Arnau, J.; Guàrdia, M.D.; Gratacós, M. Implicaciones de la reducción de los niveles de uso de nitratos y nitritos en la seguridad, conservación, características sensoriales y modificaciones tecnológicas de los productos cárnicos crudos-curados. In: Avances en la Producción de Elaborados Cárnicos Seguros. Barcelona : IRTA, 2013, pp:67-80.

For more information see
http://www.slideshare.net/irtacat/avances-en-lap-roduccin-de-elaborados-crnicos-seguros-y-saludables

CAPITULO V
Implicaciones de la reducción de los niveles de uso de nitratos y nitritos en la seguridad, conservación, características sensoriales y modificaciones tecnológicas de los productos cárnicos crudos-curados

Jacint Arnau, M. Dolors Guàrdia y Marta Gratacós

Institut de Recerca i Tecnologia Agroalimentàries (IRTA). Monells

Manuela Fernández y Eva Hierro

Departamento de Nutrición, Bromatología y Tecnología de los Alimentos, Facultad de Veterinaria (UCM). Madrid

Pedro Roncalés

Tecnología de los Alimentos, Universidad de Zaragoza (UNIZAR). Zaragoza

José Carballo

Instituto de Ciencia y Tecnología de Alimentos y Nutrición (ICTAN-CSIC). Madrid

Beatriz Villegas

Asociación de Investigación de la Industria Agroalimentaria (AINIA). Valencia

Jorge Ruiz

Universidad de Extremadura (UEX). Cáceres

Neus Sanjuan

Universidad Politécnica de Valencia (UPV). Valencia

1. Introducción

Los nitritos se han añadido tradicionalmente a los productos cárnicos para inhibir el crecimiento de los microorganismos alterantes y los patógenos que potencialmente puedan alcanzar al producto, conferir y estabilizar el color del curado, ejercer una acción antioxidante y contribuir al desarrollo de su flavor típico. El nitrato por sí solo carece de estas propiedades y su efecto depende de su reducción a nitrito. La acción antimicrobiana es, sin duda, una de las funciones más destacables ya que afecta a la seguridad alimentaria y, por tanto, a la salud del consumidor. La carne supone un sustrato ideal para el crecimiento de una gran diversidad de microorganismos y, por ello, los productos cárnicos han requerido del uso de métodos eficaces para su conservación. Algunos de estos métodos se basan en la acción conjunta de diferentes obstáculos. Así por ejemplo en los embutidos crudos-curados se produce la acción combinada de la disminución del pH, disminución de la actividad de agua (a_w) y la adición de nitrificantes.

Cuando se añade nitrito a la carne, se producen reacciones con varios de sus componentes. El destino final del nitrito responde, según Cassens (1990), a la siguiente situación: nitrito residual (5-20%), reacción con la mioglobina (5-15%), transformación a nitrato (1-10%), disipación en forma de gas (1-5%) y productos derivados de su interacción con grupos sulfidrilo (5-15%), con lípidos (1-5%) y con proteínas (20-30%). Esto implica que el nitrito total disminuye a lo largo de las etapas de procesado, conservación, preparación y consumo, en función de diversos factores relacionados con el tipo de producto y las condiciones de cada etapa. Por ello, la determinación del nitrito residual como parámetro para evaluar la cantidad de nitrito adicionado se ha considerado de utilidad limitada. Entre los distintos métodos analíticos disponibles para la determinación de nitratos y nitritos en carne, el análisis por inyección de flujo (FIA) es una importante alternativa a los métodos de control tradicionales tanto en laboratorios de análisis rutinarios, como en los de la administración y la industria, ya que este sistema presenta importantes ventajas, permitiendo una determinación precisa, simple y rápida de pequeñas cantidades de nitratos y nitritos con bajo consumo de reactivos y empleo de pequeños volúmenes de muestras (Ruiz-Capillas y Jiménez-Colmenero, 2008a y 2008b). Sin embargo, conocer el efecto de la reducción de los niveles de nitrito añadido es de gran interés no sólo por su importancia en la estabilidad de los productos (color, oxidación de lípidos, seguridad, etc.), sino también por su implicación en la salud de los consumidores. El nitrito que permanece en la matriz cárnica a lo largo del proceso de maduración sirve como reservorio de óxido nítrico con acción continuada en la estabilización de los pigmentos del color, pero también puede permitir la producción de nitrosaminas. Todo ello implica una acción directa de los nitrificantes sobre la seguridad abiótica de los productos cárnicos. Por otra parte, en las últimas décadas se ha descubierto en el ámbito de las ciencias biomédicas que el óxido nítrico obtenido a partir de la reducción del nitrito tiene importantes beneficios terapéuticos. Así, por ejemplo, puede prevenir, entre otros, varios tipos de problemas cardiovasculares (Sindelar y Milkowski, 2011). Por tanto, puede que haya que considerar a los nitratos como compuestos con efectos diversos, unos nocivos derivados de la formación de nitrosaminas, algunos necesarios como aditivos tecnológicos y, otros, recomendables como micronutrientes esenciales, por lo que no parece descabellado pensar que en un futuro próximo se considere esta última propiedad de los nitratos como deseable para la salud (Lundberg y col., 2011).

Además de la transformación de nitrato a nitrito, de nitrito a óxido nítrico y subsiguientes reacciones, las conversiones que los nitratos y/o nitritos experimentan en el proceso de elaboración de una pieza entera como el jamón curado son, si cabe, más complejas, pues dependen de la velocidad de difusión desde la superficie al interior (Arnau y col., 1995; Arnau y col., 2003; Gómez Salazar, 2013).

