

3. Aspectos generales sobre la congelación del pescado

3.1. Formación de cristales de hielo

El pescado contiene alrededor del 75 % de su peso en agua. El proceso de congelado convierte la mayoría del agua en hielo. El agua se encuentra disuelta o en estado coloidal, lo cual baja el punto de congelación por debajo de 0°C; esta disminución es proporcional a la concentración de solutos (Garthwaite, 1997). El punto de congelación en el pescado se ubica entre -1°C y -2°C. Durante el proceso de congelado, el agua es convertida en hielo en forma gradual, mientras que las concentraciones de sales orgánicas e inorgánicas se incrementan, disminuye el punto de congelación. Cuando la temperatura llega a -25°C, el 90-95% del agua se halla en estado congelado. Aquí no se incluye el agua que se halla ligada (por ejemplo aquella químicamente unida a sitios específicos como lo son los grupos carbonilos y grupos aminos de las proteínas), la cual no está disponible al congelarse.

Sin embargo, la mayor parte del agua (alrededor del 75-80%) se encuentra congelada cuando la temperatura se encuentra entre -1°C y -5°C. Este rango de temperatura es conocido como *zona crítica* de congelación (Heen y Karsti, 1965; Dyer, 1971).

Durante el proceso de congelado, la temperatura del pescado disminuye rápidamente desde su temperatura inicial hasta debajo de 0°C. Luego, la misma baja muy lentamente hasta que la mayoría del agua ha cambiado de estado y se ha transformado en hielo. Una vez pasada la zona crítica, la temperatura disminuye rápidamente (Johnston y col., 1994). A fin de detener el proceso de deterioro, es importante atravesar la zona crítica lo más rápido posible.

La formación de cristales de hielo ocurre en dos etapas. Primeramente se produce una “nucleación”, que corresponde a la formación de pequeñas partículas insolubles suspendidas en el líquido o la agregación al azar de moléculas de agua hasta un tamaño crítico. En segundo término, ocurre el crecimiento de los cristales (Garthwaite, 1997).

Es conocido que la baja remoción de calor da como resultado un congelado lento (velocidad de congelación alrededor de 0,2 cm/h), produciéndose cristales de hielo comparativamente grandes en tamaño y baja cantidad, los cuales pueden causar la ruptura de las membranas celulares, una pérdida de fluidos y cambios en la textura del producto descongelado.

En contraste, una rápida remoción del calor, conduce a un congelado rápido (velocidad de congelación alrededor de 0,5 cm/h), produciendo un gran número de cristales pequeños, por lo que se reduce la posibilidad de ruptura.

Sin embargo, en el pescado, las membranas celulares pueden ser consideradas lo suficientemente elásticas como para resistir el daño causado por la presencia de grandes cristales de hielo (Johnston y col., 1994). Este hecho por lo tanto, no origina una pérdida evidente de agua en el descongelado. En efecto, la mayoría del agua que se halla unida a estructuras proteicas no se elimina por el goteo en el descongelado.

En el descongelado, se produce igualmente una pérdida de fluidos de la estructura muscular, la cual puede ser explicada por la desnaturalización proteica durante el proceso de congelado, causando la pérdida de la capacidad de ligar agua. La desnaturalización proteica es dependiente de la concentración de enzimas y la temperatura. El incremento de la concentración de enzimas aumenta el grado de desnaturalización, mientras que la disminución de la temperatura la reduce. En efecto, cuando la temperatura baja, la mayoría del agua es convertida en hielo y la concentración de enzimas en solución aumenta, por lo tanto por debajo del punto de congelación del agua, la concentración de enzimas y la temperatura están estrechamente relacionadas (Garthwaite, 1997).

El rango óptimo de temperatura para desnaturalización es de -1°C a -2°C . Por lo cual, el tiempo para atravesar esa zona de temperatura durante el congelado debe ser tan corto como sea posible, a fin de reducir al mínimo el goteo en el descongelado. Esta es la principal diferencia desde el punto de vista de la calidad entre el congelado lento y rápido del pescado (Johnston y col., 1994).

