden prepararse a partir de las Flavanonas previa apertura del anillo heterocíclico (Fig 2), bajo condiciones alcalinas y posterior hidrogenación.

La forma Chalcona, tanto de la Naringina como de la Neohesperidina, se obtuvo a partir de la correspondiente Flavanona con un tratamiento con hidróxido de

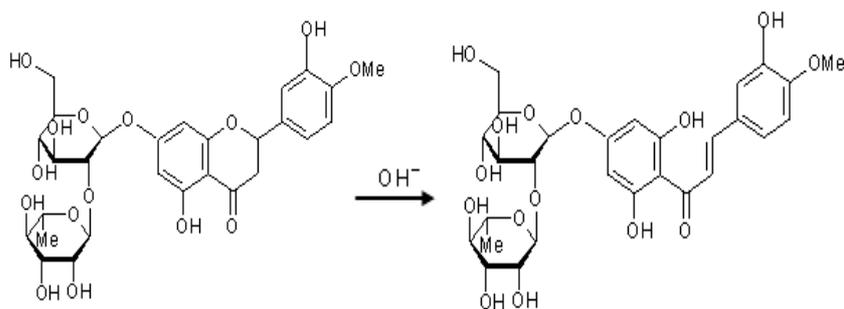


Figura 2. Apertura del anillo para la Naringina Flavanona y Neohesperidina Flavanona.

potasio, ácido HCl y posterior recristalización. Las chalconas fueron caracterizadas por medidas del punto de fusión, espectroscopia UV-visible y Resonancia magnética nuclear (RMN). La reacción de hidrogenación se realizó en una celda electroquímica de dos compartimentos separados por una membrana de paladio de 50 μm de espesor y 3,14 cm^2 de área geométrica. En el compartimento de la izquierda se generó el hidrógeno por electrólisis, en una solución de KOH 1 mol L^{-1} , utilizando como cátodo la membrana de Pd. Como contraelectrodo se usó una chapa de platino y la electrólisis se llevó a cabo de modo galvanostático aplicándose diferentes corrientes constantes, en un rango de 25 a 150 mA. En el compartimento de la derecha se colocó la solución de chalcona en medio alcohólico, en un rango de concentración de 0,1 a 10 mmol L^{-1} y la hidrogenación se realizó por el hidrógeno generado en la electrólisis y que permea a través de la membrana de paladio. También se depositó Pd sobre el lado derecho de la membrana por lo que para la hidrogenación se utilizaron dos electrodos, Pd y Pd paladinizado (Pd/Pd). Este procedimiento fue realizado de manera similar a la hidrogenación pero en lugar de la solución de chalcona se colocó una solución de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_2$. Los experimentos se realizaron con un potencióstato-galvanostato LYP ELECTRONIC M10. Los electrodos Pd y Pd/Pd se caracterizaron por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

La reacción de hidrogenación fue seguida por espectroscopia UV-visible, Cromatografía Gaseosa (CG) y Cromatografía Líquida de alta resolución (CLAR). La purificación de los productos de reacción fue llevada a cabo por cromatografía radial e identificados por RMN.

La permeación del hidrógeno a través de la membrana de paladio fue estudiada por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE). Las experiencias se realizaron de modo potencióstático, aplicando un potencial catódico a la membrana para producir hidrógeno el que se adsorbe y absorbe sobre la membrana, difunde hacia el otro lado de la misma, y como H_{ad} (Hidrógeno adsorbido) participa en la reacción de hidrogenación que se realiza en la superficie del Pd. Sobre ese potencial se aplica una señal alterna de 5 mV de amplitud en un rango de frecuencia de 10 mHz a 10 kHz. La impedancia del electrodo fue determinada utilizando un Sistema de Analizador de respuesta acoplado a un potencióstato AUTOLAB-PGSTAT 30.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las reacciones de hidrogenación de Benzalacetofenona y Benzalacetona fueron seguidas por espectroscopia de absorción UV-VIS. La Figura 3 muestra el espectro de absorción típico entre 220 y 400 nm de una solución 0,1 mmol L^{-1} de Benzalacetofenona en etanol. Al inicio del espectro se observa una banda

de absorción con un máximo a 310 nm. La principal banda de absorción en las chalconas (Banda I) se presenta en el intervalo de 340-390 nm (Gutiérrez, 2014). La banda a 310 nm disminuye durante el proceso de hidrogenación.

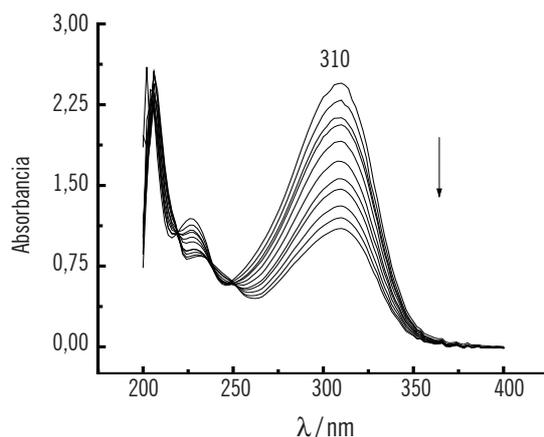


Figura 3. Espectros UV-VIS durante el proceso de hidrogenación.

Para mejorar la actividad catalítica de la hidrogenación de Chalconas, se depositó una película de paladio la que aumentó el área activa del catalizador. En la Figura 4 se muestra la velocidad de la reacción de hidrogenación para los dos electrodos, Pd y Pd/negro de Pd, a través de la absorbancia en función del tiempo a 310 nm.

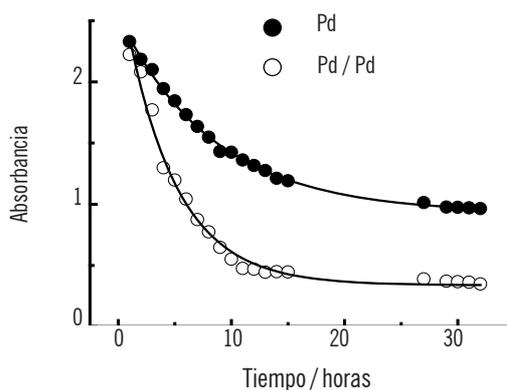


Figura 4. Efecto de la superficie de Pd sobre la velocidades de hidrogenación de Benzalacetofena.

Las curvas se ajustaron con una cinética de pseudo primer orden de acuerdo a la ecuación:

$$A_t = A_\infty + (A_0 - A_\infty) \exp(-k_{\text{obs}} t) \quad (1)$$

donde A_0 y A_∞ son los valores de absorbancias iniciales y finales de la reacción, respectivamente, y k_{obs} es la constante de velocidad de primer orden que incluye la concentración de hidrógeno activo. Las constantes de velocidad se estimaron a partir de los resultados experimentales siendo los valores en la lámina de Pd y Pd/negro de Pd, 0,12 y 0,22 h^{-1} , respectivamente. El aumento de las constantes de velocidad está de acuerdo con el aumento del factor de rugosidad, que es 2,3 para el electrodo de paladio y 4,4 para el electrodo de Pd/Pd.

La hidrogenación de las soluciones de Chalcona se realiza a diferentes corrientes para la producción de hidrógeno activo en Pd/Pd y la velocidad, medida por la desaparición de Benzalacetofenona durante el proceso de hidrogenación aumenta con el aumento de la densidad de corriente (Fig 5). En el caso de la Benzalacetona se observó sólo un producto, que fue identificado como benzilacetona. El método de permeación de hidrógeno permite controlar el proceso de hidrogenación a través de los valores de la corriente para generar el hidrógeno.

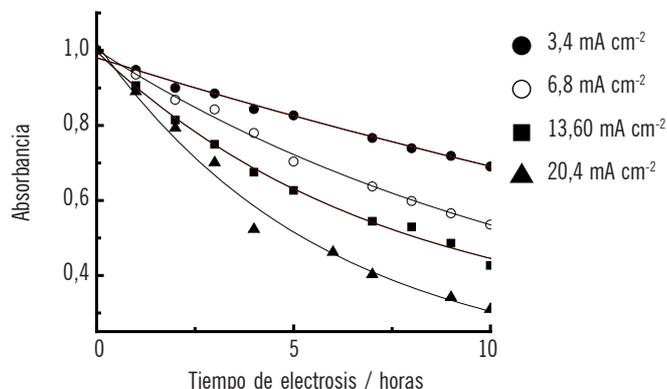


Figura 5. Efecto de la densidad de corriente sobre la reacción de hidrogenación de la Benzalacetofenona.

El efecto de la concentración inicial de Chalcona sobre la eficiencia de la corriente muestra que la misma aumenta casi linealmente con el aumento de la concentración inicial hasta 1,5 mmol L^{-1} . A mayor concentración los valores se desvían de la linealidad, la eficiencia para una concentración 10 mmol L^{-1} fue de

97%. Estos valores sugieren que la producción de átomos de hidrógeno se utiliza eficazmente en la hidrogenación de Chalcona y la cantidad de hidrógeno activo podría limitar el proceso de la hidrogenación.

La hidrogenación de las chalconas de la Naringina y Neohesperidina se realiza previo tratamiento en medio alcalino de la naringina y neohesperidina. En este caso es necesario analizar previamente el equilibrio flavanona-chalcona (Fig 2) porque la forma chalcona se obtiene a pH alcalinos. El equilibrio de isomerización es importante dado que en el caso de la chalcona de la neohesperidina rápidamente retorna a su forma de flavanona. Para la neohesperidina es necesario no superar pH 10 en el proceso de hidrogenación (Borsarelli *et al.*, 2002). En la Figura 6 se muestran los cambios espectrales UV-visible durante la hidrogenación de naringina chalcona (6 izq.) y neohesperidina chalcona (derecha). Los productos de reacción fueron identificados utilizando CLAR.

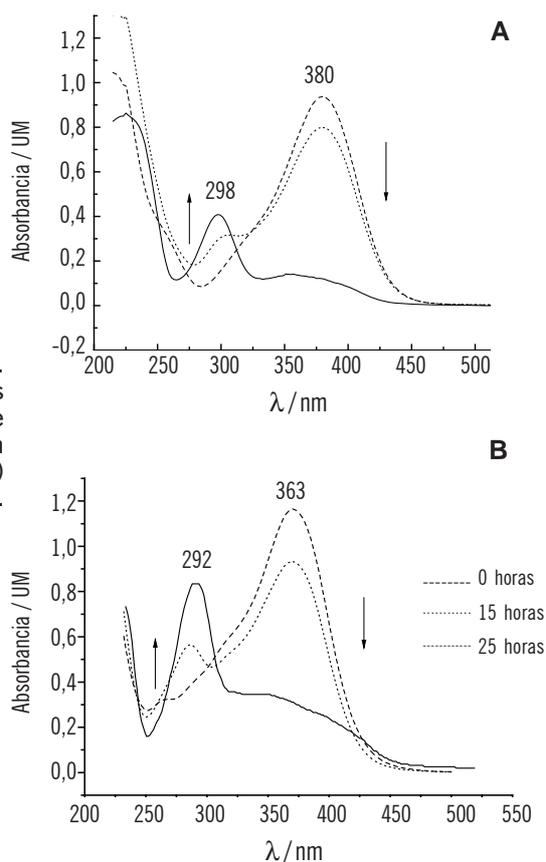


Figura 6. Cambios espectrales medidos durante la reacción de hidrogenación de una solución 1m M de Naringina Chalcona (A) y Neohesperidina Chalcona (B).

El método de permeación representa un método alternativo para la hidrogenación de la Naringina Chalcona y Neohesperidina Chalcona, resultando como único producto de la hidrogenación la Naringina Dihidrochalcona y la Neohesperidina Dihidrochalcona, respectivamente.

La hidrogenación de las diferentes Chalconas estudiadas, Benzalacetofenona, Naringina Chalcona y Neohesperidina Chalcona, se realiza utilizando el hidrógeno atómico que se genera en uno de los compartimentos, el que difunde a través de la membrana de paladio, reacciona con la Chalcona en el otro compartimento en una superficie de paladio paladinizada.

La reacción de hidrogenación entonces resulta:



El estudio del proceso de permeación de hidrógeno implica primero la adsorción-absorción de hidrógeno seguido por la difusión. El análisis se efectúa por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y las experiencias se realizan en presencia y ausencia de la reacción de hidrogenación de las Chalconas. Los espectros de impedancia se obtienen a diferentes potenciales en el compartimento de generación de hidrógeno, barriendo un rango de frecuencias de 10 mHz a 10 kHz, y a diferentes concentraciones de Chalconas en el compartimento de la reacción de hidrogenación.

En la Figura 7 se muestran los espectros de impedancia graficados en el plano complejo donde la componente real e imaginaria son Z' y Z'' , respectivamente.

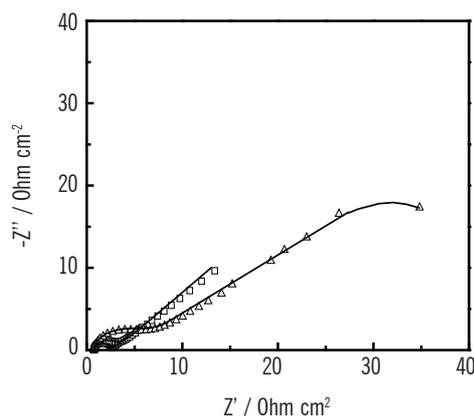
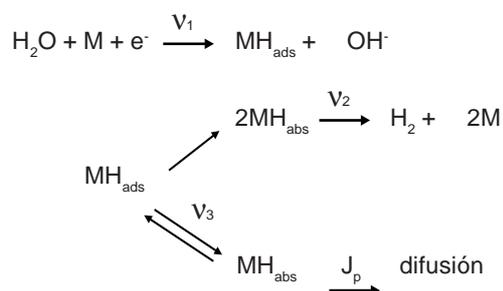


Figura 7. Espectros de impedancia en soluciones de benzalacetofenona chalcona 0,1 mM. -0,60 V (Δ); -0,65 V (\square); -0,70 V (\circ). Líneas llenas, ajustes método indirecto.

El espectro involucra la reacción de transferencia de carga, R_{tc} , la adsorción y absorción de hidrógeno como también la difusión de hidrógeno a medida que la frecuencia disminuye. El semicírculo, en el rango de altas frecuencias, está relacionado con la velocidad electroquímica de la descarga de H. A bajas frecuencias, la relación aproximadamente lineal corresponde a la difusión del hidrógeno a través de la membrana Pd. La posterior desviación se produce por el consumo de H en la reacción de hidrogenación de la chalcona (condiciones permeables para la membrana de Pd). Para ajustar los resultados experimentales y obtener parámetros cinéticos se propone un modelo para el proceso de permeación de hidrógeno.

La reacción de absorción de hidrógeno puede proceder por dos mecanismos: a) la adsorción de hidrógeno indirecta (dos etapas) donde el H es primero adsorbido sobre la superficie del Pd, b) la absorción directa (una etapa). Para el mecanismo indirecto, desde el estado adsorbido, el H difunde hacia el otro lado de la membrana de paladio. Esta reacción puede ser esquematizada de la siguiente manera (Pyun y Lim, 1994):



donde v_3 es la velocidad de transferencia de hidrógeno desde el estado adsorbido al estado absorbido y J_p es el flujo de difusión de H a través de la membrana de paladio.

El circuito equivalente de este esquema se muestra en la Figura 8, donde R_s (ohm cm^{-2}) es la resistencia del electrolito, C_{dl} (F cm^{-2}) es la pseudocapacitancia de la doble capa eléctrica, R_{tc} (ohm cm^{-2}) es la resistencia de transferencia de carga, C_{ad} (F cm^{-2}) es una pseudocapacitancia de la adsorción química de H atómico sobre la superficie, R_{ev} (ohm cm^{-2}) está asociada al proceso de desorción y R_{ab} (ohm cm^{-2}) corresponde al adsorción-absorción de H dentro del Pd.

El trazo lleno de la Figura 7 corresponde al ajuste de los resultados experimentales con el modelo indirecto y es adecuado. Los resultados experimentales ob-

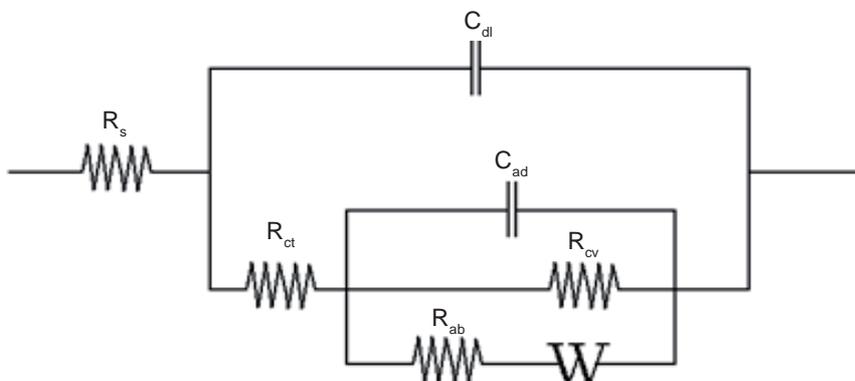


Figura 8. Circuito equivalente para el modelo de adsorción-absorción de hidrógeno en Pd.

tenidos a potenciales más negativos y concentraciones mayores de chalconas se ajustan mejor con el método directo, una etapa, para la absorción de hidrógeno (Lasia y Martín, 2008).

En las Tablas 1 y 2 se muestran los valores de R_{ct} a diferentes potenciales y concentraciones para las chalconas estudiadas. R_{ct} está relacionada con la velocidad de reducción electroquímica del hidrógeno la que se ve favorecida no sólo con el potencial más negativo (catódico) sino con el aumento de la concentración de chalcona que reacciona con el H en el otro compartimento. Esto indica que la reacción de hidrogenación está acoplada al proceso de permeación. Si se comparan los valores de R_{ct} para las tres chalconas, la de la benzalacetofenona, molécula más simple, es menor que las chalconas de naringina y neohesperidina, indicando que el proceso de adsorción de las moléculas orgánicas tam-

Tabla 1. Efecto del potencial sobre R_{ct} . Dihidrochalcona de: BHDC, benzalacetofenona; NEHDC: neohesperidina; NAHDC, naringina. Concentración 0,5 mM.

Potencial (V)	R_{ct} BHDC ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} NEHDC ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} NAHDC ($\Omega \text{ cm}^2$)
-0,64	360	700	850
-0,68	175	420	380
-0,72	120	200	250
-0,76	90	100	150
-0,80	55	65	80
-0,82	45	35	60

Tabla 2. Efecto de la concentración Rtc. Dihidrochalcona de: BHDC, benzalacetofenona; NEHDC: neohesperidina; NAHDC, naringina. Potencial-0,68 V.

Concentración (mM)	RtcBHDC (Ω cm ²)	RtcNEHDC (Ω cm ²)	RtcNAHDC (Ω cm ²)
0,1	230	520	600
0,5	175	420	380
1,0	90	250	260
2,0	70	150	200
4,0	62	110	80

bién tiene influencia en la velocidad de hidrogenación que lleva a una disminución en la velocidad de permeación de hidrógeno. Estos resultados indicarían que la velocidad de hidrogenación, en presencia de una molécula más simple, es mayor, facilitando el proceso de absorción y difusión del hidrógeno. Diferencias en la adsorción de las moléculas podrían explicar en principio el comportamiento observado. Se continúan realizando estudios con esta temática.

CONCLUSIÓN

Se estudió la reacción de hidrogenación de chalconas utilizando el método de permeación de hidrógeno el que es generado electroquímicamente. La densidad de corriente electrolítica utilizada controla la velocidad de hidrogenación. El método se realiza a temperatura ambiente y permite obtener un único producto de reducción que corresponde a la hidrogenación del enlace C=C, ya que el paladio es un muy buen catalizador para la hidrogenación C=C, y muy pobre para la hidrogenación de compuestos de carbonilo (Saute y Delbecq, 1995). El producto de reducción fue identificado por cromatografía GC, espectroscopia de absorción UV-Vis y espectroscopia RMN.

La hidrogenación de la Naringina Chalcona y Neohesperidina Chalcona, efectuada con el método de permeación de H, conduce a un único producto, Naringina Dihidrochalcona y la Neohesperidina Dihidrochalcona, los que son edulcorantes semi naturales y además poseen propiedades bioactivas. Es importante resaltar la actividad como antioxidante de la dihidrochalcona de la neohesperidina.

El mecanismo de adsorción-absorción de hidrógeno fue analizado por espectroscopia de impedancia electroquímica. El estudio se realiza a diferentes potenciales de generación de hidrógeno y a diferentes concentraciones de chalcona. El hidrógeno adsorbido-absorbido, difunde al otro lado de la membrana y es consumido por la Chalcona. La reacción de hidrogenación está acoplada al

mecanismo de absorción y difusión de hidrógeno a través de la membrana como Hads + Chalcona ads → Chalcona hidrogenada. El proceso de absorción y difusión del hidrógeno puede ser descrito por un mecanismo de dos etapas o indirecto donde el Hads pasa primero por el estado adsorbido a potenciales más positivos. A potenciales más negativos es más adecuado considerar el mecanismo de una etapa o absorción directa. La resistencia de transferencia de carga para la Benzalacetofenona presenta valores más bajos, cercanos a la mitad, comparada con los obtenidos para las soluciones de Naringina y Neohesperidina, especialmente a potenciales más negativos. Estos resultados indicarían que la velocidad de hidrogenación, en presencia de una molécula más simple como la benzalacetofenona, es mayor, facilitando el proceso de absorción y difusión del hidrógeno. Diferencias en la adsorción de las moléculas podrían explicar en principio el comportamiento observado.