Actualmente, existe una importante presión por parte de las autoridades sanitarias de revisar los niveles de nitratos y nitritos autorizados en productos cárnicos. Por tanto, es posible que las cantidades de nitritos y nitratos autorizados se reduzcan en un futuro próximo. Por ello, el sector cárnico debe estar preparado para afrontar el posible cambio normativo garantizando en todo momento la seguridad de los productos cárnicos para proteger la salud de los consumidores. En estos fundamentos tiene su origen el subproyecto NITRARED que tiene dos objetivos principales: a) valorar el efecto de la reducción de la cantidad de nitritos y nitratos añadidos en la calidad sensorial, en la vida útil y en la seguridad de dos productos fermentados (salchichón extra y chorizo vela) y dos productos madurados (fuet extra y jamón curado) y b) optimizar las condiciones de nitrificación, según los resultados obtenidos, para mejorar la seguridad y las características sensoriales de los productos cárnicos crudos-curados.

Este capítulo tiene como objetivo fundamental exponer los resultados, de interés práctico para la industria cárnica, relacionados con la adición de nitrificantes a los productos cárnicos que se han obtenido en el subproyecto NITRARED. Se expone de forma resumida la actividad antimicrobiana de los nitrificantes, su efecto en los atributos sensoriales, en la seguridad abiótica, en los compuestos nutricionales y en la estabilidad oxidativa. Finalmente se discuten los factores que afectan a la heterogeneidad del contenido de nitrificantes, especialmente en jamón curado.

2. Actividad antimicrobiana del nitrato y nitrito

Como ya se ha indicado anteriormente, el nitrito ejerce una importante función en la seguridad microbiológica de los productos curados, destacando la inhibición del crecimiento de *Clostridium botulinum* y *Salmonella* spp. Sin embargo, el nitrato por sí sólo carece de actividad antimicrobiana y su contribución a la seguridad depende de su reducción a nitrito, lo cual tiene lugar durante la maduración.

No obstante, la estabilidad y seguridad de los productos cárnicos crudos-curados, desde el punto de vista microbiológico, no sólo se debe a la acción de los nitratos y nitritos, sino que es el resultado de la combinación de los obstáculos que se establecen consecutivamente durante el proceso de elaboración, como son el potencial redox, la actividad de los cultivos iniciadores, el pH y la a_w (Leistner, 1992). Cualquier variación en estos factores podría traducirse en importantes cambios microbiológicos en el producto, lo que supondría la necesidad de establecer modificaciones tecnológicas para garantizar la seguridad de estos alimentos. En particular, en los productos cárnicos crudos-curados, la adición de nitratos y nitritos, junto a la del cloruro sódico, es crítica en las fases iniciales del proceso cuando aún no se han establecido los demás obstáculos.

En los estudios que se han realizado en jamón curado en el marco del subproyecto NITRA-RED se ha observado que la adición de nitrificantes influye de forma notable en la concentración de aerobios mesófilos totales y *Staphylococcus* spp. (Fernández y col., 2011). En las experiencias realizadas en este subproyecto no se detectaron enterobacterias en el producto final, independientemente del tipo o la concentración de nitrificantes utilizada, ni tampoco se observó influencia de estos compuestos en los recuentos de mohos y levaduras en el interior del jamón.

Cuando no se emplearon nitrificantes y el pH inicial medido en el músculo *Semimembranosus* (pH_{SM}) del pernil fue inferior a 5,5, los recuentos de aerobios mesófilos totales en el producto final fueron 2-4 log ufc/g más elevados que cuando se añadieron por frotación superficial 600 mg/kg de KNO_3 y 800 mg/kg de $NaNO_2$ en el presalado previo al apilado. Esta diferencia fue menor cuando el pH_{SM} fue de 5,5-6,0 (hasta 2 log ufc/g) y no se observó diferencia a valores de pH_{SM} superiores a 6,0 (Hospital y col., 2011).

También se han realizado investigaciones en jamón curado comparando la utilización de una mezcla de nitrato y nitrito a 150 mg/kg o 600 mg/kg de cada uno con la adición de sólo nitrato a 150 ó 600 mg/kg de KNO_3, los recuentos de aerobios mesófilos totales y *Staphylococcus* spp. fueron 0,5-2 log ufc/g menores (dependiendo del punto de muestreo y del grupo microbiano) en los jamones a los que se incorporaron las mezclas. Por otra parte, la concentración final de estos mismos grupos bacterianos fue del orden de 0,5-1 log ufc/g inferior en los lotes con 600 mg/kg, tanto de nitrato sólo como de la combinación de nitrato y nitrito, respecto a los lotes con 150 mg/kg. La incorporación de 500 mg/kg de ascorbato sódico a jamones elaborados con 600 mg/kg de KNO_3 y 600 mg/kg de $NaNO_2$ dio recuentos de aerobios mesófilos totales y *Staphylococcus* spp. similares a los jamones sin ascorbato sódico.

Por otra parte, en los estudios llevados a cabo en embutidos crudos-curados la adición de KNO_3 y $NaNO_2$ no tuvo efecto en los recuentos de aerobios mesófilos totales ni en los de bacterias lácticas. Sí que se observaron diferencias en los recuentos de cocos Grampositivos catalasa-positivos, cuya concentración final fue 1-2 log ufc/g inferior en los lotes con 150 mg/kg nitrato + 150 mg/kg nitrito y en los lotes elaborados con una reducción de nitrificantes al 75% en comparación con embutidos elaborados sin nitrificantes o con una reducción al 50% de los mismos.

Los resultados obtenidos también evidencian la importancia de una adecuada concentración de nitrificantes en la masa para controlar la población de enterobacterias de los embutidos. En salchichón, sólo en los lotes con el máximo añadido permitido por el Reglamento 1333/2008 (150 mg/kg nitrato + 150 mg/kg nitrito) no se detectaron estos microorganismos en el producto final. Empleando cantidades inferiores, los niveles finales de enterobacterias fueron de 1-2 log ufc/g, apreciándose en los lotes sin nitrificantes y con una reducción del 50% un incremento

durante la fase fermentativa. En el fuet, la reducción de la cantidad de nitrificantes dio lugar a recuentos de enterobacterias superiores, en torno a 1 (reducción al 75% de la cantidad máxima permitida), 2 (reducción al 50%) y 3 log ufc/g (sin nitrificantes) más que en los productos elaborados con el nivel máximo autorizado por la legislación.