Cuando el producto se ha congelado lentamente o cuando han ocurrido fluctuaciones de temperatura durante el almacenaje se produce una desnaturalización proteica, donde los cristales de hielo crecen extrayendo agua ligada a las proteínas, de manera que este agua al perderse durante el descongelado también arrastra nutrientes hidrosolubles. Este proceso cambia la textura del alimento, provocando un endurecimiento del mismo, disminuyendo la solubilidad y el valor nutritivo.

El término congelado rápido es aplicado para la mayoría de los procesos de congelado. Resulta dificultoso definirlo. En Gran Bretaña por ejemplo, este término se aplica cuando se reduce la temperatura desde 0°C hasta -5°C en dos horas o menos. También se utiliza el término congelado rápido individual (individual quick frozen - IQF -)

El movimiento del frente de hielo depende de factores tales como la forma, las propiedades térmicas del pescado y el tipo de congelador utilizado. Durante el proceso de

congelado, la temperatura del pescado debe ser reducida hasta -30°C , antes de ser transferido al depósito. La mayoría de los congeladores comerciales, funcionan a temperaturas desde -35°C a -40°C .

Se denomina tiempo de congelado, al tiempo necesario para reducir la temperatura en el centro del pescado a -20°C (Garthwaite, 1997).

3.2. Tipos de congeladores

De acuerdo a Sikorski y Kolakowska (1994) existen los siguientes tipos de congeladores:

Por aire: una corriente de aire frío extrae el calor del producto hasta conseguir la temperatura final. Es el método más ampliamente usado, debido a su gran versatilidad. Se los utiliza para congelar tanto peces enteros de distintas formas y tamaños o pescados procesados, depositados en bandejas o en armarios. El aire circula a -30°C o -40°C a una velocidad de 4-6 m/s, obteniendo un congelado rápido.

Por contacto: mediante una superficie fría en contacto directo con el producto. Son los denominados congeladores de placas, los cuales se emplean principalmente en la congelación de filetes, presentados en bloques. El íntimo contacto con el material a congelar es requisito previo para el eficaz aprovechamiento de la elevada tasa de transferencia de calor por conducción en placas a -40°C . La característica común de este procedimiento está dada por una mínima deshidratación y una elevada velocidad de congelación. Según la disposición de las placas pueden clasificarse en verticales u horizontales.

Criogénico: se utilizan fluidos criogénicos, nitrógeno o dióxido de carbono, que sustituyen al aire frío para conseguir el efecto congelador. La velocidad de congelación es muy alta, debido al contacto directo del alimento con el líquido refrigerante. Este tipo de congelación genera mínimas pérdidas de peso en el producto

En el caso de buques congeladores, se utilizan los túneles de aire para la mayoría de los pescados, siendo empleados los congeladores en placas para los filetes. El tiempo de congelación para el caso de los túneles con circulación de aire es de aproximadamente 2-3 horas. Mientras que en el caso de los congeladores en placas, el tiempo requerido es de 30-40 minutos.

3.3. Efecto de la congelación sobre los microorganismos

La congelación reduce la actividad del agua y detiene el crecimiento bacteriano. La baja actividad del agua (a_w) en el pescado congelado, debida a la formación de hielo, y el almacenaje a bajas temperaturas, inhiben la actividad bacteriana y ejerce un efecto letal sobre algunos microorganismos (Sikorski y Kolakowska, 1994). Por lo tanto se puede decir que el congelado preserva al pescado por una combinación de la reducción de la temperatura y una disminución en la actividad del agua (Johnston y col., 1994).

Los microorganismos que sobreviven a la congelación encuentran mejores condiciones de proliferar en el pescado descongelado que en el pescado sin congelar. Esto es debido a que disponen del agua de goteo producida en el descongelado y a los cambios en la textura del producto causados por el congelado y posterior descongelado (Sikorski y Kolakowska, 1994).

Ingram (1951) resumió los hechos que ocurren en determinados microorganismos como consecuencia de la congelación del siguiente modo:

- i- Hay una súbita mortalidad en el momento de la congelación, que varía de acuerdo con la especie.
- ii- El porcentaje de células que sobreviven inmediatamente después de la congelación es relativamente independiente de la velocidad de congelación.

Las bacterias se diferencian por su capacidad de resistir al proceso de congelación, siendo los cocos generalmente más resistentes que los bacilos gramnegativos. De las bacterias causantes de intoxicaciones alimentarias, las salmonellas son más sensibles que los *Staphylococcus aureus* o que las células vegetativas de los clostridios, mientras que las endosporas y las toxinas causantes de intoxicaciones alimentarias aparentemente no son afectadas por las temperaturas bajas.