Bibliografía

- Borsarelli, C.D.; E. González and M.A. Nazareno. 2002. «Enthalpy–entropy compensation effect in the chalcone formation from naringin in water–ethanol mixtures». *J. Chem. Soc., Perkin Trans. (2)*: 2052-2056.
- Eyal, Y.; A. Frydman; O. Weissshaus; D.V. Huhman; L.W. Sumner; M. Bar-Peled; E. Lewinsohn; R. Fluhr and J. Gressel. 2005. «Metabolic engineering of plant cells for biotransformation of hesperedin into neohesperidin, a substrate for production of the low-calorie sweetener and flavor enhancer NHDC». *J. Agric. Food Chem.* (53): 9708-9712
- Goda, Y.; N. Uchiyama; I.H. Kima; R. Kikura-Hanajiri; N. Kawahara and T. Konishi. 2008. «HPLC separation of naringin, neohesperidin and their C-2 epimers in commercial samples and herbal medicines». *J. Pharm. Biomed. Anal.* (46): 864-869.
- Gutiérrez, M.C. 2014. «Reducción Electrocatálitica de Flavonoides Chalconas y Chalconas sustituidas. Meating through a Pd and Palladized Pd electrodes». F.A.y A. UNSE.
- Hwang, Jae-Kwan; RYANG Ryung; CHOI Je-Min; YOON Byoung-Seok; Sang-Kyou LEE; I; Byoung-Seok YOON and LEE Sang-Kyou. 2007. «Antioxidant Properties of Neohesperidin Dihydrochalcone: Inhibition of Hypochlorous Acid-Induced DNA Strand Breakage, Protein Degradation and Cell Death». *Biol. Pharm. Bull.* 30(2): 324-330.
- Lahsasni, S.A.; F.H. Al Korbi and N. Abdel-Aziz Aljaber. 2014. «Synthesis, characterization and evaluation of antioxidant activities of some novel chalcones analogue». *Chemistry Central Journal* 8:32 doi:10.1186/1752-153X-8-32.
- Lasia, A. and M.H. Martin. 2008. «Study of the hydrogen absorption in Pd in alkaline solutions». *Electrochim. Acta*, 53, 6317-6322.
- Mingxia, Z.; N. Haijuan; W. Yanjie; J. Xiaoying and L. Zheng. 2014. «Comparison of flavonoid compounds in the flavedo and juice of two Pummelo Cultivars (*Citrus grandis* L. Osbeck) from different cultivation regions in China». *Molecules* 19: 17314-17328; doi:10.3390/molecules191117314.
- Patil, C.B.; S.K. Mahajan and S.A. Katti. 2009. «Chalcone: A Versatile Molecule». *J. Pharm. Sci. & Res.* Vol.1(3): 11-22.
- Pyun, S.-I. and C. Lim. 1994. «Impedance analysis of hydrogen adsorption reaction on Pd membrane electrode in 0.1 M LiOH solution under permeable boundary conditions». *Electrochim. Acta* 39(3): 362-373.
- Saute, P. and F. Delbecq. 1995. «Competitive C=C and C=O adsorption of alfa-beta unsaturated aldehydes and Pd in Pt surface in relation with the selectivity of hydrogenation Reactions: a theoretical approach». *J. Catal.* 152: 217-236.
- Song, Y.; C. Su; X. Xia; Q. Shi; X. Son; J. Fu; C. Xiao; H. Chen; B. Lu; Z. Sun; S. Wu; S. Yang; X. Li; X. Ye and E. Song. 2015. «Neohesperidin Dihydrochalcone versus CCl₄-Induced Hepatic Injury through Different Mechanisms: The Implication of Free Radical Scavenging and Nrf₂ Activation». *J. Agric. Food Chem.* 63(22): 5468-5475.

DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL AMINOÁCIDO ESENCIAL TRIPTÓFANO EN SISTEMAS MODELOS

Hugo A. Pérez^{1*}; Faustino E. Morán Vieyra y Claudio D. Borsarelli

RESUMEN

El Triptófano (Trp) es un aminoácido esencial, constituyente de las proteínas que ha de ser aportado necesariamente a través de la alimentación, encontrándose en carnes blancas y rojas, leche, queso, huevos, soja, semillas de calabaza, nueces, maní, etc. Es conocido por su efecto tranquilizante y calmante del sistema nervioso, debido a que ayuda al cerebro a producir serotonina (la hormona de la felicidad), la cual está directamente relacionada con la concentración de Trp. Por otro lado, las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de este aminoácido son de gran interés biológico, debido a que se utiliza como sonda fluorescente de proteínas, y sirve para caracterizar el micro entorno proteico. El estudio de sus propiedades espectroscópicas tales como rendimiento cuántico de fluorescencia, posición de la banda de emisión, etc., es útil para determinar su distribución en sistemas modelo como las micelas inversas de docusato de sodio (AOT). Este sistema modelo se usa con el fin de imitar, en un sistema experimental relativamente simple, algunas de las características del entorno que simulan su ubicación en proteínas funcionales y de esta forma inferir la concentración de este aminoácido esencial en alimentos. Los resultados muestran que cuando el Trp se encuentra dentro de una micela inversa de AOT de baja relación molar agua/surfactante ($W = [H_2O]/[AOT] \leq 5$), las propiedades espectroscópicas difieren a los de una solución acuosa. Sin embargo a medida que el W aumenta, dichas propiedades se aproximan a las de una solución homogénea. Este comportamiento se debe por la presencia de dos poblaciones fluorescentes. Para dilucidar la compartimentalización del aminoácido, se determinó la constante de partición en el sistema agua/surfactante, estimando las concentraciones de equilibrio en función del tamaño micelar, mediante absorción UV-vis y fluorescencia estacionaria y resuelta en el tiempo.

Palabras claves. Triptófano, micelas inversas, partición.

DETERMINATION OF THE CONCENTRATION OF THE ESSENTIAL AMINO ACID TRYPTOPHAN IN MODEL SYSTEMS

ABSTRACT

Tryptophan (Trp) is an essential amino acid; it is a constituent of proteins that must be obtained through the diet. Trp is found in white and red meats, milk, cheese, fish, eggs, soybeans, pumpkin seeds, nuts, and peanuts, etc. Trp is known for its calming and soothing effect on the nervous system, because it helps the brain produce serotonin (the happiness hormone), which is directly related to the concentration of Trp. On the other hand, the

¹ Lugar de trabajo: Instituto de Bionanotecnología (INBIONATEC-CONICET) Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE). RN9, km 1125. Villa El Zanjón. G4206XCP.Santiago del Estero. Argentina
* Mail: magnihap@hotmail.com

photophysical and photochemical properties of this amino acid are of great biological interest because it is used as a fluorescent protein probe and is useful to characterize the protein micro environment. The study of its spectroscopic properties such as fluorescence quantum yield, emission band position, etc., is useful to determine its distribution in model systems such as reverse micelles of sodium docusate (AOT). This model system is used to mimic, in a relatively simple experimental system, some of the characteristics of the environment that simulate its location in functional proteins. In this way it allows to infer the concentration of this essential amino acid in foods. The results show that when Trp is within a reverse AOT micelle of low water / surfactant molar ratio ($W = [H_2O] / [AOT] \leq 5$), the spectroscopic properties differ from those of an aqueous solution. However, as W increases, these properties approximate those of a homogeneous solution. This behavior can be attributed to the presence of two fluorescent populations. To determine the compartmentalization of the amino acid, the partitioning constant was determined in the water / surfactant system. The equilibrium concentrations were estimated as a function of the micellar size using UV-vis absorption and fluorescence spectroscopy.

Key words. Tryptophan, reverse micelles, partition.

INTRODUCCIÓN

El Triptófano (Trp) es un aminoácido esencial, constituyente de las proteínas que ha de ser aportado necesariamente a través de la alimentación, encontrándose en carnes blancas y rojas, leche, queso, huevos, soja, semillas de calabaza, nueces, maní, etc. Es conocido por su efecto tranquilizante y calmante del sistema nervioso, debido a que ayuda al cerebro a producir serotonina (la hormona de la felicidad), la cual está directamente relacionada con la concentración de Trp. Por otro lado, sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas han sido ampliamente estudiadas, debido al rol relevante que tiene esta molécula en el daño fotoinducido en sistemas biológicos (Ito, 1978; Thomas *et al.*, 2013). Este daño puede resultar como consecuencia de la absorción de la luz directa de las moléculas blanco o ser promovido por compuestos endógenos y/o exógenos que pueden actuar como sensibilizadores (Edwards *et al.*, 2001; Crovetto *et al.*, 2006). Varios estudios fotoquímicos que comprenden a Trp o compuestos indólicos relacionados se han llevado a cabo en soluciones micelares con el fin de imitar, en un sistema simple, algunas de las características de las membranas biológicas (Sconfienza *et al.*, 1980; Turro *et al.*, 1980; Rossi *et al.*, 1981; Lindig y Rodgers, 1981; Luisi *et al.*, 1988; Nicot y Warks, 1989; Moulik y Paul 1998; Andrade y Costa 2000; Borsarelli *et al.*, 2001). A partir de mediciones de la longitud de onda del máximo en el espectro de fluorescencia, Rossi *et al.* (1981) concluyeron que, a pH 10, el triptófano se incorpora a micelas de Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) pero en soluciones micelares de Triton X-100 y Dodecil sulfato de Sodio (SDS) permanece en la fase acuosa. En un estudio de L-triptófano, N-acetil-L-triptófano (NAT) y α -Quimotripsina (α -Chym) en AOT en función del contenido de agua dentro de la

micela y del pH inicial, Andrade y Costa (2000) consideran que el triptófano se incorpora principalmente a la pseudofase micelar. Sin embargo, no hay datos cuantitativos que se hayan reportado con respecto a la distribución del triptófano entre la fase micelar y acuosa, y los cambios en las propiedades espectroscópicas del aminoácido han sido interpretados como una distribución no homogénea del mismo (Lissi *et al.*, 1990). Por lo tanto, en este trabajo se caracterizaron las propiedades espectroscópicas de las dos poblaciones de Trp en soluciones de micelas inversas de AOT. Determinando la constante de partición del aminoácido, y estimando las concentraciones de equilibrio en función del tamaño micelar, mediante absorción UV-vis y fluorescencia estacionaria y resuelta en el tiempo.

Propiedades espectroscópicas de Triptófano en Micelas Inversas de AOT

Los espectros de absorción del Trp incorporado a las micelas inversas de AOT presentan un aumento significativo del coeficiente de absorptividad molar en comparación con soluciones acuosa (Fig. 1A). En cambio la emisión de fluorescencia es más sensible a la cantidad de agua solubilizada (Fig. 1B). En la solución micelar ($W=0,1$), se observa como el espectro de emisión es desplazado al azul con respecto a la solución homogénea de buffer fosfato a pH 7 (10 mM). Resultados similares fueron obtenidos por Lissi *et al.* (1990) Este comportamiento particular puede ser entendido considerando la naturaleza química del surfactante y del aminoácido; y el equilibrio entre las interacciones electrostáticas e hidrofóbicas del fluoróforo con la micela.

El carácter hidrofóbico del Trp facilita su asociación con la interfase micelar, permitiendo que se localice preferentemente en esa región, la cual tiene un carácter más ácido que en una solución acuosa homogénea del mismo valor de

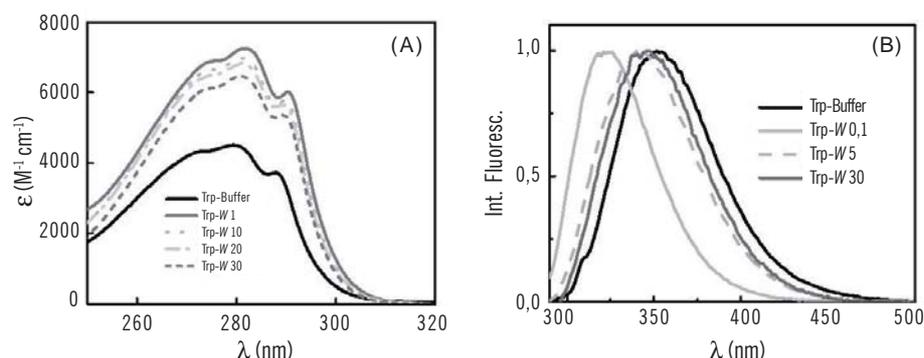


Figura 1. (A) espectros de absorción y (B) espectros de fluorescencia normalizado de Trp en micelas inversas de AOT/iso-octano/agua ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\lambda_{exc} = 280\text{ nm}$).

pH debido a un efecto de concentración local de protones en la interfase micelar (Gudgin *et al.*, 1981; Viser *et al.*, 1984; Valle *et al.*, 2012).

A $W < 5$ la laguna acuosa no está completamente formada y las moléculas de agua pueden ser consideradas como “asociadas” a la interfase micelar, solvatando la cabeza polar y el contraión sodio del surfactante (McNeil and Thomas, 1981; Costa *et al.*, 1986; Lai and Wu, 2008). Bajo esta condición, el tamaño del interior acuoso es muy pequeño (Maitra, 1984) y se puede utilizar un modelo sencillo para describir dos pseudofases de la microemulsión: el agregado micelar y el disolvente que ocupa la mayor parte. Por lo tanto, el Trp es capaz de residir en la interfase como co-surfactante, con sus cabezas polares hacia el interior micelar y el resto del indol dirigido a la fase de iso-octano (Borsarelli *et al.*, 2001).

Por otro lado, a $W > 5$, las cabezas polares del surfactante y sus contraiones están totalmente solvatados. En consecuencia, la proporción de moléculas de agua “libre” presentes en la laguna acuosa aumenta hasta que el entorno del agua se asemeja a la del agua en soluciones homogéneas (Borsarelli y Braslavsky, 1997). Debido a esto, el incremento progresivo en el rendimiento cuántico de fluorescencia del Trp a $W > 10$ se explica sobre la base de un desplazamiento gradual del aminoácido hacia el interior acuoso (Borsarelli *et al.*, 2001).

A pesar que la laguna acuosa posee propiedades parecidas a las del agua, el rendimiento cuántico de fluorescencia del Trp en micelas inversas de W grandes, es mucho menor que en solución homogénea a pH 7 (Fig. 2).

Este resultado puede explicarse suponiendo que el desplazamiento del Trp hacia el interior acuoso no es completo. Esto se interpreta por la naturaleza

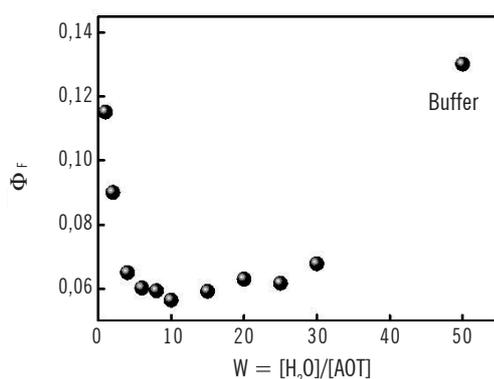


Figura 2. Rendimiento cuántico de fluorescencia del Triptófano en función de la relación surfactante/agua, W .

zwitteriónica del aminoácido que permite una asociación con la interfase micelar con carga, manteniendo un equilibrio entre las interacciones electrostáticas y las hidrofóbicas (Borsarelli *et al.*, 2001).

Fluorescencia dinámica de triptófano en micelas inversas de AOT. Las propiedades fotofísicas del Trp son consistentes con la contribución de dos poblaciones ubicadas en diferentes entornos. El comportamiento complejo de Trp en solución homogénea se debe a la presencia de dos transiciones electrónicas de los estados 1L_a y 1L_b (Lakowicz, 2006). Estas poblaciones tienen su origen a partir de rotámeros (moléculas fácilmente interconvertibles entre sí por la rotación en torno a enlaces) (Fig. 3).

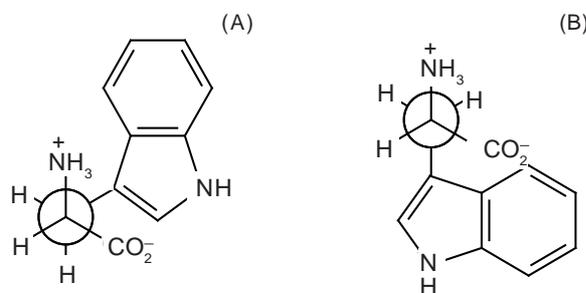


Figura 3. Isómeros rotacionales del Triptófano, rotámeros: (A) 1L_a y (B) 1L_b .

El origen predominante de un decaimiento bi-exponencial en la emisión del Trp en solución acuosa se debe a la presencia de isómeros rotacionales. En solución la cadena lateral del Trp puede adoptar diferentes estados conformacionales, que se interconvierten en la escala de tiempo de picosegundos (ps) (Weber *et al.*, 1973). En solución acuosa neutra, el Trp está presente en la forma zwitteriónica con el grupo amino protonado ($-\text{NH}_3^+$) y el grupo carboxilo ionizado ($-\text{CO}_2^-$). En solución la emisión de Trp puede sufrir una auto desactivación por un proceso intramolecular entre el anillo del indol y el grupo amino con carga positiva (Lakowicz, 2006).

Por lo mencionado anteriormente, se registraron los decaimientos de fluorescencia de Trp tanto en solución micelar como acuosa y los datos se ajustaron utilizando la ecuación 1, la cual implica un modelo multi-exponencial. Este modelo supone que el decaimiento es la suma de los decaimientos mono-exponencial:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n \alpha_i \exp(-t / \tau_i) \quad (1)$$

donde n es el número de decaimiento exponenciales individuales, τ_i y α_i son el tiempo de vida y la amplitud de la intensidad de fluorescencia en el momento $t = 0$ de cada decaimiento, respectivamente. En el caso de $n > 1$, el tiempo de vida media (τ_F) se calculó con la ecuación 2, donde f_i es la contribución fraccional de cada tiempo de decaimiento de la intensidad de estado estacionario (ecuación 3).

$$\tau_F = \sum_{i=1}^n f_i \tau_i = \frac{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i^2}{\sum_{i=1}^n \alpha_i \tau_i} \quad (2) \quad f_i = \frac{\alpha_i \tau_i}{\sum_j \alpha_j \tau_j} \quad (3)$$

Tanto en solución buffer como micelar, el decaimiento de fluorescencia de Trp fue bi-exponencial con tiempos de vidas similares a los datos bibliográficos (Szabo *et al.*, 1980) (Fig. 4). Sin embargo las amplitudes de intensidad de fluorescencia en $t = 0$ (α_i) y las contribuciones fraccionales (f_i) son diferentes en función del tamaño de la micela inversa (Tabla 1).

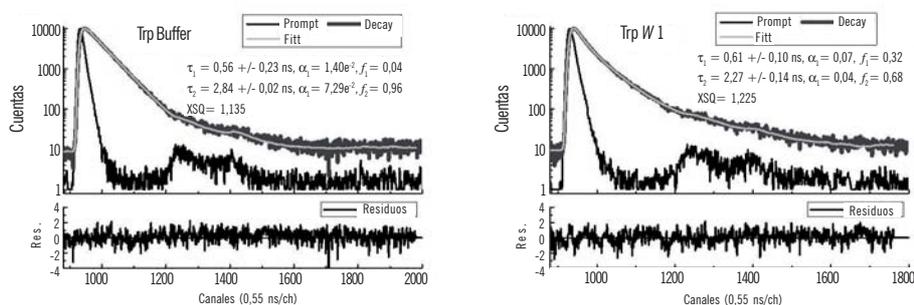


Figura 4. Decaimiento de la intensidad de fluorescencia del triptófano a pH 7 (A) y en micela inversa de $W = 1$ (B). La excitación fue a 280 nm, con slit 12 y se recolecto la emisión a 350 nm.

Tabla 1. Parámetros del ajuste bi-exponencial: α_1 , τ_1 y f_1 del decaimiento de la intensidad de fluorescencia recolectados a 350 nm.

W	α_1	α_2	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_F (ns)	f_1	f_2
1	0,070	0,040	$0,61 \pm 0,10$	$2,27 \pm 0,14$	1,74	0,32	0,68
3	0,066	0,042	$0,53 \pm 0,08$	$2,11 \pm 0,14$	1,65	0,29	0,71
10	0,070	0,050	$0,55 \pm 0,09$	$2,07 \pm 0,09$	1,66	0,27	0,73
20	0,068	0,058	$0,42 \pm 0,08$	$1,78 \pm 0,06$	1,48	0,22	0,78
Buffer	0,014	0,073	$0,56 \pm 0,23$	$2,84 \pm 0,02$	2,75	0,04	0,96

En la Tabla 1 se observa como en soluciones micelares, los factores pre-exponenciales correspondientes al tiempo de vida de corto, se mantienen prácticamente constantes al aumentar el W ; la misma tendencia se observa para los tiempos de vida. Por otro lado se sabe que la especie emisora 1L_b no es afectada por la polaridad del solvente, por lo tanto se la atribuye a la población de Trp ubicada en la interfase micelar, la cual emite hacia el azul del espectro. Por el contrario, los factores pre-exponenciales de tiempos largos que corresponden a la población de Trp en el interior acuoso de la micela y que emiten hacia el rojo del espectro, aumentan con el incremento del W debido a que el mismo se encuentra en una región más polar; y la proporción de moléculas de agua "libre" presentes aumentan hasta que el entorno se asemeja a la del agua en soluciones homogéneas. Dicha población es la especie emisora 1L_a , ya que esta es afectada por la polaridad del solvente. Con respecto a las contribuciones fraccionales se observa como f_1 disminuye de un 30 a 20% y f_2 aumenta de 70 a 80% a medida que aumenta el W . De esta forma se pone de manifiesto como la población de Trp en el interior acuoso aumenta su contribución sobre la emisión total del aminoácido a medida que aumenta el contenido acuoso de la micela.

