



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

Título
Identificación de descriptores para el chorizo riojano. Evaluación de las materias primas, estándares del producto y modificación de los ingredientes. Optimización nutricional y sensorial
Autor/es
Yolanda Alastrue Naval
Director/es
Susana Sanz Cervera y Elena Romero Melgosa
Facultad
Facultad de Ciencias, Estudios Agroalimentarios e Informática
Titulación
Departamento
Agricultura y Alimentación
Curso Académico
2014-2015



Identificación de descriptores para el chorizo riojano. Evaluación de las materias primas, estándares del producto y modificación de los ingredientes.

Optimización nutricional y sensorial , tesis doctoral

de Yolanda Alastrue Naval, dirigida por Susana Sanz Cervera y Elena Romero Melgosa (publicada por la Universidad de La Rioja), se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported. Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.



*IDENTIFICACIÓN DE DESCRIPTORES PARA EL
CHORIZO RIOJANO. EVALUACIÓN DE LAS MATERIAS
PRIMAS, ESTÁNDARES DEL PRODUCTO Y
MODIFICACIÓN DE LOS INGREDIENTES.
OPTIMIZACIÓN NUTRICIONAL Y SENSORIAL.*

*Yolanda Alastrue Naval
Tesis Doctoral
Logroño, 2015*



Agradecimientos

En primer lugar me gustaría mostrar mi agradecimiento al CTIC-CITA por ofrecerme la posibilidad de realizar mi tesis doctoral en su centro de investigación. Asimismo, al Departamento de Agricultura y Alimentación de la Universidad de la Rioja por facilitarme los recursos necesarios para la realización de las analíticas y a todos los productores de Chorizo Riojano que han colaborado con sus muestras en dicha tesis.

También dedicar muy especialmente este trabajo a Susana y Elena, directoras de esta tesis, por su dedicación, orientación y esfuerzo. Muchas gracias por vuestras palabras de ánimo y por depositar toda vuestra confianza en mí, y así hacer realidad este trabajo.

Aunque lejos pero para mí siempre presentes, mi más sincero agradecimiento a mis padres Serafín y Pepita, quienes con su esfuerzo y apoyo incondicional me ofrecieron la posibilidad de licenciarme en ciencias químicas y seguir formándome profesionalmente, y a mi hermana Laura, quien me comprende, anima y refuerza a seguir avanzando y conseguir lo que me propongo.

Tampoco puede faltar, mi marido Fermín por estar siempre a mi lado dándome todo su apoyo, su comprensión y paciencia. Al igual que Aurora y Genaro que siempre han estado presentes cuando los he necesitado.

No me quiero olvidar de Nuria por solucionarme todos los problemas informáticos que me han surgido con este trabajo. A Rebeca por los buenos momentos que hemos pasado analizando muestras, y al Servicio de Laboratorios de la Universidad de la Rioja, especialmente a Ernesto por ayudarme en todas las dudas en cromatografía de gases.

Para finalizar me gustaría mencionar a todas esas personas cercanas que con su tiempo y dedicación tanto me han ayudado y a todo el personal del CTIC-CITA por hacerme una estancia muy agradable en dicho centro.

A Paula y Aitana, mis pequeñas

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN GENERAL.....	7
CAPÍTULO II: OBJETIVOS.....	47
CAPÍTULO III: ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO.....	51
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE TEXTURA.....	105
CAPÍTULO V: ANÁLISIS DE VOLÁTILES.....	149
CAPÍTULO VI: ANÁLISIS DE ÁCIDOS GRASOS.....	241
CAPÍTULO VII: ANÁLISIS SENSORIAL.....	289
CAPÍTULO VIII: ELABORACIÓN DE LOS CHORIZOS OPTIMIZADOS MODIFICANDO SUS INGREDIENTES.....	337
CAPÍTULO IX: CONCLUSIONES GENERALES.....	419
ANEXOS	

CAPÍTULO I:
INTRODUCCIÓN GENERAL

ÍNDICE

1.1. ANTECEDENTES	11
1.2. EMBUTIDOS CRUDOS-CURADOS. CONCEPTOS BÁSICOS. CHORIZO	15
1.3. MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN LA ELABORACIÓN DE CHORIZO RIOJANO	19
1.4. PROCESO DE ELABORACIÓN DEL CHORIZO RIOJANO	25
1 5. EL CHORIZO RIOJANO	31
1.5.1. Creación de la Indicación Geográfica Protegida (IGP) Chorizo Riojano	31
1.5.2. Caracterización del “Chorizo Riojano” acogido a la IGP	32
1.6. EMBUTIDOS CRUDO-CURADOS CON BAJO CONTENIDO EN GRASA	35
1.6.1. Generalidades	35
1.6.2. Estrategias seguidas para la reducción del contenido en grasa de los embutidos crudo-curados	36
<i>1.6.2.1. Reducción de la cantidad de la grasa usando mayor porcentaje de carne magra</i>	<i>36</i>
<i>1.6.2.2. Reducción del contenido en grasa mediante el uso de reemplazantes</i>	<i>38</i>
1.7. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS Y CHORIZO RIOJANO	41
1.8. BIBLIOGRAFÍA	43

ÍNDICE DE TABLAS:

Tabla 1. Clasificación de los embutidos crudo-curados en función del grado del grado de secado.....	15
Tabla 2. Categorías comerciales del chorizo en función de su composición química.....	17
Tabla 3. Macro y micronutrientes presentes en diferentes tipos de carnes y productos cárnicos.	20
Tabla 4. Perfil de ácidos grasos según la pieza de carne	22
Tabla 5. Formulación estándar utilizada en la elaboración del Chorizo Riojano	27
Tabla 6. Condiciones de temperatura y humedad relativa utilizadas durante las operaciones de secado y maduración.	30
Tabla 7. Características físico-químicas del "Chorizo Riojano".	33

ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura 1. Distribución de las distintas zonas del cerdo destinadas al consumo humano.....	23
Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de elaboración de Chorizo Riojano.....	25
Figura 3. Materia prima cárnica.....	26
Figura 4. Troceado y picado.....	28
Figura 5. Operación de embutido.....	29
Figura 6. Secadero de chorizos	30
Figura 7. Chorizo Riojano.....	34

1.1. ANTECEDENTES

Uno de los sectores más importantes, relevantes y principales en la economía de la Rioja es el sector cárnico. Con el objetivo de impulsar el desarrollo de este sector y dar respuestas a sus necesidades tecnológicas, formativas y de asistencia técnica se crea el Centro Tecnológico de la Industria Cárnica de la Rioja (CTIC).

El Centro Tecnológico de la Industria Cárnica (CTIC) inició su andadura en el año 2001 de la mano de su asociación gestora, ASICAR, con el objetivo inicial de impulsar el desarrollo del sector cárnico y dar respuestas a sus necesidades tecnológicas, formativas y de asistencia técnica.



El Centro de Innovación y Tecnología Alimentaria (CITA), gestionado por la asociación AIDIA, se pone en marcha en abril de 2007 ampliando su orientación hacia el sector hortofrutícola y su especialización en IV y V Gama. En 2014 se fusionan ambos centros, que son gestionados por AIDISA (Asociación para la Investigación, el desarrollo y la innovación del sector alimentario). Actualmente, el CTIC-CITA está desarrollando proyectos para empresas de todo el sector agroalimentario.

La unión de CTIC-CITA pone a disposición del sector alimentario un equipo multidisciplinar y cualificado, formado por tecnólogos de los alimentos, ingenieros agrónomos, veterinarios, químicos, biólogos, licenciados en derecho y licenciados en dirección y gestión de empresas, así como las infraestructuras (laboratorios de análisis, cocina industrial, plantas piloto de elaboración y envasado de productos cárnicos y vegetales) y servicios que responden a las necesidades del sector alimentario.

Como Centros de Investigación y Desarrollo Tecnológico, CTIC y CITA, disponen de una experiencia importante en la gestión y desarrollo de proyectos tanto en el ámbito regional como en el nacional y el europeo.



CTIC-CITA ha conseguido la inscripción (número 110) como Centro Tecnológico, en el Registro Oficial de Centros Tecnológicos y Centros de Apoyo a la Innovación del Ministerio de Ciencia e Innovación. Con este reconocimiento el CTIC-CITA se convierte en el primer Centro Tecnológico de La Rioja y en uno de los 29 inscritos del sector nacional de la alimentación.

El CTIC-CITA está inscrito en el Registro de Agentes del Sistema Riojano de Innovación en la sección de Centros Tecnológicos y de Investigación, de acuerdo con el artículo 29 de la Ley 3/2009 de la Ciencia, la Tecnología y la Innovación.

El CTIC-CITA han obtenido por parte de AENOR la Certificación de PERSONAL INVESTIGADOR con dedicación exclusiva a I+D+I de sus investigadores, según lo establecido en el RD 278/2007 de 23 de febrero.

El CTIC-CITA ha desarrollado proyectos dentro de las siguientes líneas de trabajo:

CALIDAD Y SEGURIDAD ALIMENTARIA

- Optimización de técnicas analíticas
- Microbiológicas e instrumentales
- Control de calidad microbiológica e instrumental
- Definición nuevos parámetros de calidad
- Calidad sensorial
- Evaluación y mejora de la calidad organoléptica.
- Paneles de cata. Evaluación físico-química de los alimentos. Estudios de vida útil

DESARROLLO DE NUEVOS PRODUCTOS

- Alimentación y salud
- Desarrollo de alimentos más saludables (bajos en grasa, bajos en sal,...)
- Nuevos ingredientes y aditivos
- Aplicación de ingredientes de origen natural.
- Innovación de productos y nuevos formatos
- IV-V gama. Extrusionados.

TECNOLOGÍA E INGENIERÍA DE PROCESOS

- Tratamientos térmicos
- Optimización de Tratamientos Térmicos, estudios de penetración de calor.
- Modelización
- Modelado y simulación de procesos.
- Optimización de equipos y procesos
- Mejora y optimización de equipos y procesos industriales.

ENVASADO Y CONSERVACIÓN

- Envases activos e inteligentes
- Aplicación de envases activos e inteligentes en el producto.
- Procesos de conservación de alimentos.
- Maduración y secado. Fermentación.
- Tratamientos antioxidantes y antimicrobianos, etc.

