

# Tratamientos químicos para evitar el ennegrecimiento de los crustáceos

por

RAFAEL ESTABLIER \*

El ennegrecimiento de los crustáceos, según demostraron ALFORD y FIEGEL (1952), es debido a la acción de una enzima oxidante contenida en el propio crustáceo, no teniendo influencia en este proceso la acción de los microorganismos ni tampoco los cambios químicos producidos por ellos en los crustáceos. Asimismo vieron estos investigadores que el desarrollo de las manchas era totalmente inhibido cuando se mantenían los crustáceos en condiciones anaerobias o cuando se trataban con agentes fuertemente reductores o bien se mantenían los crustáceos a temperaturas superiores a 20°C.

El método tradicional de conservación de crustáceos, consiste en espolvorear éstos con ácido bórico o con una mezcla de ácido bórico e hiposulfito sódico y colocarlos en cajas con hielo triturado o congelarlos. Con este procedimiento se obtienen buenos resultados, pero tiene el grave inconveniente de que el ácido bórico es tóxico para los seres humanos. Como tal ha sido declarado por el Comité de Expertos de la FAO-OMS, recomendando su exclusión como conservador de alimentos, debido principalmente a que inhibe el crecimiento, produce irritaciones intestinales y afecciones renales y se acumula en las reservas lipídicas, en el hígado y sistema nervioso. Asimismo el empleo de ácido bórico como agente conservador de alimentos se encuentra prohibido en todos los países de la Comunidad Económica Europea (C.E.E.) y en España fue prohibido también por resolución de la Dirección General de Sanidad de 7 de julio de 1965 (B.O. del Estado del 21).

\* Laboratorio de Cádiz. Instituto de Investigaciones Pesqueras. Puerto Pesquero. Cádiz.

En el año 1964, el Laboratorio de Cádiz del Instituto de Investigaciones Pesqueras inició un estudio con objeto de encontrar un producto que pudiera sustituir al ácido bórico en la conservación y prevención de la melanosis de los crustáceos. En estos estudios sólo se realizaron experiencias a bordo de barcos de conservación por hielo, ya que, en aquella época, la flota congeladora dedicada a la pesca de crustáceos era muy escasa. Los resultados obtenidos están especificados en un trabajo anterior (ESTABLIER, 1965), habiéndose comprobado que el metabisulfito potásico espolvoreado en proporciones de 1000 a 1500 gr por caja de crustáceos de 35-40 kg era efectivo para un período de tiempo comprendido entre los 3 y 15 días después de haber sido preparadas a bordo las cajas experimentales.

Durante los años 1966, 1967 y 1968 se siguieron realizando experiencias, a petición de los armadores de buques de pesca de Cádiz y Huelva, encaminadas principalmente a poner a punto un tratamiento para la prevención de la melanosis en los crustáceos congelados y a tratar de encontrar otros productos para aumentar el tiempo de conservación de los crustáceos almacenados en hielo. En estas experiencias colaboraron la Dirección General de Sanidad Veterinaria con sus Jefaturas Provinciales de Cádiz y Huelva, las Asociaciones de Armadores de Buques de Pesca de Cádiz y Huelva y el Instituto de Investigaciones Pesqueras (Laboratorio de Cádiz), que fue el que llevó la Dirección Técnica de las experiencias.

En los ensayos realizados con crustáceos congelados se emplearon diversos productos en disolución y en los hechos con hielo se experimentaron también soluciones y espolvoreo de los productos sólidos. A continuación se hace una exposición de los métodos empleados y de los resultados obtenidos con las principales experiencias, estando descritas la totalidad de ellas en un trabajo anterior (ESTABLIER, 1969).

## **A) CRUSTÁCEOS CONGELADOS**

Todas las experiencias se realizaron a bordo de pesqueros congeladores; los productos ensayados eran de tipo comercial. Para la preparación de los ensayos se les entregó a los contra maestres o patrones de las embarcaciones baños de plástico de unos 25 litros de capacidad que tenían marcado un nivel que correspondía a un volumen determinado (10 a 15 litros). Asimismo se les entregaba también bolsas numeradas conteniendo la cantidad del producto correspondiente para preparar el volumen marcado en el baño a la concentración deseada. Una vez preparadas las soluciones, se introducían dentro del baño porciones de 5 kilos de crustáceos y

se mantenían dentro de él el tiempo indicado. Después de tratados los crustáceos se colocaron en cajas y se congelaron.