Espectros asociados a los decaimientos de Triptófano en solución micelar, (DAS). Como se vio anteriormente el aumento de W modifica la contribución de los dos estados emisores de Triptófano. A fin de obtener los espectros asociados a los decaimientos, DAS (Lakowicz, 2006). Se obtuvieron los decaimientos de la intensidad de fluorescencia a cada longitud de onda de emisión entre 300 a 450 nm, cada 5 nm. Los datos obtenidos se analizaron con el modelo multiexponencial (ecuación 1). El análisis global de los decaimientos supone que los tiempos de vida τ_i son independientes de la longitud de onda y que la amplitud $\alpha_i(\lambda)$ depende de ella. A partir de los valores de $\alpha_i(\lambda)$ y τ_i se obtuvo la contribución fraccional (f_i) de cada decaimiento (ecuación 3). Los términos $\alpha_i(\lambda)$ y τ_i son proporcionales al área bajo la curva de cada decaimiento en el tiempo. El espectro de emisión estacionario que se obtiene, corresponde a la superposición de todos los fluoróforos o estados emisores totales, los valores de f_i representan la contribución fraccional de cada fluoróforo en la región espectral observada. De esta forma, el producto entre la contribución fraccional y el espectro de emisión estacionario da como resultado el espectro de cada componente emisor o fluoróforo (ecuación 4).

$$I_i(\lambda) = f_i I(\lambda) \quad (4)$$

donde $I_i(\lambda)$ es el espectro de emisión correspondiente a cada componente, f_i es la contribución fraccional y $I(\lambda)$ es el espectro de emisión del estado estacionario.

rio. Estos espectros $I_i(\lambda)$ son llamados espectros asociados a los decaimientos, DAS, ya que representan el espectro de emisión del componente que emite con un tiempo de vida τ_i .

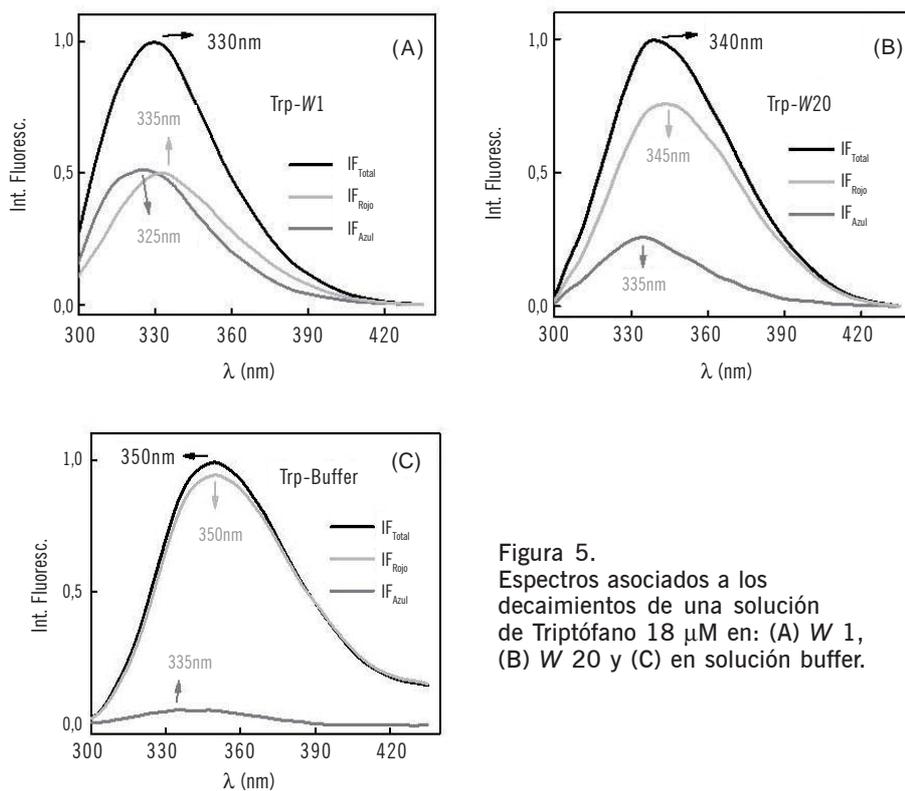


Figura 5. Espectros asociados a los decaimientos de una solución de Triptófano $18 \mu\text{M}$ en: (A) $W = 1$, (B) $W = 20$ y (C) en solución buffer.

En la Figura 5 se pone de manifiesto como en soluciones micelares, se observan dos espectros bien definidos con máximos de emisión alrededor de 325-335 nm y 335-345 nm, respectivamente, confirmando la emisión de al menos dos diferentes poblaciones de Trp, al igual que en solución homogénea. A $W = 1$, la cantidad de especies que emiten al azul y rojo son prácticamente iguales. En cambio a $W = 20$, el componente mayoritario del DAS corresponde a la especie que emite a longitudes de onda desplazadas hacia el rojo ($\lambda \approx 345$ nm), aproximándose al comportamiento en solución acuosa. Estos resultados son consistentes con el incremento de la polaridad y la fluidez dentro de la micela. En todos los casos la banda que emite a longitudes de onda menores (desplazada hacia el azul), tiene un menor tiempo de vida y área de emisión relativa que la banda de emisión desplazada hacia el rojo del espectro.

Espectros de Emisión Resueltos en el Tiempo Normalizados por el área, (TRANES). A partir de los decaimientos de fluorescencia registrados entre 300 y 450 nm, se reconstruyeron los espectros de emisión resueltos en el tiempo normalizados por las áreas (Koti *et al.*, 2001). Este tratamiento de los datos permite estudiar la dinámica de relajación de un fluoróforo y/o la transformación fotoquímica del mismo durante su tiempo de vida de emisión de fluorescencia. La Figura 6 representa el TRANES de Trp en dos soluciones micelares y en solución buffer. En la solución micelar de $W = 1$ se observa un cambio gradual hacia mayores longitudes de onda, este comportamiento se le atribuye a la relajación espectral continua de la población de Trp en la interfase micelar.

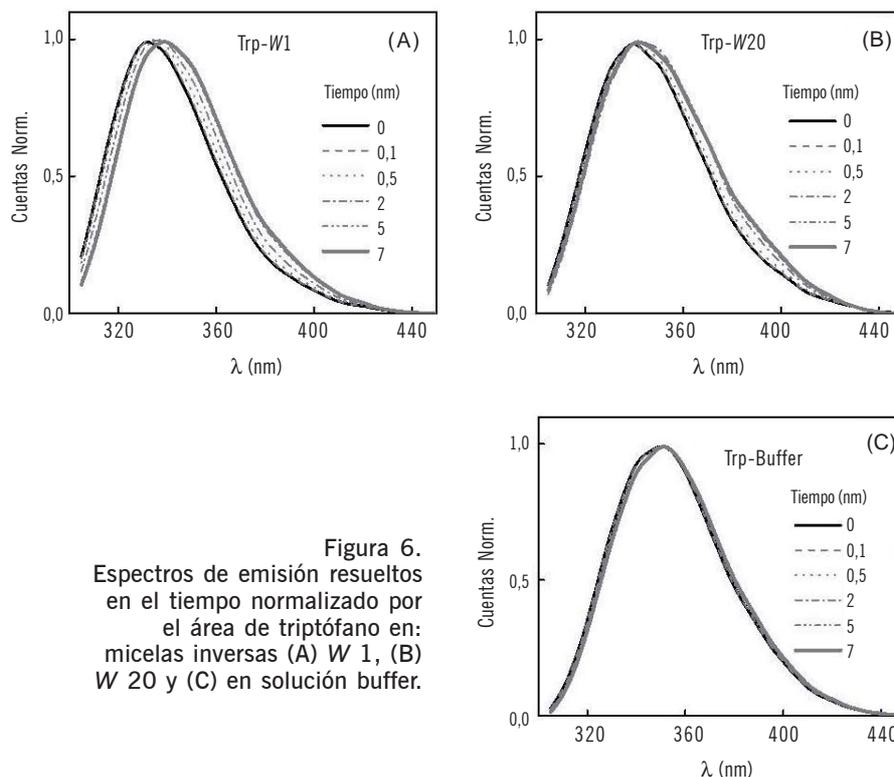


Figura 6.
 Espectros de emisión resueltos
 en el tiempo normalizado por
 el área de triptófano en:
 micelas inversas (A) $W 1$, (B)
 $W 20$ y (C) en solución buffer.

En el modelo de relajación espectral continua, el fluoróforo se excita al estado Franck-Condon (F) (Fig. 7A). Después de la excitación, el solvente se reorienta alrededor del momento dipolar en estado excitado, este fenómeno se produce con una velocidad de relajación del solvente k_s , que también puede ser descrito por un tiempo de relajación de solvente $\tau_s = k_s^{-1}$. Si el solvente es líquido el

tiempo de relajación del solvente será menor que el tiempo de vida ($\tau_s \ll \tau$) y la emisión se produce por la relajación del estado de menor energía (R). En solventes viscosos, la relajación del solvente puede ser más lenta y ocurrir durante el tiempo de vida de emisión ($\tau_s \gg \tau$, o $\tau_s = \tau$). Por lo tanto, se observa un espectro intermedio entre los dos estados emisores (curva de trazos en la Fig. 7B) (Lakowicz, 2006).

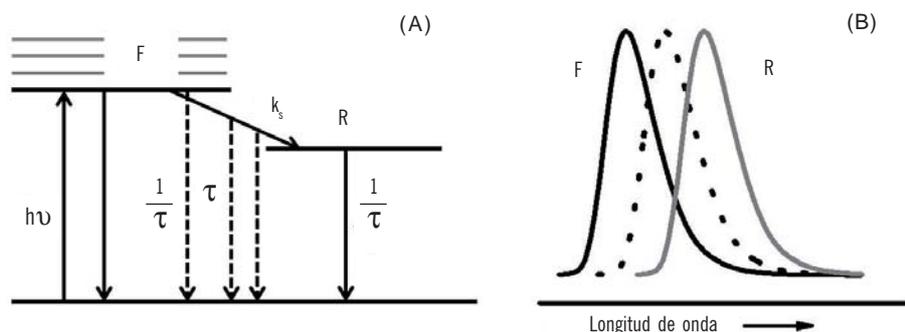


Figura 7. Diagrama de Jablonski para el espectro de relajación continúa de Triptófano.

Debido a que en solución micelar de $W = 1$ la laguna acuosa no está completamente formada, el Trp se encuentra en la interfase de la micela, la cual es una región rígida. Por lo tanto la relajación del solvente es más lenta que el tiempo de vida de la población de Trp en la interfase micelar y debido a esto se observa un considerable corrimiento espectral (Fig. 6A). En solución micelar de $W = 20$, y en la misma escala temporal, el corrimiento espectral es menor debido a que la interfase es más fluida y la relajación ocurre más rápidamente (Fig. 6 B). En cambio en buffer no se observa prácticamente corrimiento y relajación, debido a que este fenómeno ocurre en la escala de unos cuantos ps (Fig 6C).

Determinación de la constante de partición de Triptófano en soluciones micelares

A partir de los datos obtenidos con los espectros asociados a los decaimientos, es posible relacionar las concentraciones de la población de Trp en el agua y en la interfase micelar. Donde el DAS permite obtener una banda de emisión desplazada al rojo que representa al Trp en el agua y otra banda de emisión desplazada al azul, que representa al Trp en la interfase micelar. Es posible encontrar la relación entre la intensidad medida de la emisión y la concentración, de acuerdo a la Ley de Lambert-Beer que en este caso se expresa a través de la ecuación 6.

$$I_F = 2.303\phi P_0 \epsilon d C \quad (6)$$

siendo I_F la intensidad máxima de emisión, ϕ el rendimiento cuántico de fluorescencia, P_o la potencia radiante de la lámpara, ϵ la absorptividad molar, d el camino óptico y C la concentración del compuesto fluorescente. Para una mezcla de fluoróforos o de un único fluoróforo que tiene varias especies emisoras, I_F es la suma de la contribución de cada componente en la muestra. En este caso el triptófano posee dos estados emisores y se representa como:

$$I_{F\ Total} = I_{F\ agua} + I_{F\ Mic} = 2.303\phi_{\text{agua}} P_o \epsilon_{\text{agua}} d [Trp]_{\text{agua}} + 2.303\phi_{\text{Mic}} P_o \epsilon_{\text{Mic}} d [Trp]_{\text{Mic}} \quad (7)$$

donde $I_{F\ agua}$ y $I_{F\ Mic}$ representan la intensidad de fluorescencia en función de la concentración de Trp en el agua, $[Trp]_{\text{agua}}$, y en la interfase micelar, $[Trp]_{\text{Mic}}$, respectivamente.

Con los datos de concentración de $[Trp]_{\text{agua}}$ y $[Trp]_{\text{Mic}}$ es posible determinar la constante de partición del Trp en micelas inversas utilizando la ecuación 8, según el equilibrio establecido en la Figura 8.

$$K = \frac{[Trp]_{\text{agua}}}{[Trp]_{\text{Mic}}} \quad (8)$$

$[Trp]_{\text{agua}}$ y $[Trp]_{\text{Mic}}$ representan la concentración del aminoácido en el interior acuoso y en la interfase micelar; a los cuales se les atribuye las bandas de emisión desplazada al rojo, en la región más polar y la desplazada al azul, en la región menos polar respectivamente (Fig. 8).

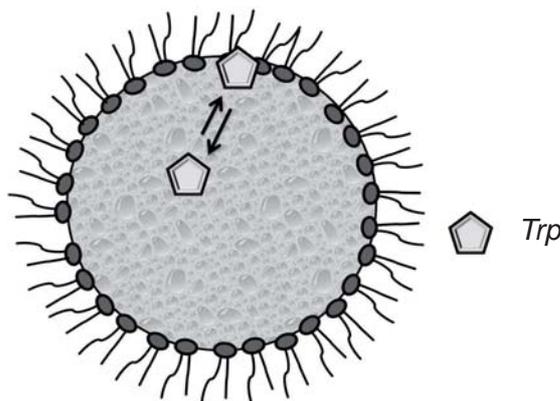


Figura 8. Representación del modelo de partición de Trp en la micela inversa de AOT.

Despejando la concentración $[\text{Trp}]_{\text{agua}}$ o $[\text{Trp}]_{\text{mic}}$ de la ecuación 7 y reemplazando en la ecuación 8 se obtiene una expresión que relaciona la constante de partición con la intensidad de fluorescencia, el rendimiento cuántico y la absorptividad molar de cada componente.

$$K = \frac{\phi_{\text{Mic}} \varepsilon_{\text{Mic}} I_{\text{Fagua}}}{\phi_{\text{agua}} \varepsilon_{\text{agua}} I_{\text{FMic}}} \quad (9)$$

donde ϕ_{agua} y ϕ_{Mic} representan los rendimientos cuánticos, $\varepsilon_{\text{agua}}$ y ε_{Mic} los coeficientes de absorptividad y I_{Fagua} y I_{FMic} la intensidad de fluorescencia máxima de los Trp en el interior acuoso y en la interfase micelar, respectivamente. ε_{Mic} y ϕ_{Mic} se obtienen extrapolando los valores de ε y ϕ a $W = 0$, ya que en ella solo se tiene la contribución de los Trp en la interfase micelar. Los valores de $\varepsilon_{\text{agua}}$ y ϕ_{agua} se obtienen en solución buffer. Los resultados de las constantes de partición en micelas inversas de distintos W calculados por este método se detallan en la Tabla 2.

Tabla 2. Constantes de partición del Triptófano en función del W . Resultados obtenidos a partir de 18 μM de Trp.

Solución	ϕ total	$[\text{Trp}]_b / \mu\text{M}$	$[\text{Trp}]_a / \mu\text{M}$	K
$W = 1$	0,11509	7,1	10,9	$1,53 \pm 0,01$
$W = 3$	0,06498	6,7	11,3	$1,68 \pm 0,03$
$W = 5$	0,06021	6,7	11,3	$1,69 \pm 0,01$
$W = 10$	0,05640	6,9	11,1	$1,58 \pm 0,02$
$W = 20$	0,06298	3,7	14,3	$3,87 \pm 0,03$

La Tabla 2 presenta los valores de la constantes de partición, K , de Trp en micelas inversas de AOT en función del W ; calculados utilizando la ecuación 9. Las barras de error se determinan a partir de la desviación estándar de dos conjuntos de experimentos. En la Tabla 2 se observa como K permanece prácticamente constante hasta $W = 10$, mientras que para $W > 10$ la constante presenta un aumento significativo. Esta está asociada con los cambios estructurales importantes producidos en la interfase y la laguna acuosa, después de la adición de agua. A medida que aumenta W , la rigidez del núcleo micelar (laguna acuosa más la interfase) se reduce fuertemente. Este efecto permite el desplazamiento de Trp hacia la fase acuosa dentro de la micela, disminuyendo su concentración en la interfase.

CONCLUSIONES

A partir de todos los resultados obtenidos se pudo determinar la constante de partición de Trp en la micela inversa de AOT, permitiendo estimar la concentración de Trp ubicadas en la interfase micelar y en la laguna acuosa. El objetivo más amplio de este trabajo es contribuir con herramientas que permitan determinar la concentración de este aminoácido esencial en un sistema compartimentalizado como son los alimentos.

Bibliografía

- Amarnath, M. 1984. Determination of Size Parameters of Water-Aerosol Oil Reverse Micelles from Their Nuclear Magnetic Resonance Data. *J. Phys. Chem.* 88: 5122-5125.
- Andrade, S.M. and S.M.B. Costa. 2000. The Location of Tryptophan, N-acetyltryptophan and a -Chymotrypsin in Reverse Micelles of AOT: A Fluorescence Study. *Photochem. and Photobiol.* 72(4): 444-450.
- Borsarelli, C.D. and S.E. Braslavsky. 1997. Nature of the water structure inside the pools of reverse micelles sensed by laser-induced optoacoustic spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 101: 6036-6042.
- Borsarelli, C.; S. Bertolotti and C. Previtali. 2001. Exciplex-type Behavior and Partition of 3-Substituted Indole Derivatives in Reverse Micelles Made with Benzylhexadecyldimethylammonium Chloride, Water and Benzene. *Photochem. and Photobiol.* 73(2): 97-104.
- Crovetto, L. and S.E. Braslavsky. 2006. Photoinduced electron transfer to triplet flavins. Correlation between the volume change-normalized entropic term and the Marcus reorganization energy. *The Journal of Physical Chemistry* 110(23): 7307-15.
- Costa, S.M.B.; J.M.F.M. Lopes and M.J.T. Martins. 1986. Steady-state fluorescence quenching kinetics of water-soluble zinc porphyrins in reversed micelles. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 2(82): 2371-2378.
- Edwards, A.M. and E. Silva. 2001. Effect of visible light on selected enzymes, vitamins and amino acids. *Photochem. and Photobiol. B: Biology* 63(1-3): 126-131.
- Gudgin, E.; R. Lopez-Delgado and W.R. Ware. 1981. The tryptophan fluorescence lifetime puzzle. A study of decay times in aqueous solution as a function of pH and buffer composition. *Can. J. Chem.* 59: 1037-1044.
- Ito, I. 1978. Cellular and subcellular mechanism of photodynamic action: the 1O_2 hypothesis as a driving force in recent research. *Photochem. Photobiol.* 28: 493-508.
- Koti, A.S.R.; M.M.G. Krishna and N. Periasamy. 2001. Time-Resolved Area-Normalized Emission Spectroscopy (TRANES): A Novel Method for Confirming Emission from Two Excited States. *J. Phys. Chem. A* 105: 1767-1771.
- Lai, Z.L. and P.Y. Wu. 2008. Investigation on the conformations of AOT in water-in-oil microemulsions using 2D-ATR-FTIR correlation spectroscopy. *J. Mol. Struct.* 883: 236-241.
- Lakowicz, J. 2006. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3th Ed. Springer. p. 237.
- Lakowicz, J. 2006. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3th Ed. Springer. p. 255.
- Lakowicz, J. 2006. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3th Ed. Springer. p. 532.
- Lakowicz, J. 2006. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3th Ed. Springer. p. 594.
- Lakowicz, J. 2006. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3th Ed. Springer. p. 596.
- Lindig, B.A. and M.A.J. Rodgers. 1981. Rate parameters for the quenching of singlet oxygen by water-soluble and lipid soluble substrates in aqueous and micellar systems. *Photochem. Photobiol.* 33: 627-631.
- Lissi, E.A.; M.V. Encinas; S.G. Bertolotti; J.J. Cosa and C.M. Previtali. 1990. Fluorescence quenching of indolic compounds in reverse micelles of AOT. *Photochem. Photobiol.* 51: 53-58.
- Lissi, E.; M.V. Encinas; S.G. Bertolotti; J.J. Cosa and C.M. Previtali. 1990. Fluorescence quenching of indolic compounds in reverse micelles of AOT. *Photochem. And Photobiol.* 51 (1): 53-58.

- Luisi, P.L.; M. Giomini; M.P. Pileni and B.H. Robinson. 1988. Reverse micelles as hosts for proteins and small molecules. *Biochim. Biophys. Acta* 947: 209-246.
- McNeil, R. and J.K. Thomas. 1981. Benzylhexadecyldimethylammonium chloride in microemulsions and micelles. *J. Colloid Interface Sci.* 83: 57-65.
- Moulik y Paul. 1998. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. *Elsevier Science B.V.* 78: 99-195.
- Nicot, C. and M. Waks. 1989. In Structure and Reactivity in Reverse Micelles (Edited by M. P. Pileni). Elsevier, Amsterdam. 342-360.
- Rossi, E.; A. Van der Vorst and G. Jori. 1981. Competition between the singlet oxygen and electron transfer mechanisms in the porphyrin-sensitized photooxidation of L-tryptophan and tryptamine in aqueous micellar dispersions. *Photochem. Photobiol.* 34: 447-454.
- Sconfienza, C.; A. Van der Vorst and G. Jori. 1980. Type I and Type II mechanism in the photooxidation of L-tryptophan and tryptamine sensitized by hem-atoporphyrin in the presence and absence of sodium dodecyl sulphate micelles. *Photochem. Photobiol.* 31: 351-357.
- Szabo, A.G. and D.M. Rayner. 1980. Fluorescence decay of tryptophan conformers in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.* 102: 554-563.
- Thomas, A.H.; M.P. Serrano; V. Rahal; P. Vicendo; C. Claparols; E. Oliveros and C. Lorente. 2013. Tryptophan oxidation photosensitized by pterin. *Free Radical Biology and Medicine* 63: 467-475.
- Turro, N.J.; Y. Tanimoto and G. Gahor. 1980. Functional detergent probes of micelle structure. Absorption, fluorescence and quenching measurements. *Photochem. Photobiol.* 31: 577-532.
- Valle, L.; F.E. Morán Vieyra and C.D. Borsarelli. 2012. Hydrogen-bonding modulation of excited-state properties of β avins in a model of aqueous confined environment. *Photochem. Photobiol. Sci.* 11: 1051-1061.
- Visser, A.; J.S. Santema and A. Vanhoek. 1984. Spectroscopic and dynamic characterization of FMN in reversed micelles entrapped water pools. *Photochem. Photobiol.* 39: 11-16
- Weber, G. and J.R. Lakowicz. 1973. Subnanosecond solvent relaxation studies by oxygen quenching of fluorescence. *Chem Phys Lett* 22: 419-423.