REDUCCIÓN DEL IMPACTO AMBIENTAL

- Valorización de subproductos
- Minimización de vertidos
- Ahorro energético

Desde su creación ha desarrollado diversos proyectos de interés para el sector cárnico riojano, estableciendo cooperaciones con empresas, universidades y centros de investigación del entorno alimentario.

En este Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico, con la experiencia que le caracteriza en la gestión y desarrollo de proyectos regionales, nacionales y europeos dirigidos al sector cárnico, es donde se desarrolla el trabajo de investigación de la presente memoria de uno de los productos más emblemáticos y representativos de la Industria Cárnica Riojana como es el Chorizo Riojano.

El proyecto en el que se enmarca esta memoria lleva por título "Identificación de descriptores para el Chorizo Riojano: Evaluación de las materias primas, estándares del producto y modificación de los ingredientes. Optimización nutricional y sensorial".

Este proyecto ha sido financiado por la Agencia de Desarrollo Económico de La Rioja en la convocatoria ID-ADER presentado el 30/04/2010. Nº expediente 2010-I-ID-00113.

Su principal objetivo ha sido realizar una investigación científica completa de los parámetros de calidad o descriptores del Chorizo Riojano que son específicos de este producto con objeto de caracterizarlos y establecer su relación con la calidad final y la aceptación del producto por el consumidor.

De este modo se pretende determinar los descriptores comunes y los ingredientes que son óptimos para su elaboración (en calidad y cantidad) que mejoren e identifiquen la calidad del Chorizo Riojano, y su posterior aplicación como elemento de control de calidad y verificación.

Para el desarrollo del proyecto de investigación se ha colaborado con el Departamento de Agricultura y Alimentación de la Universidad de la Rioja.

El enfoque de este proyecto se ha basado, primeramente, en la caracterización de los Chorizos Riojanos y sus materias primas mediante diferentes técnicas instrumentales. Y una segunda parte, en la que se ha realizado una modificación los ingredientes del Chorizo Riojano, elaborando nuevos productos (Chorizos Optimizados), con el objetivo de mejorarlo desde el punto de vista composicional, sensorial, textura, perfil aromático y perfil lipídico.

Este trabajo se ha realizado bajo la dirección de la Dra. Elena Romero Melgosa (CTIC-CITA) y la Dra. Susana Sanz Cervera (Universidad de la Rioja).

1.2. EMBUTIDOS CRUDOS-CURADOS. CONCEPTOS BÁSICOS. CHORIZO

En el término “embutidos crudos” se pueden englobar todos aquellos derivados cárnicos elaborados con carne picada, embutidos en tripa o funda y no sometidos a tratamiento de cocción. Este tipo de embutidos comprende tanto los embutidos frescos como los embutidos crudo-curados.

Los embutidos frescos pertenecen a la categoría de preparados cárnicos frescos (Real Decreto 1376/2003) definidos como aquellos productos elaborados con la carne picada de animales de abasto, con o sin grasa, a la que se le han añadido otros productos alimenticios, sal, condimentos, especias y aditivos, embutidos o no, y que no hayan sido sometidos a un tratamiento que modifique la estructura celular de la carne en la parte central de la superficie de corte y haga desaparecer así las características de la carne fresca; concretamente, no sometidos a tratamiento de desecación, cocción o salazón. Estos embutidos requieren refrigeración en su almacenamiento y se cocinan antes de su consumo.

A diferencia de los anteriores, los embutidos crudo-curados son sometidos a un proceso de secado y maduración y se consumen crudos. Este tipo de embutidos se elabora con una mezcla de carne magra, normalmente de cerdo o cerdo y vacuno y de grasa de cerdo, picada y amasada con sal, especias y aditivos, que se embute en tripas naturales o de colágeno reconstituido y, finalmente se somete a un proceso de fermentación/secado que garantiza una estabilidad sin necesidad de refrigeración y le confiere unas propiedades sensoriales características. Son productos cárnicos de larga conservación a temperatura ambiente debido a la acción de varios factores combinados (o barreras) entre los que se incluyen la formación de ácido láctico y descenso del pH, la reducción de la actividad de agua (a_w), el descenso del potencial redox, la presencia de sustancias conservantes como los nitritos o sustancias procedentes de las especias (Flores y Bermell, 1995). En base al grado de secado se ha propuesto la siguiente clasificación de los embutidos crudo-curados, tal y como se muestra en la Tabla 1.

<i>Tipo (ejemplos)</i>	<i>Contenido acuoso(%)</i>	<i>Pérdida de peso (%)</i>	<i>Relación:agua/proteína</i>
Secos (Salami, Salchichón)	20 – 35	25 – 50	2,3 / 1
Semisecos (Chorizo)	40 – 50	20	2,3 – 3,7 / 1
No desecados (untuoso) (Sobrasada)	50 - 60	10	> 3,7 / 1

Tabla 1. Clasificación de los embutidos crudo-curados en función del grado del grado de secado. Fuente: Adams (1986)

De todos los embutidos crudo-curados que se recogen en la tabla anterior, el presente trabajo de investigación, está centrado en el estudio del chorizo, concretamente en el Chorizo Riojano.

En la Orden de 27 de febrero de 1980 (B.O.E. de 21 de marzo de 1980) se recoge la norma de calidad para los productos cárnicos embutidos crudos-curados en el mercado interior. En el anejo 2 de dicha Orden se define el chorizo como:

..... “el producto obtenido de la mezcla de carne picada o troceada de cerdo o cerdo y/o vacuno, y tocino y/o grasa de cerdo adicionada de sal y otras especias, condimentos y aditivos autorizados, amasada y embutida en tripas naturales o artificiales en su caso, que ha sufrido un proceso de maduración-secado, con o sin ahumado, que asegura su buena estabilidad y un olor y sabor característicos, que en caso del chorizo se debe a la adición de pimentón, que además le confiere la coloración roja característica”.

Los factores esenciales de composición y calidad del chorizo son los siguientes:

➤ Características generales.

Los chorizos tendrán una consistencia firme y compacta al tacto; serán de forma cilíndrica, más o menos regular, pudiendo tener diversas presentaciones (vela, sarta, ristra, etcétera), de longitudes variables, generalmente de aspecto rugoso en el exterior y bien adherida la tripa a la masa.

El corte se presentará homogéneo, liso y bien ligado, sin coloraciones anormales y con una diferenciación neta entre fragmentos de carne y tocino o grasa. Presentará el olor y sabor característicos que le proporcionan, fundamentalmente, las especias y condimentos, junto al proceso de curado.

Cuando el producto definido anteriormente tenga un calibre igual o superior a 40 mm sólo podrá denominarse chorizo; cuando sea menor a 40, y mayor o igual a 22, se podrá llamar, indistintamente, chorizo o longaniza, y si es menor de 22 mm, se denominará obligatoriamente longaniza.

➤ Ingredientes.

Los ingredientes que caracterizan el producto denominado chorizo son carne de cerdo, de vacuno en su caso, tocino y grasa de cerdo. En su elaboración son también ingredientes importantes los condimentos, entre los que destacan, fundamentalmente, la sal, especias (pimentón, pimienta y/o sus oleorresinas, ajo, pimienta blanca o negra, orégano, nuez moscada, etc.), proteínas distintas de las de la carne (excluidas las texturizadas), la leche en polvo y los hidratos de carbono.

En la citada norma de calidad también se establece la clasificación del chorizo en distintas categorías comerciales atendiendo a los parámetros que se recogen en la Tabla 2.

Determinaciones	Categorías			
	Extra (%)	Primera(%)	Segunda(%)	Tercera(%)
Humedad, (máx)	45,0	45,0	45,0	40,0
Proteínas cárnicas (min.) ⁽¹⁾	30,0	26,0	24,0	20,0
Otras proteínas (máx.) ⁽¹⁾	1,0	1,0	2,0	3,0
Grasa (máx.) ⁽¹⁾	57,0	60,0	65,0	70,0
Hidroxi prolina (máx.) ⁽¹⁾	0,6	0,7	0,8	0,9
Hidratos de carbono, totales (máx.) ⁽¹⁾⁽²⁾	8,0	9,0	9,0	9,0
Hidratos de carbono insolubles en agua, (máx.) ⁽¹⁾⁽²⁾	1,5	2,0	2,0	2,0

Tabla 2. Categorías comerciales del chorizo en función de su composición química.

⁽¹⁾ Sobre sustancia seca.

⁽²⁾ Expresados en glucosa

El chorizo categoría extra se elaborará con aquellos ingredientes, en especial carne y tocino, que destaquen por sus buenas aptitudes chacineras y que junto con un esmerado proceso de fabricación proporcionen al producto una clara diferenciación organoléptica con respecto a las restantes categorías. Además, las tripas serán naturales de animales de abasto o de material biológico procedente de animales de abasto.

La producción y consumo de los embutidos crudo-curados cuentan con una larga tradición en nuestro país, como lo demuestra la amplia gama de embutidos crudo-curados producidos en España, que además se presentan con tipos y características muy diferentes entre las distintas regiones (Luzón-Merino y Martín-Bejarano, 2001).

A pesar de tratarse del mismo producto, el chorizo elaborado en cada región española suele tener sus propias peculiaridades que lo hacen un producto particular y característico de cada zona de producción. Por este motivo, existen chorizos típicos de cada región que suelen denominarse de forma genérica en función de la zona de elaboración a la que pertenecen. Algunos de ellos no poseen distintivo de calidad como, por ejemplo, el Chorizo (cular) de Salamanca, el Chorizo de Soria, o el Chorizo de Villarcayo, todos recogidos en el Catálogo de embutidos y jamones curados de España (Anónimo, 1983).

También existen chorizos amparados por marcas de calidad diferenciada de ámbito regional aprobadas por distintas Comunidades Autónomas, como ocurre en Castilla y León con el Chorizo Zamorano o los Chorizos Ibéricos de Salamanca, que cuentan con sendas marcas de garantía.

Además, varios tipos de chorizo nacionales han sido reconocidos con marcas de calidad. Por ejemplo, en Castilla y León que cuenta con la Indicación Geográfica Protegida (IGP) de "Chorizo de Cantimpalos" y en La Rioja la IGP "Chorizo Riojano".