Durante el desarrollo del subproyecto NITRARED también se han realizado ensayos de inoculación de embutidos con *Listeria innocua* (como subrogado de *Listeria monocytogenes*). En ausencia de sales nitrificantes, *Listeria* se multiplicó durante la fase fermentativa, lo que motivó que los recuentos finales fueran similares a los iniciales. En presencia de nitrificantes se observó una inhibición ya desde las primeras etapas del proceso de maduración, cuya dependencia de la concentración de nitratos y nitritos se hizo evidente a partir de la primera semana. Los recuentos finales fueron aproximadamente 1,5 log ufc/g mayores en los lotes con reducción de nitrificantes al 75 y 50% respecto del lote con el máximo permitido (Hospital y col., 2012).

3. Efecto del nitrato y nitrito en los atributos sensoriales

3.1. Efecto sobre el aroma

El desarrollo del aroma en los productos cárnicos curados es muy complejo debido al gran número de reacciones implicadas. Los compuestos responsables del aroma surgen como consecuencia de fenómenos microbiológicos (fermentativos, esterificaciones y acciones sobre lípidos, proteínas, péptidos y aminoácidos), reacciones químicas (oxidación lipídica, reacción de Maillard y degradación vía Strecker de aminoácidos) y enzimáticas de origen endógeno (proteolisis y lipolisis), sin olvidar a los componentes aportados por la propia carne, ingredientes, aditivos, especias o ahumado (Ordóñez y col., 1999) y la interacción conjunta de los mismos. La adición de nitratos y/o nitritos afecta a la lipolisis y a las reacciones de degradación de aminoácidos, al crecimiento de determinados microorganismos y a la oxidación de distintos componentes de la carne. Además, evita la aparición de aromas no deseados relacionados con la degradación del producto. Sin embargo, la reducción de nitratos y nitritos a un 50% de la concentración máxima permitida no parece que afecte a las características sensoriales de embutidos crudos-curados como fuet, salchichón y chorizo (Lorente y col., 2011a y 2011b).

El perfil de compuestos volátiles de los salchichones estudiados en el subproyecto NITRARED mostró que el grupo mayoritario fue el procedente de la fermentación de los carbohidratos. Dicho perfil fue similar en todos los salchichones elaborados con nitratos y nitritos, independientemente de la concentración utilizada. Sin embargo, sí se observaron diferencias significativas (p<0,05) con el lote preparado sin nitrificantes. Este lote se caracterizó por presentar, además de un mayor contenido de compuestos procedentes de la fermentación de carbohidratos, niveles más altos de volátiles derivados de la oxidación lipídica y de la degradación de aminoácidos que los lotes elaborados con nitrificantes. En fuet las muestras control elaboradas sin nitrificantes también presentaron niveles superiores de volátiles, concretamente aquellos derivados de la oxidación lipídica (Hierro y col., 2011).

En jamón, la reducción de la cantidad añadida de nitratos y nitritos de 600 mg/kg a 150 mg/kg disminuyó significativamente la intensidad del flavor a curado en los jamones de corta curación. En los jamones de larga curación, el efecto se detectó en la intensidad global de flavor. En ambos casos, el efecto fue significativo aunque se considera poco importante en términos sensoriales (Lorente y col., 2012). La adición de ascorbato en jamones de larga curación elaborados con 600 mg/kg de nitratos y nitritos dio lugar a un descenso de la intensidad de flavor global aunque de escasa importancia. En general, los resultados obtenidos sugieren que la reducción de nitrificantes en jamón de corta y larga curación resultaría viable desde el punto de vista sensorial (Lorente y col., 2012).

3.2. Efecto sobre el color

Los consumidores utilizan el color como uno de los parámetros para evaluar la calidad y el buen estado de conservación de los alimentos y, en definitiva, para tomar la decisión de compra, lo cual acentúa la importancia de conseguir y mantener un color atractivo para los mismos.

Los agentes nitrificantes son responsables de la formación del pigmento nitrosil-mioglobina que contribuye al color rojizo característico de los productos cárnicos curados. En los productos cocidos el pigmento nitrosil-mioglobina se transforma durante el tratamiento térmico en nitrosil-miocromógeno de color rosa.

En las experiencias realizadas en el marco del subproyecto NITRARED en jamón curado, tanto de corta como larga curación, el índice de curado ($I_{curado} = I_{nitrificación} - I_{decoloración}$) demostró que la utilización de nitrificantes, bien a 600 mg/kg de nitrato y a 600 mg/kg de nitrato + 600 mg/kg de nitrito o bien a 150 mg/kg de nitrato y 150 mg/kg de nitrato + 150 mg/kg de nitrito, dio lugar a un color aceptable en todos los casos, a pesar de que se detectaron diferencias significativas entre lotes.

A nivel sensorial, para jamón de corta curación se observaron diferencias entre aquellos elaborados con 600 mg/kg de nitrato y 600 mg/kg de nitrato y nitrito, siendo la intensidad de color mayor en jamón con nitrato y nitrito añadidos. Para jamón de larga curación, a las concentraciones estudiadas no se observaron diferencias significativas (Lorente y col., 2011a).