DEPOSICIÓN TERMODINÁMICA EN LA NANOESCALA

Oscar A. Pinto^{1*}; Oscar A. Oviedo² y Ezequiel P.M. Leiva²

RESUMEN

En los últimos años la manipulación atómica ha permitido obtener un preciso control estructural en diversos sistemas en la escala nanoscópica. Este control permite diseñar materiales con características únicas, cuyas propiedades están lejos de ser descritas por las teorías termodinámicas clásicas. Efectos asociados a esta escala son las bases para responder a las preguntas: ¿cómo se ensamblan los sistemas en la baja escala? y ¿cuáles serán las aplicaciones más relevantes? En el presente capítulo discutiremos, desde el punto de vista termodinámico, diversos efectos que tienen lugar en la deposición superficial en la nanoescala. Para ello utilizaremos diversas técnicas computacionales como herramienta de exploración y caracterización.

Palabras claves. Nanotecnología, Nanotermodinámica, Simulaciones Computacionales.

THERMODYNAMIC DEPOSITION AT THE NANOSCALE

ABSTRACT

In recent years atomic manipulation has led to precise structural control in numerous systems at the nanoscale. This control enables designing materials with unique characteristics, whose properties are far from those predicted by macroscopic thermodynamic theories. Effects associated with this scale are the basis to answer the following questions: How systems are assembled at the nano level? What will be the most important applications? In this chapter we will discuss, from the thermodynamic point of view, various effects occurring in surface deposition at the nanoscale. We will use several computational techniques as exploration and characterization tools.

Key words. Nanotechnology, Nanothermodynamics, Computer Simulation.

¹ Instituto de Bionanotecnología (INBIONATEC-CONICET), Universidad Nacional de Santiago del Estero, RN 9 Km 1125 Villa el Zanjón, Santiago del Estero, G4206XCP, Argentina.

² Instituto de Investigaciones en Físico-Química de Córdoba (INFIQC-CONICET), Departamento de Matemática y Física de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba X5000HUA, Argentina.

* Mail: oapinto2010@gmail.com

INTRODUCCIÓN

La nanociencia puede entenderse como el área de la ciencia donde alguna(s) de las dimensiones de los sistemas bajo estudio tiene(n) tamaño(s) nanométrico(s) (un nanómetro es mil veces más pequeño que un micrómetro). La nanotecnología, por su lado, se dedica al diseño y manipulación de la materia en estos niveles con fines industriales. El control y la manipulación de estos sistemas implican trabajar la materia a una escala menor que un micrómetro, es decir a la escala de átomos o moléculas. Para ser más precisos, un sistema nanométrico (llamado nanosistema) puede considerarse como aquel cuyas dimensiones estén comprendidas entre uno y cien nanómetros. Estos nuevos materiales poseen características únicas y diferentes respecto de los sistemas macroscópicos. El punto de fusión de un sólido es en un sentido clásico independiente de la forma y tamaño del objeto en cuestión. En la nanoescala, esto No es así! Por ejemplo, el punto de fusión de una pieza macroscópica de oro es 1064 °C. Sin embargo, nanopartículas (objetos con forma aproximadamente esférica de tamaño nanoscópico) de oro, cuyo diámetros sean alrededor de 1,5 nm funden cerca de 500 °C (Corain *et al.*, 2008; Mei y Lu, 2007). Aún más sorprendente es que estas propiedades dependen de forma gradual del tamaño del nanosistema. Así tamaños de nanopartículas intermedias presentan puntos de fusión comprendidos entre los 500 °C y 1064 °C. Este fenómeno no es sólo aplicable al oro, sino que también se reportaron resultados semejantes para mediciones calorimétricas del proceso de fusión para nanopartículas de estaño, plata, cobre y otros metales (Lai *at. al.*, 1996; Corain *et al.*, 2008). El gran interés en los nanosistemas es precisamente debido a la posibilidad de sintonizar sus propiedades controlando el tamaño de los mismos.

La variación de las propiedades con el tamaño no puede ser descripta por las teorías clásicas de la física y la química tales como la termodinámica y mecánica estadísticas. Como consecuencia, estas últimas deben ser reformuladas y adaptadas a los sistemas mencionados. Hace más de cinco décadas esta inquietud ya había sido expresada por Terrell Hill (Hill, 1962, 1963, 1994, 2001), que impulsó el desarrollo de la estadística de pequeños sistemas o simplemente nanosistemas.

En los últimos años importantes avances científicos han permitido manipular átomos a través de diversas técnicas experimentales. Las consecuencias de estos avances han involucrado a diversas disciplinas científicas para su estudio, como ser: física, química, ciencia de materiales, electrónica, sensores, biología, medicina, etc., donde se busca la manipulación a un nivel atómico. Actualmente la nanociencia y la nanotecnología abarcan muchos aspectos científicos y tecnológicos (Gimzewski y Joachim, 1999; Gu *et. al.*, 2001; Zhu y Wang, 2006).

Se han podido identificar otras propiedades que dependen del tamaño, como por ejemplo la disminución del potencial redox (Plieth, 1982), la mejora en la actividad catalítica (Astruc, 2008), cambios estructurales que implican una transición desde una estructura fcc a la simetría icosaédrica (Roduner, 2006) y existencia de magnetismo incluso cuando éste fenómeno está totalmente ausente en el material macroscópico.

Poder sintonizar las propiedades de un nanosistema, implica controlar las condiciones de su formación. Para esto es necesario entender cómo se ensamblan los bloques constituyentes y cómo poder modificar a voluntad estas condiciones durante la formación. Muchos investigadores en el mundo analizan la formación de proteínas e incluso ADN como plataforma para comenzar a entender cómo la naturaleza lleva a cabo tal construcción de forma precisa. Las proteínas y los azúcares, constituyentes de nuestro cuerpo, se construyen formando enlaces a partir de moléculas y átomos. En un sólido ocurre algo similar y el proceso por el cual se lleva a cabo el crecimiento de la fase implica el fenómeno de adsorción. El proceso de adsorción o deposición superficial es uno de los muchos fenómenos que ocurren en la superficie de un dado material sólido. Básicamente consiste en la deposición de partículas individuales, dímeros, trímeros, etc., sobre una superficie con alguna geometría definida.

Los experimentos por computadora (llamados simulaciones computacionales) desde hace más de 50 años, se han posicionado como una nueva rama científica, ubicadas en el punto medio entre la ciencia teórica y la ciencia experimental. El avance tecnológico computacional ha permitido la optimización de dispositivos computacionales, los cuales permiten hoy en día realizar cálculos muy precisos en un tiempo relativamente corto. Por otro lado, la mecánica estadística nos da las herramientas teóricas para obtener “computacionalmente” las propiedades de un sistema a partir de las posiciones y de las velocidades de cada una de las partículas constituyentes.

El proceso de deposición puede ser estudiado a través de simulaciones computacionales, utilizando diversos modelos, teorías y técnicas. El presente capítulo describe nuestros avances sobre este campo. El modelo de gas de red, junto con la técnica llamada Monte Carlo se han aplicado para analizar el proceso de deposición sobre diversas formas y tamaños de nanopartículas (Pinto *et. al.*, 2012). Luego, este sistema fue examinado a través de diferentes teorías de campo medio detallado comparando los resultados con simulaciones (Pinto *et. al.*, 2013).

NANOPARTÍCULAS

Una nanopartícula (NP) es un aglomerado de partículas o átomos que forman un trozo de material cuyas dimensiones corresponden a la escala nanométrica.

Estos sistemas tienen características que van más allá de las de un simple amontonamiento de átomos. Tal como se mencionó en la introducción, la cantidad de estos átomos constituyentes determina sus propiedades fisicoquímicas. Estos átomos se aglomeran tridimensionalmente formando diferentes geometrías de NP: octaedros, icosaedros, cuboctaedros, prismas, dodecaedros, etc. Básicamente en la superficie de una NP pueden identificarse tres tipos de sitios diferentes: las facetas, las aristas y los vértices. Cada sitio está caracterizado por un determinado número de enlaces. En la Figura 1, se muestran estos tres sitios para el caso particular de una NP con geometría icosaédrica.

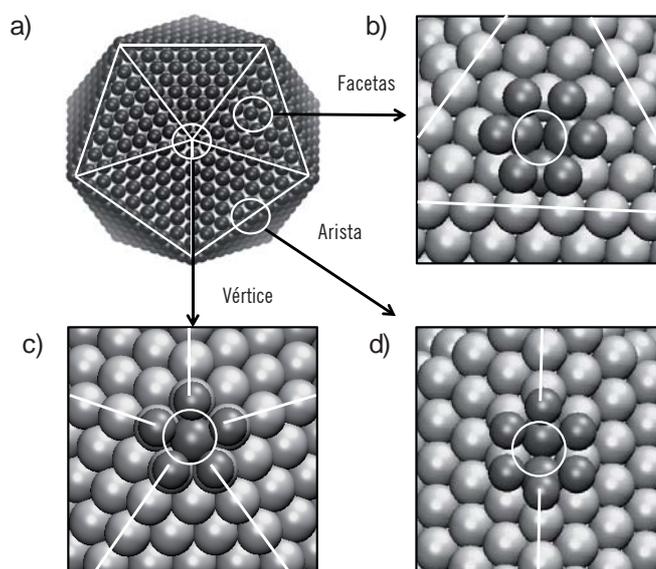


Figura 1. a) Nanopartícula con geometría icosaédrica. Sitio b) vértice, c) arista y d) faceta.

Cada adsorbato (ver línea punteada en la Figura 1b-d) se adsorbe en un sitio que posee dos tipos de energías asociadas; una energía lateral de interacción con otros adsorbatos (W_{BB}) y una de interacción con el sustrato (W_{AB}), que es la superficie de la NP misma. Las facetas en general pueden ser identificadas como superficies del tipo [100] o [111]. En el primer caso la coordinación lateral es de cuatro y en la segunda es de seis vecinos. Estas facetas son redes cuadradas y triangulares, respectivamente. La cantidad de sitios y la relación entre sitios depende fuertemente del tamaño de la nanopartícula. Por ejemplo un

icosaedro es un poliedro de veinte facetas, que posee treinta y dos aristas y doce vértices. La cantidad mínima de átomos que pueden emplearse para formar un icosaedro es trece, doce de los cuales están en la superficie y sólo uno en el interior. El tamaño del segundo icosaedro, que le sigue al anterior en tamaño, es aquel que contiene cincuenta y cinco átomos, trece de los cuales están en su interior. En la Figura 2 se muestran los seis primeros miembros de la familia de los icosaedros donde M corresponde a la cantidad de átomos en su superficie y NPz es la cantidad total de átomos. La flecha indica el sentido de crecimiento.

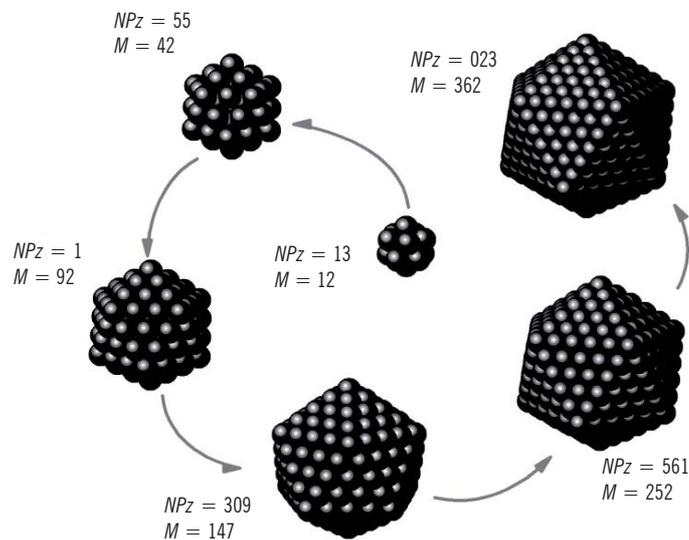


Figura 2. Nanopartículas de geometría icosaédrica. M corresponde a la cantidad de átomos en su superficie y NPz es la cantidad total de átomos.

MODELADO DE UNA NANOPARTÍCULA ICOSAÉDRICA: SIMULACIONES DE MONTE CARLO

El objetivo de estas simulaciones consiste en estudiar el proceso de deposición superficial en las mencionadas nanoestructuras. Para ello utilizamos un modelo de gas de red. Definimos el sustrato como una NP en cuya superficie se depositarán partículas denominadas adsorbatos. El modelo asigna coordenadas espaciales definidas para cada sitio donde se podrá depositar un adsorbato. Estos sitios o nodos forman una red cuyas distancias entre si son constantes y no se modifican durante toda la simulación. Cada sitio se vincula

con otros, si la distancia entre ellos es menor que (o igual a) $1,2 \text{ \AA}$, esto contabiliza sólo primeros vecinos. Se considera al sustrato formado solo por partículas de la especie A, con tamaño N_A y los adsorbatos formados solo por partículas de la especie B. La superficie de deposición tendrá una cantidad de M sitios disponibles, los cuales dependerán tanto de la geometría como del tamaño de la NP. La energética es crucial para la simulación, por eso introducimos las siguientes definiciones.

En la Figura 1 se pueden observar los diferentes sitios identificados en el icosaedro con $NPz=2869$. Los sitios de adsorción en las facetas (Fig. 1d) están ligados por debajo a tres átomos del sustrato, y a seis vecinos laterales en la superficie. Los sitios de adsorción en las aristas (Fig. 1c) están ligados a dos sitios del sustrato y puede coordinar con otros seis sitios del adsorbato. Finalmente en cada una de los doce vértices (Fig. 1b), el sitio de adsorción está conectado a un sitio del sustrato y con cinco laterales. Por lo tanto, la superficie de la NP forma un sustrato heterogéneo. Tal como se mencionó con anterioridad consideramos dos diferentes tipos de energías de interacción (o de enlace). Uno entre partículas de tipo A y de tipo B, que denotamos como w_{AB} y otro correspondiente a la interacción entre partículas B, es decir w_{BB} . Bajo estas condiciones, la energía o el Hamiltoniano del sistema para una cantidad N_B de partículas adsorbidas en los M sitios superficiales se pueden escribir como:

$$N_{NP} = w_{AB} \sum_{i=1}^M N_i^{coord} c_i + w_{BB} \sum_{\langle i, j \rangle} c_i c_j - \mu \sum_{i=1}^M c_i \quad (1)$$

La primera sumatoria corresponde a los sitios superficiales donde w_{AB} es un parámetro único que representa a la energía media de interacción entre partículas adsorbidas y sitios del sustrato. N_i^{coord} es el número de coordinación que el sitio i "siente", cuando está depositado sobre el sustrato. Por ejemplo, cuando $N_i^{coord} = 3$ corresponde a la adsorción sobre las facetas triangulares [111], $N_i^{coord} = 2$ corresponde a los sitios en las aristas y si $N_i^{coord} = 1$ corresponde a un sitios vértice. c_i es la variable de ocupación y puede tomar el valor 1, si el sitio " i " está ocupado y 0 cuando está vacío. Cada tamaño y forma de NP se caracteriza por una función de distribución de enlaces o $f(N_i^{coord})$. El segundo término del lado derecho de la Ec. 1, considera las interacciones laterales únicamente y dicha sumatoria se extiende sobre los primeros vecinos. Finalmente en la última sumatoria, μ es el potencial químico de los adsorbatos y cumple la función de fuerza generalizada asociada al fenómeno de adsorción o deposición. Cabe aclarar que la múltiple ocupación de sitios está prohibida.

Para la caracterización termodinámica vamos a definir las siguientes funciones termodinámicas:

a) El cubrimiento superficial definida como:

$$\theta(\mu) = \frac{\langle N_B \rangle}{M} = \frac{1}{M} \sum_{(i,j,k)} \langle c_{i,j,k} \rangle \quad (2)$$

b) El calor diferencial de adsorción q_d , que es posible ser medido mediante la técnica experimental de desorción térmica q_d es una cantidad que está asociada con la remoción de una partícula de la superficie a un dado cubrimiento,

$$q_d(\theta) = \frac{\langle H_{NP} H_{NP} \rangle - \langle H_{NP} \rangle \langle N_B \rangle}{\langle N_B^2 \rangle - \langle N_B \rangle^2} \quad (3)$$

La Ec. (3) expresa q_d en función de las fluctuaciones térmicas medias (Nicholson, 1982).

c) Otro parámetro interesante para simular y comparar con los experimentos son las fluctuaciones en el número de partículas en la superficie de la NP. La compresibilidad de la monocapa, definida como $\beta^{-1} \partial \theta / \partial \mu$ (Brown *et al.*, 1999), es una magnitud que es proporcional a la corriente de Faraday medida en un experimento voltamperométrico. Como el potencial químico adimensional, $\beta \mu$, es proporcional al potencial eléctrico (Koper y Lukkien, 2002), $\beta^{-1} \partial \theta / \partial \mu$ versus $\beta \mu$ se asemeja a un voltamperograma, si este último se obtuvo en condiciones de equilibrio. La derivada $\partial \theta / \partial \mu$ puede ser calculada en el conjunto Gran Canónico a través de las fluctuaciones cuadráticas medias como:

$$\beta^{-1} \partial \theta / \partial \mu = \langle N_B^2 \rangle - \langle N_B \rangle^2 \quad (4)$$

Aquí $\beta = 1/k_B T$ y k_B es la constante de Boltzmann. Las magnitudes en las Ecuaciones (3) y (4) solo son posibles de calcular a través de simulaciones.

Simulación del proceso adsorción-desorción en el Conjunto Gran Canónico

Hacia fines de la Segunda Guerra Mundial von Neumann, Ulam y Metrópolis desarrollaron un método estocástico para estudiar la difusión de neutrones en

materiales fisionables, utilizando números al azar. En 1949 Nicholas Metropolis (Metropolis y Ullam, 1949) utilizó el nombre de Monte Carlo por primera vez. El método de Monte Carlo en sistemas termodinámicos consiste en simular las fluctuaciones térmicas de un sistema cuando evoluciona de un estado a otro en el transcurso de un experimento (Newman y Barkema, 2002; Binder y Heermann, 1992). Esta técnica permite obtener relaciones termodinámicas de manera relativamente simple y con un alto grado de precisión, ya que tiene en cuenta las fluctuaciones térmicas que gobiernan al sistema. En el conjunto estadístico Gran Canónico se considera a la temperatura T , el potencial químico μ y el volumen V (en nuestro caso M) del sistema como parámetros termodinámicos constantes, siendo la única variable el número N_B de moléculas de adsorbatos. La simulación del proceso adsorción-desorción se realiza sobre una red de sitios en contacto con un reservorio de partículas que se encuentran a una temperatura T . Dichas partículas están caracterizadas por un potencial químico μ , donde tanto la superficie como el adsorbente son inertes bajo el proceso adsorptivo. El método cambia el estado del sistema siguiendo un proceso de Markov o Markoviano, entre estados posibles siguiendo una serie de reglas, hasta obtener el equilibrio.

Para la simulación se utiliza el algoritmo de Metropolis (Metropolis, 1953) que satisface el balance detallado. Este último nos asegura que todos los caminos que pueda transitar el sistema son reversibles. Las condiciones de equilibrio termodinámico se obtienen luego de monitorear las variables de estudio y asegurarse de que las mismas no produzcan errores mayores a un 5%.

Termodinámica de deposición

Comenzamos la descripción considerando una NP icosaédrica de $NP_z=1415$ partículas, cuya superficie consta de $M=492$ sitios. En la Figura 3(a) se muestran las isotermas de adsorción, es decir el cubrimiento superficial θ (Ec. (2)), en función del potencial químico normalizado a $k_B T=1.0$. Es importante aclarar que cuando $\mu=0.0$ [$\mu=1.0$] la superficie está completamente vacía [llena]. Las interacciones entre partículas utilizadas en la simulación fueron; $w_{BB}(k_B T)^{-1}=-2.85$ y $w_{AB}(k_B T)^{-1}=-2.85, -4.27, -8.55, -11.40, -15.81, -23.74, \text{ y } -28.50$, estos valores corresponden a interacciones atractivas que emulan las interacciones típicas que se encuentran en sistemas metálicos. Se observan que las isotermas para $w_{AB}(k_B T)^{-1}=-2.85$ y -4.27 presentan un salto abrupto, también llamado discontinuidad. Esto se corresponde con un proceso de condensación; en este proceso el sistema minimiza su energía libre aglutinando todas las partículas en la superficie. Este comportamiento es típico de sistemas bidimensionales con interacciones atractivas. A medida que $w_{AB}(k_B T)^{-1}$ se vuelva más negativa las isotermas se desplazan a potenciales más negativos y se observa la formación de tres plateaus o mesetas. Estos plateaus son más anchos en la medida que más

negativas son las energías laterales. En este rango de energías el segundo plateau no se manifiesta explícitamente pero la elipse marca su posición. El primer plateau se forma a $\theta_1 \approx 0.609$, el segundo a $\theta_2 \approx 0.849$ y finalmente el tercero a $\theta_3 \approx 0.975$. Estos plateaus se corresponden con diferentes estadios del llenado de la NP. El primer plateau corresponde al llenado de las facetas, el segundo al de las aristas y el último al de los vértices.