La industria cárnica, en la que se ubican las elaboradoras de embutidos, es uno de los cinco primeros sectores industriales de nuestro país, sólo por detrás de sectores de la dimensión de la industria automovilística, la industria del petróleo y combustibles y la producción y distribución de energía eléctrica.

Esta cifra de negocio supone prácticamente el 2% del PIB total español (a precios de mercado) y el 14% del PIB de la rama industrial.

La producción española de elaborados cárnicos en 2010, último año del que se disponen datos auditados por Aice y Confecarne, se cifró en 1.270.500 toneladas. El subsector del embutido, con una producción de 188.000 t, representó el 14,80% del total de la producción de elaborados cárnicos. En este ranking de producción, la elaboración de embutidos solo se vio superada por los subsectores de 'otros elaborados tratados por el calor' con un 30,94% de la producción y de 'jamón y paletas curados, con un 19,75% de la producción. Por su parte subsectores como el de 'jamón y paletas cocidos', 'adobados y frescos' y 'Platos preparados' tuvieron una producción inferior a la del subsector del embutido curado.

Producción Española de Elaborados Cárnicos en 2010 (Tm)		
Subsector	Producción (TM)	Porcentaje (%)
Jamones y Paletas Curados	251.000	19,75
Embutidos Curados	188.000	14,80
Jamones y Paletas Cocidos	174.000	13,60
Otros elaborados tratados por el calor	393.000	30,94
Adobados y frescos	182.500	14,36
Platos preparados	82.000	6,45
TOTAL	1.270.500	

Fuente: Aice-Confecarne

Cabe destacar que dentro de los embutidos curados, la producción de embutidos fermentados ligeramente acidificados (EFLA) en España se incrementa año tras año, debido a su facilidad de compra y a que el consumidor aprecia cada vez más los productos poco ácidos en su dieta. Este tipo de embutido, en el que el chorizo, el fuet y el salchichón son sus máximos exponentes, es el único grupo de productos cárnicos picados-curados que han experimentado un incremento de consumo comparado con el resto de productos.

1.3. MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS EN LA ELABORACIÓN DE CHORIZO RIOJANO

En la elaboración del Chorizo Riojano se utiliza, como materia prima, únicamente carne de cerdo. La carne de cerdo proporciona a nuestro organismo gran cantidad de nutrientes:

- Agua

Entre un 60 – 80 % de su peso.

- Proteínas

Posee entre el 20 – 25 % de proteína, que proviene básicamente del tejido muscular, parte fundamental de las carnes. La proteína de éstas es de alto valor biológico (alrededor de un 40% de sus aminoácidos son esenciales, es decir, que el organismo no puede sintetizar y por ello deben ser aportados por la dieta) y se necesitan diariamente. Al aumentar la edad del animal, aumenta la cantidad de tejido conjuntivo y éste tiene menor cantidad de metionina y otros aminoácidos esenciales.

- Sustancias nitrogenadas no proteicas

En la carne también podemos encontrar aminoácidos libres, péptidos, nucleótidos, creatina, etc.

- Grasas

El contenido en grasa de las carnes es muy variable, desde un 3 a un 30 % de su composición. La cantidad y calidad de ella depende de factores tales como edad, sexo, alimentación y zona de la canal. Aproximadamente la mitad de su contenido en grasas son saturadas (destacando el ácido palmítico y el esteárico), mientras que la otra mitad son insaturadas predominando los ácidos grasos monoinsaturados (principalmente ácido oleico: el cerdo es especialmente rico en éste). La grasa es el vehículo de vitaminas liposolubles, su consistencia en la boca hace que podamos diferenciar los distintos tipos de carne y disfrutar de su consumo.

- Vitaminas

En las carnes destaca el contenido de vitaminas del grupo B, tales como la B1 (tiamina), B3 (niacina), B6 y B12, además de vitamina A, en forma de retinol. Las carnes también poseen pequeñas cantidades de otras vitaminas como la E, el ácido pantoténico y la biotina.

➤ **Minerales**

La carne es una excelente fuente natural de hierro y zinc de elevada biodisponibilidad. Aproximadamente entre un 30 a un 60 % del hierro de la carne es de alta biodisponibilidad (hierro hemo) y la presencia de esta en una ingesta del día puede aumentar la absorción del hierro presente en otros alimentos. En el caso del zinc, su disponibilidad aumenta también en presencia de la proteína. Sin un adecuado aporte del grupo de las carnes, pueden aparecer deficiencias nutricionales de este mineral (hierro o zinc). Además, las carnes, contienen cantidades significativas de otros minerales como cobre, magnesio, selenio, fósforo, cromo y níquel.

Por otro lado, la carne es un alimento sano y nutritivo, recomendado para una alimentación equilibrada. Lo mismo puede decirse de los productos cárnicos, como es el caso que nos ocupa, que además de aportar una mayor digestibilidad debido a la predigestión de los prótidos y lípidos, consecuencia de la hidrólisis que sufren durante el proceso fermentativo, enriquecen nuestra dieta con una amplia gama de sabores y presentaciones.

La carne y los productos cárnicos juegan un papel destacado en la nutrición, siendo una fuente valiosa de proteínas y micronutrientes, no presentando ninguna objeción nutricional para las personas sanas cuando son consumidos dentro de una dieta variada.

<i>Valores medios (g/100 g)</i>	<i>Cerdo</i>	<i>Vacuno</i>	<i>Pollo</i>	<i>Jamón cocido</i>	<i>Jamón serrano</i>	<i>Chorizo</i>	<i>“Chorizo Riojano”</i>
Agua	72-76	71 - 75	71 - 75	71 - 74	55 - 59	40 - 45	25-30
Proteínas	18-20	20 - 22	18 - 20	18 - 20	30 - 32	22 - 24	25-30
Grasas	3-6	3 - 5	3 - 6	2 - 4	3 - 5	26 - 28	35-40
Carbohidratos	1	1	1	1 - 2	-	2 - 3	0-1
Minerales	1	1	1	2 - 3	6 - 7	5 - 6	5-6
Calorías / 100 g	135	130	135	125	170	350	440

Tabla 3. Macro y micronutrientes presentes en diferentes tipos de carnes y productos cárnicos.

La carne de cerdo tiene un contenido en macronutrientes diferente en función de la especie, raza, sexo, edad de sacrificio, el tipo de alimentación y la pieza de consumo. La alimentación de los cerdos afecta de forma significativa tanto a las características finales de la canal y la carne como a la cantidad de grasa acumulada y la composición de la misma (tipo y cantidad de ácidos grasos) (García Rey, 2004).

La grasa es uno de los componentes mayoritarios de los embutidos crudo-curados. La grasa se acumula necesariamente en todos los animales alimentados con una dieta adecuada. La cantidad y calidad de grasa que se acumula en un animal depende, como ya se ha mencionado, de varios factores incluyendo la predisposición genética, la edad, el género y el estado sexual, el nivel de nutrición y el ejercicio, etc. Los machos enteros generalmente tienen una relación carne-grasa mayor que los castrados. La acumulación de grasa alrededor del músculo a menudo se considera indicativo de buena calidad que confiere buenas propiedades sensoriales (López Bote, 2004).

La consistencia de la grasa depende fundamentalmente de la proporción de triglicéridos que se encuentran en forma líquida o sólida a una determinada temperatura, es decir, del número de insaturaciones de las cadenas de ácidos grasos que constituyen los triglicéridos. Las grasas ricas en ácidos grasos saturados (mirístico, palmítico y esteárico) poseen un punto de fusión superior y, por tanto, son de consistencia más dura que las grasas más ricas en ácidos grasos insaturados (oleico, linoleico y linolénico), que presentan un punto de fusión inferior y, por tanto, menor consistencia. Esta relación entre los ácidos grasos saturados e insaturados también determina la sensibilidad de la grasa al enranciamiento autooxidativo, que es mayor cuanto mayor es el grado de insaturación de la grasa (Franco, 2004).

Por otra parte, el contenido en ácidos grasos libres es indicativo del grado de lipólisis sufrido por los embutidos en el curso de la maduración. Durante los procesos lipolíticos se generan ácidos grasos libres que influyen de un modo marcado en el flavor del producto final. Los ácidos grasos de cadena corta (más volátiles) intervienen directamente en el aroma de los productos madurados.

Además, estos mismos ácidos grasos libres también intervienen en el flavor de los productos a través de compuestos que se forman a partir de ellos vía reacciones de autooxidación. Aunque una autooxidación lipídica intensa conduce a modificaciones desfavorables en los productos cárnicos crudo-curados, este proceso en niveles moderados conlleva la aparición de compuestos de bajo peso molecular (fundamentalmente carbonilos: aldehídos y cetonas) con un umbral de percepción muy bajo, por lo que pequeñas cantidades de los mismos suponen una gran aportación al aroma y sabor de los productos en los que se encuentran (Franco, 2004).

La cantidad y tipo de grasa que se ingiere tiene una incidencia directa sobre la salud del consumidor. Las cantidades recomendadas, en cuanto a la ingesta de grasa, se basan en indicadores como la relación entre el contenido en ácidos grasos saturados e insaturados. La ingesta de grasa rica en ácidos grasos insaturados contribuye a reducir los niveles de colesterol total en sangre a expensas del llamado colesterol malo o colesterol LDL y a aumentar los niveles del llamado colesterol bueno o colesterol HDL. Los alimentos ricos en

ácidos grasos poliinsaturados (ácido α -linolénico, ácidos linoleico y γ -linolénico), tienen un efecto positivo sobre el organismo ya que reducen la incidencia de enfermedades como la arterosclerosis y aquéllas relacionadas con el funcionamiento del corazón.

La proporción de ácidos grasos (saturados e insaturados) de la carne de cerdo es variable en función de la zona de procedencia (Tabla 4). En general, en torno al 48% de la grasa porcina son ácidos grasos monoinsaturados del tipo ácido oleico. Por este motivo el cerdo constituye, junto con las aves sin piel o el conejo, una buena alternativa de consumo de carne que no implica una ingesta elevada de grasa y que tampoco incide de modo negativo en los niveles de colesterol en sangre (García Rey, 2004).