La adición de ascorbato de sodio mejoró ligeramente el color de curado. Por otra parte, los jamones sin nitrificantes añadidos presentaron un índice de curado muy inferior. Sin embargo, en la evaluación sensorial del color no se detectaron diferencias significativas. Ello fue debido a que en ausencia de nitrificantes, se forma lentamente Zn-protoporfirina (ZnPP), que posee un color similar al de la nitrosil-mioglobina, como se demostró en el estudio de Wakamatsu y col. (2004). Estos resultados sugieren la posibilidad de la no utilización de nitrificantes como aditivos para la obtención de un color de curado apropiado, siempre que esté garantizada la seguridad alimentaria mediante el establecimiento de obstáculos apropiados durante el procesado. Si bien la Zn-protoporfirina es el pigmento mayoritario en jamones sin nitratos y nitritos añadidos, se observó también su presencia en el interior de jamones con $pH_{SM}<5,5$ y nitrificados por frotado superficial mediante 600 mg/kg de nitrato y 800 mg/Kg de nitrito por kg de jamón fresco. Sin embargo, no se observó cuando el $pH_{SM}>6,0$ (Roncales y col., 2011). La presencia de ZnPP se puede relacionar con la aparición de halos de nitrificación (Figuras 1a y 1b). Serra y col. (resultados no publicados) fruto de un estudio reciente obtuvieron un 38% de jamones con halos. La incidencia de halos fue de un 66% en los jamones con un $pH_{SM}<5,6$ y del 10% en los de $pH_{SM}\geq5,6$. En los jamones sin nitrificantes añadidos la presencia de pequeñas cantidades de nitrificantes (p.e. agua de lavado) puede generar una ligera nitrificación de la zona cercana a la superficie del producto (Figura 2).

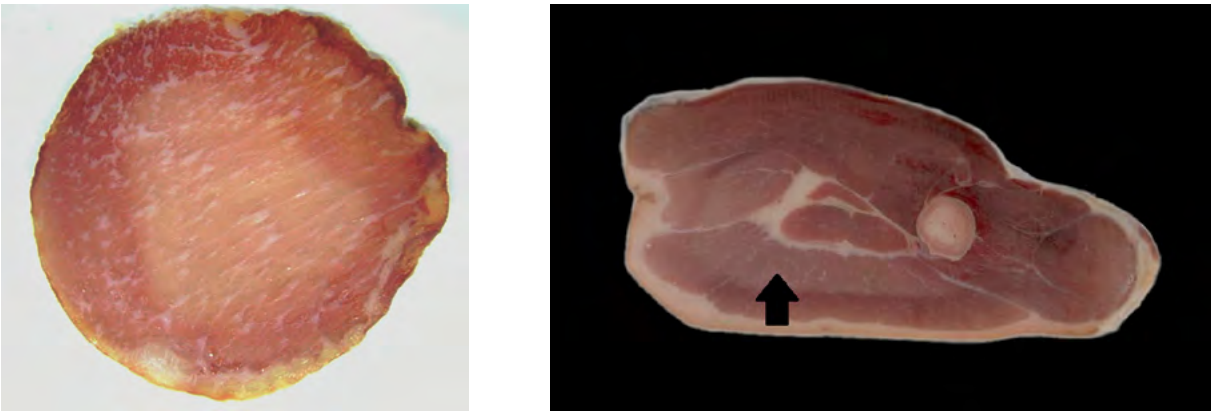

Figura 1 a/b. *Halos de nitrificación*

Figura 2. *Halo externo producido por adición de pequeñas cantidades de nitrificantes*

En los jamones y paletas, en ocasiones se produce una oxidación del pigmento responsable del color en la zona situada debajo de los huesos superficiales (coxal y escápula) debido a la combinación de una deficiente nitrificación y un ambiente microaerófilo (Figuras 3 y 4). Para evitarlo, debe asegurarse que se aplican nitrificantes sobre el hueso y que éste tiene suficiente humedad para absorberlos (Arnau, 2007).

Figura 3. *Nitrificación deficiente del magro de paleta adyacente al hueso*

Figura 4. *Nitrificación deficiente del magro de jamón adyacente al hueso*

En jamón curado se observó un aumento entre el post-salado y el final de proceso de los pigmentos totales (PT), los nitroso-hemo-pigmentos (NHP) y el porcentaje de conversión (NHP/PT). La intensidad de nitrosación (NHP/PT) fue mayor cuando se añadieron cantidades de nitrificantes elevadas (600 mg/kg de nitrato; 600 mg/kg de nitrato+600 mg/kg de nitrito; 600 mg/kg de nitrato+600 mg/kg de nitrito+500 mg/kg ascorbato) que cuando fueron bajas (150 mg/kg de nitrato; 150 mg/kg de nitrato+150 mg/kg de nitrito), sin que se observaran diferencias entre que fueran nitratos o nitritos (Carballo y Andrade, 2011).

Por lo que se refiere a la evolución del color a lo largo de la conservación, las lonchas envasadas al vacío y mantenidas a 4 ºC conservaron un color adecuado durante 6 meses siempre que se mantuvieran en oscuridad. La presencia de luz dio lugar a una decoloración significativa (Figura 5), que fue mayor en las muestras con menor cantidad de nitrato o nitrito.

En el caso de los embutidos (salchichón, fuet y chorizo), la presencia de nitrato y/o nitrito (cantidad máxima, 25 y 50% de reducción) dio lugar a un índice de curado satisfactorio, con pequeñas diferencias dependientes de la concentración. La no adición de nitrificantes dio lugar a un bajo índice de curado, que se relaciona con un color no adecuado. Así pues, en embutidos crudos-curados resulta indispensable utilizar nitrificantes para obtener el color propio de los mismos (Lores y col., 2011).

Figura 5. *Decoloración de loncha de jamón sometida a iluminación*

En cuanto a la evolución del color a lo largo de la conservación, el embutido entero envasado en un material macroperforado permitió mantener el color durante 2 meses, incluso a temperatura ambiente. Lo mismo puede decirse de las lonchas envasadas al vacío y mantenidas a 4 ºC en oscuridad, que sólo mostraron una ligera decoloración. Por el contrario, las lonchas de embutido sometidas a iluminación sufrieron una decoloración significativa a los dos meses de conservación.