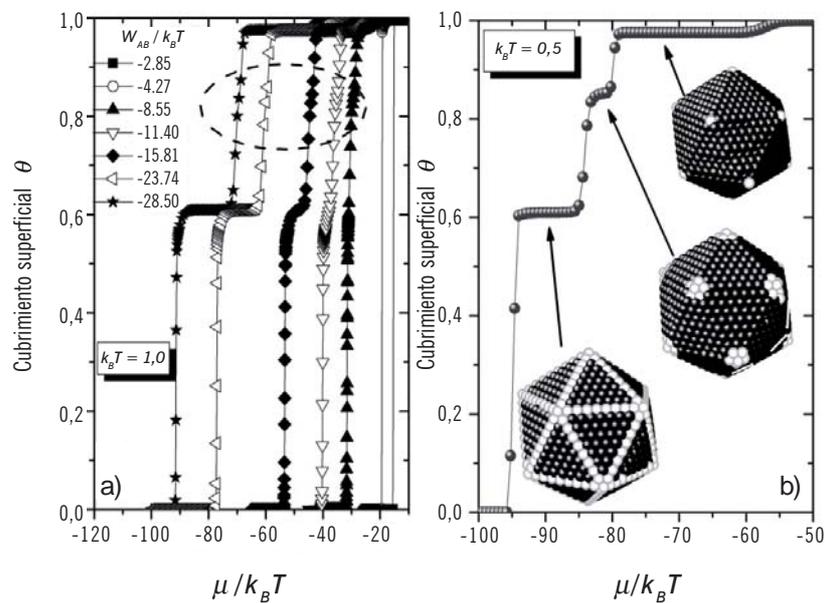


Figura 3. a) Isothermas de adsorción para diferentes valores de energía. b) Isotherma de adsorción para $k_B T=0.5$ los insertos muestran las configuraciones instantáneas de las nanopartículas.

Para clarificar el comportamiento, en la Figura 3(b) se muestra una isoterma para $k_B T=0.5$ y $w_{BB}(k_B T)^{-1}=-2.85$ y $w_{AB}(k_B T)^{-1}=-14.25$ donde los plateaus están más intensificados. En los insertos se observan las configuraciones instantáneas de la ocupación de la superficie de la NP, en este caso las esferas negras corresponden a sitios ocupados y las blancas a sitios vacíos. En el primer plateau las aristas y los vértices están descubiertos. El segundo plateau se corresponde al llenado de los sitios de las aristas. En esta etapa los únicos sitios vacíos son los de los vértices junto con sus respectivos cinco primeros vecinos. Finalmente el último plateau corresponde al llenado únicamente de los 5 primeros vecinos de los vértices.

Tal cual se comentó en la introducción, en la nanoescala las variables dependen del tamaño del sistema. En la Figura 4(a) se muestra las isothermas en función del tamaño $NP_z = 561, 923, 1415, 2057, 2869, 6525$ y 10179 . El segundo plateau sólo se hace visible para $NP_z \geq 2057$. En el primer plateau se observa un efecto de tamaño finito, ya que el número de sitios en las facetas depende de éste. Es decir se hace más ancho a medida que aumenta NP_z y se observa además un desplazamiento vertical. La posición de los plateaus depende del tamaño de la NP. Las líneas son incluidas como guía visual. Cabe mencionar, que en el caso de superficies planas homogéneas (todos los sitios equivalentes) las isothermas no presentan este desplazamiento en los plateaus ya que θ no es más que la densidad de partículas superficiales, la cual no dependen del tamaño del sistema. Este corrimiento de los plateaus es claramente un nanoeffecto, es decir un efecto que sólo ocurre en la nanoescala. En el inserto de la Figura 4(a) se muestra una ampliación del tercer plateau, el cual claramente no se ve afectado en lo que respecta a su ancho. Esto es así pues los vértices no dependen del tamaño de la NP. Otra variable analizada es el calor diferencial q_d versus el cubrimiento, el cual es mostrado en la Figura 4(b). Esta función es importante pues puede ser accesible experimentalmente. Rea-

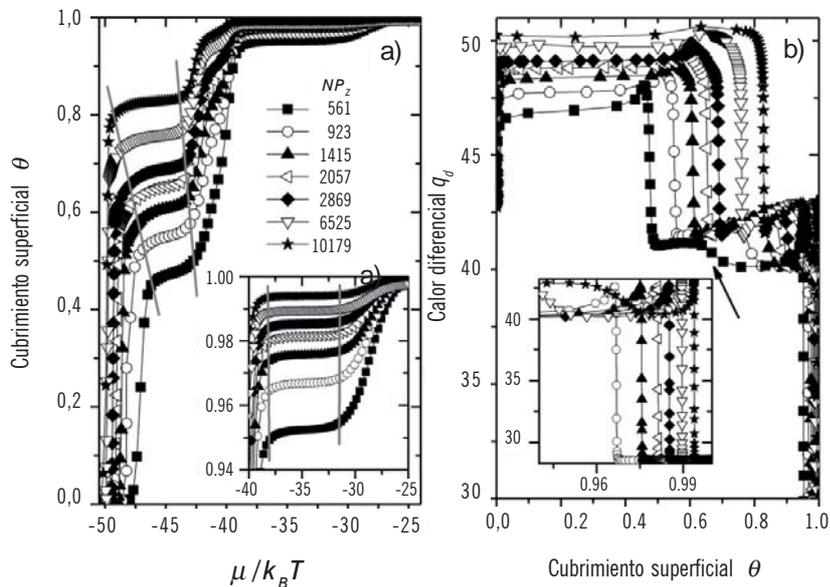


Figura 4. a) Isothermas de adsorción para diferentes tamaños de icosaedros. El inserto muestra una ampliación del tercer plateau. b) Calor diferencial para diferentes valores de NP_z .

lizaremos el análisis basándonos en los escalones. Todos los escalones surgen en el mismo punto de cubrimiento en los cuales se forman los plateaus. El primer escalón está asociado con el primer plateau en las isotérmicas y corresponde al llenado de las facetas. El segundo escalón, con la deposición en las aristas en las cuales se observa inclusive para $NP_z=561$ (indicado con una flecha). El inserto en la Figura 4(b) muestra una ampliación del tercer escalón.

Otro parámetro accesible experimentalmente es el cálculo de curvas voltamétricas. Suponiendo que cada vez que se adsorbe una partícula se transfiere una carga neta al sistema y cuando se desorbe la carga es expulsada del mismo, la Ec. (4), es proporcional al flujo de carga asociado con el fenómeno de adsorción. En la Figura 5(a) se muestra $\beta^{-1} \partial \theta / \partial \mu$ versus $\beta \mu$ que se corresponde con los parámetros, es decir corriente versus potencial. Analizamos el caso particular de $NP_z=1415$, con energías $w_{BB}/(k_B T)^{-1}=-2.85$ y $w_{AB}/(k_B T)^{-1}=-14.25$. En este caso se varía la temperatura como $k_B T=1.0, 1.2, 1.5, 2.0, 3.0$ y 5.0 . En la Figura inserta 5(b) se muestran sus correspondientes isotermas de adsorción.

A $k_B T=5.0$ las curvas voltamétricas muestran un único máximo asociado con la máxima fluctuación en la superficie, que ocurre aproximadamente a $\beta \mu = -9.76$. Este máximo corresponde al punto de inflexión de las isotermas. En este

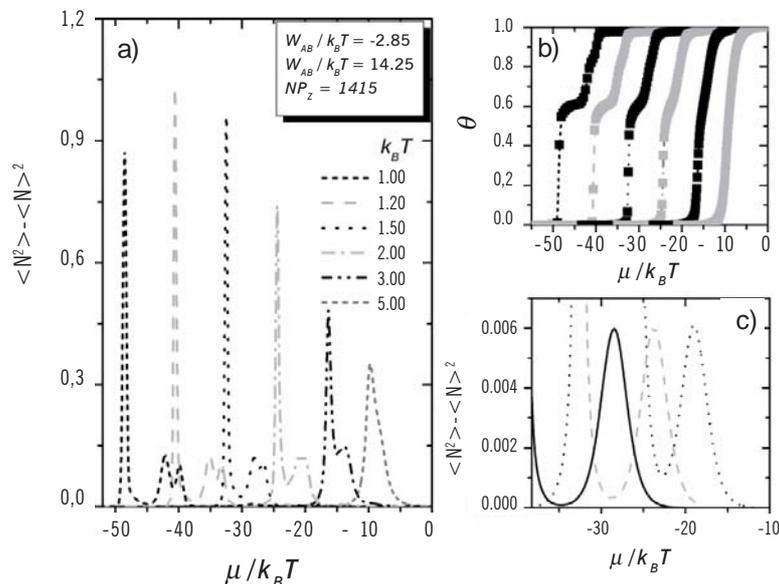


Figura 5. a) Compresibilidad de la capa de adsorbatos versus el potencial químico normalizada para diferentes temperaturas. b) Isotermas de adsorción. c) Ampliación de la compresibilidad en a).

caso el llenado se hace de manera secuencial y no se observan plateaus. A medida que disminuye $k_B T$ se comienzan a formar los ya descritos plateaus. Se puede identificar un mínimo en la compresibilidad para cada plateau de la isoterma. Como la compresibilidad es más sensible, ya que está relacionada con la energía libre, el efecto de los plateaus es más evidente en los voltagramas que en las isotermas. Los dos máximos que se observan, por ejemplo en la curva de $k_B T=3.0$ corresponden a los puntos de inflexión antes y después del primer plateau (llenado de las facetas). Sin embargo el máximo que precede al plateau es más intenso y esto es notable en todos los casos observados. Esto es así pues el primer plateau se forma de manera brusca produciendo una condensación sobre las facetas [111]. Estas discontinuidades son más evidentes a medidas que interacciones w_{AB} , son más preponderantes. Este efecto es igual al descrito para la condensación total de la superficie, pero en este caso sólo a la escala de las facetas. A medida que la temperatura disminuye se comienza a formar el segundo plateau. El segundo máximo es separado en dos, los cuales se corresponden a los puntos de inflexión anterior y posterior al plateau. El tercer plateau es el que menor carga aporta a la corriente del sistema y los máximos asociados son mostrados en la Figura 5(c).

CONCLUSIONES GENERALES

En este capítulo hemos realizado un resumen sobre nuestros avances obtenidos al realizar un estudio termodinámico de la deposición superficial sobre una nanopartícula icosaédrica. Para ello utilizamos un modelo de gas de red. El estudio de sus propiedades se llevó a cabo a través de simulaciones de Monte Carlo en el conjunto Gran Canónico. El parámetro clave del modelo es la relación de energía de enlace entre el adsorbato-adsorbato y las interacciones sustrato-adsorbato. Las propiedades calculadas fueron: las isotermas de adsorción, los calores diferenciales y las compresibilidades de la capa de adsorbatos.

Se han podido observar diferentes comportamientos, dependiendo de los valores de los parámetros: se identificaron tres plateaus en las isotermas de adsorción, que definen diferentes etapas de la deposición. Cada plateau corresponde a configuraciones en las que se llenan diferentes sitios de la NP. También se observaron discontinuidades correspondientes a la transición de una superficie vacía hasta la formación de la capa de adsorbatos completa y de la superficie vacía hasta el llenado de las facetas. Este comportamiento es comúnmente llamado condensación, que podría interpretarse como una transición de fase de primer orden. Se analizó el efecto del tamaño de NP en las tres variables termodinámicas.

Bibliografía

- Astruc, D. *Nanoparticles and Catalysis* (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2008).
- Binder, K. and D.W. Heermann. 1992. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, An introduction* Springer-Verlag.
- Brown, G.; P.A. Rikvold; S.J. Mitchell and M.A. Novotny. 1999. *In: A. Wieckowski (ed), Interfacial electrochemistry, Theory, Experiment, and Applications*, Marcel Dekker, New York, 47.
- Corain, B.; G. Schmid and N. Toshima. 2008. *Metal nanocluster in catalysis and materials science*. Elsevier, The Netherlands.
- Gimzewski, J.K. and C. Joachim. 1999. *Science* 283: 1683.
- Gu, L.; S. Cheley and H. Bayley. 2001. *Science* 291: 636.
- Hill, T.L.J. 1962. *Chem. Phys.* 36: 3182.
- Hill, T.L.J. 1963. *Thermodynamics of small systems*. Courier Corporation.
- Hill, T.L.J. 1994. *Thermodynamics of Small Systems (Parte I y II)*, Dover Publications, New York.
- Hill, T.L.J. 2001. *Nano Lett.* 1: 273.
- Koper, M.T.M. and J. Electroanal. 1998. *Chem.* 450: 189.
- Koper, M.T.M. and J.J. Lukkien. 2002. *Surf. Sci.* 498: 105.
- Lai, S.L.; J.Y. Guo; V. Petrova; G. Ramanath and L.H. Allen. 1996. *Phys. Rev. Lett* 77: 1.
- Mei, Q.S. and Lu K. 2007. *Prog. Mater. Sci.* 52: 1175.
- Metrópolis, N. and S. Ullam. 1949. *J. Am. Stat. Ass.* 44: 335.
- Metropolis, N.; A.W. Rosenbluth; M.N. Rosenbluth; W.W. Teller and E.J. Teller. 1953. *Chem. Phys.* 21: 1087.
- Newman, M.E.J. and G.T. Barkema. 2002. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford.
- Nicholson, D. and N.G. Parsonage. 1982. *Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption*, Academic Press, London.
- Pinto, O.A.; B.A. Lopez de Mishima; E.P.M. Leiva and O.A. Oviedo. 2012. *Phys. Rev. E* 86: 061602.
- Pinto, O.A.; B.A. Lopez de Mishima; M. Davila; A.J. Ramirez Pastor; E.P.M. Leiva and O.A. Oviedo. 2013. *Physical Review E* 88, 062407.
- Plieth, W. and J. Phys. 1982. *Chem.* 86: 3166.
- Roduner, E. 2006. *Chem. Soc. Rev.* 35: 583.
- Zhu, X.F. and Z.G. Wang. 2006. *Int. J. Nanotechnol.* 3: 492.



USO DE PROPIEDADES ÓPTICAS COMO HERRAMIENTAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE ÁCIDOS HÚMICOS

Faustino Eduardo Morán Vieyra*¹

RESUMEN

Las sustancias húmicas son un conjunto de sustancias de alto peso molecular, de color oscuro, muy resistentes al ataque microbiano, de naturaleza coloidal y propiedades ácido-base que se producen por la degradación química y enzimática (microbiana) de materiales orgánicos. Estas son probablemente los productos naturales más ampliamente distribuidos en la superficie terrestre y se encuentran en suelos, lagos, ríos y mares. Si bien estos compuestos son de composición muy heterogénea que depende del origen del suelo y las condiciones climáticas y geológicas locales, pueden considerarse como polielectrólitos macromoleculares amorfos que son capaces de absorber y emitir radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda. En este capítulo se ponen a consideración diferentes técnicas espectroscópicas, con énfasis en el uso de la radiación UV-visible, como herramientas analíticas no destructivas que brindan información rápida sobre el estado de evolución de sustancias húmicas de diferente origen.

Palabras claves. Sustancias Húmicas, Absorción, Fluorescencia.

USING OPTICAL PROPERTIES AS TOOLS FOR HUMIC ACID CHARACTERIZATION

ABSTRACT

Humic substances are a set of high molecular weight substances, dark colored, highly resistant to microbial attack, colloidal nature and acid-base properties that are produced by chemical and enzymatic degradation (microbial) of organic materials. These are probably the most natural products widely distributed in the earth's surface and are found in soil, lakes, rivers and seas. These compounds are very heterogeneous composition depends on the origin of the soil and climatic and local geological conditions, they are considered as amorphous macromolecular polyelectrolytes which are capable of absorbing and emitting electromagnetic radiation of different wavelengths. This chapter put into consideration various spectroscopic techniques, with emphasis on the use of UV-visible radiation as non-destructive analytical tools that provide quick information on the state of evolution of humic substances of different origin.

Key words. Humic Substances, Absorption, Fluorescence.

¹ Lugar de trabajo: Instituto de Bionanotecnología (INBIONATEC-COMICET) Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE). RN9, km 1125. Villa El Zanjón. G4206XCP. Santiago del Estero. Argentina
* Mail: emoran@unse.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Propiedades químicas generales de las Sustancias Húmicas

Las sustancias húmicas (SH) constituyen el destino final de la degradación química y enzimática (microbiana) de materiales orgánicos. Operacionalmente, es posible clasificar a las SH en, ácidos húmicos (AH), que representan la fracción de materia orgánica presente en suelos y materiales compostados que son extraíbles en medio alcalino; mientras que los ácidos fúlvicos (AF) son la fracción soluble en medio ácido y poseen un menor tamaño molecular. Tanto AH como AF, se encuentran en medios acuosos naturales como parte de la materia orgánica disuelta (Bohn *et al.*, 1993). Además de su característica de solubilidad y de conformar una estructura macromolecular, su composición molecular y distribución de grupos funcionales es compleja y heterogénea ya que las mismas son altamente dependientes del material de partida y de las condiciones naturales (geológicas y ambientales) del proceso de su formación (humificación) (Senesi y Miano, 1992). Las SH son también el producto orgánico final del proceso de compostaje, este incluye diferentes tecnologías de tratamiento de residuos orgánicos que involucra la estabilización/maduración artificial de estos materiales y que el estudio de sus propiedades ópticas pueden ser útil para determinar de la evolución del proceso de compostaje.

El contenido y la diversidad de los grupos funcionales en los AH determina en gran medida su rol en la naturaleza, contribuyendo a la retención de humedad y aportan cohesión a los suelos, además de favorecer la capacidad de intercambio catiónico de los mismos (Ayuso, 1995). La carga negativa de las SH y por lo tanto su capacidad de intercambio catiónico (CIC) se debe a la disociación de H^+ de los grupos funcionales carboxilos y fenólicos. Debido a esto, toda la carga desarrollada en estos polímeros naturales depende fuertemente del pH; y por lo tanto se comportan como ácidos débiles polielectrólitos. La disociación de los grupos carboxilos y fenólicos de las sustancias húmicas (SH) produce entre el 85% y 90% de la carga negativa del humus en el suelo. Muchos grupos carboxílicos son suficientemente ácidos para disociarse a $pH < 6$ y a pH neutro continúa la disociación de grupos carboxílicos débiles y otros ácidos muy débiles. La disociación de -OH fenólicos y otros ácidos muy débiles ocurre a $pH > 8$. La disociación de los ácidos a través del intervalo de pH , se suma a la carga negativa total de las SH. El -OH enólico, la imina (=NH) y posiblemente otros grupos contribuyan también a la carga negativa. Los grupos protonados como $R-OH_2^+$ y $R-NH_3^+$ pueden producir cargas positivas, pero la carga global de las SH permanece negativa (Bohn *et al.*, 1993). La disponibilidad de SH en los lechos de corrientes acuosas permite la modulación en el transporte (movilidad) y liberación (biodisponibilidad) en el ambiente de diversas moléculas orgánicas

e inorgánicas. En particular, a pH naturales (generalmente entre 5 y 8) las especies catiónicas tendrán gran tendencia a asociarse a los grupos funcionales ácidos (-COOH) alifáticos y aromáticos cargados negativamente. La facilidad que tienen los AH para adsorber los iones a partir de su medio circundante tiene especial interés para la agricultura, fertilidad de suelos, depósito de desechos, etc. (Sposito, 1989).

Metodologías para la caracterización físico-química de las SH

Generalmente, las propiedades fisicoquímicas de los AH son monitoreadas usando protocolos y métodos analíticos convencionales, muchos de los cuales consumen una gran cantidad de tiempo y requieren reactivos específicos y/o preparación de muestras (Paz *et al.*, 2002; Page, 1982; Yeomans y Bremner, 1988; Harada e Inoko, 1980; Zucconi *et al.*, 1981). Entre los parámetros químicos utilizados para el monitoreo de materiales compostados, se incluyen pH, conductividad, contenido de carbono orgánico total (TOC), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), liberación de CO₂, contenido de sustancias húmicas, capacidad de intercambio catiónico, etc. (Stofela, 2005; Golueke, 1988; Fog, 1988). En general, la cantidad de AH aumenta con la evolución o maduración de los materiales compostados, acompañando la modificación de sus propiedades estructurales. Por ejemplo, durante el compostaje se incrementan las estructuras aromáticas, fenólicas, carboxílicas y el grado de condensación de estas sustancias (Senesi *et al.*, 1996). Teniendo en cuenta la modificación estructural que se producen en los AH durante el compostaje y su génesis, la caracterización de las mismas mediante métodos espectroscópicos, tales como de absorción y fluorescencia, se presenta como un método atractivo a la hora de determinar la evolución y propiedades de las mismas, ya que estas técnicas tienen una mínima demanda de tiempo de procesamiento y de muestra, alta sensibilidad y especificidad, son no destructivas, e insumen muy poca cantidad de muestra (Provenzano *et al.*, 2002; Chen *et al.*, 2003; Morán Vieyra *et al.*, 2009).

En este capítulo se examinan cuidadosamente las propiedades espectroscópicas, tales como espectros de absorbancia, rendimientos cuánticos de fluorescencia, anchos medios espectrales, pares de excitación-emisión, etc., de AH de diferentes orígenes. Entre las muestras estudiadas se encuentran a AH que provienen de material vermicompostado (VC) de residuos de frigorífico, provenientes de suelo de llanura de Santiago del Estero (SS), suelos marinos (SM), suelos volcánicos (SV) y AH comerciales de provenientes de turba Aldrich, purificado e impuro (AP y AC), y Fluka purificado (FP). Además de la caracterización de estos AH por métodos ópticos, las mismas fueron analizadas por métodos analíticos estándares a fin de poder comparar con la información obtenida con las propiedades espectroscópicas obtenidas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas de AH

La Figura 1 muestra el espectro de absorción UV-Vis de un AH, en solución acuosa a pH 7 en el rango de concentraciones ≤ 50 mg/L. En todos los casos la absorbancia disminuye gradualmente con el aumento de la longitud de onda sin presentar bandas o máximos definidos, como es típico para este tipo de sustancias disueltas (Stevenson, 1994; Senesi *et al.*, 1989). Además, todas las muestras obedecieron la ley de Beer-Lambert como lo demuestra la dependencia lineal de la absorbancia con la concentración del AH en el rango de longitudes de onda entre 200 a 800 nm, como se muestra en la Figura 1.