<i>Pieza</i>	<i>Ácidos grasos saturados (g)</i>	<i>Ácidos grasos monoinsaturados (g)</i>	<i>Ácidos grasos poliinsaturados (g)</i>
Papada	11,3	11,6	2,0
Panceta	17,4	19,1	3,1
Tocino	26,3	29,2	4,8

Tabla 4. Perfil de ácidos grasos según la pieza de carne (g/100g).

En la elaboración de Chorizo Riojano se podrá emplear carne de cerdo procedente de distintas zonas del animal y con distinta proporción de carne magra y grasa, dentro de un margen de variación que depende del animal, criterio del proveedor de la materia prima y/o del propio elaborador. Las materias primas que se utilizan habitualmente se corresponden con los siguientes tipos:

➤ Magro primera

Se entiende por magro 1ª aquella materia prima que puede proceder de distintas zonas del animal (jamón y/o paleta), pero en la que se cumple que la proporción entre carne magra y grasa es del 90:10.

➤ Magro segunda

Se asigna esta denominación a aquella materia prima que puede proceder de distintas zonas del animal (jamón y/o paleta), pero en la que se cumple que la proporción entre carne magra y grasa es, en general, del 70:30.

➤ Cabezada

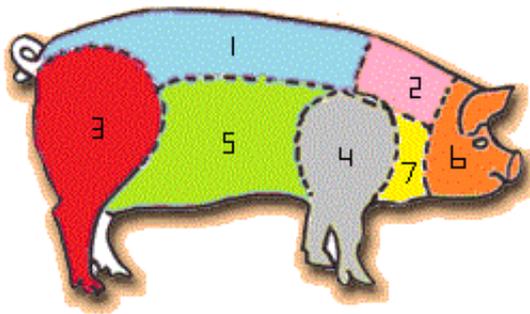
Es aquella parte del despiece del animal que se encuentra situada después de la cabeza y encima de la papada; con una proporción de carne magra: grasa de 45:55.

➤ Paleta

Esta materia prima corresponde a las patas delanteras del animal, las cuales suelen ser en torno al 90% de magro.

➤ Panceta.

Se trata de la falda del cerdo con piel y ternillas. Esta materia prima cumple con una relación magro: grasa de un 10:90.



1. CINTA DE LOMO
2. CABEZADA O AGUJA.
3. JAMÓN O MAGRO.
4. PALETA O MAGRO
5. PANCETA Y COSTILLA
6. CABEZA
7. PAPADA

Figura 1. Distribución de las distintas zonas del cerdo destinadas al consumo humano.

Fuente: www.ternasco.com

En general, las materias primas que se utilizan en la elaboración del Chorizo Riojano presentan una elevada heterogeneidad en cuanto a la relación magro y grasa que poseen en su composición. Debido a esta variabilidad, normalmente son los propios mataderos que clasifican las diferentes materias primas en magro extra, magro primera, magro segunda, magro tercera, magro 70/30, magro 50/50, recorte, cabezada, paleta, panceta, tocino....en función de la relación de magro y grasa que presentan.

Por tanto, no hay una nomenclatura bien definida de cómo asignar o catalogar las diferentes materias primas, sino que en función del % de magro y grasa se clasifican como una fuente u otra. En este estudio, para minimizar posibles errores en la clasificación de las diferentes materias primas de cerdo, se ha asignado una nomenclatura interna en función de la relación de magro y grasa que presentan en su composición.

En este estudio se han analizado todas las materias primas que utilizan los proveedores, que han colaborado en este proyecto, para la elaboración de Chorizo Riojano.

Estas materias primas son: magro primera, magro segunda, magro tercera, magro 70/30, magro 50/50, paleta, papada y panceta.

Cada proveedor utiliza diferentes materias primas pero algunas de ellas son comunes entre los distintos fabricantes. Por tanto, el número de análisis por materia prima varía en función del número de proveedores que la utilizan. En este estudio se han analizado todas las materias primas que usan los fabricantes en la elaboración de los Chorizos Riojanos.

1.4. PROCESO DE ELABORACIÓN DEL CHORIZO RIOJANO

El proceso de elaboración del Chorizo Riojano descrito en esta memoria corresponde al llevado a cabo en la planta piloto del CTIC-CITA sita en Alesón (La Rioja).

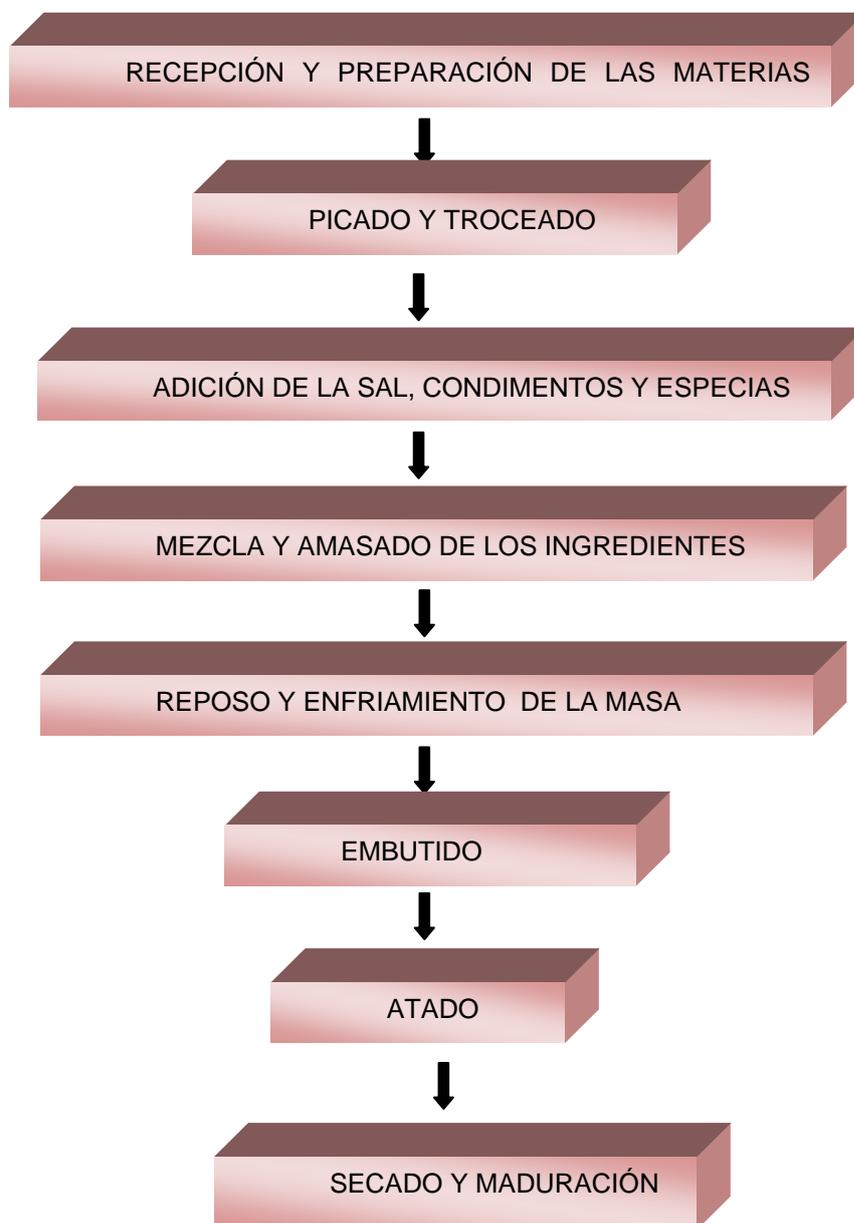


Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de elaboración de Chorizo Riojano

Se describen, a continuación, las operaciones implicadas en el diagrama de flujo.

A) RECEPCIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

Materia prima cárnica

Las canales y/o piezas cárnicas provienen de mataderos y/o salas de despiece autorizados por la Unión Europea, asegurando de este modo que la canal y/o pieza cárnica ha sido manipulada correctamente, extremándose las medidas de limpieza y desinfección.

El tocino empleado en la elaboración de Chorizo Riojano, ha de ser consistente, y no debe presentar porciones de grasa abdominales blandas que se tornarían viscosas al ser picadas, exudando grasa durante la maduración y desecado del embutido.



Figura 3. Materia prima cárnica

En el momento de la recepción de la materia prima cárnica se comprueba la temperatura y el pH. La temperatura no debe superar los 7°C y el pH debe estar entre 5,4 - 5,8. Si el pH no está en el rango puede que la carne esté en la fase de instauración de *rigor mortis*, así que este parámetro no será motivo de rechazo de la carne, pero sí de evaluación posterior.

La carne no se procesa inmediatamente después de su recepción, sino que se almacena en condiciones de refrigeración a temperatura próxima a 0°C, para favorecer la obtención de cortes limpios en el momento del picado.

Materia prima no cárnica

Las tripas naturales o sintéticas, se conservan en condiciones de refrigeración, a temperatura inferior a 3 °C, hasta el momento de elaboración.

Las tripas naturales utilizadas deben estar perfectamente limpias y exentas de cualquier alteración, lesión o signo de enfermedad, que las haga impropias para su empleo en la alimentación humana.

El resto de las materias primas, ajo, pimentón y sal, se mantienen en el almacén a temperatura ambiente.

Se debe asegurar en todo momento, unas adecuadas condiciones de pureza y calidad de las materias cárnicas y del resto de materias primas.

B) TROCEADO Y PICADO

La carne lista para transformar debe estar madura y acidificada, sin congelar, con un pH inferior a 6,3 (preferiblemente entre 5,4 y 5,8), de modo que cure fácilmente, asegurando el secado de la masa del seno del embutido, mejorando su conservación y reduciendo el peligro de que se produzcan defectos de fabricación. Igualmente importante es que la carne no esté húmeda, dejando fluir el jugo de las piezas cárnicas, en el caso de que sea preciso.

En la elaboración del Chorizo Riojano se pueden utilizar diversas fuentes de magros y grasas, pero siempre de origen porcino. La formulación estándar utilizada en la elaboración del Chorizo Riojano se indica en la Tabla 5.