Una vez llegados a puerto los barcos que habían preparado las cajas experimentales, se calificaron organolépticamente las muestras por un jurado que en la casi totalidad de las experiencias estaba compuesto por un representante de los armadores, un exportador de mariscos, el Inspector Provincial de Sanidad Veterinaria y un miembro del Instituto de Investigaciones Pesqueras, empleando el siguiente sistema de graduación: Muy Bueno (MB), Bueno (B), Regular (R), Malo (M) y Muy Malo (MM). Posteriormente se procedió a efectuar los oportunos análisis para determinar el contenido en  $\text{SO}_2$  retenido en los tejidos de los crustáceos. Las muestras procedentes de estos ensayos se descongelaron y se pusieron con hielo triturado durante 48 horas. Pasado este tiempo, los crustáceos se volvieron a examinar organolépticamente al objeto de determinar si habían sido afectados de melanosis durante este período.

Los ensayos realizados con cantidades industriales fueron llevados a cabo por los contramaestres de los barcos, preparando, dentro de tinas de 500 a 1000 litros, soluciones de los productos y sumergiendo los crustáceos en estas soluciones (concentraciones y tiempos indicados en la tabla I). Las soluciones, una vez usadas, se cambiaron cada 24 horas o bien cuando se habían sumergido en ellas de 1 a 1,5 veces el peso de crustáceos por litros del baño.

En la tabla I están indicadas las 31 experiencias que se realizaron a bordo de barcos congeladores así como los productos que se emplearon y la duración de los baños y en la tabla II se dan los resultados de los análisis de  $\text{SO}_2$  residual y de los exámenes organolépticos de las muestras a la llegada a puerto de las mismas y después conservadas 48 horas en hielo.

En las tablas I y II se observa que, exceptuando las experiencias que se realizaron con ácido cítrico-ácido ascórbico (n.º 3), hiposulfito sódico (ensayos 4 y 9) y ácido cítrico (ensayos 5 y 16), en todas las demás experiencias se obtuvieron resultados positivos. Es decir, que empleando soluciones de metabisulfito sódico o potásico e hidrosulfito sódico se previene eficazmente la melanosis de los crustáceos congelados aun después de 48 horas conservados en hielo, una vez descongelados.

Con respecto a la concentración y duración de los baños, en la tabla I observamos que, para los tres compuestos que han resultado efectivos —metabisulfitos de sodio y potasio e hidrosulfito sódico— las concentraciones óptimas oscilan entre el 2,5 y el 6 % con tiempos de inmersión de los crustáceos en los baños de 2 a 7 minutos.

T A B L A I

## Ensayos realizados a bordo de barcos congeladores

Ensayo n.º	Barco	Fecha salida	Fecha llegada	Días de conserv.	Crustáceo	Producto empleado	Tratamiento y duración baño
1	Salmedina	1-2-66	2-4-66	89	Gambas	Metabisulfito Potásico	Sol. 2 % 3 minutos
2	Salmedina	1-2-66	2-4-66	88	Gambas	Metabisulfito Potásico	Sol. 4 % 3 »
3	C. Veiga	2-4-66	6-6-66	76	Chorizos	Ac. Cítrico-Ac. Asc.	Sol. 0,5 % 2 »
4	C. Veiga	2-4-66	6-6-66	76	Chorizos	Hiposulfito Sódico	Sol. 3 % 2 »
5	C. Veiga	2-4-66	6-6-66	76	Chorizos	Acido Cítrico	Sol. 1,5 % 2 »
6	C. Veiga	11-6-66	23-8-66	68	Gambas	Metabisulfito Potásico	Sol. 3 % 2 »
7	C. Veiga	11-6-66	23-8-66	68	Gambas	Metabisulfito Potásico	Sol. 5 % 2 »
8	C. Veiga	11-6-66	23-8-66	68	Gambas	Metabisulfito Sódico	Sol. 5 % 2 »
9	C. Veiga	11-6-66	23-8-66	68	Gambas	Hiposulfito Sódico	Sol. 5 % 2 »
10	C. Veiga	11-6-66	23-8-66	68	Chorizo bl.	Metabisulfito Potásico	Sol. 5 % 5-7 »
11	C. Veiga	11-6-66	23-8-66	68	Gambas	Metabisulfito Potásico	Sol. 5 % 5-7 »
12	Ubalino Queiroz	17-7-66	1-10-66	93	Gambas	Metabisulfito Potásico	Sol. 2,5 % 3 »
13	Ubalino Queiroz	17-7-66	1-10-66	93	Gambas	Metabisulfito Potásico	Sol. 4 % 3 »
14	Ubalino Queiroz	17-7-66	1-10-66	93	Gambas	Metabisulfito Potásico	Sol. 3,5 % 3 »
15	Ubalino Queiroz	17-7-66	1-10-66	93	Gambas	Hidrosulfito Sódico	Sol. 2,5 % 3 »
16	Ubalino Queiroz	17-7-66	1-10-66	93	Gambas	Acido Cítrico	Sol. 1 % 3 »
17	Esmeraldo Doming.	25-10-66	12-12-66	41	Gambas	Metabisulfito Potásico	Sol. 5 % 5 »
18	Esmeraldo Doming.	25-10-66	12-12-66	41	Chorizo rojo	Metabisulfito Potásico	Sol. 5 % 5 »
19	Esmeraldo Doming.	25-10-66	12-12-66	41	Chorizo bl.	Metabisulfito Potásico	Sol. 5 % 5 »
20	Jacinto Verdaguer	8-2-67	26-3-67	39	Gambas	Hidrosulfito Sódico	Sol. 4 % 5 »
21	Jacinto Verdaguer	8-2-67	26-3-67	39	Gambas	Hidrosulfito Sódico	Sol. 4,5 % 5 »
22	Jacinto Verdaguer	8-2-67	26-3-67	39	Gambas	Hidrosulfito Sódico	Sol. 5 % 5 »
23	Jacinto Verdaguer	8-2-67	26-3-67	39	Gambas	Metabisulfito Potásico	Sol. 5 % 5 »
24	Consuelo Veiga	9-1-67	27-3-67	65	Gambas	Metabisulfito Sódico	Sol. 4 % 5 »
25	Consuelo Veiga	9-1-67	27-3-67	65	Gambas	Hidrosulfito Sódico	Sol. 4 % 5 »
26	Jacinto Verdaguer	29-3-67	15-5-67	42	Gambas	Hidrosulfito Sódico	Sol. 6 % 5 »
27	Jacinto Verdaguer	29-3-67	15-5-67	42	Gambas	Hidrosulfito Sódico	Sol. 7 % 5 »
28	Salmedina	23-2-67	1-6-67	60	Gambas	Hidrosulfito Sódico	Sol. 3,5 % 5 »
29	Consuelo Veiga	9-1-68	29-6-68	159	Gambas y Chor.	Metabisulfito Potásico	Sol. 5 % 5 »
30	Capitán Emilio		16-9-68	—	Chorizo roj. y bl.	Metabisulfito Potásico	Sol. 5 % 5 »
31	Andes		16-9-68	—	Chorizo roj. y bl.	Metabisulfito Potásico	Sol. 5 % 5 »