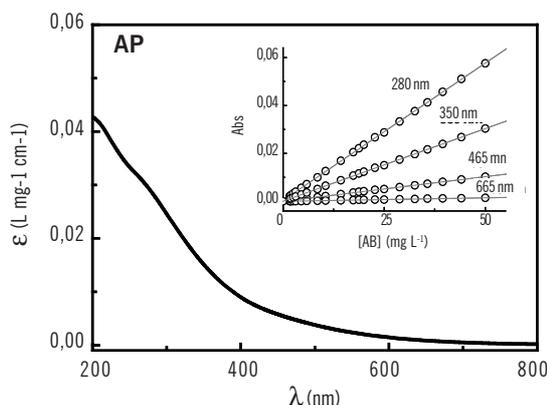


Figura 1. Espectro de Absorción UV-Vis de soluciones acuosas (pH 7) de ácido húmico de turba Aldrich (AP). Insertadas en la figura se muestra la Ley de Beer-Lambert a diferentes longitudes de onda en el rango entre 200 a 800 nm.

La Tabla 1 muestra algunas propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas de los AH estudiados. Se pueden observar en ella los valores del coeficiente de absorptividad ($\epsilon_{\lambda} [=] \text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que se calcularon de las pendientes de los gráficos mostrados en los insertos a 280 nm (Fig. 1). Los espectros de las muestras purificadas de los AH comerciales extraídos de turba, e.g. AP y FP, tienen absorptividades similares, debido a que ambos provienen del mismo origen. Sin embargo, las propiedades espectrales de los mismos AH sin purificar, tal como la muestra AC presentan absorptividades menores en todo el rango espectral, indicando la existencia de componentes de origen no-húmico en la muestra, tales

como residuos de carbohidratos, proteínas y lípidos, etc. A su vez, los AH provenientes de suelos también presentan una respuesta espectral muy similar entre sí, independientemente de su origen.

Tabla 1. Algunas propiedades fisicoquímicas y espectroscópicas de ácidos húmicos provenientes de diferente origen.

AH	COT (%)	COOH meq g ⁻¹	ϵ_{λ}^a (L g ⁻¹ cm ⁻¹)	E_4/E_6	SUVA ₂₅₄	M_w (Daltons)
AP	44,1 ± 0,3	3,2 ± 0,8	0,0286	6,81 ± 0,41	7,45 ± 0,30	3614 ± 181
VC	48,0 ± 0,3	2,3 ± 0,7	0,0181	7,90 ± 0,54	4,09 ± 0,40	2312 ± 116
SM	42,6 ± 0,2	3,0 ± 0,8	0,0212	3,95 ± 0,40	5,46 ± 0,54	2770 ± 138
SV	44,0 ± 0,4	3,5 ± 0,5	0,0265	5,76 ± 0,58	7,08 ± 0,50	3371 ± 169
SS	41,2 ± 0,3	3,3 ± 0,8	0,0274	6,03 ± 0,53	7,56 ± 0,60	3674 ± 184
AC	63,2 ± 0,4	0,9 ± 0,3	0,0199	5,11 ± 0,42	6,47 ± 0,30	2509 ± 158
FP	40,0 ± 0,2	4,2 ± 0,6	0,0294	5,57 ± 0,62	8,34 ± 0,40	3977 ± 199

(a) error = ± 2%

Sin embargo, la muestra de VC muestra la mayor diferencia espectral con el resto de los AH estudiados, ya que su espectro presenta un hombro aproximadamente a 280 nm. Teniendo en cuenta que este AH ha sido generado a través del compostaje de residuos frigoríficos, es de esperar que este material contenga en su estructura restos de proteína y aminoácidos del tipo tirosina y triptofano que presentan absorción en la región de 260-290 nm y/o compuestos aromáticos insaturados que también pueden ser responsables de la absorción en esta zona del espectro (Domeizel *et al.*, 2004; Lakowicz, 1983). La Tabla 1 también muestra la relación de absorptividades a 465 y 665 nm, es decir el parámetro E_4/E_6 , la cual está relacionado con el grado de condensación de las sustancias húmicas (SH), disminuyendo a medida que las moléculas tienen mayor tamaño y grado de aromaticidad (Chen *et al.*, 1977). A su vez, esta relación disminuye con la antigüedad geológica del AH en la matriz del suelo, debido al aumento del grado de humidificación del mismo (Stevenson, 1994). Los valores de E_4/E_6 para la mayoría de las muestras de AH provenientes de suelos son muy cercanos al promedio (5 ± 1) observado para materiales de la misma naturaleza pero obtenidos en diferentes latitudes (Senesi *et al.*, 1996). Por su parte, la relación $E_4/E_6 \approx 8$ para la muestra VC es similar a valores de literatura obtenidos para otros vermicomposts provenientes del procesamiento de residuos municipales, domiciliarios, de compostaje de plantas forrajeras, etc. (Morán Vieyra *et al.*, 2009; Ceppi *et al.*, 2005). El mayor valor de E_4/E_6 observado para VC se debe a que estos materiales tienen mucho menor tiempo de formación y por tanto menor grado de condensación aromática. En conse-

cuencia se espera que este tipo de AH posea menor peso molecular y mayor sustitución de residuos alifáticos lo cual incrementa la absorptividad en la región UV del espectro de absorción. Esto es confirmado por los pesos moleculares (M_w) de los AH (Tabla 2) estimados empíricamente mediante su absorptividad a 280 nm mediante una ecuación empírica desarrollada por Chin *et al.* (Chin *et al.*, 1994):

$$M_w \text{ (mol g}^{-1}\text{)} = 3.99 \times \epsilon_{280} + 490 \quad \text{Ec. 1}$$

donde ϵ_{280} (= L cm⁻¹ mol⁻¹ de COT) es la absorptividad a 280 nm normalizada por la concentración molar de carbono orgánico total (COT) y las masas moleculares promedios (M_w) de sustancias húmicas determinadas por cromatografía de exclusión por tamaño.

Los valores calculados de M_w con la ecuación 1 para los diferentes AH estudiados (Tabla 1) están de acuerdo con lo esperado para este tipo de materiales poliméricos. La muestra de vermicompost VC es la que posee menor peso molecular, confirmando su menor grado de condensación debido a su corto período de formación y humificación. El efecto de la purificación también es sensible a la determinación de M_w . Por ejemplo para el AH Aldrich purificado (AP), el peso molecular calculado $M_w = 3614$ Da es similar al determinado por otros métodos analíticos (Beckett *et al.*, 1987). Sin embargo, para la misma muestra sin purificar (AC) se obtuvo un peso molecular sensiblemente menor (2509 Da) probablemente a la presencia de impurezas no-húmicas presentes en esta muestra. La Tabla 1 también muestra la absorción ultravioleta específica ($SUVA_{254}$), la cual se calcula de acuerdo a la ecuación 2 (Westerhoff *et al.*, 2001):

$$SUVA_{254} \text{ (m}^{-1}\text{mg}^{-1}\text{L)} = \frac{A_{254}}{\text{TOC} \times C_{\text{AH}} \text{ (mg/L)}} \times 10 \text{ (m}^{-1}\text{)} \quad \text{Ec. 2}$$

en donde A_{254} representa la absorbancia a 254 nm de una solución de AH (paso óptico de 1 cm) de concentración C_{AH} (mg/L), mientras que el TOC representa el porcentaje de carbono orgánico total del AH. El factor X10 se utiliza para referir el índice a un paso óptico de 1 m $SUVA_{254}$ está relacionado con la cantidad de dobles enlaces C=C o aromaticidad (hibridización sp²) contenidos en la SH (Chin *et al.*, 1994; Korshin *et al.*, 1999a,b). En este estudio el $SUVA_{254}$ varía entre 5,5 y 8,3 (Tabla 1) aproximadamente para todas las muestras de suelos,

mientras que para VC se obtuvo el valor más bajo (4,09), indicando de acuerdo a lo observado también con la relación E4/E6 que el AH proveniente de vermicompost contiene un menor grado de aromaticidad y de dobles enlaces conjugado en su estructura.

Otro parámetro espectral utilizado para caracterizar el grado de sustitución en los anillos aromáticos de los cromóforos de AH es la relación de absorbancias de las bandas de transferencia de energía (ET) y bencenoide (Bz), es decir el cociente A_{ET}/A_{Bz} (Korshin *et al.*, 1997) La absorbancia y posición de dichas bandas se puede calcular mediante ajuste no lineal de los espectros de absorción UV de los AH con la ecuación 3, tal como muestra la Figura 2 para AP.

$$A = \sum_i \epsilon_i c_i \exp \left[- \left(\frac{2(1n 2)^{1/2} (E - E_{0,i})}{\Delta_i} \right)^2 \right] \quad \text{Ec. 3}$$

en donde A representa la absorbancia total, el subíndice i representa el número de transiciones que componen un espectro de absorción, ϵ_i la absorptividad, c_i la concentración del cromóforo i, $E_{0,i}$ la energía en el máximo al cual está centrada la banda y Δ_i el ancho medio de la banda, y donde $\epsilon_i c_i = A_i$.

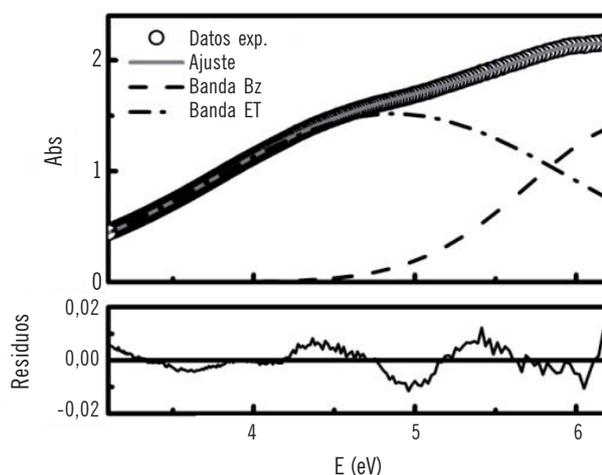


Figura 2. Ajuste de la banda de absorción para la muestra de ácido húmico Aldrich (AP) 50 mg/L a pH 7 con ecuación 3.

En la Tabla 2 se muestran la posición y ancho de las bandas que contribuyen a la absorción total de estos ácidos húmicos en el UV, también obtenidos a partir del ajuste espectral. Puede observarse que para las muestras de AH de suelos, la relación A_{ET}/A_{Bz} está comprendido entre 0,49 y 1,04, mientras que para VC es de 0,27. Este resultado indica que en los AH provenientes de suelos poseen un mayor grado de sustitución de grupos fenólicos y carboxílicos. En cambio, para VC su valor bajo de A_{ET}/A_{Bz} es indicativo de un menor grado de oxidación y sustitución en esta muestra.

Tabla 2. máximos y anchos de banda para el ajuste de espectros de absorción de ácidos húmicos de diferente origen, con ecuación 3.

AH	A_{ET}/A_{Bz}	λ_{ET}^{max} (nm)	Δ_{ET} (nm)	λ_{Bz}^{max} (nm)	Δ_{Bz} (nm)
AP	1,04 ± 0,01	254 ± 1	151 ± 2	193 ± 1	51 ± 1
VC	0,27 ± 0,01	282 ± 1	158 ± 1	194 ± 1	54 ± 1
SM	0,49 ± 0,01	244 ± 1	174 ± 1	175 ± 1	52 ± 1
SV	0,82 ± 0,01	244 ± 1	152 ± 1	192 ± 1	75 ± 1
SS	0,67 ± 0,01	257 ± 1	162 ± 2	185 ± 1	54 ± 1
AC	0,64 ± 0,01	268 ± 1	155 ± 1	188 ± 1	68 ± 1
FP	0,90 ± 0,01	259 ± 1	152 ± 1	191 ± 1	56 ± 1

La estructura de los AH depende de diversos factores bio-geológicos que le dieron su origen, y por tanto, son estructuralmente únicos dependiendo de su génesis. Sin embargo presentan características y propiedades similares entre sí que definen su funcionalidad. Por lo tanto, es posible correlacionar los parámetros estructurales obtenidos por diferentes medios en función del origen de los AH para entender su funcionalidad. La Figura 3 muestra diferentes correlaciones entre diferentes parámetros presentados en Tablas 1 y 2 en función del tamaño molecular de los diferentes AH, en donde se evidencia que a excepción de la muestra de AH Aldrich sin purificar (AC), en los diferentes AH los parámetros graficados aumentan linealmente con el M_w de los AH. Esta dependencia puede explicarse en función del aumento de la aromaticidad ($SUVA_{254}$) y grado de sustitución de los anillos aromáticos con el aumento de tamaño molecular de los AH (Fig. 3A y 3B). Este comportamiento también se confirma con el aumento del contenido de grupos carboxílicos R-COOH (Tabla 2 y Fig. 3C). Además, la Figura 3 permite distinguir el grado de humificación y condensación de los AH en función de su origen, siendo el proveniente de vermicompost (VC) el de menor evolución (menor $SUVA_{254}$, A_{ET}/A_{Bz} , meq COOH, y M_w), mientras que los AH provenientes de suelos se encuentran en una etapa de evolución

intermedia, con un orden de humificación relativo SS (llanura) > SV (volcánico) > SM (marino), mientras que las muestras que provienen de turba (AP y en particular FP) serían las más evolucionadas con el mayor grado de aromaticidad y sustitución por grupos oxidados (Senesi y Brunetti, 1996).

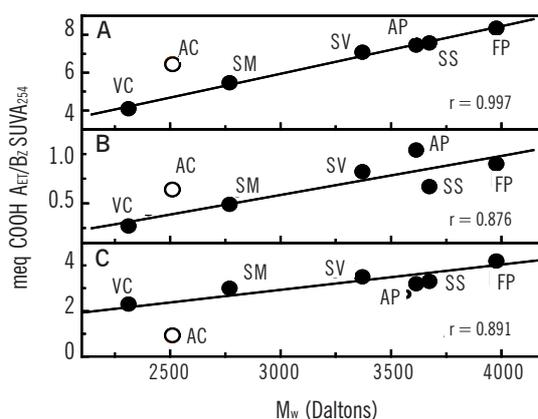


Figura 3. Relación entre SUVA₂₅₄ (A), AET/ABz (B) y miliequivalentes de grupos COOH (C) vs. el peso molecular (Mw) de los diferentes AH.

El AH proveniente de suelos marinos (SM) presenta un grado de condensación aromática y de sustitución intermedia entre materiales compostados (VC) y de otros suelos (SS y SV).

Respecto al AH Aldrich sin purificar (AC), su falta de correlación con respecto a los otros AH podría explicarse en función del grado de impurezas no-húmicas (proteínas, lípidos, etc.).

Propiedades fluorescentes de los AH

La fluorescencia de soluciones diluidas (5-10 mg/L) de los AH de diferente origen es dependiente la longitud de onda de excitación (Senesi *et al.*, 1989), tal como muestra la Figura 4 para los AH provenientes de vermicompost (VC), turba (AP), y suelo (SS); obtenidos por excitación a 360 y 450 nm. Para todas las muestras excitadas a 360 nm se observó que los espectros de fluorescencia muestran máximos de emisión (λ_{em}) que varían entre ca. 450 y 515 nm, y en la mayoría de los casos el ancho total a mitad del máximo (ATMM) de las bandas de fluorescencia fueron dependientes del AH, observándose en algunos casos dos máximos o un hombro como por ejemplo para AP y SS, respectivamente.

Sin embargo, cuando la excitación se realizó a 450 nm, los valores de ATMM fueron menores que por excitación a 360 nm, similares en todas las muestras entre sí, y con un único máximo de emisión a ≈ 515 nm.

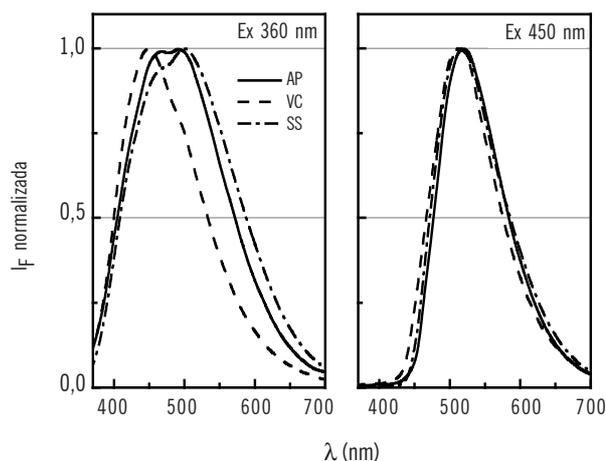


Figura 4. Espectros de fluorescencia de soluciones acuosas (pH 7) de AH (50 mg/L) de diferente origen: AP, VC y SS, los cuales fueron obtenidos con $\lambda_{ex} = 350$ y 450 nm.

Tabla 3. Propiedades fluorescentes de AH de diferentes orígenes.

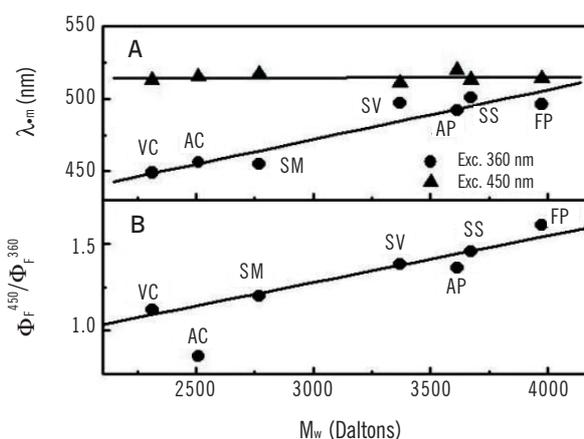
AH	$\lambda_{ex} = 360$ nm			$\lambda_{ex} = 450$ nm			PLEE (nm)	
	Φ_F ($\times 10^3$)	λ_{em} (nm)	ATMM ($\times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$)	Φ_F ($\times 10^3$)	λ_{em} (nm)	ATMM ($\times 10^{-3} \text{cm}^{-1}$)	$(\lambda_{ex}/\lambda_{em})$	
							P1	P2
AP	1,81	492	7,21	2,46	520	3,85	270/505	360/501
VC	1,44	449	6,26	1,61	513	4,06	270/464	356/459
SM	1,66	455	7,03	1,99	517	3,84	270/506	363/503
SV	1,83	497	6,78	2,53	511	3,98	270/505	350/501
SS	3,01	501	7,47	4,36	513	4,16	279/505	350/505
AC	2,22	456	6,53	1,89	515	3,87	269/459	310/444
FP	1,70	496	6,53	2,73	514	3,75	270/506	361/501

La Tabla 3 muestra algunos parámetros fotofísicos de los AH, tales como su rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_F) a longitudes de onda de excitación (λ_{ex}) de 360 y 450 nm, con sus respectivos máximos de emisión (λ_{em}) y ATMM.

La variación de los Φ_F y ATMM con λ_{ex} sugiere la existencia de más de un estado excitado emisor en los AH. Un comportamiento similar de fluorescencia de ácidos fúlvicos (AF) extraídos del río Rin (Alemania) también fue reportado (Frimmel y Kumke, 1988).

La Figura 5 A muestra que el máximo de emisión (λ_{em}) obtenido por excitación a 360 nm se desplaza al rojo proporcionalmente con el aumento de peso molecular (M_w) de los AH. En cambio λ_{em} fue independiente de los M_w si las soluciones fueron excitadas a 450 nm. Por otro lado también se observó que, excepto para el AH Aldrich no purificado (AC), el rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_F) obtenido por excitación a 360 nm es menor que a 450 nm (Tabla 3) y que su relación ($\Phi_F^{450}/\Phi_F^{360}$) aumenta proporcionalmente con el tamaño molecular de los AH, (Fig. 5B). Este comportamiento puede explicarse en función de la naturaleza multicromofórica y compleja de los AH. En general, puede esperarse la existencia de un *cuasi*-continuo solapamiento de bandas de absorción y emisión entre los cromóforos permitiendo procesos de transferencia de energía resonante (*resonance energy-transfer*) o migración de la energía de excitación (Valeur, 2001a). Teniendo en cuenta la proximidad de los diferentes cromóforos en los AH ($<10\text{\AA}$), puede esperarse un efectivo solapamiento orbital entre las moléculas donantes y receptoras de energía, siendo el intercambio de electrones o de interacción de cargas resonantes el mecanismo más probable de transferencia de energía (Valeur, 2001b). En estos procesos no-radiativos las transiciones vibracionales del donante son prácticamente isonergéticas con las del aceptor y por tanto dichas transiciones están acopladas entre sí y se produce la cascada (resonancia) de la energía de excitación desde al azul al rojo del espectro, ya que la energía del estado excitado del receptor es más baja.

Figura 5. A) relación entre el máximo de emisión (λ_{em}) y B) de la relación de rendimientos cuánticos de fluorescencia por excitación a 450 y 360 nm ($\Phi_F^{450}/\Phi_F^{360}$), con los pesos moleculares de las diferentes muestras de AH.



El simultáneo corrimiento batocrómico de λ_{Em} y el aumento de la relación $(\Phi_F^{450}/\Phi_F^{360})$ con la masa molecular de los AH, implica que la eficiencia de migración de energía aumenta con el M_w de los AH, probablemente por cumplimiento de la ley de salto de energía (*energy-law gap*) por una progresiva disminución de la diferencia de energía entre el estado donante y el receptor, lo cual aumenta la densidad de subniveles vibracionales isoenergéticos aumentando la probabilidad de acoplamiento y de transferencia de energía (Lakowicz, 1999). Un análisis de las propiedades fluorescentes más completo de los AH es obtenido explorando la variación de los espectros de emisión con la longitud de onda de excitación, mediante la construcción de matrices de excitación-emisión (MEE), según la ecuación 4 (Mobed *et al.*, 1996; Christensen *et al.*, 2006).

$$MEE = \sum_{f=1}^n a_f \times b_f(\lambda_{ex}) \times c_f(\lambda_{em}) \quad \text{Ec. 4}$$

donde MEE representa la matriz de excitación-emisión, a_f el factor de concentración del fluoróforo f , b_f el espectro de excitación del fluoróforo f y c_f el espectro de emisión del fluoróforo f . Las MEE pueden presentarse en forma tridimensional con la intensidad de fluorescencia como eje z y las longitudes de onda de excitación (λ_{Ex}) y emisión (λ_{Em}) como ejes x e y , respectivamente, o en forma bidimensional sobre el plano x - y (λ_{Ex} - λ_{Em}) donde la intensidad de fluorescencia se representa mediante curvas de nivel concéntricas, tal como se muestra en la Figura 6.