En los embutidos crudos-curados debe evitarse el embarrado de la pasta, ya que afecta negativamente al color típico del curado y al de algunos colorantes (Figuras 6a y 6b). Por otra parte, cuando se añaden

Figura 6 a/b. *Defectos de coloración seriados debidos a embarrado durante la embutición.*

Figura 7. *Transformación deficiente de nitrato a nitrito*

sólo nitratos, su transformación a nitrito se ve dificultada si el pH disminuye muy rápidamente, lo cual da lugar a un desarrollo deficiente del color (Figura 7). En los embutidos crudos-curados sin moho de cobertura, la acción combinada de una humedad baja que reduzca la absorción de oxígeno en la superficie del embutido (evitando el acortezado), la adición de nitrificantes y cultivos con capacidad nitratoreductasa frena la oxidación del color en superficie (Figuras 8 y 9).

La presencia de pequeñas cantidades de nitrificantes provoca un cambio importante del color en productos cárnicos cocidos a los que habitualmente no se añaden nitritos (Figura 10). Algunos autores (Sindelar y col., 2011) consideran que la adición de 2 a 14 mg/kg, en función de la especie animal utilizada como materia prima, son suficientes para alcanzar el color rosado, mientras que otros lo sitúan

Figura 8. *Oxidación superficial del color*

Figura 9. *Efecto estabilizante del color producido por la adición de* Staphylococcus *spp.*

Figura 10. *Nitrificación superficial debida a la presencia de pequeñas cantidades de substancias nitrificantes en el horno de cocción.*

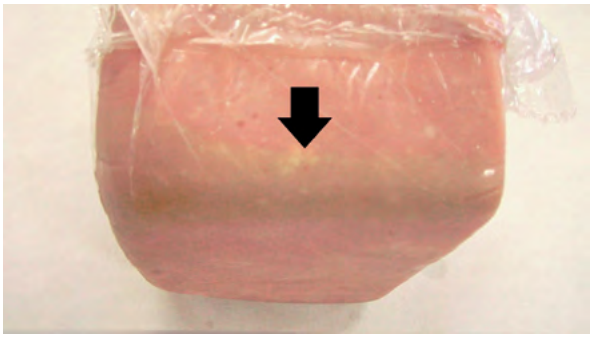

Figura 11. *Oxidación superficial en jamón cocido producida durante la cocción*

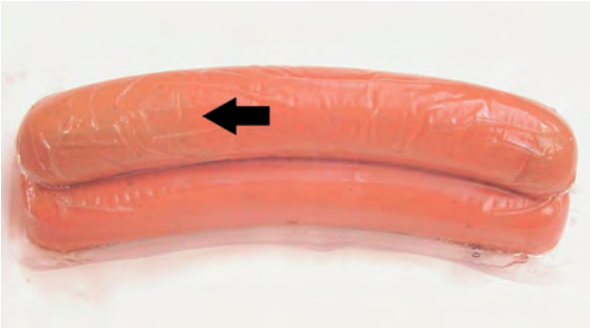

Figura 12. *Oxidación superficial en salchichas cocidas debido a la acción combinada de iluminación y elevada permeabilidad al oxígeno.*

en 30-50 mg/kg (Wirth, 1984). Por otra parte, en los productos cárnicos envasados se produce un aumento de la permeabilidad al oxígeno durante el tratamiento térmico debido a que la acción combinada de una temperatura y humedad relativa elevadas facilita la oxidación de la superficie del producto cárnico, especialmente en aquellas zonas donde el espesor del film se ha reducido por efecto de tensiones mecánicas (Figura 11). Este problema se ve especialmente agravado cuando el producto cárnico produce poca cantidad de óxido nítrico durante la cocción, debido a la adición de una cantidad reducida de nitrito, o a un valor de pH elevado (Arnau, resultados no publicados). En los productos con una cantidad de nitrito reducida, la adición de ascorbato, si bien sería beneficiosa en productos de pH elevado, afectaría negativamente a la estabilidad del color en los de pH bajo.

En los productos cocidos envasados, la acción combinada de la luz y el oxígeno produce un deterioro del color (Figura 12). Para evitar este problema se recomienda la utilización de envases alta barrera al oxígeno y en los productos envasados en atmósfera protectora un residual de oxígeno inferior a 0,15% en el espacio de cabeza.

El ascorbato y el isoascorbato aceleran la transformación del nitrito en óxido nítrico, evitan la "quemadura" superficial originada por nitrito (Figura 13) y frenan la formación de nitrosaminas en el magro. Ambos deben distribuirse de forma homogénea de manera que no for-

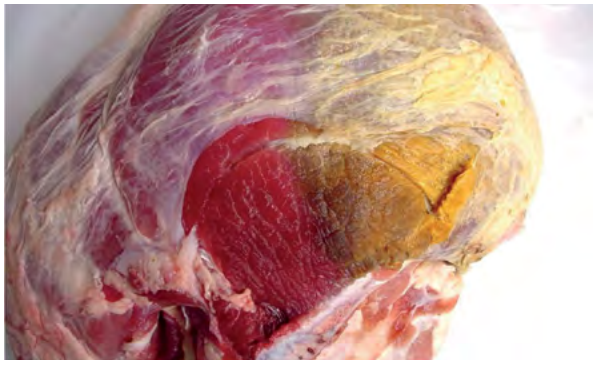

Figura 13. *Efecto del ascorbato en el color superficial de un jamón nitrificado con nitrito y nitrato (rojo) y sin adición de ascorbato (verde).*

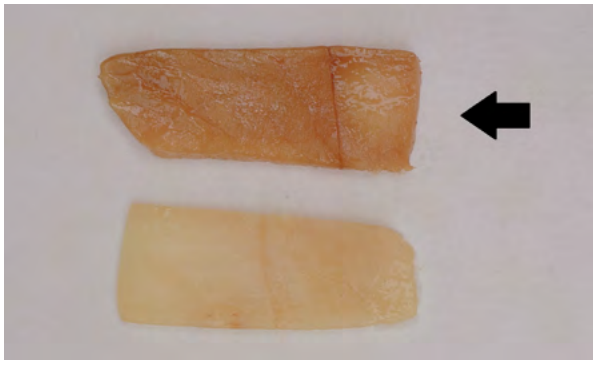

Figura 14. *Pardeamiento de la grasa producido por ascorbato*

men grumos ya que éstos, en los productos crudos-curados, podrían producir manchas oscuras en la grasa debidas a la reacción de pardeamiento que sufren sus productos de oxidación (Figura 14).