Se ha demostrado que luego de 270 días de almacenamiento en estado congelado, se produce una importante reducción del número de células viables en todas las especies de salmonellas, pero en ningún caso se eliminaron todas las células (Jay, 1994).

Desde el punto de vista estricto de la conservación de alimentos, la congelación no debe ser considerada un procedimiento para destruir los microorganismos contenidos en ellos (Sikorski y Kolakowska, 1994). Por el contrario, se ha señalado que alimentos tales como el pescado congelado, aumentan la viabilidad de las bacterias (Jay, 1994).

3.4. Dimetilamina

Ciertos tipos de pescados contienen una enzima, la OTMA-asa, que convierte el OTMA en cantidades equimolares de DMA y FA. Así para los peces gádidos, la DMA es producida junto con el FA durante el almacenamiento en congelación, con el concomitante endurecimiento de las proteínas inducido por el FA. La cantidad de proteína desnaturalizada es proporcional a la cantidad de FA producido, siendo de utilidad la medición de DMA como parámetro de calidad en los pescados gádidos almacenados en congelación. Mucho del FA se une al tejido, dejando de ser extraíble y no puede ser medido cuantitativamente (Almandós y col., 1984).

La DMA es producida en forma autolítica durante el almacenamiento congelado. En pescados gádidos, como la merluza se ha encontrado que puede servir como un indicador confiable del endurecimiento inducido por FA (Gil y col., 1979). Por estar asociada con las membranas del músculo, su producción se incrementa por la manipulación brusca y por las fluctuaciones de temperaturas durante el almacenaje en frío. La DMA tiene poco o ningún efecto en el sabor o la textura del pescado, pero es un indicador indirecto de la desnaturalización de las proteínas, generalmente ocasionada por una incorrecta manipulación del pescado antes o durante el almacenaje congelado. También es posible que se forme DMA en pescados congelados por vías no enzimáticas, las cuales no se hallan completamente dilucidadas (Moya y Lovazzano, 2006).

3.5. Cambios en los lípidos por congelación

Los cambios en los lípidos son responsables tanto directa como indirectamente de las alteraciones en la calidad que sufren los alimentos marinos congelados. Comprenden procesos de lipólisis, oxidación lipídica e interacciones de los productos resultantes con componentes no grasos.

Las lipasas endógenas del pescado son relativamente resistentes a las bajas temperaturas, conservando buena parte de su actividad en los tejidos congelados.

La oxidación de lípidos en alimentos marinos almacenados en congelación no es primariamente de naturaleza enzimática, aunque en los últimos tiempos se ha informado sobre la participación de lipoxigenasa y enzimas microsómicas. En el pescado con más del 2% de lípidos, los productos de oxidación reducen significativamente las calificaciones sensoriales (Sikorski, 1994).

3.5.1. Lipólisis

En el pescado congelado, la lipólisis se inicia con la degradación de los fosfolípidos. Las lisofosfolipasas exhiben por lo común máxima actividad.

La hidrólisis de los fosfolípidos es la causa principal de la rápida acumulación de AGL en la carne congelada de muchas especies de pescado. La velocidad de descomposición es tal que, al cabo de estar un año almacenado el pescado magro a -20°C , la cantidad de fosfolípidos desciende entre el 20 y el 40% de su valor inicial. Temperaturas más altas, por ejemplo de -10°C , pueden tener como consecuencia la descomposición de la mayoría de los fosfolípidos ya durante el primer mes de depósito.

Los TG se hidrolizan en el pescado congelado menos fácilmente, mientras que los ésteres de colesterol y las ceras se modifican sólo en un ligero grado. Las lipasas son más activas en los músculos oscuros que en los blancos. Por el contrario, las fosfolipasas exhiben idéntica actividad en ambos tipos de músculo (Huss, 1998).

El contenido de AGL es el parámetro más popular para medir la lipólisis acontecida en el pescado. En cada especie, el grado de lipólisis depende de la época de captura, sexo, madurez de las gónadas y de otros factores relacionados con las técnicas de procesado.