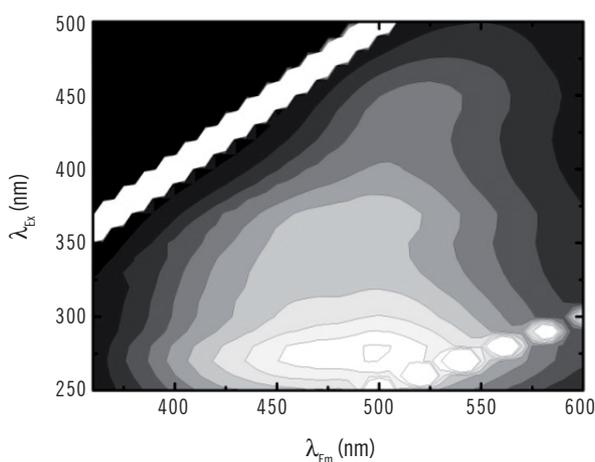


Figura 6.
Matrices de excitación – emisión (MEE) para AP 50mg/L a pH 7.

El análisis de las MEE permiten identificar los pares de longitudes de onda excitación-emisión (PLEE) en los cuales aparecen máximos de fluorescencia y constituyen una poderosa herramienta de caracterización de AH debido a que ninguno posee un espectro MEE idéntico. Las muestras de AH estudiadas mostraron un PLEE de mayor intensidad en la región de $\lambda_{\text{ex}} < 280$ nm, denominada banda P1; y un PLEE secundario o menos intenso (en algunos casos como hombro) en la región de $\lambda_{\text{ex}} > 280$ nm, denominada banda P2. Se observa que los máximos para AC y VC se encuentran desplazados hacia el azul con respecto a los AH de suelo y turbas purificados, los cuales se encuentran desplazados hacia el rojo.

Este comportamiento acuerda con el proceso de transferencia de energía descrito anteriormente, ya que para los AH de suelos y turba purificados presentan la misma longitud de onda de emisión ($\approx 505 \pm 5$ nm) independientemente de la λ_{ex} , es decir alrededor 272 ± 3 (P1) ó 355 ± 5 (P2) nm. Ha sido reportado que la emisión observada $\lambda_{\text{Em}} \approx 500$ nm en AH de suelos se encuentran relacionadas con unidades estructurales aromáticas tales como fluorantreno, dibenzopireno y dibenzoantraceno (Van Duuren, 1960). Para las muestras de AC y VC se observaron valores de PLEE correspondientes a $\lambda_{\text{Ex-Em}} \approx 270-460$ nm (P1), y $\lambda_{\text{Ex-Em}} \approx 330-450$ nm (P2). Esta emisión puede ser debida a compuestos tales como ácidos hidroxibenzoicos y otras unidades fenólicas sustituidas originadas a partir de la lignina, estructuras similares a la hidroxycumarina, sistemas de bases de Schiff y derivados de cromonas, xantonas y/o quinolinas (Sierra *et al.*, 2005) los cuales exhiben λ_{Ex} entre 310-410 nm y λ_{Em} entre 410-490 nm. También se han relacionado PLEE a λ_{Ex} entre 265-275 nm y λ_{Em} entre 330-345 nm con la fluorescencia de sustancias similares al triptófano y/o tirosina en los AH, particularmente en materiales provenientes de residuos proteicos (Coble, 1996; Detrmann *et al.*, 1998; Parlanti *et al.*, 2000).

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demostraron que mediante técnicas simples, como la espectroscopía de absorción UV-vis y de fluorescencia es posible diferenciar el origen y la evolución de los AH. La relación E_4/E_6 y $A_{\text{ET}}/A_{\text{BZ}}$ brindan información acerca de la condensación y de la incorporación de grupos oxidados a la estructura aromática de los cromóforos. Los espectros de fluorescencia también proporcionan información valiosa, ya que el análisis de las matrices EEM también da información como el número promedio de grupos fluoróforos y el ensanchamiento y desplazamiento hacia el rojo de emisión de fluorescencia, y esto

se relaciona con el aumento en el grado de humificación y evolución de las muestras. Las propiedades espectroscópicas indican que los AH de turbas tienen un mayor grado de condensación, sustitución, oxidación y poseen un mayor carácter aromático que los que provienen de suelos y los de un proceso de vermicompostaje. Se observó además que las muestras provenientes de turbas no purificadas poseen propiedades diferentes a las de turbas purificadas debido a la presencia de material no húmico en las mismas. La correlación entre las propiedades fisicoquímicas y ópticas de las AH permite afirmar que las técnicas espectroscópicas representan un método relativamente simple, rápido, no destructivo y que insumen muy poca cantidad de muestra, a la hora de caracterizar químicamente dichas sustancias.

Bibliografía

- Ayuso, L.M. 1995. Utilización de residuos urbanos como enmiendas orgánicas sólidas y líquidas: valoración agronómica y efectividad frente a enmiendas tradicionales. Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.
- Bohn, H.L.; B.L. Mc Neal y G.A. O'Connor. 1993. *Química de Suelo*. Limusa-Grupo. Noriega Ed.
- Fog, K. 1988. The effect of added nitrogen on the rate of decomposition of organic matter. *Biol. Rev.* 63: 433-462.
- Ceppi, S.B.; M.I. Velasco; P.A. Campitelli; E.M. Peña-Mendez and J. Havel. 2005. Characterization of humic acids originated from Argentinean compost and soil by capillary electrophoresis and mass spectrometry. *J. Chil. Chem. Soc.* 50 : 527-533.
- Chen, Y.; N. Senesi and M. Schnitzer. 1977. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 352-358.
- Chen, W.; P. Westerhoff and J.A.K. Leenheer Booksh. 2003. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5701-5710.
- Chin, Y.P.; G. Alken and E. O'Loughlin. 1994. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 28: 1853-1858.
- Christensen, J.C.; L. Nogaard; R. Bro and S.B. Engelsen. 2006. Multivariate autofluorescence of intact food systems. *Chem. Rev.* 106: 1979-1994.
- Coble, P.G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chem.* 51: 325-346.
- Conte, P. and A. Piccolo. 2002. Effect of concentration on the self-assembling of dissolved humic substances. *Developments in Soil Sci.* 28: 409-417.
- Determann, S.; J.M. Lobbes; R. Reuter and J. Rullkötter. 1998. Ultraviolet fluorescence excitation and emission spectroscopy of marine algae and bacteria. *Mar. Chem.* 62: 137-156.
- Domeizel, M.; A. Khalil and P. Prudent. 2004. UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and proposing an index of the maturity of compost. *Biores. Technol.* 94: 177-184.
- Frimmel, F.H. and M.U. Kumke. 1998. Fluorescence decay of humic substances. A comparative study. In *Humic substances. Structures, properties and uses*. Ed. G. Davies, and E.A. Ghabbour. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK., pp 113-122.
- Giovanella, M.; E. Parlanti; M.S. Soldi; E.J. Soriano-Sierra and M.M.D. Sierra. 2004. Elemental compositions, FT-IR spectra and thermal behavior of sedimentary fulvic and humic acids from aquatic and terrestrial environments. *J. Geochem.* 38: 255-264.
- Golueke, C.G. 1977. *Biological Reclamation of Solid Wastes*. Rodale Press, Emmaus, Pennsylvania, pp. 9.
- Harada, Y. and A. Inoko. 1980. The measurement of the cation exchange capacity of composts for the estimation of the degree of maturity. *Soil Sci. Plant Nutr.* 26: 127-134.

- Korshin, G.V.; C-W. Li and M.M. Benjamin. 1997. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. *Water Res.* 31: 1787-1795.
- Korshin, G.V.; C.W. Li and M. Benjamin. 1999 a. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. *Water Res.* 31: 1787-1795.
- Korshin, G.V.; M.U. Kumke; C.W. Li and F.H. Frimmel. 1999 b. Influence of Chlorination on Chromophores and Fluorophores in Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 33: 1207-1212.
- Lakowicz, J.R. 1983. Principles of fluorescence spectroscopy. 1st Edition. New York: Plenum Press, pp. 342.
- Mobed, J.J.; S.L. Hemmingsen; J.L. Autry and L.B. Macgown. 1996. Fluorescence Characterization of IHSS Humic Substances: Total luminescence spectra with absorbance correction. *J. Environ. Sci. Tech.* 30: 3061-3065.
- Morán Vieyra, F.E.; V.I. Palazzi; M.I. Sánchez de Pinto and C.D. Borsarelli. 2009. Combined UV-Vis absorbance and fluorescence properties of extracted humic substances-like for characterization of composting evolution of domestic solid wastes. *Geoderma* 151: 61-67.
- Page, A.L. 1982. Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical and Microbiological Properties. Agronomy, 9 Madison, Wisconsin, USA.
- Parlanti, E.; K. Wörz and L. Geoffroy. 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Org. Geochem.* 31: 1765-1781.
- Paz, V.; R. Umbides; H. Mishima; M.I. Sánchez de Pinto and A. Polo. 2002. Experimental plant of compost elaboration from urban solid waste. In: Appropriate Environmental and Solid Management and Technologies for Developing Countries. Eds. G. Kocasoý, T. Atabur, I. Nuhoglu., Turkey. Vol. 2, pp. 1371-1378.
- Provenzano, M.R.; S.C. de Olivera; M.R. Silva and N. Senesi. 2002. Assessment of maturity degree of compost from solid waste by fluorescence and Fourier transform infrared spectroscopies. *J. Agric. Food Chem.* 49: 5874-5879.
- Senesi, N.; T.M. Miano; M.R. Provenzano and G. Brunetti. 1989. Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origin. *Sci. Total Environ.* 81/82: 143-156.
- Senesi, N. and T.M. Miano. 1992. The fractal approach to the study of humic substances. Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health. New York, pp. 3-41.
- Senesi, N.; T.M. Miano and G. Brunetti. 1996. Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: Humic Substances in Terrestrial Ecosystems. Ed. Piccolo, A., Elsevier Sciences B.V., Amsterdam. Chapter 14, pp. 531-593.
- Senesi, N. and G. Brunetti. 1996. Chemical and physico-chemical parameters for quality evaluation of humic substances produced during composting. European Commission International Symposium. The Science of Composting. Chapman & Hall. pp. 195-212.
- Sierra, M.M.D.; M. Giovanela; E. Parlanti and E.J. Soriano-Sierra. 2005. Fluorescent fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. *Chemosphere* 58: 715-733.
- Sposito, G. 1989. The Surface chemistry of soil. Oxford University, New York.
- Stevenson, J.F. 1994. Humus Chemistry. Genesis, composition, reactions. John Wiley and Sons, 2da Ed., New York.
- Stoffella, P.J. y B.A. Kahn. 2005. Utilización de compost en los sistemas de cultivo hortícola. 3^{ra} Ed. Ediciones Mundi – Prensa. Madrid.
- Yeomans, J.C. and J.M. Bremner. 1988. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Soil Sci. Plant Anal.* 19: 1467-1476.
- Valeur, B. 2001 a. Molecular Fluorescence. Principles and Applications. Wiley-Vch Ed. New York, Capítulo 4, p. 113.
- Valeur, B. 2001 b. Molecular Fluorescence. Principles and Applications. Wiley-Vch Ed. New York, Capítulo 9, p. 249.
- Van Duuren, B.L. 1960. The fluorescence spectra of aromatic hydrocarbons and heterocyclic aromatic compounds. *Anal. Chem.* 32: 1436-1442.
- Westerhoff, P.; W. Chen and M. Esparza. 2001. Fluorescence analysis of a standard fulvic acid and tertiary treated wastewater. *J. Environ. Qual.* 30: 2037-2046.
- Zucconi, F.; A. Pera; M. Forte and M. De Bertoldi. 1981. Evaluating toxicity of immature compost. *Biocycle.* 22: 54-57.



DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS CINÉTICOS DE FILTROS ANAERÓBICOS OPERADOS CON EFLUENTES DE MATADERO

Sandra Luz Martínez^{1*} y Jesús Vázquez Minguela²

RESUMEN

El tratamiento anaeróbico de efluentes es importante no solo desde el punto de vista del saneamiento ambiental, sino por la posibilidad del uso del biogás producido como fuente de energía. Este puede ser usado como gas combustible, por su alto contenido en metano, o en motores para producir energía eléctrica. La metanogénesis involucra bacterias primitivas, *Archea*, muy sensibles a los cambios de temperatura y de sustrato, y de largos tiempos de duplicación, por lo que una vez que se consigue tenerlas es importante conservarlas, para aumentar la eficiencia de los sistemas de depuración. En este trabajo se presenta el diseño de filtros anaerobicos que emplean diferentes rellenos para la adherencia de la biomasa, y el desarrollo de ecuaciones. Se han propuesto modelos cineticos de degradacion anacrónica de sustratos "Monod para filtros" a partir de los cuales es posible cuantificar la biomasa y la cantidad de sustrato retenidos en el reactor y de producción de biogás "Chen y Hashimoto para filtros", anaeróbicos. Se analizan los balances energéticos de los sistemas empleados que permiten determinar la producción de metano y la producción máxima del mismo.

Palabras claves. Tratamiento anaeróbico, filtros anaeróbicos, efluentes de matadero.

SENSORY ANALYSIS OF SALAMI MADE WITH GOAT MEAT AND FERMENTED WITH SELECTED INDIGENOUS STRAINS

ABSTRACT

Anaerobic wastewater treatment is important not only from the point of view of sanitation, but the possibility of the use of biogas as an energy source. This can be used as fuel gas for its high methane content, or in engines to produce electricity. Methanogenesis involves primitive bacteria, *Archea*, which is very sensitive to temperature changes and substrate, and longer doubling times, so once it gets to have them preserve is important to increase efficiency of treatment systems. This paper describes the development of anaerobic filters using different fillings for the adhesion of the biomass and the development of equations. Kinetic models have been developed for anaerobic degradation of substrates "Monod filter", this allows to quantify the amount of biomass and substrate retained in the reactor and biogas production "Chen and Hashimoto filter" anaerobic. Energy balances of the systems used for determining the methane production and the maximum production thereof are analyzed.

Key words. Anaerobic treatment, anaerobic filters, slaughterhouses's effluents.

1 Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos, Facultad de Agronomía y Agroindustrias Universidad Nacional de Santiago del Estero. Santiago del Estero. Argentina

2 Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid. España.

* Mail: sandram@unse.edu.ar

AGUAS RESIDUALES DE MATADERO

La Agencia de Protección Ambiental de la Ciudad de Buenos Aires, Argentina, encontró que los sectores de mayor incidencia ambiental negativa en la cuenca “Matanza Riachuelo”, por su presencia física y descargas de efluentes líquidos, eran después de las imprentas, la de frigoríficos y chacinados (Chidiak *et al.*, 2009). En la Argentina existen 337 establecimientos habilitados para bovinos cuya faena media por planta es de 37 mil animales/año. Particularmente, Santiago del Estero posee 1.500.000 cabezas de ganado y se ha incorporado al comercio exterior de carnes argentinas, a través de la “cuota Hilton”, lo que justifica el estudio y desarrollo de sistemas de tratamientos para este tipo de industrias en la provincia

No es factible caracterizar en forma general, las aguas residuales de mataderos debido a la diversidad del tipo de instalaciones existentes, la tecnología empleada y las formas de operación; como así también, a causa de la heterogeneidad de las especies sacrificadas rumiantes mayores o menores, cerdos o aves, etc. Además, la variabilidad se presenta dentro de la misma industria, ya que los efluentes son diferentes no solo día a día, sino también hora a hora, de acuerdo a la operación que se esté ejecutando. Sin embargo, lo que sí es posible aseverar, es que los efluentes producidos en los mataderos, tienen el mismo origen ya que son el producto de las diferentes etapas del proceso de faena, donde se generan dos importantes corrientes: la primera, llamada aguas rojas por su alto contenido en sangre, proveniente de las fases de matanza, izado, lavado de la canal y el lavado de las vísceras rojas. La segunda, aguas verdes, que se generan en el área de vísceras blancas, donde se realiza la eliminación del contenido ruminal, el lavado y la cocción. En general, estas aguas poseen altos contenidos de proteínas y grasas que lo tornan de biodegradabilidad moderada y por su composición son sustratos ideales para el desarrollo de microbiano por lo que impera tratarlos inmediatamente de producidos (Padilla Gasca *et al.*, 2011; Del Pozo y Diez, 2006).

TRATAMIENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES

Las aguas residuales, de las industrias alimentarias en general y las de mataderos en particular, por su alto contenido en materia orgánica son susceptibles de ser saneadas biológicamente. El tratamiento biológico engloba a todas las tecnologías que utilizan organismos vivos para su depuración, durante estos procesos se reduce la carga orgánica biodegradable, medida generalmente como DBO (Demanda Biológica de Oxígeno), provocando su estabilización (López y Borzacconi, 2010).

El desarrollo de las tecnologías biológicas para el tratamiento de aguas residuales industriales data de finales de los años 70 y principios de los 80, por involucrar organismos vivos, su evolución es constante y en la actualidad son unas de las tecnologías más estudiadas. La mejora en el control y automatización de los reactores biológicos, el avance en el conocimiento de los fenómenos de inhibición, el desarrollo de tecnologías moleculares para el control y seguimiento de los microorganismos implicados en el proceso y el asentamiento de las tecnologías de alta eficiencia, han permitido que estos métodos se usen cada vez más para tratar efluentes caratulados hasta hace poco tiempo, como “no biodegradables” (Del Pozo y Diez, 2006). Los sistemas de tratamiento biológico pueden ser aerobios y/o anaerobios.

Tratamiento biológico aeróbico

Las aguas residuales, que por sus características pueden ser tratadas biológicamente, tradicionalmente se han sometido a procesos del tipo aerobio; los cuales logran una eficaz mineralización de la materia orgánica. El principal costo de estas tecnologías se debe fundamentalmente al requerimiento de energía para la aireación, y sustancialmente presentan inconvenientes tales como, elevada producción de lodos, demanda de nutrientes específicos suplementarios y grandes superficies para su implantación. Sin embargo, se han desarrollado nuevas tecnologías aerobias de alta eficiencia, que han reducido en gran medida estas desventajas (Chan *et al.*, 2009).

Tratamiento biológico anaeróbico

En los procesos anaerobios, la descomposición biológica de la materia orgánica se produce en ausencia de oxígeno. En sus inicios, se los usó para estabilizar los fangos concentrados producidos en las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas. Sin embargo, también se ha demostrado que la biotecnología anaerobia, se puede aplicar de forma eficaz al tratamiento de aguas residuales industriales. La producción del biocombustible es el beneficio directo de la digestión anaeróbica, pero no menos importante son: la reducción de olores, la mineralización del nitrógeno orgánico, la reducción de patógenos, la disminución de gases de efecto invernadero y el mejor manejo de los residuos orgánicos, Además, de poderse utilizar los residuos de la digestión, como fertilizantes (Chan *et al.*, 2009).

Es el biogás el producto de la digestión anaeróbica y el resultado de un proceso donde los materiales orgánicos son descompuestos por las bacterias en condiciones anaeróbicas. Es una mezcla de metano (60-70%), dióxido de carbono (40-30%), y otros gases como el sulfuro de hidrógeno, amoníaco, nitrógeno, hidrógeno entre otros. Por su elevado poder calorífico, el biogás puede ser em-

pleado como combustible para la producción de calor y energía eléctrica, siendo esto último uno de los mayores atractivos, de la aplicación anaerobia.

La velocidad de crecimiento de las bacterias anaerobias es aproximadamente la décima parte que la de las aerobias. Esto se debe, a que la energía obtenida en los procesos catabólicos anaerobios es considerablemente menor que la de los procesos aerobios, lo que ocasiona que la biomasa anaerobia apenas pueda destinar energía a la síntesis celular. La baja velocidad de crecimiento de la biomasa anaerobia es una gran ventaja desde el punto de vista operacional, ya que la producción de fango residual será del 5-20% del que se genera en un proceso aeróbico, lo que provoca un considerable ahorro en su gestión. Y también, la necesidad de nutrientes es del 5-20% de los requeridos por un proceso aerobio. Las principales desventajas asociadas al lento crecimiento son: el tiempo necesario para el arranque de un reactor anaerobio, el que es mucho mayor que el requerido para un proceso aerobio; y que el éxito de la operación del sistema anaerobio, depende fuertemente de la adecuada retención de los microorganismos. Por lo cual, la pérdida total o parcial de la biomasa del reactor tiene consecuencias temporales graves, debido a que se precisan largos períodos de tiempo para su regeneración (del Pozo y Diez, 2006; Chan *et al.*, 2009; López y Borzacconi, 2010).

TECNOLOGÍAS ANAEROBIAS DE ALTA EFICIENCIA

El empleo de digestores anaerobios convencionales, para el tratamiento de aguas residuales industriales, ha quedado en desuso debido a la baja eficiencia de remoción que generalmente logran, a los problemas de difusión que manifiestan y debido a la sensibilidad que este tipo de configuraciones presenta, ante el tratamiento de efluentes que contienen compuestos tóxicos o recalci-trantes. Por eso, desde principios de los años 80, se han investigado y desarrollado tecnologías más complejas, de manera de potenciar las ventajas energéticas, que conlleva la utilización de un proceso anaerobio (López y Borzacconi, 2010).