4. Efecto del nitrato y nitrito sobre la seguridad abiótica

Los compuestos N-nitroso (NOC) o compuestos nitro-derivados son agentes teratogénicos, mutagénicos y carcinógenos (Cassens, 1995). Se producen como resultado de la interacción de un agente nitrosante con un compuesto susceptible de sufrir dicha nitrosación. Los NOC se dividen en dos clases según la estructura química que presenten: las nitrosaminas (NAs), que derivan de aminas, y las nitrosamidas, que resultan de la sustitución de ureas, amidas, carbamatos, guanidinas y compuestos similares.

Las nitrosaminas constituyen el grupo más relevante de los NOC como sustancias carcinogénicas. Se forman por la reacción de compuestos derivados de los nitritos, fundamentalmente con aminas secundarias. Debido a la existencia de aminas en los alimentos, y la adición de nitritos y nitratos durante su elaboración, esta reacción es común en muchos alimentos, como en los productos cárnicos curados. Se ha comprobado que algunos aminoácidos que presentan el carácter de amina secundaria como la prolina, hidroxiprolina o sarcosina, pueden formar nitrosaminas con cierta facilidad. La glicina es el precursor de la N-nitrosodimetilamina y la alanina es el precursor más característico de la N-nitrosodietilamina. Otra nitrosamina como la N-nitrososarcosina tiene como precursor a la creatinina que es uno de los componentes de la carne. La prolina y la ornitina, originadas a partir de las proteínas del tejido conectivo, actúan como precursores nitrosables de la N-nitrosopirrolidina. Las aminas pueden también derivar de la adición de algunas especias, como es el caso de la piperidina, o incluso pueden provenir de los materiales empleados para el embalaje de dichos productos. Además, los tratamientos térmicos potencian la formación de nitrosaminas a partir de dichos precursores según el tiempo y temperatura de cocción utilizados (Antón y Lisazo, 2003).

Los resultados obtenidos en el subproyecto NITRARED mediante la técnica SPME/GC/MS (Ruiz y Calvarro, 2011), indican que las NAs más frecuentes en productos cárnicos, tan sólo se detectaron en un número reducido de embutidos crudos-curados y jamones curados, y no estuvieron asociadas a la mayor o menor presencia de sales nitrificantes en los mismos (Calvarro y Ruiz, 2011).

5. Otros efectos de los nitratos y nitritos

5.1. Efecto del nitrato y nitrito sobre compuestos nutricionales y estabilidad oxidativa

Además de las reacciones que se han indicado anteriormente, el óxido nítrico puede unirse al hierro de distintas hemoproteínas, como la guanilato ciclasa, los citocromos y la hemoglobina, reaccionar con el centro activo de la enzima alcohol deshidrogenasa y, posiblemente, con diferentes metaloproteínas biológicamente activas. En este sentido y, en jamón curado, se ha observado que en jamones elaborados con nitrato y nitrito el contenido de piridoxina (B_6) es menor y el de nicotinamida (B_3) es superior respecto a los jamones elaborados sin nitrificantes. El contenido de vitamina B_2 y el de la mayoría de aminoácidos libres no se ve afectado. Asimismo, al adicionar nitrificantes se aumenta la actividad del enzima superóxido dismutasa (SOD) y no se afecta la actividad de otras enzimas antioxidantes como son la glutation peroxidasa (GSHPx) y la catalasa (CAT) ni el índice de TBARs inducidos.

En embutidos crudos-curados las concentraciones de vitaminas del grupo B no se modificaron por las distintas cantidades de nitrificantes añadidos, pero si se pudo observar que el nivel de vitamina B_6 disminuía en comparación con los productos elaborados sin nitrificantes (Gratacós y col., 2010).

5.2. Heterogeneidad en el contenido residual de nitrificantes

En la mayoría de los productos cárnicos existe una regulación de la cantidad añadida de nitratos y/o nitritos, por lo que las diferencias entre piezas se pueden minimizar si se efectúa una buena homogeneización de la mezcla de curado en el amasado. Para ello es conveniente diluir las sales de curado en agua o en sal común.

En los jamones curados, la cantidad residual de nitrificantes está regulada (Reglamento 1333/2008), por lo que es preciso conocer aquellos factores que pueden afectar a la absorción de los nitrificantes y a la transformación del nitrato a nitrito. Los nitrificantes se añaden habitualmente al inicio del proceso antes del apilado, por lo que debe evitarse un exceso de agua en la sal ya que podría arrastrar a los nitrificantes. Por otra parte, mientras que en los jamones con baja capacidad de retención de agua (p.e. carnes congeladas/descongeladas o carnes exudativas) puede darse una mayor pérdida de nitrificantes superficiales, en los que haya habido una deshidratación superficial se favorecerá su absorción por la parte magra.

El contenido de nitratos presente en el pernil es poco importante. En aquellos jamones a los que se le añaden nitratos, su concentración en el interior aumenta por difusión desde la zona externa y disminuye durante el reposo y secado por reducción a nitrito, mientras que en superficie disminuye a partir de la etapa de salado por difusión al interior y por reducción a nitrito. En los jamones con pH bajo (pH_{SM}<5,5) el contenido de nitratos es más elevado que en los de pH_{SM} entre 5,5 y 6,0. Por tanto, es en aquél rango de pH donde deben realizarse los controles para evitar que haya jamones con contenido superior al máximo permitido. Por otra parte, la concentración en los músculos interiores (más húmedos) es mayor que en los exteriores, lo cual puede deberse a la tendencia a equilibrar la relación nitrato/agua (Arnau y col., 1995).