El desmenuzamiento del pescado previo a la congelación, acelera la lipólisis en estado congelado. Además, el tipo de almacenaje antes del congelado, acelera la hidrólisis de los FL. Así, los AGL pueden llegar a constituir el 30% de los lípidos totales en el pescado magro y sólo un porcentaje muy bajo en el pescado graso (Sikorski, 1994).

3.5.2. Oxidación de los lípidos

La oxidación lipídica sigue la ruta clásica de los radicales libres (Figura 7).

Los hidroperóxidos son muy inestables, desdoblándose en aldehídos, cetonas, alcoholes, ácidos grasos de cadena corta e hidrocarburos. Se supone que los compuestos carbonílicos volátiles son los responsables del olor y sabor a rancio (Olafsdottir y col., 1997).

Los productos de oxidación son muy reactivos y afectan las propiedades funcionales y el valor nutritivo del pescado. La formación de estos compuestos es el factor que limita el tiempo de vida de una especie grasa en estado congelado (Aubourg, 1999).

Los efectos de la oxidación lipídica se aprecian por un cambio de pigmentación en la superficie de filetes congelados, así como en el deterioro en la textura de los mismos.

La oxidación de los lípidos del pescado congelado es el resultado final de interacciones de varios factores tales como la composición de la grasa, la composición de ácidos grasos insaturados, la constitución molecular de los FL y los TG, el nivel de antioxidantes, el pH y la cantidad de agua sin congelar. Como consecuencia de estos factores y de sus interacciones, el control de las condiciones de almacenaje no es suficiente para predecir el grado de enranciamiento en alimentos marinos congelados. La intensidad de la rancidez varía aún incluso dentro de la misma especie. Ejemplares de la misma especie y con similares contenidos de lípidos pueden diferir en su tasa de oxidación lipídica hasta en un 300% al final de varios meses de depósito. El nivel de enranciamiento depende del grado de procesado anterior a la congelación. La piel constituye un obstáculo contra la oxidación, barrera que pierde eficacia cuando en ella faltan escamas o pigmentaciones negras. En cambio, la presencia de lipoxigenasa en la piel acelera la oxidación, lo que se evidencia especialmente en desmenuzados congelados entremezclados con fragmentos de piel (Sikorski, 1994).

Los resultados de las pruebas sensoriales de enranciamiento se corresponden escasamente con el tiempo de depósito del pescado congelado. En la mayoría de los tests más difundidos, las mejores correlaciones se registran entre el VP y el Índice de TBA (Huss, 1998).

3.5.3. Interacciones

La lipólisis y la oxidación de los lípidos se influyen mutuamente. La hidrólisis puede acelerar la oxidación de los TG. En cambio la oxidación de los FL puede verse inhibida por la hidrólisis (Huss, 1998).

La peroxidación de los lípidos puede influir sobre la susceptibilidad de los FL a la acción de fosfolipasas específicas. Existen muchas interacciones entre los lípidos del pescado y sus productos de oxidación con las proteínas. Tales interacciones pueden dar como resultado diversos complejos lipo-proteicos, así como diferentes productos de moléculas pequeñas. La formación de estos compuestos puede influir en el valor sensorial del alimento a nivel de aroma (formación de nuevos compuestos aromáticos), color (reacción de pardeamiento) y textura (desnaturalización y entrecruzamiento proteico) (Aubourg, 1999). Se forman entre otras, sustancias castañas rojizas cuyos equivalentes “in vivo” son los pigmentos de la lipofuscina, utilizados para determinar la edad de los crustáceos marinos. Se forman al reaccionar compuestos carbonílicos de eicosapentaenoato

conjugados con aminoácidos o con taurina en calamares. La interacción lípidos-proteínas retarda la oxidación de las grasas durante el almacenamiento (Sikorski, 1994)

3.5.4. Influencia de fluctuaciones en la temperatura

En la práctica comercial, dentro del rango de temperatura en el cual el pescado permanece congelado, pueden tener lugar fluctuaciones en esta magnitud causadas durante el transporte del producto y/o como consecuencia de una sobrecarga de las cámaras frigoríficas de almacenaje (Undeland, 1995).

Ke y col. (1976) informaron que entre 6 y 10 meses de almacenaje de caballa a -45°C , no tienen lugar cambios significativos en los valores de VP como tampoco en el nivel de AGL.