T A B L A II

Resultados de los análisis y exámenes organolépticos efectuados en las experiencias realizadas a bordo de los barcos congeladores  
(BM = Muy Bueno; B = Bueno; R = Regular; M = Malo y MM = Muy Malo)

Ensayo n.º	SO <sub>2</sub> Residual mgr/100 Tejido	Examen organoléptico crustáceos congelados					Examen organoléptico después de 48 horas en hielo				
		Melanosis %	Color	Olor	Sabor	Textura	Melanosis %	Color	Olor	Sabor	Textura
1	2,5	0	MB	MB	MB	MB	30	B	MB	MB	MB
2	8,34	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
3	—	0	MB	MB	B	B	20	B	B	B	B
4	—	0	MB	MB	B	B	0	B	B	B	B
5	—	0	MB	MB	B	B	0	B	B	B	B
6	6,00	0	MB	MB	MB	MB	2	B	MB	MB	MB
7	8,16	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
8	8,20	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
9	—	0	MB	MB	MB	MB	80	M	B	MB	B
10	14,60	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
11	9,90	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
12	8,00	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
13	9,73	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
14	8,88	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
15	—	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
16	—	0	MB	MB	MB	MB	70	M	B	B	MB
17	5,65	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
18	4,15	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
19	6,80	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
20	6,00	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
21	6,61	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
22	10,23	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
23	8,01	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
24	6,32	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
25	5,98	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
26	8,90	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
27	18,10	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
28	13,05	0	MB	MB	MB	MB	0	MB	MB	MB	MB
29	—	0	MB	MB	MB	MB	—	—	—	—	—
30	—	0	MB	MB	MB	MB	—	—	—	—	—
31	—	0	MB	MB	MB	MB	—	—	—	—	—

Hay que hacer notar que los ensayos reseñados con los números 10 y 11 corresponden a partidas de unas 10 toneladas de Chorizo Blanco (*Aristeus antennatus*) y 1,5 toneladas de gambas (*Parapenaeus longirostris*); los números 17, 18 y 19 corresponden a muestras representativas de un cargamento de unas 22 toneladas y los números 29, 30 y 31 a cargamentos de 7,5 toneladas (gambas y chorizos), 69 toneladas de chorizo rojo y blanco y 57 toneladas respectivamente. En todos los ensayos en que se prepararon cantidades elevadas de crustáceos (ver tabla I), a instancia nuestra, siempre se utilizaron baños de metabisulfito potásico al 5 % sumergiendo los crustáceos en estos baños por un tiempo de 5 minutos. Por lo tanto y a la vista de lo expuesto anteriormente, consideramos, que empleando soluciones de metabisulfito sódico o potásico o hidrosulfito sódico al 5 % y sumergiendo los crustáceos en estas soluciones unos 5 minutos, se conservan perfectamente los crustáceos congelados sin aparición de síntomas de melanosis aun después de mantenerlos 48 horas en hielo, una vez descongelados.