El nitrito añadido en el presalado disminuye durante el salado y primeras semanas de reposo. A pH bajo, la reacción de transformación del nitrito a óxido nítrico se produce de forma más rápida, lo cual hace que se necesite mayor cantidad de nitrito añadido para lograr un color homogéneo al corte y evitar los halos de nitrificación (Arnau y col., 2003). En los procesos en los que se añaden nitratos, la concentración de nitrito aumenta durante el periodo de reposo e inicio del secado, especialmente en las zonas superficiales (Arnau y col., 1995). El momento en que se inicia la transformación del nitrato a nitrito depende del pH de la carne y de la microbiota nitratoreductasa, cuyo crecimiento está influido por la temperatura. La can-

tidad de nitrito residual es muy baja (normalmente <10 mg/kg) tanto si se ha añadido como nitrito sódico como si se ha reducido a partir de nitrato. Sin embargo, en jamones con pH_{SM}>6,0 pueden encontrarse ocasionalmente valores superiores a 50 mg/kg.

La absorción de sales nitrificantes se efectúa principalmente por la parte magra, pero debe asegurarse que se produce también absorción a través de los huesos externos, corteza y grasa subcutánea. El óxido nítrico que se genera por acción de substancias reductoras de la carne puede atravesar la corteza y la grasa, y contribuye a la nitrificación del jamón y de otros situados en la misma pila (Arnau y col., 2003).

En las mezclas de sales que contienen nitrito sódico, si éste está húmedo, tiende a depositarse en el fondo del recipiente, por lo que conviene mezclarlo de nuevo antes de usarlo. Por otra parte, el nitrito es inestable en presencia de agentes reductores y materiales orgánicos; por tanto, no debe premezclarse con substancias reductoras o especias.

Los resultados obtenidos en el subproyecto NITRARED indican que de la cantidad de nitrito añadido inicialmente, se detecta un 64-66% al inicio del proceso de curación del salchichón (día 0), disminuyendo su detección durante la curación, alcanzando al final de la misma (día 27) un 12-17%, en función de las diferentes formulaciones estudiadas. Estos datos concuerdan con los de Cassens (1990) que indicó que del total del nitrito añadido a los productos cárnicos sólo un 5-20% permanecería como nitrito residual. La evolución de la determinación de los niveles de nitrato durante la curación del salchichón fue distinta a la del nitrito ya que aumentó, pasando del 101% (día 0) al 114-120% al final del período de curación en función de los diferentes niveles de sales nitrificantes añadidos (Carballo y Andrade, 2013). Estos resultados también coinciden con los aportados por Cassens (1995) que observó que un 1-10% del nitrito añadido al producto se transformaría en nitrato.

6. Conclusiones

La reducción de la cantidad de nitratos y nitritos añadidos del 25% y 50% respecto al máximo permitido en embutidos crudos-curados no afecta de forma importante al flavor y a la textura, pero puede facilitar el crecimiento de microorganismos alterantes y patógenos, lo cual plantea la necesidad de establecer modificaciones tecnológicas para garantizar su seguridad. El contenido de nitrosaminas detectadas ha sido muy bajo en todos los tratamientos. El pigmento Zn-protoporfirina se detectó en jamones sin nitrificantes y, en menor medida, en jamones nitrificados de pH bajo. Desde el punto de vista nutricional, la única consecuencia relevante observada de la adición de nitrificantes en embutidos crudos-curados y jamón curado fue la disminución del contenido de vitamina B_6.

Equipos participantes

Los resultados que se recogen en este capítulo derivan de las investigaciones realizadas en las distintas acciones desarrolladas por los equipos que han participado en las distintas acciones del subproyecto NITRARED y que han sido coordinadas por Jacint Arnau (IRTA), José Antonio García-Regueiro (IRTA), José Carballo (ICTAN-CSIC), Pedro Roncalés (UNIZAR), Jorge Ruiz (UEX), Eva Hierro (UCM), Carmen García (UEX), Manuela Fernández (UCM), Marta Gisbert (AINIA) y Neus Sanjuán (UPV).

Agradecimientos

La investigación que recoge este capítulo ha sido realizada en el marco del Proyecto Consolider-Ingenio 2010 CARNISENUSA CSD2007-00016.

7. Referencias

Antón A., Lisazo J. 2003. Nitritos, nitratos y nitrosaminas. Fundación Ibérica para la Seguridad Alimentaria, (www.fundisa.org).

Arnau, J. 2007. Factores que afectan a la salazón del jamón curado. Eurocarne 160, 59-76.

Arnau, J., Guerrero, L., Gou, P. 2003. Effect of meat pH and the amount of added nitrite and nitrate on colour uniformity of dry-cured hams. Fleischwirtschaft International 1, 31-32.

Arnau, J., Guerrero, L., Casademont, G., Gou, P. 1995. Physical and chemical changes in different zones of normal and PSE dry-cured ham during processing. Food Chemistry 52, 63-69.

Calvarro, J., Ruiz, J. 2011. Cuantificación de nitrosaminas en productos cárnicos con diferentes niveles de sales nitrificantes. En: Ordoñez, J.A., Córdoba, J.J. y Ventanas, J. (Eds.). Productos cárnicos para el siglo XXI. Seguros, nutritivos y saludables. Universidad de Extremadura. Cáceres, pp. 318.

Carballo, J., Andrade, S. 2011. Evolución de los nitritos, nitratos y nitroso hemo pigmentos en jamón curado con diferentes niveles de sales nitrificantes. En: Ordoñez, J.A., Córdoba, J.J. y Ventanas, J. (Eds.). Productos cárnicos para el siglo XXI. Seguros, nutritivos y saludables. Universidad de Extremadura. Cáceres, pp. 135-138.

Carballo, J., Andrade, S. 2013. Evolución de los nitratos y nitritos durante la curación de salchichones con diferentes niveles de sales nitrificantes. Nutrición Clínica y Dietética Hospitalaria 33, 114-115.