A temperaturas más altas estos parámetros aumentan con el tiempo. A -28°C ocurre una oxidación lipídica insignificante, mientras que fluctuaciones entre -28°C y -10°C producen incrementos significativos en el VP luego de los 10 meses. Sin embargo, el VP no se modifica significativamente por fluctuaciones entre -28°C y -18°C .

El aumento de la temperatura en el estado congelado y sus fluctuaciones afectan más a la hidrólisis que al VP. Ke y col. (1976) consideraron que los efectos de las fluctuaciones en la temperatura sobre VP y AGL fueron principalmente resultado del incremento promedio en la temperatura de almacenaje más que del descongelado parcial.

Todo indica que para los pescados grasos el medio más eficaz para controlar el deterioro oxidativo es disminuir la temperatura de congelado.

3.6. Toxicidad de los productos de oxidación

Los productos de oxidación lipídica han sido indicados como tóxicos químicos y se hallan relacionados con procesos del deterioro en el hombre, incluyendo el envejecimiento (Tappel y Dillard, 1981).

Algunos de estos compuestos oxidados se producen prácticamente en todos los alimentos almacenados (Pearson y col., 1983), disminuyendo su valor nutritivo (Shibamoto y Bjeldanes, 1996).

La implicancia de los lípidos alimenticios sobre la salud humana es notoria. Existe una relación entre la toxicidad de los productos de oxidación y ciertas enfermedades como son la enfermedad cardíaca, la muerte súbita y el cáncer (Pearson y col., 1983).

El malonaldehído, compuesto producido durante la autooxidación de ácidos grasos poliinsaturados, sería el responsable de diversos trastornos en la salud. Uno de los cuales es el efecto mutagénico al reaccionar con el ADN en las bases de guanina y citosina (Reiss y col., 1972). Los productos de oxidación también pueden reaccionar con proteínas y aminoácidos causando daños en el alimento y otros sistemas biológicos (Gardner, 1979).

Especialmente tóxicos son los peróxidos de los ácidos grasos no saturados. El peróxido del ácido linolénico tiene acción tóxica sobre el miocardio (Lindner, 1995).

En general al estar el colesterol involucrado en numerosos procesos y siendo uno de los constituyentes principales de las membranas celulares, la presencia de sus óxidos en los alimentos provoca serios problemas a las células por modificar sus funciones de barrera, alterar las propiedades de los vasos sanguíneos y finalmente por su acción mutagénica (Silvestre, 1998).

Como síntomas de intoxicación por grasas rancias observados en animales de experimentación se citan una baja tasa de crecimiento, cardiomiopatías, hepatomegalia, anemia hemolítica y carencias secundarias de vitaminas E y A (Sikorski, 1994). Desde el punto de vista de inspección, todo producto que presente signos de rancidez avanzados, debe ser decomisado, ya que puede causar disturbios a nivel digestivo y alterar la absorción de vitaminas liposolubles (Perez Solmeron, 1985).

3.7. Vida comercial de productos marinos congelados

La calidad del pescado congelado se pierde gradualmente durante el almacenaje a una velocidad que depende del producto, del procesado y de las características del envasado ó “packaging” (PPP) así como de la temperatura (Sikorski, 1994). La vida comercial de un producto puede expresarse como:

- i) La vida de alta calidad (high quality life: HQL), definida como el tiempo de almacenaje del producto con una alta calidad inicial hasta el momento en que aparece la primera diferencia de calidad estadísticamente significativa ($p < 0,01$).
- ii) La vida de depósito en la práctica (practical storage life: PSL), definida como el tiempo de almacenaje durante el cual el producto conserva sus propiedades características y su aptitud para el consumo humano.

Para obtener una prolongada vida de almacenaje de los alimentos marinos congelados, las cámaras frigoríficas se deberían mantenerse entre -30 y -35°C . Sin embargo las temperaturas comúnmente empleadas en productos marinos congelados varían

entre -18 y -29°C (Sikorski, 1994). De acuerdo al criterio empleado, la vida comercial informada para productos marinos congelados presenta importantes variaciones. Además, no siempre se especifica las características PPP. En general, para productos congelados la relación PSL/HQL es de 2 a 5.