<i>Materia Prima Cárnica</i>	<i>Cantidad utilizada (kg/100 kg de producto final)</i>
Magro 1^a	15 - 40
Magro 2^a	60 - 80
Panceta	25 - 40
Paleta	10 - 20
Cabezada	60 - 80
Papada y tocino	25 - 40

<i>Materia Prima no Cárnica</i>	<i>Cantidad utilizada (g/100 kg de producto final)</i>
Pimentón	60 - 80
Ajo	0.5 - 2
Sal	2

Tabla 5. Formulación estándar utilizada en la elaboración del Chorizo Riojano

Las piezas de magro se acondicionan eliminando los nervios y restos de tejido conjuntivo, si es que los tuviese. Se debe trocear los ingredientes, si es necesario, hasta un tamaño adecuado para realizar el picado.

En el troceado y picado de la carne y el tocino de cerdo, los cortes realizados deberán ser francos, limitando los daños causados a la trama de proteínas constitutivas del tejido, así como de las células adiposas. De este modo, se favorece una correcta cohesión entre granos, un correcto secado y se asegura finalmente el aspecto y color de corte característico.

Para conseguir la calidad de corte necesaria es imprescindible contar con cuchillas bien afiladas y placas de 8-10 mm de diámetro, y alternar trozos de carne y de magro.

Es preciso realizar esta operación en el menor tiempo posible, evitando manipulaciones innecesarias y contemplando en todo momento las condiciones de higiene. La sala de manipulación de la carne, estará climatizada a una temperatura máxima de 12°C. La humedad relativa, la circulación y renovación del aire serán adecuados en el orden tecnológico, higiénico y sanitario.

Las tripas se lavan y se colocan a remojo en un cubo con agua fría el día anterior al embutido. Se mantienen en la cámara de refrigeración ($T^a < 4\text{ }^{\circ}\text{C}$) hasta el momento del embutido. De este modo adquieren elasticidad y se podrán ajustar bien a la masa, sin separarse ni formar arrugas.



Figura 4. Troceado y picado

C) ADICIÓN DE LA SAL, CONDIMENTOS Y ESPECIAS

Una vez que la carne y el tocino están convenientemente picados, se añade, sal fina seca, ajo natural (fresco pelado, en pasta o deshidratado), pimentón 100 % de categoría extra y cayena o pimentón picante en el caso de chorizo picante.

D) MEZCLA Y AMASADO DE LOS INGREDIENTES

Después de la trituración de las materias primas y la adición del resto de ingredientes, se procederá a su mezcla conjunta procurando eliminar el aire ocluido en la masa para favorecer, de este modo, la ligazón de entre todos los componentes y que el embutido no se desmenuce posteriormente cuando se corte.

Posteriormente se realizará el amasado utilizando un bombo a vacío para conseguir el punto idóneo de adobo en el picadillo. El tiempo de amasado es de, aproximadamente, 5 minutos.

E) REPOSO Y ENFRIAMIENTO DE LA MASA

Una vez realizado el picado, mezclado y amasado, la masa se somete a un reposo obligatorio antes de embutirla en las tripas. El reposo tiene lugar en instalaciones frigoríficas destinadas exclusivamente para esta operación. La masa se mantiene a una temperatura de 0 - 4°C durante un intervalo de tiempo de 16 – 24 horas.

F) EMBUTIDO

Tras el periodo de reposo, se procede al llenado o embutido de las tripas naturales de cerdo. Las boquillas utilizadas han de ser lisas y no excesivamente largas, para evitar calentamientos. La masa se introduce en la tripa aplicando presión suficiente, puesto que un relleno demasiado hueco deja cavidades en los embutidos lo que puede provocar el coloreado de la masa o el enmohecimiento de la misma.



Figura 5. Operación de embutido

El embutido se lleva a cabo utilizando el embudo de tamaño medio adecuado para el llenado de tripas del calibre 35 – 37 mm.

G) ATADO

Una vez que la pasta o masa se ha introducido en la tripa, se procede a realizar porciones de 400 - 500 g, aproximadamente, y al atado/grapado de los extremos con un cordón de algodón rojo o blanco en el caso de que el chorizo sea picante o no.

Finalmente los chorizos se pinchan para facilitar la salida de aire ocluido.

H) SECADO Y MADURACIÓN

Las etapas de maduración y secado se realizan en una cámara climatizada que dispone de un sistema de control automático de temperatura y humedad relativa. Los chorizos permanecen en esta cámara durante un tiempo aproximado de 21 días. Las condiciones de temperatura y humedad relativa de las instalaciones utilizadas para este fin se indican en la Tabla 6.

	TEMPERATURA (°C)	HUMEDAD RELATIVA (%)
Día 0-día 3	4	85
Día 4-día 10	7	80
Día 11-día 21	10	75

Tabla 6. Condiciones de temperatura y humedad relativa utilizadas durante las operaciones de secado y maduración.



Figura 6. Secadero de chorizos

1 5. EL CHORIZO RIOJANO

1.5.1. Creación de la Indicación Geográfica Protegida (IGP) Chorizo Riojano

En la Comunidad Autónoma de La Rioja, dentro del ámbito alimentario, el sector cárnico está consolidado en el tercer lugar en importancia tras el vino y las conservas vegetales. El producto más representativo de la industria cárnica riojana es el Chorizo Riojano con una clara tradición en nuestra Comunidad.

El Chorizo Riojano presenta unas características particulares y es un producto emblemático y típico en nuestra región. La combinación de los mejores ingredientes, la clara diferenciación del tocino, la tipo de carne de cerdo empleada y el proceso de elaboración basado en el método empleado desde antaño en las zonas serranas, confiere a nuestro chorizo, además de una mayor durabilidad y digestibilidad, ese aroma, color, sabor y calidad tan característica. Por este motivo, con fecha 16 de julio de 2004 la Asociación para la Investigación de la Industria Cárnica de La Rioja (ASICAR) presentó en la Consejería de Agricultura y Desarrollo Económico del Gobierno de La Rioja una solicitud para la inscripción de la Indicación Geográfica Protegida (IPG) "Chorizo Riojano" en el registro comunitario de Denominaciones de Origen Protegidas e Indicaciones Geográficas Protegidas de productos agrícolas y alimenticios.

Con fecha 21 de febrero de 2007 la Dirección General de Industria Agroalimentaria y Alimentación del Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (MAPA) daba publicidad a la solicitud de registro del pliego de condiciones de la IGP "Chorizo Riojano" (Boletín Oficial del Estado (BOE) nº 59 de 09/03/2007). El 30 de julio de 2008, la Consejería de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural del Gobierno de La Rioja, potenciando las producciones y productos alimentarios con diferenciación de calidad, aprobó la IGP "Chorizo Riojano", su Reglamento y su Consejo Regulador (Boletín Oficial de La Rioja (BOR) nº 106 de 8/08/2008).

En el ámbito nacional, la Dirección General de Industria y Mercados Alimentarios del Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino (MAMRM), concedió la protección nacional transitoria a la IGP "Chorizo Riojano" el 3 de septiembre de 2009 (BOE nº 258 de 26/10/2009).

Finalmente, El pasado 25 de marzo de 2010 se publicó en el Diario Oficial de la Unión Europea el reconocimiento como Indicación Geográfica Protegida (IGP) para el "Chorizo Riojano" (Reglamento (UE) nº 249/2010 de 25 /03/2010).

1.5.2. Caracterización del “Chorizo Riojano” acogido a la IGP

Se exponen a continuación las características morfológicas, físico-químicas, organolépticas y nutricionales de este producto que están recogidos en el pliego de condiciones.

A) Nombre del producto

Indicación Geográfica Protegida (IGP) "Chorizo Riojano".

B) Descripción del producto.

B.1.- Definición del producto:

El producto amparado por esta IGP es el chorizo exclusivamente de categoría extra, elaborado en el territorio de la Comunidad Autónoma de La Rioja, con aquellos ingredientes, en especial carne y tocino que destaquen por sus buenas aptitudes chacineras, con magros de cerdo blanco castrado o hembra, libres de nervios, y panceta o magros de lardeo sin corteza, condimentados con sal fina seca, pimentón 100 % de categoría extra y ajo natural fresco y pelado, y que junto con su esmerado proceso de fabricación mediante método tradicional de picado, amasado, fundamental para conseguir el punto idóneo de adobo en el picadillo, embutido en tripas naturales de cerdo, proporcionan al producto una clara diferenciación.

B.2.- Características morfológicas:

El chorizo amparado por esta Indicación Geográfica Protegida, se caracteriza por su forma en sarta o herradura más o menos cilíndrica, con un calibre de 30 - 40 mm, consistencia firme y compacta, superficie limpia, generalmente de aspecto rugoso, con buena adherencia de la tripa a la masa y de color rojo, corte liso y bien ligado debido a la deshidratación o acidificación o quizá de la conjugación de estos dos fenómenos, cada uno de los cuales supone una coagulación de las proteínas, sin coloraciones anormales y con una clara diferenciación entre fragmentos de carne y tocino.

B.3.- Características Físico-Químicas:

Las características físico-químicas del Chorizo Riojano acogido a la IGP se resumen en la Tabla 7.

PARÁMETRO	CANTIDAD (%)
Humedad	Máx. 45 %
Relación colágeno / proteína	Máx. 14 %
Grasa sobre sustancia seca	Máx. 57,0 %
Proteínas sobre sustancia seca	Mín. 30,0 %
Hidroxiprolina sobre sustancia seca	Máx. 0,6 %
Azúcares totales, expresados en glucosa sobre sustancia seca	Max. 1,5 %
Hidratos de carbono insolubles en agua, expresados en glucosa sobre sustancia seca	Máx. 0,5 %
Nitratos expresados en NaNO₃	Máx. 100 ppm
Nitritos expresados en NaNO₂	Máx. 20 ppm
Fosfatos totales, expresados en P₂O₅ (correspondientes al contenido natural de las carnes, sin fosfatos añadidos)	Máx. 7.500 ppm

Tabla 7. Características físico-químicas del "Chorizo Riojano".

B.4.- Características organolépticas:

Clara diferenciación al corte entre magro y grasa, presentando el primero color rojo intenso, mientras que la grasa, ofrece un color blanco naranja, de aspecto brillante. Aroma equilibrado e intenso, persistente, con preponderancia de pimentón, además de notas de ajo. Sabor intenso, persistente, equilibrado entre magro y grasa; poco ácido, picante en el caso de que se utilice pimentón picante. Este aroma y sabor es consecuencia principalmente de la presencia del pimentón y de la degradación enzimática de la fracción lipídica y proteica. Textura equilibrada, con buena cohesión, buena masticabilidad y baja gomosidad.