Cassens R.G. 1995. Use of sodium nitrite in cured meats today. Food Technology 49, 72-81.

Cassens, R. G. 1990. Nitrite-Cured Meat. A Food Safety Issue in Perspective. Food & Nutrition Press, Inc. Trumbull, Connecticut, pp. 3-36.

Fernández, M., Hospital, X.F., Hierro, E. 2011. Influencia de la concentración de nitratos y nitritos en la microbiota de los productos cárnicos crudo curados. En: Ordoñez, J.A., Córdoba, J.J. y Ventanas, J. (Eds.). Productos cárnicos para el siglo XXI. Seguros, nutritivos y saludables. Universidad de Extremadura. Cáceres, pp. 159-166.

Gómez Salazar, J.A. 2013. Modelización de las cinéticas de difusión de nitrato de sodio y nitrito de sodio durante el salado de carne. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de València.

Gratacós, M., Castellari. M., Sárraga, C. 2010. Implicaciones de la reducción de nitratos y nitritos en la concentración de vitaminas del grupo B y la estabilidad oxidativa del fuet, salchichón y chorizo. Eurocarne 186, 102-106.

Hierro, E., Hospital, F.X., Fernández, M., Villegas, B., Lorente, M., Sánchez, M.J., García, C., Calvario, J., Sánchez del Pulgar, J., Gratacós-Curvasí, M. 2011. Calidad sensorial de productos cárnicos madurados elaborados con distintas concentraciones de nitrificantes. En: Ordoñez, J.A., Córdoba, J.J. y Ventanas, J. (Eds.). Productos cárnicos para el siglo XXI. Seguros, nutritivos y saludables. Universidad de Extremadura. Cáceres, pp. 145-158.

Hospital, X.F., Hierro, E., Fernández, M. 2011. Efecto de la presencia/ausencia de nitrato y del pH inicial del pernil en la microbiota del jamón curado. Proceedings del VI Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de los Alimentos. 8-10 junio, Valencia, España.

Hospital, X.F., Hierro, E., Fernández, M. 2012. Survival of *Listeria innocua* in dry fermented sausages and changes in the typical microbiota and volatile profile as affected by the concentration of nitrate and nitrite. International Journal of Food Microbiology 153, 395-401.

Leistner, L. 1992. The essentials of producing stable and safe raw fermented sausages. En: Smulders, F.J.M., Toldrá, F., Flores; J., Prieto, M. (Eds). New technologies for meat and meat products. Ecceamst, Audet, Nijmegen, Holanda, pp. 1-19.

Lorente, M., Villegas, B., Sánchez, M.J. 2011a. Efecto de la reducción de la concentración de nitratos y nitritos en la calidad sensorial de productos cárnicos crudo-curados. Eurocarne 194, 74-79.

Lorente, M., Villegas, B., Sánchez, M.J. 2011b. Análisis sensorial de embutidos crudo-curados con distintos niveles de nitratos y nitritos. En: Ordóñez, J.A., Córdoba, J.J. y Ventanas, J. (Eds.). Productos cárnicos para el siglo XXI. Seguros, nutritivos y saludables. Universidad de Extremadura. Cáceres, pp. 323.

Lorés A., Pérez-Beriain T., Roncalés P. 2011. La formación de color y su estabilidad en los productos crudos-curados. En: Ordóñez, J.A., Córdoba, J.J. y Ventanas, J. (Eds.). Productos cárnicos para el siglo XXI. Seguros, nutritivos y saludables. Universidad de Extremadura. Cáceres, pp. 127-133.

Lundberg, J.O., Carlström, M., Larsen, F.J., Weizberg, E. 2011. Roles of dietary inorganic nitrate in cardiovascular health and disease. Cardiovascular Research 89, 525-552.

Ordóñez, J.A., Hierro, E.M., Bruna, J.M., De la Hoz, L. 1999. Changes in the components of dry-fermented sausages during ripening. Critical Reviews in Food Science and Nutrition 39, 329-367.

Reglamento (CE) nº 1333/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo de 16 de diciembre de 2008 sobre aditivos alimentarios. DO L354, 31.12.2008.

Roncalés P., Pérez-Beriain T., Lorés A. 2011. Formación y conservación del color y flavor en jamones con adición reducida o sin nitrificantes. VI Congreso Mundial del Jamón. Lugo, (España), 21-23 Septiembre.

Ruiz-Capillas, C., Jiménez-Colmenero, F. 2008a. Review: Determination of preservatives in meat products by flow injection analysis (FIA). Food Additives and Contaminants, Part A, 25, 1167-1178.

Ruiz-Capillas, C., Jiménez-Colmenero, F. 2008b. Aplicación del análisis de inyección de flujo (FIA) a la determinación de nitratos y nitritos en productos cárnicos. Eurocarne 171, 51-58.

Ruiz J., Calbarro, J. 2011. Estudio de nitrosaminas en productos cárnicos mediante microextracción en fase sólida (SPME). En: Ordoñez, J.A., Córdoba, J.J. y Ventanas, J. (Eds.). Productos cárnicos para el siglo XXI. Seguros, nutritivos y saludables. Universidad de Extremadura. Cáceres, pp. 139-144.

Sindelar, J.J., Milkowski, A. L. 2011. Sodium nitrite in processed meat and poultry. Meats: a review of curing and examining the risk/benefit of its use. AMSA White Papers, Series, Number 3. American Meat Science Association. http://www.meatscience.org/SodiumNitriteReview.aspx

Wakamatsu, J., Okui, J., Ikeda, I., Nishimura, T., Hattori, A. 2004. Establishment of a model experiment system to elucidate the mechanism by which "Zn-protoporphyrin IX" is formed in nitrite free dry-cured ham. Meat Science 68, 313-317.

Wirth, F. 1984. Pökeln, Farbbildung, Farbhaltung. Technologie der Brühwurst. Institut für Technologie der Bundesanstalt für Fleischforschung. pp. 123-143.