La tecnología anaeróbica de alta eficiencia es económica y técnicamente muy rentable, debido:

- ✓ a la posibilidad de generar energía, a partir de la combustión de los gases producidos durante el proceso de la digestión. Ya que se producen aproximadamente 3000 kcal por kg de DQO consumida o removida.
- ✓ al ahorro energético que se produce, al no requerirse aportar oxígeno al proceso. Disminuyendo los costos en un orden de magnitud.

- ✓ el reducido aporte de nutrientes que se requiere, entre el 5-20% menor que al demandado por un proceso aerobio
- ✓ a la menor cantidad de lodos que se generan, con el consiguiente ahorro en la gestión de estos residuos.
- ✓ al menor volumen de reacción que requieren:
 - Debido a que soportan VCO (velocidad de carga orgánica) significativamente superiores, al de los sistemas de digestión anaeróbico tradicionales.
 - Debido a que la concentración de microorganismos en el tanque es entre 2-10 veces mayor que en reactores aerobios de fangos activos.
- ✓ la biomasa anaerobia puede mantenerse en ausencia de materia orgánica durante meses sin sufrir un deterioro importante en su actividad, lo que hace que estas tecnologías puedan utilizarse en industrias que produzcan caudales discontinuos de efluentes o sean industrias estacionales.

Las tecnologías anaerobias de alta eficiencia, se pueden dividir según su operación se realice, en régimen discontinuo o continuo. A su vez, estas últimas, se diferencian entre sí dependiendo del mecanismo que adopten para mantener a los microorganismos dentro de los sistemas. De esta manera podemos distinguir entre cuatro tipos de sistemas:

- ❖ Tecnologías anaerobias en régimen discontinuo
- ❖ Tecnologías anaerobias que operan en régimen continuo
 - Que emplean, para mantener a los microorganismos en el sistema soportes, los que pueden estar: en lecho fijo o ser de lecho móvil.
 - Que para conservar a los microorganismos dentro del sistema se los induce a formar asociaciones, conocidas como biogránulos. Tecnologías derivadas de los reactores de manto de lodos y flujo ascendente.

MODELO DEL REACTOR EMPLEADO EN ESTE ESTUDIO

En este estudio se emplearon reactores tubulares conocidos como “Filtro Anaeróbico de Lecho Empacado y Flujo Ascendente”, con una relación altura/diámetro de 4:1, poseen en los extremos soldadas bridas que posibilitan, la desobstrucción del sistema y facilitan el acceso al soporte. Sistemas usados para tratar aguas residuales de la industria alimentaria.

El influente se alimenta por la base del reactor, mediante una bomba peristáltica, atraviesa la cámara de mezcla y se distribuye por medio de un plato perforado, que tiene la finalidad doble de sostener el relleno y asegurar un flujo

uniforme, atraviesa el material de soporte y descarga por el lateral superior. Los gases salen por la tapa. Se construyeron dos digestores idénticos para comparar su funcionamiento, variando solamente el tipo de empaque empleado.

Relleno de los filtros y parámetros de operación

Para rellenar los filtros se usaron anillos Pall (Filtro 1) y poliuretano expandido (Filtro 2). Los anillos Pall son cilindros con paredes ranuradas y lengüetas internas, que permiten la fijación de las biopelículas, poseen idénticos diámetros y alturas (5/8 pulgadas). El diseño de pared abierta permite a las áreas interior y exterior ser activas, en el proceso de contacto. Estos anillos mantienen el patrón de flujo, líquido y gaseoso, uniforme. El poliuretano expandido se preparó en forma de discos de 100 mm de diámetro y 0,7 mm de espesor, para sostener los bastones de 200 mm de alto, 20 mm de ancho y 0,7 mm de espesor.

La concentración del influente varió entre los 12-15,8 kg m⁻³ de DQO (demanda química de oxígeno), y se analizó el comportamiento de los reactores empacados con diferente relleno, operando en condiciones mesófilas a una temperatura de 30 ± 2 °C. Para lograr altas cargas orgánicas y analizar el comportamiento de los filtros frente a sobrecargas, se le incorporó sangre diluida al efluente en estudio. Se ajustó el pH del influente en 5-5,5, debido a que si ingresaba con pH cercano a 7, a la salida ascendía a valores cercanos a 9, estado en el que la producción de metano cesaba. Se alimentaron continuamente los reactores por la base, mediante bomba peristáltica armada con dos cabezales, para asegurar idéntico caudal y carga, es decir, idéntica ORL (velocidad de carga orgánica) la que osciló entre 3,6-8,1 kg m⁻³ d⁻¹. El TRH (tiempo de retención hidráulica) ensayado varió entre 1,9-3,8 d.

PARÁMETROS CINÉTICOS DE SISTEMAS ANAERÓBICOS MESÓFILOS

Parámetros cinéticos de degradación del sustrato

Para obtener los parámetros cinéticos de degradación del sustrato, se aplicó la regresión de la ecuación de Monod (1950), en su forma lineal, a los datos obtenidos del sistema una vez alcanzado el estado estacionario. Se representaron parejas de valores de 1/μ (μ=velocidad específica de crecimiento (tiempo⁻¹)), tiempo de retención hidráulica (TRH) en días (d) versus 1/S (S=concentración de sustrato) (kg m⁻³), de cada estado estacionario ensayado, pudiéndose encontrar:

- 1.- El valor 1/μ_M como ordenada al origen.
- 2.- El valor de 1/S, del origen, queda establecido cuando la concentración del sustrato a la salida del tratamiento es igual a la de la entrada, es decir:

$$\frac{1}{DQO_a} = \frac{1}{DQO_s} \quad (1)$$

Siendo:

DQO_a : demanda química de oxígeno (mg O_2/L), en la alimentación

DQO_s : demanda química de oxígeno (mg O_2/L), a la salida

3.- el valor K/μ_M como pendiente de la recta, de acuerdo a la ecuación:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{K_s}{\mu_M} \times \frac{1}{S} + \frac{K_s}{\mu_M} \quad (2)$$

Siendo:

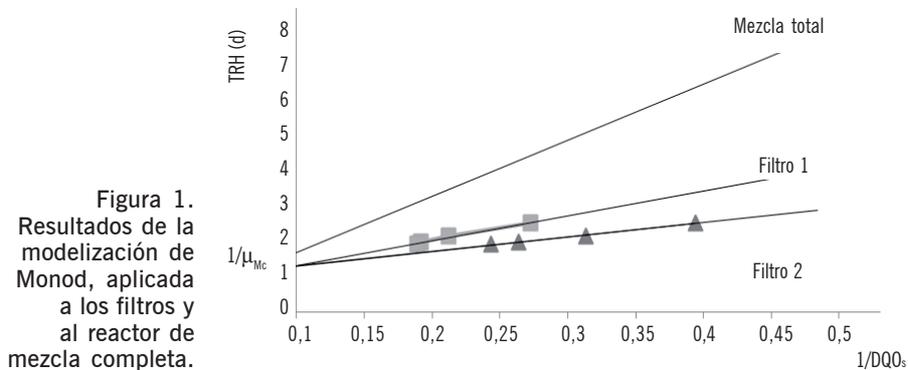
S = concentración de sustrato (kg DQO m^{-3})

μ_m = velocidad específica de crecimiento máxima (t^{-1})

K_s = constante de saturación (kg DQO m^{-3})

Para determinar los efectos de la retención bacteriana y la de sólidos operados en los filtros, se modelizaron los resultados del trabajo de tesis de Vázquez Minguela (1986), surgidos de operar un reactor anaeróbico de mezcla completa a 30 °C, alimentado con efluentes de mataderos, conteniendo 0,98 kg m^{-3} de sólidos volátiles. Los parámetros obtenidos de graficar los resultados experimentales del sistema de Mezcla Total, se caracterizaron con el subíndice cero, valores de m_{M0} y k_0 , y son los que se tomaron como referencia.

La Figura 1, muestra las rectas obtenidas para cada uno de los sistemas ensayados, es decir los filtros 1 y 2, y el de mezcla completa, aplicando el modelo de Monod en su forma lineal.



Análisis cualitativo de la eficiencia de retención de los filtros

El análisis de las rectas permite establecer: que el Filtro 2, es más eficiente que el Filtro 1, porque es menor la pendiente de su recta. Se ha asociado a esta, el efecto sobre la retención de sólidos. Que ambos filtros son más eficientes, que el sistema de mezcla total, también por la misma causa.

La observación del eje de las coordenadas revela: que los filtros presentan menores TRH que el sistema de mezcla total. Se ha relacionado a esta propiedad, con la retención bacteriana.

Estas dos manifestaciones, significan que los filtros son más eficientes que el sistema de mezcla total, como era de esperar, por acción de dos efectos simultáneos, la retención bacteriana y la retención de sólidos.

Determinación cuantitativa de la eficiencia de retención de los filtros

Se ha cuantificado el fenómeno de retención, calculando los factores: F asociado a la retención de biomasa, y G asociado a la retención de sólidos.

Se han usado para el cálculo, las relaciones entre las ordenadas en el origen y entre las pendientes de los distintos sistemas. Teniendo presente por la ecuación 1, la ordenada al origen se encuentra cuando, la concentración del sustrato a la salida del reactor es igual a la de la alimentación.

Se han obtenido las ordenadas al origen, de la gráfica 1:

- $\frac{1}{\mu_{M1}} = 1,1$ (d) $\mu_{M1} = 0,9$ (d⁻¹)
- $\frac{1}{\mu_{M2}} = 1,2$ (d) $\mu_{M2} = 0,83$ (d⁻¹)
- $\frac{1}{\mu_{M0}} = 1,7$ (d) $\mu_{M0} = 0,58$ (d⁻¹)

Se han encontrado los factores debidos a la retención microbiana, como:

$$\begin{aligned} \bullet \quad \mu_{M1} &= \mu_{M0} \times F_1 \\ F_1 &= 1,55 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \bullet \quad \mu_{M2} &= \mu_{M0} \times F_2 \\ F_2 &= 1,4 \end{aligned} \quad (4)$$

Se han obtenido las pendientes de la gráfica 4.1, que permiten obtener los valores de k:

- $\frac{K_1}{\mu_{M1}} = 6,9 \frac{m^2}{Kg_{DQO} \times d}$ $K_1 = 6,2 \frac{Kg_{DQO}}{m^2}$
- $\frac{K_2}{\mu_{M2}} = 4 \frac{m^2}{Kg_{DQO} \times d}$ $K_2 = 3,3 \frac{Kg_{DQO}}{m^2}$
- $\frac{K_2}{\mu_{M2}} = 15,6 \frac{m^2}{Kg_{DQO} \times d}$ $K_0 = 9,05 \frac{Kg_{DQO}}{m^2}$

Una vez encontrados los valores de k, se determinaron los factores debidos a la retención microbiana, según:

- $K_1 = K_0 \times G_1$
 $G_1 = 0,69$ (5)

- $K_2 = K_0 \times G_2$
 $G_2 = 0,36$ (6)

Los valores de F y G son factores cuantitativos de la efectividad del filtro. El análisis de estos valores, permite establecer que cualquier sistema es más eficiente en comparación a otro, cuanto menor sea su ordenada en el origen y su pendiente. Es decir, cuanto **mayor sea F** (menor ordenada en el origen) **y menor sea G** (menor pendiente).

En este estudio: el valor del factor F, del Filtro 1 es ligeramente superior al Filtro 2, aunque la diferencia no es significativa. El valor de G es considerablemente menor en el Filtro 2, lo que permite aseverar su mayor eficiencia.

La diferencia entre los valores de G, y en consecuencia el valor de K en los filtros, indica: que el material influye no solo en el número de microorganismos retenidos, sino quizá también en el tipo. Que existe una diferencia significativa, en el tiempo de retención de sólidos, siendo mayor, como era de esperar en el del filtro relleno con esponja.

Modelo de Monod para Filtros

Para este estudio, se ha tomado como referencia el sistema de Mezcla Total, y a partir de los análisis precedentes, se ha establecido un modelo de Monod para ser aplicado a los filtros: Este modelo permite cuantificar el efecto de un

soporte u otro, mediante los valores experimentales de F y G, calculados mediante las ecuaciones:

$$\frac{1}{\mu(d^{-1})} = TRH(d^{-1}) = \frac{G \times K_0}{F \times \mu_{M0}} \times \frac{1}{S} + \frac{1}{F \times \mu_{M0}} \quad (7)$$

$$\frac{1}{TRH(d)} = \mu(d) = F \times \mu_{M0} \frac{S}{G \times K_0 + S} \quad (8)$$

Si bien es cierto, es posible ponderar el efecto de la retención bacteriana, de acuerdo al valor dçe μ_{M1} y μ_{M2} , cuantificar los factores F y G permite: prever los efectos que por la retención de sólidos y de las bacterias, manifestarán los sistemas; caracterizar a un determinado material de soporte; asociar su valor a factores inherentes a los propios materiales empleados como relleno, tales como: densidad, rugosidad, entre las más preponderantes.

El análisis de las ecuaciones 7 y 8 propuestas, permite inferir que:

G ha de ser menor que F para que se cumpla que: El tiempo de retención mínimo, es menor al usar un filtro, que al emplear un sistema de mezcla total. Los filtros tienen siempre menos pendiente que el sistema de mezcla total, es decir son más eficientes.

Tabla 1. Parámetros cinéticos asociados a la biodegradación anaeróbica de efluentes de mataderos, a 30 °C y las ecuaciones empleadas para su determinación.

Parámetro según Monod	Mezcla total	Filtro 1	Filtro 2
Ordenada en el origen $1/\mu_M$ (d)	$1/\mu_{M0} = 1,7$	$1/\mu_{M1} = 1,1$	$1/\mu_{M2} = 1,2$
μ_M (d ⁻¹)	$\mu_{M0} = 0,58$	$\mu_{M1} = 0,9$	$\mu_{M2} = 0,83$
Pendiente K/μ_M (m ³ /kgDQO.d)	$K_0/\mu_{M0} = 15,6$	$K_{S1}/\mu_{M1} = 6,9$	$K_{S2}/\mu_{M2} = 4$
K_s (kg DQO/m ³)	$K_0 = 9,05$	$K_{S1} = 6,2$	$K_{S2} = 3,3$
F	1	$F_1 = \mu_{M1}/\mu_{M0} = 1,55$	$F_2 = \mu_{M2}/\mu_{M0} = 1,4$
G	1	$G_1 = K_1/K_0 = 0,68$	$G_2 = K_2/K_0 = 0,36$
TRH _{min} (d)	$\frac{K_0 + S_0}{S_0/\mu_{M0}} = 3,31$	$\frac{G_1 K_0 + F_1 S_0}{F_1 S_0 \mu_{M0}} = 2,42$	$\frac{G_2 K_0 + F_2 S_0}{F_2 S_0 \mu_{M0}} = 2,13$

Los parámetros cinéticos asociados a la biodegradación anaeróbica de efluentes de mataderos, a 30 °C y las ecuaciones empleadas para su determinación, se resumen en la Tabla 1.

Parámetros cinéticos de producción de biogás

Se han obtenido los parámetros cinéticos de la producción del biogás, utilizando el balance propuesto por Chen y Hashimoto (1978). El balance propuesto, por los referidos autores, queda establecido por la ecuación:

$$S_0 Y_M = S_0 Y + S Y_M \quad (9)$$

Siendo:

S_0 = concentración de sustrato en el influente (kg DQO m⁻³).

S = concentración de sustrato a la salida del tratamiento (kg DQO m⁻³).

Y_{CH} = Tasa de producción específica de metano (m³CH₄kg⁻¹ SV0).

Y_{MCH} = Máxima tasa de producción específica de metano posible de obtener del residuo según naturaleza del mismo (m³CH₄kg⁻¹ SV0).

Modelo de Chen y Hashimoto para filtros

Para aplicar el balance (9), a los filtros se ha empleado el valor de la concentración de sustrato, surgida de la ecuación 8, que representa el modelo de Monod propuesto para filtros, según la cual el valor del sustrato, queda establecido como:

$$S = \frac{GK_0}{TRH.F.\mu_{M0} - 1} \quad (10)$$

Resultando de aplicar las ecuaciones 9 y 10, el Modelo de Chen y Hashimoto aplicado a filtros:

$$Y = Y_{MCH4} \left[1 - \frac{GK_0}{S_0(TRH.F.\mu_{M0} - 1)} \right] \quad (11)$$

Esta expresión, permite calcular la producción máxima de biogás y/o de metano (Y_{MCH4}), que pueden obtenerse al tratar efluentes de mataderos, con los filtros ensayados, en condiciones mesófilas.

Determinación de la producción de metano

La producción de metano se la obtiene graficando, el volumen diario de biogás producido a diferentes velocidades de alimentación (D), en cada uno de los digestores.

Se destaca que: cada valor de D ensayado, corresponde a un estado estacionario alcanzado, durante el transcurso de la experimentación; la representación gráfica de la producción de biogás en función de la inversa del tiempo de retención (1/TRH), es una recta; el mayor valor de producción alcanzado, lógicamente corresponde al de mayor tiempo de retención estudiado, es decir, a la menor de velocidad de dilución aplicada.

Las rectas obtenidas, se observan en la Figura 2. A través de la cual es posible analizar la relación entre el volumen de biogás producido diariamente, por kg de DQO del influente ($\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{DQO}_a$), en función de la velocidad de alimentación ($D = \text{d}^{-1}$).

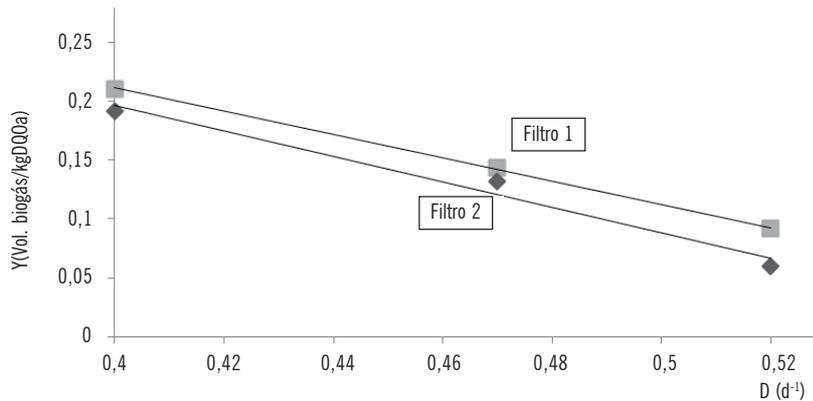


Figura 2. Volumen de biogás producido diariamente, por kg de DQO del influente ($\text{m}^3 \text{CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{DQO}_a$), en función de la velocidad de alimentación (D) (d^{-1}).

Determinación de la producción máxima de metano

De la Figura 2 es posible, conocer para cada uno de los filtros ensayados:

- el valor de Y_{CH_4} , como la ordenada al origen

Con este valor y despejando Y_{MCH_4} de la ecuación 11 y usando como ya se indicara, los parámetros resultantes de la modelización de Monod para filtros, se obtiene la producción máxima de metano.

$$Y_{MCH_4} = \frac{Y}{\left(1 - \frac{GK_0}{S_0(TRH.F\mu_{M0} - 1)}\right)} \quad (12)$$

En la Tabla 2, se presentan los parámetros de producción y producción máxima de metano, obtenidos modelizando la respuesta de los sistemas anaerobios mesófilos, a partir de la ecuación de Chen y Hashimoto para filtros.

Tabla 2. Producción y producción máxima de metano por kg de DQO alimentado.

Reactor	D(d ⁻¹)	TRH (d)	Y _{CH₄} (m ³ CH ₄ kg ⁻¹ DQO _a)	Y _{MCH₄} (m ³ CH ₄ kg ⁻¹ DQO _a)
Filtro 1	0,4	2,5	0,21	0,24
Filtro 2	0,4	2,5	0,19	0,20

La producción de metano y la producción máxima de metano, corresponden a mediciones obtenidas en cada uno de los filtros una vez alcanzado el estado estacionario y durante la operación al mayor tiempo de retención hidráulico ensayado.

Bibliografía

- CHAN, Yi Jing; Chong Mei Fong; Law Chung Lim and D.G. Hassell. 2009. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal* 155: 1-18.
- CHEN, Y.R. and A.G. HASHIMOTO. 1978. Kinetic of methane fermentation. *Biotechnology Bioengineering* 8 (Symp) 269.
- CHIDIAK, M.A.; D. RAMOS LÓPEZ y M. MOKOBODZKI ONGARO. 2009. Estudio para la identificación de oportunidades de mejoras en la gestión ambiental MIPyMEs en Bs. As. CENIT para la Agencia de Protección Ambiental de la Ciudad de Buenos Aires (APRA) Argentina.
- DEL POZO, R. and V. DIEZ. 2006. "Integrated anaerobic-aerobic fixed-film reactor for slaughterhouse wastewater treatment". *Journal of chemical Technology and Biotechnology* 81: 282-288.
- LOPEZ, I. and L. BORZACCONI. 2010. "Modelling of slaughterhouse solid waste anaerobic digestion: Determination of parameters and continuous reactor simulation". *Waste Management* 30: 1813-1821.
- MONOD J. 1950. La technique de culture continue; theory et applications. *Annals l' Institute Pasteur* 79: 390-410.
- PADILLA GASCA, E.; A. LÓPEZ LÓPEZ and J. GALLARDO VALDEZ. 2011. Evaluation of stability factors in the Anaerobic Treatment of slaughterhouse wastewater. *Bioremediación and Biodegradación* Vol. 2(1).
- VÁZQUEZ MINGUELA, J. 1986. Estudio de los parámetros de la biometanización de aguas residuales de mataderos y su aplicación al diseño de digestores. Tesis Doctoral. E.T.S.I. Agrónomos. UPM. Madrid. España.



*Esta edición se terminó de imprimir
en el mes de Junio de 2017*

ORIENTACIÓN GRÁFICA EDITORA SRL

Gral. Rivas 2442 - C1417FXD Buenos Aires - Argentina
Tel./Fax (011) 4501-5427 / 4504-4851
e-mail:sergiowaldman@yahoo.com.ar
www.ogredit.com.ar