B.5.- Regulación de la normativa:

Los Chorizos Riojanos acogidos a la IGP poseen una Marca de Garantía RC (Registrado y Certificado). La marca de garantía RC identifica y diferencia a aquellos productos elaborados en La Rioja que hayan obtenido, tanto en la selección de materia prima como en su proceso de fabricación, la máxima calidad, contrastada por auditores externos y laboratorios homologados. Sólo los productos que superan todos los controles llevan este distintivo, que constituye un elemento diferenciador y les proporciona un mayor valor añadido, así como un alto grado de confianza y seguridad para el consumidor.

Actualmente las empresas del sector cárnico de la Comunidad Autónoma de La Rioja que están acogidas a la IGP elaboran este producto cumpliendo con los requisitos establecidos en su pliego de condiciones. Este producto queda etiquetado y denominado como "Chorizo Riojano" acogido a la IGP. El producto certificado irá perfectamente etiquetado además de llevar una contraetiqueta numerada y expedida por el Consejo Regulador en la que figurará

obligatoriamente la mención y el logotipo de la Indicación Geográfica Protegida "Chorizo Riojano". Esta contraetiqueta será colocada en la propia industria elaboradora inscrita de modo que no permita su reutilización.

Las empresas del sector cárnico ubicadas en la Comunidad Autónoma de La Rioja, que no están acogidas a la IGP, elaboran chorizo siguiendo, como mínimo, las especificaciones establecidas en la norma de calidad de la Orden 6080/1980 y denominan a su producto con el término genérico Chorizo Riojano, pero no pueden etiquetarlo como IGP.

Las muestras de Chorizo Riojano utilizadas en la presente memoria fueron suministradas por empresas del sector cárnico de La Rioja, tanto acogidas a la IGP "Chorizo Riojano" como no acogidas; con el fin de obtener la máxima representatividad de productores y de elaboraciones que nos permitiesen observar la variabilidad de productos y procesos.



Figura 7. Chorizo Riojano.

1.6. EMBUTIDOS CRUDO-CURADOS CON BAJO CONTENIDO EN GRASA

1.6.1. Generalidades

El desarrollo de alimentos con bajo contenido en grasa o con un tipo de grasa no perjudicial para la salud constituye uno de los retos principales de la industria alimentaria. Un elevado consumo de grasa ha sido relacionado con obesidad, hipercolesterolemia, enfermedades cardiovasculares o cáncer (Muguerza et al., 2004; Weiss et al., 2010). Según datos de la Organización Mundial de la Salud (OMS) las enfermedades cardiovasculares fueron la causa principal de defunción en los últimos años y la obesidad ha alcanzado proporciones de epidemia a nivel mundial. Sin embargo, no hay que olvidar que existen diferentes tipos de grasa, que no toda la grasa es perjudicial para la salud, y que la grasa es un nutriente fundamental en la dieta humana, como fuente de energía, ácidos grasos esenciales o vitaminas liposolubles, y su consumo debe ser moderado pero no eliminado. Por este motivo, el informe “Dieta, nutrición y prevención de enfermedades crónicas”, elaborado de forma conjunta por la Organización para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y la OMS en 2003, recomienda un consumo de grasas que oscile entre el 15 y el 30% de la ingesta diaria.

En este contexto, durante los últimos años el consumo de carne y productos cárnicos con un elevado contenido en grasa ha sido relacionado con diversas enfermedades crónicas debidas a la cantidad y calidad de la grasa de los mismos y en consecuencia han tenido lugar campañas publicitarias y sanitarias dirigidas a disminuir una ingesta abusiva. Por este motivo, con el fin de satisfacer las necesidades del consumidor actual y ofrecer productos cárnicos con mejores características nutritivas se han llevado a cabo numerosas investigaciones encaminadas a la reducción de su contenido graso o a la modificación del tipo de grasa que contienen (Muguerza et al., 2004; Valsta et al., 2005; Jiménez-Colmenero, 2007; Weiss et al., 2010).

No obstante, el contenido en grasa de un producto cárnico es uno de los factores determinantes de sus características sensoriales. La cantidad y/o la calidad de la grasa condiciona la apariencia visual, la textura, el aroma y el sabor de los alimentos, no solo por el sabor y aroma característicos aportados por la grasa, sino también por el efecto modulador que ésta tiene sobre la liberación (intensidad y duración) de aromas y sabores presentes en la matriz del alimento (García et al., 2002). La reducción de grasa, por lo tanto, podría conllevar una serie de inconvenientes sobre las características sensoriales de los productos cárnicos. El tipo de producto cárnico en cuestión, el tipo de procesado necesario para su elaboración y la calidad organoléptica del producto final, condicionarán en gran medida las posibles estrategias a seguir para conseguir la modificación apropiada del tipo de grasa o la reducción de los niveles de la misma (Ospina et al., 2010).

Los embutidos crudo-curados son productos cárnicos con una proporción de grasa (normalmente grasa de cerdo) de aproximadamente un 30-50% (Feiner, 2006). Este elevado contenido nos da una idea del papel fundamental de la grasa sobre las propiedades de este tipo de productos. Como se señaló anteriormente, las estrategias encaminadas a reducir este contenido o a modificar el tipo de grasa del producto final se verán limitadas por los efectos que estos cambios tengan sobre la apariencia, textura y sabor de los embutidos. Jiménez-Colmenero et al. (2001) llevaron a cabo una revisión sobre la obtención de carne y productos cárnicos más saludables, en la que resumen que el éxito de estos nuevos productos cárnicos implica que éstos posean unas adecuadas propiedades tecnológicas, sensoriales y nutricionales, además de ser seguros y convenientes para el consumo.

Dado que la grasa de los alimentos es un componente controvertido por sus directas implicaciones en la salud, se han diseñado diferentes estrategias tecnológicas para reducir o modificar su presencia. La grasa de los alimentos se puede reducir empleando técnicas sencillas como la sustitución de ésta por agua o aire, el cocinado con horno en lugar de fritura, reformulando los alimentos con distintos compuestos que reemplazan a la grasa (otros compuestos lipídicos, proteínas o carbohidratos) y que presentan propiedades tecnológicas (textura, capacidad de retención de agua, capacidad de emulsión, etc.) y fisiológicas similares a la grasa original, o mediante el uso de materias primas con menos grasa, por ejemplo, carne más magra.

1.6.2. Estrategias seguidas para la reducción del contenido en grasa de los embutidos crudo-curados

Para obtener embutidos crudo-curados más saludables, en la bibliografía consultada se recogen dos procedimientos básicos. Por una parte, la reducción de la cantidad de grasa usando mayor porcentaje de carne magra y, por otra parte, la reducción del contenido de la grasa al ser ésta sustituida por otros ingredientes no grasos (reemplazantes de la grasa).

1.6.2.1. Reducción de la cantidad de la grasa usando mayor porcentaje de carne magra

Se han llevado a cabo diversos estudios en los que se ha evaluado el efecto del empleo de una menor proporción de grasa en la formulación de los embutidos crudo-curados, contrastando las características analizadas de estos embutidos con las de un embutido control, con una cantidad de grasa normal o convencional (Liaros et al., 2009; Olivares et al., 2010; Lorenzo y Franco, 2012). En estos estudios se analizan embutidos con un contenido en tocino añadido entre un 0 (embutidos sin grasa) y un 30%, evaluando el efecto

de la reducción de este contenido sobre las características fisicoquímicas, microbiológicas, tecnológicas o sensoriales de los distintos embutidos. En general, el objetivo principal de todos estos estudios se basa en conocer el límite de reducción del contenido en grasa que permite que los embutidos conserven una adecuada calidad tecnológica y sensorial. En estos trabajos se observó que los cambios en la formulación afectan en gran medida a las características sensoriales de los embutidos.

➤ Apariencia

En general, la disminución de grasa ocasionaba un oscurecimiento de los embutidos, aunque este oscurecimiento no supuso obligatoriamente un deterioro en la percepción de la calidad desde el punto de vista del consumidor.

Olivares et al. (2010) llevaron a cabo un análisis sensorial sobre embutidos con 10, 20 y 30% de grasa, encontrando que los embutidos con mayor contenido graso fueron los mejor valorados y los de menor contenido graso los peores. Liaros et al. (2009) observaron como a nivel instrumental, los embutidos con bajo contenido en grasa (10%) eran más oscuros y tenían un color rojo más intenso que aquellos con un alto contenido en grasa (30%) y, sin embargo, el análisis sensorial no mostró diferencias significativas entre los tratamientos para estos parámetros. No obstante, cuando los catadores evaluaron la apariencia general de los embutidos otorgaron peores puntuaciones a los embutidos bajos en grasa, que presentaron una superficie más arrugada.

Lorenzo y Franco (2012) analizaron las diferencias en la apariencia de embutidos con un contenido graso de 5, 10 y 20% y observaron como a medida que disminuyó este contenido, los embutidos perdieron luminosidad y tonalidad amarilla y se incrementó el color rojo. En el análisis sensorial, los embutidos con más grasa obtuvieron las mejores puntuaciones en cuanto a la distribución de la grasa y el ratio graso/magro, mientras que los embutidos con menor contenido graso obtuvieron las mejores puntuaciones en cuanto a la apreciación de la cohesividad graso/magro.

➤ Textura

La reducción del contenido graso de embutidos crudo-curados ocasionó cambios significativos en la textura de los mismos. En general, a medida que disminuyó el contenido graso se apreció un aumento significativo la dureza y la gomosidad de los embutidos y una disminución de la jugosidad. Sin embargo, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas en la cohesividad, elasticidad, masticabilidad (Liaros et al., 2009; Olivares et al., 2010; Lorenzo y Franco, 2012).

➤ Aroma y sabor

Los estudios consultados describen como la grasa es en gran medida responsable del aroma y sabor característico de los embutidos crudo-curados. La reducción de la misma repercute notablemente en estos atributos sensoriales. En general, la reducción del contenido graso acarrea un empeoramiento del aroma y sabor de los embutidos, especialmente cuando la cantidad de grasa o tocino utilizada en la formulación baja por debajo de niveles del 15-20%.