En la tabla I se aprecia que el contenido en  $\text{SO}_2$  residual de los crustáceos procedentes de todas las experiencias realizadas oscila entre 2,5 y 18,10 mg/100 gr, cantidades muy por debajo de la que actualmente está admitida por la Dirección General de Sanidad que tolera un máximo de 1200 partes por millón (120 mg/100 gr) (Resolución de la Dirección General de Sanidad de 7 de julio de 1965, B.O. del Estado n.º 173).

## **B) CRUSTÁCEOS CONSERVADOS POR HIELO**

En las experiencias realizadas a bordo de barcos de conservación por hielo se ensayaron tratamientos sumergiendo los crustáceos en soluciones de los productos ensayados o espolvoreando éstos sobre el crustáceo. Una vez tratados los crustáceos, se colocaron en cajas con hielo triturado.

En las experiencias que se hicieron sumergiendo los crustáceos en baños con los productos disueltos, se ensayaron soluciones de metabisulfito potásico e hidrosulfito sódico del 6 al 15 % con inmersiones de 2 a 12 minutos. En las experiencias hechas espolvoreando los productos, sólo dieron resultados positivos los ensayos hechos con metabisulfito sódico y metabisulfito potásico (ESTABLIER, 1965 y 1969) en proporciones de 250 a 425 gr de estos productos por cada 10 kg de crustáceos.

De los resultados obtenidos de los exámenes organolépticos y de los análisis de bases volátiles y  $\text{SO}_2$  residual de las muestras procedentes de los ensayos realizados sumergiendo los crustáceos en soluciones y pos-

terior colocación de éstos en cajas con hielo, se vio que hasta los 11 días llegaban los crustáceos perfectamente, pero que para tiempos superiores los crustáceos se reblandecían algo, principalmente las cabezas, pero sin que aparecieran síntomas de ennegrecimiento.

En las pruebas que se hicieron espolvoreando los crustáceos con metabisulfito sódico y potásico se llegó a la conclusión de que este tratamiento es efectivo, para barcos sin bodegas climatizadas, únicamente para tiempos de 13-14 días de preparación de las cajas, ya que por tiempos superiores, las cajas llegan sin hielo y los crustáceos, aunque no se ennegrecen, no llegan en condiciones organolépticas óptimas, debido a otras causas, es decir, que se trata de un problema de falta de frío, cuando el almacenamiento de los crustáceos se prolonga largo tiempo, y no de prevención del ennegrecimiento.

### **C) CONCLUSIONES**

Se verificaron experiencias a bordo de barcos congeladores con soluciones de diversos productos químicos al objeto de prevenir la melanosis que se produce en los crustáceos congelados y en la manipulación posterior que sufren al pasar a las cajas (de unos 10 kg) para su distribución y venta al público o hasta la cocción. Los productos ensayados que han dado mejores resultados fueron el metabisulfito sódico, metabisulfito potásico y el hidrosulfito sódico. Empleando soluciones de estos compuestos del 3 al 7 % (óptimo 5 %) y sumergiendo los crustáceos en estas soluciones de 2 a 7 minutos (óptimo 5 minutos) se previene efectivamente la melanosis de los crustáceos congelados y se pueden mantener, una vez descongelados, 48 horas en hielo sin que aparezcan síntomas de melanosis (tablas I y II). Este período de tiempo de 48 horas nos parece más que suficiente para efectuar las manipulaciones necesarias para la comercialización de los crustáceos congelados. Con estos tratamientos los contenidos en  $\text{SO}_2$  residual han oscilado entre 4,15 y 18,10 mg de  $\text{SO}_2/100$  gr, porcentajes que quedan muy por debajo de los límites admitidos.

Con respecto a la conservación por hielo, espolvoreando los crustáceos con metabisulfito sódico o potásico en proporciones de 250-425 gr por cada 10 kg de crustáceos, se conservan perfectamente éstos hasta 12-14 días después de haberse preparado las cajas con hielo. Para tiempos superiores a éstos, es necesario que las cajas tengan durante toda la travesía hielo suficiente, siendo casi imprescindible para ello, que los barcos tengan las bodegas climatizadas.

## BIBLIOGRAFÍA

- ALFORD, J. A. & E. A. FIEGEL. — 1952. The non-microbial nature of the black spots on ice-packed shrimp. *Food Technology*, 6: 217-19.
- ESTABLIER, R. — 1965. Empleo de metabisulfito potásico en la conservación y prevención del ennegrecimiento de los crustáceos. *Inv. Pesq.* 28: 161-71.
- 1969. Prevención química del ennegrecimiento (Melanosis) de los crustáceos congelados y conservados en hielo. *Inv. Pesq.* 33 (1): 55-68.