Olivares et al. (2010) observaron como las puntuaciones otorgadas a los embutidos en cuanto a su sabor disminuyeron a la vez que se reducía el contenido en grasa. Por el contrario, Liaros et al. (2009) no encontraron diferencias significativas relativas al aroma y el sabor entre embutidos con un contenido graso del 10 y el 30%. Finalmente, Lorenzo y Franco (2012) encontraron un aumento de las puntuaciones de aromas asociados a especias, ácido láctico o champiñón, a medida que disminuyó el contenido graso de los embutidos.

1.6.2.2. Reducción del contenido en grasa mediante el uso de reemplazantes

También se han llevado a cabo estudios en los que la eliminación, total o parcial, de grasa se acompaña con la adición de otros ingredientes no grasos. Mendoza et al. (2001) elaboraron embutidos bajos en grasa a los que adicionaron distintas proporciones (6, 7, 10 y 11,5%) de inulina previamente hidratada, con el fin del evaluar sus efectos sobre las características sensoriales y de textura de los mismos. García et al. (2002) elaboraron embutidos con un contenido graso del 6 y el 10%, a los que añadieron fibra de cereal (trigo o avena) y fibra de frutas (melocotón, manzana o naranja) en concentraciones de 1,5 y 3%. Ruiz-Capillas et al. (2012) evaluaron las características de embutidos en los que se sustituyó el 0, el 50 y el 80% de la grasa habitualmente empleada en su formulación por gel de konjac. De forma similar, Campagnol et al. (2012) sustituyeron el 25, el 50, el 75 y el 100% de la grasa utilizada en la elaboración de embutidos por gel de celulosa amorfo.

La utilización de distintos ingredientes como reemplazantes de la grasa en embutidos crudo-curados ha tenido resultados dispares.

➤ Apariencia

La reducción del contenido graso en los embutidos fermentados ocasionó cambios en el color de los mismos, principalmente en la luminosidad del producto. No obstante, el uso de fibra o hidrocoloides no proteicos ha compensado en algunos casos dicho descenso.

La adición de inulina hidratada no corrigió los cambios en el color (pérdida de luminosidad) ocasionados por la reducción de grasa cuando se añadió en pequeñas cantidades (6-7%), pero sí lo hizo en mayores concentraciones (10-11,5 %), consiguiendo

una apariencia brillante, parecida a la de la grasa (Mendoza et al., 2001). García et al. (2002) realizaron el análisis sensorial de embutidos crudo-curados con sustitución parcial de la grasa por fibra de cereales (trigo y avena) y frutas (melocotón, manzana y naranja) y observaron como todos los embutidos obtuvieron puntuaciones similares respecto al color de los mismos. Igualmente, Ruiz-Capillas et al., (2012); Campagnol et al., (2012) no observaron diferencias estadísticamente significativas en la apariencia de los embutidos al emplear gel de konjac y gel amorfo de celulosa, respectivamente.

➤ Textura

La reducción del contenido en grasa de los embutidos disminuye la jugosidad y aumenta la dureza de los mismos, aunque los reemplazantes pueden contribuir a paliar en cierta medida ese efecto. Los resultados obtenidos por Mendoza et al. (2001) mostraron como la adición de inulina a los embutidos corrigió defectos de dureza, asemejándola al control con grasa, pero no corrigió la pérdida de jugosidad asociada a la disminución de grasa. A pesar de la pérdida de jugosidad, en el análisis sensorial todas las muestras con reducción de grasa y adición de inulina fueron consideradas como aceptables en cuanto a su textura.

En el trabajo de García et al. (2002) también se observó que el uso de fibra de cereales y frutas en proporciones del 1,5%, disminuyó la dureza de los embutidos. Sin embargo, con el uso de mayores proporciones de fibra de cereales (3%) la dureza de los embutidos elaborados aumentó.

Por otra parte, en el estudio de Campagnol et al. (2012), en el que se utilizó un gel amorfo de celulosa como sustituto de la grasa, no se observaron diferencias significativas en la textura de los embutidos hasta niveles de sustitución del contenido graso del 50%. Por otra parte, el uso de gel de konjac como reemplazante de la grasa ocasionó un aumento en la dureza y masticabilidad de los embutidos y una disminución de la cohesividad y jugosidad (Ruiz-Capillas et al., 2012).

➤ Sabor y olor

En general, en los estudios consultados se observa que, aunque la reducción de grasa y adición de reemplazantes puede afectar a la formación y presencia de compuestos sápidos y volátiles, el efecto sobre la percepción del sabor de los embutidos no es claro y muchas veces no se detecta en el análisis sensorial.

Campagnol et al. (2012) estudiaron los componentes volátiles en embutidos bajos en grasa utilizando gel amorfo de celulosa como sustituto. Estos autores observaron una disminución de la liberación de compuestos volátiles derivados de la oxidación lipídica y un

aumento significativo del 2- y 3-metilbutanal y de los compuestos azufrados, asociados positivamente al aroma, así como de los compuestos terpénicos.

En relación a los estudios sensoriales, Mendoza et al. (2001) y Ruiz-Capillas et al. (2012) emplearon inulina hidratada y gel de konjac, como reemplazantes de la grasa y no encontraron diferencias significativas en el sabor de los distintos embutidos elaborados. En el estudio de García et al. (2002) se observó un comportamiento similar: cantidades pequeñas (1,5%) de fibra de cereales (trigo y avena) y frutas (manzana, melocotón y naranja) no suponían diferencias significativas en el sabor de los embutidos, pero cantidades mayores (3%) eran valoradas negativamente por los catadores.

Resumiendo, se puede decir que la reducción de grasa puede provocar una pérdida de la calidad sensorial en los embutidos, ya que se ha observado que disminuye la luminosidad del embutido, aumenta su dureza, disminuye su jugosidad, y puede afectar al olor y sabor, modificando la presencia o liberación de compuestos volátiles de la grasa. El uso de reemplazantes (fibra, proteína, azúcares) puede reducir o paliar los efectos sobre la apariencia y textura, en función del tipo y la cantidad de reemplazante y la cantidad de grasa sustituida.

Por tanto, los embutidos crudo-curados con bajo contenido en grasa son alimentos más saludables, pero la disminución de la cantidad de grasa utilizada en su elaboración ejerce efectos negativos sobre su calidad sensorial. Por lo que respecta al aroma, la reducción del contenido en grasa provoca una disminución de la cantidad y diversidad de los compuestos volátiles liberados, lo que se traducen en un apreciable empobrecimiento del perfil aromático de estos productos.

1.7. TÉCNICAS INSTRUMENTALES PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS Y CHORIZO RIOJANO

En la presente memoria se ha realizado la caracterización del Chorizo Riojano y la valoración de sus materias primas desde el punto de vista de su composición físico-química, análisis sensorial, análisis de textura, perfil de ácidos grasos y perfil aromático. Para ello se han utilizado las siguientes técnicas instrumentales

➤ Análisis de composición físico-química

Para la valoración de materias primas y algunos parámetros físico-químicos de los productos crudos-curados se han utilizado la metodología establecida en los métodos oficiales correspondientes a dichos parámetros analíticos. En los parámetros como la humedad, la proteína, la grasa, la hidroxiprolina y los cloruros en muestras de producto crudo-curado se ha utilizado la técnica de infrarrojo cercano (NIR), previamente calibrado con los métodos oficiales de referencia.

➤ Análisis de textura

El análisis de textura de las muestras de chorizo y de sus materias primas se ha realizado mediante la técnica perfil de textura instrumental (TPA), el cual se basa en la realización de dos ciclos de compresión-descompresión sucesivos sobre el alimento, imitando la acción de las mandíbulas humanas.

➤ Análisis del perfil de ácidos grasos

Para el análisis del perfil de ácidos grasos de las materias primas y de los chorizos se ha realizado una serie de etapas que comprenden la extracción de la grasa, la saponificación y formación de los ácidos grasos ésteres metílicos (FAMES) y su separación mediante cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS).

➤ Análisis perfil aromático

El análisis del perfil aromático de las materias primas y de los chorizos se ha realizado mediante la técnica microextracción en fase sólida (SPME). La posterior separación e identificación de los compuestos volátiles se ha llevado a cabo con la técnica instrumental de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

➤ Análisis sensorial

El análisis sensorial del chorizo se ha llevado a cabo por un Panel Sensorial Experto en Chorizo Riojano, formado por catadores que pertenecen a la área técnica del CTIC-CITA, personal docente de la Universidad de la Rioja de varios departamentos relacionados con los alimentos y personal de diversas empresas del sector cárnico.

1.8. BIBLIOGRAFÍA

Adams, M.R. (1986). Fermented fresh foods. En: Progress in industrial microbiology. Coord. Adams, M. R. Elsevier, Ámsterdam, Holanda, 159-198.

Anónimo (1983). Catálogo de embutidos y jamones curados de España. Servicio de Publicaciones del Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, Madrid, España.

Boletín Oficial del Estado. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación. Resolución de 21 de febrero de 2007, de la Dirección General de Industria Agroalimentaria y Alimentación, por la que se da publicidad a la solicitud de registro del pliego de condiciones de la indicación geográfica protegida «Chorizo Riojano». BOE nº 59 de 09/03/2007.

Boletín Oficial de La Rioja. Orden 26/2008, de 30 de julio, de la Consejería de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural, por la que se aprueba la indicación geográfica protegida Chorizo Riojano y su reglamento, y crea su Consejo Regulador. BOE nº 106 de 8/08/2008.

Boletín Oficial del Estado. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino. Resolución de 3 de septiembre de 2009, de la Dirección General de Industria y Mercados Alimentarios, por la que se concede la protección nacional transitoria a la indicación geográfica protegida «Chorizo Riojano». BOE nº 159 de 3/09/2009.

Campagnol, P.C.B., dos Santos, B.A., Wagner, R., Terra, N.N., Rodrigues Pollonio, M.A. (2012). Amorphous cellulose gel as a fat substitute in fermented sausages. Meat Science, 90, 36-42.

Diario Oficial de la Unión Europea. Reglamento (UE) Nº 249/2010 de la Comisión de 24 de marzo de 2010 por el que se inscribe una denominación en el Registro de Denominaciones de Origen Protegidas y de Indicaciones Geográficas Protegidas [Chorizo Riojano (IGP)]. Diario Oficial de la Unión Europea de 25/03/2010.

Feiner, G. (2006). Raw fermented salami.. Woodhead Publishing, Cambridge, Reino Unido. Meat products handbook. 30, 314-375.

Flores, J., Bermell, S. (1995). Curado de embutidos. Consecuencias de la acidificación y factores que afectan. Fleischwirtsch, Español, 2, 22-26.

Franco D. (2004). Optimization of wine headspace analysis by solid-phase microextraction capillary gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. Food Chemistry, 34, 361–369.

García, M.L., Domínguez, R., Gálvez, M.D., Casas, C., Selgas, M.D. (2002). Utilization of cereal and fruit fibres in low fat dry fermented sausages. *Meat Science*, 60, 227-236.

García Rey, R.M. (2004). Efecto de la alimentación en las características de la canal y de la grasa de cerdo blanco. *Meat Science*, 67, 626-632.

Jiménez-Colmenero, F., Carballo, J., Cofrades, S. (2001). Healthier meat and meat products: their role as functional foods. *Meat Science*, 59, 5-13.

Jiménez-Colmenero, F. (2007). Healthier lipid formulation approaches in meat based functional foods. Technological options for replacement of meat fats by non-meat fats. *Trends in Food Science and Technology*, 18, 567-578.

Liaros, N.G., Katsanidis, E., Bloukas, J. G. (2009). Effect of the ripening time under vacuum and packaging film permeability on processing and quality characteristics of low-fat fermented sausages. *Meat Science*, 83, 589-598.

Lorenzo, J.M. y Franco, D. (2012). Fat effect on physico-chemical, microbial and textural changes through the manufactured of dry-cured foal sausage lypolysis, proteolysis and sensory properties. *Meat Science*, 92, 704-714.

Luzón-Merino, F., Martín-Bejarano, S. (2001). Embutidos crudo curados. En: *Enciclopedia de la carne y los productos cárnicos*. Coord. Martín Bejarano. M&M, Plasencia, España, 1090-1162.

López Bote, C. (2004). Efecto de la alimentación y características de la grasa. *Meat Science*, 84, 585-593.

Mendoza, E., García, M.L., Casas, C., Selgas, M.D. (2001). Inulin as fat substitute in low fat, dry fermented sausages. *Meat Science*, 57, 387-393.

Muguerza, E., Gimeno, O., Ansorena, D., Astiasarán, I. (2004). New formulations for healthier dry fermented sausages: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 15, 452-457.

Olivares, A., Navarro, J.L., Salvador, A., Flores, M. (2010). Sensory acceptability of show fermented sausages based on fat content and ripening time. *Meat Science*, 86, 251-257.

Orden 6080/1980 (1980). Norma de calidad para los productos cárnicos embutidos crudos-curados en el mercado interior. B.O.E. núm. 70 de 21/03/1980.

Ospina, J.C., Cruz, A., Pérez-Álvarez, J.A., Fernández-López, J. (2010). Development of combinations of chemically modified vegetable oils as pork backfat substitutes in sausages formulation. *Meat Science*, 84, 491-497.

Real Decreto 1376/2003 (2003). Condiciones sanitarias de producción, almacenamiento y comercialización de las carnes frescas y sus derivados en los establecimientos de comercio al por menor. BOE núm. 273 de 14/11/2003.

Ruiz-Capillas, C., Triki, M., Herrero, A.M., Rodriguez-Salas, L., Jiménez- Colmenero, F. (2012). Konjac gel as pork backfat replacer in dry fermented sausages: Processing and quality characteristics. *Meat Science*, 92, 144-150.

Valsta, L.M., Tapanainen, H., Männistö, S. (2005). Meat fats in nutrition. *Meat Science*, 70, 525-530.

Weiss, J., Gibis, M., Schuh, V., Salminen, H. (2010). Advances in ingredient and processing systems for meat and meat products. *Meat Science*, 86, 196-213.

Páginas web

www.ternasco.com

CAPÍTULO II:

OBJETIVOS

2.1.- OBJETIVOS

El objetivo general de la presente memoria es realizar una investigación científica completa de los parámetros de calidad o descriptores del Chorizo Riojano característicos del producto con el objetivo de mejorarlo. Se persigue estudiar su relación con la calidad final y la aceptación del producto de forma que se establezcan y definan aquellos descriptores comunes y los ingredientes óptimos para su elaboración (en calidad y cantidad) que mejoren e identifiquen la calidad del Chorizo Riojano, y su posterior aplicación como elemento de control de calidad y verificación.

Dentro de los objetivos marcados en esta investigación cabe destacar los siguientes:

- Optimización y puesta a punto de las diferentes técnicas de análisis instrumental necesarias en este estudio: composición físico-química, análisis sensorial, análisis de textura, perfil de ácidos grasos y perfil aromático; de muestras de Chorizo Riojano y de sus materias primas.
- Tipificación de las materias primas utilizadas en la elaboración de Chorizo Riojano y estudio de su influencia en la calidad final del producto.
- Caracterización del Chorizo Riojano desde el punto de vista de su composición físico-química, análisis sensorial, análisis de textura, perfil de ácidos grasos y perfil aromático; para obtener los marcadores de calidad más relevantes del Chorizo Riojano.
- Elaboración de nuevos productos “Chorizos Optimizados” modificando los ingredientes y las proporciones de las materias primas; y valorar su mejora en: composición físico-química, análisis sensorial, análisis de textura, perfil de ácidos grasos y perfil aromático.
- Obtención de conclusiones y valores óptimos más relevantes e incidentes en la calidad del Chorizo Riojano y analizar los marcadores de calidad que mejoren el producto desde diferentes puntos de vista, sin perder el sabor y esencia original.

CAPÍTULO III:
ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO

ÍNDICE:

3.1. INTRODUCCIÓN	55
3.2 MATERIAL Y MÉTODOS	72
3.2.1. Parámetros analíticos analizados	72
3.2.2. Técnica de Espectroscopia de Infrarrojo cercano (NIR)	78
3.2.3. Metodología para el análisis de parámetros físico-químicos en materias primas y Chorizo Riojano	78
3.2.2.1. Descripción y preparación de las muestras	78
3.2.2.2. Muestras de materias primas	79
3.2.2.3. Parámetros instrumentales en el análisis de materias primas.....	80
3.2.2.4. Muestras de Chorizo Riojano	80
3.2.2.5. Parámetros instrumentales en el análisis de Chorizo Riojano.....	81
3.2.4. Análisis estadístico.....	81
3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	82
3.3.1. Materias primas	82
3.3.1.1. Conclusiones de los parámetros físico-químicos de las materias primas	86
3.3.2 Chorizo Riojano	87
3.3.2.1. Conclusiones de los parámetros físico-químicos de los Chorizos Riojanos.....	99
3.3.2.2. Parámetros físico-químicos para Chorizo Riojano Estándar	100
3.4 BIBLIOGRAFIA	102

ÍNDICE DE TABLAS:

Tabla 3.1. Comparación entre métodos para determinar cenizas totales. 59

Tabla 3.2. Media de los datos para los parámetros físico-químicos de todas las materias primas analizadas) 83

Tabla 3.3. Descriptivo de los datos para los parámetros físico-químicos (Media \pm Desviación estándar) de muestras de Chorizo Riojano estándar..... 87

Tabla 3.4. Materias primas utilizadas en la elaboración de las diferentes muestras de Chorizo Riojano analizadas 88

Tabla 3.5. Descriptivo de los datos para los parámetros físico-químicos (Media) de todos los Chorizos Riojanos analizados 89

Tabla 3.6. Descriptivo de los datos para los parámetros físico-químicos (Media \pm Desviación estándar) de muestras de Chorizo Riojano estándar 100

ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura 3.1. pH y ácido láctico (%) durante las etapas de fermentación y maduración en productos crudo-curados..... 61

Figura 3.2. Función de los nitritos y nitratos y su relación con la nutrición y la salud 66

3.1. INTRODUCCIÓN

Los parámetros físico-químicos son importantes desde el punto de vista de la calidad, ya que nos van a permitir poder diferenciar entre distintos orígenes de materias primas y distintos productos finales.

Tal como se ha mencionado en el capítulo I (Introducción general) de la presente memoria, la normativa de calidad de los productos crudo-curados viene definida por una serie de parámetros analíticos como la humedad, proteínas, grasas, hidroxiprolina...

En esta investigación se ha realizado un análisis cuantitativo de los parámetros físico-químicos más relevantes que permiten controlar la calidad tanto de los Chorizos Riojanos como de sus materias primas.

A continuación se especifica la implicación tecnológica de cada uno de ellos en los procesos de elaboración y maduración del producto final.

➤ HUMEDAD

Todos los alimentos contienen agua en mayor o menor proporción. El agua se encuentra en los alimentos en dos formas: agua libre y agua ligada. El agua libre es la forma predominante, se libera con facilidad por evaporación o por secado. El agua ligada está combinada o unida en alguna forma química a las proteínas y a las moléculas de sacáridos y adsorbida en la superficie de las partículas coloidales. El hecho de conocer este contenido es de gran importancia y poder modificarlo tiene aplicaciones inmediatas: saber cuál es la composición del producto, controlar las materias primas y facilitar su elaboración, prolongar su conservación impidiendo el desarrollo de microorganismos y otras reacciones de deterioro químicas o enzimáticas indeseables, mantener su textura y consistencia, frenar los intentos de fraude y adulteración si el producto no cumple los límites fijados por la normativa vigente, etc.

La humedad relativa presente en las cámaras, secaderos y bodegas, es, junto con la temperatura, el factor esencial de regulación del proceso de secado a que se someten jamones y embutidos. La ausencia de control sobre este factor puede suponer una disminución de la calidad, una pérdida de capacidad productiva y una inestabilidad en el proceso de curación.

Si la humedad relativa es superior al nivel recomendado, se favorece el crecimiento de cualquier tipo de microorganismos no deseables, por ser los ambientes húmedos los más idóneos para su proliferación. Como resultado, se produce una alteración del color, textura, aroma y sabor, o del mero aspecto. Por el contrario, si la humedad relativa es demasiado baja la desecación es irregular, produciéndose un efecto de acortezamiento superficial. Al formarse esta costra, se impide la salida de agua desde el interior, quedando el producto fresco interiormente y seco superficialmente.

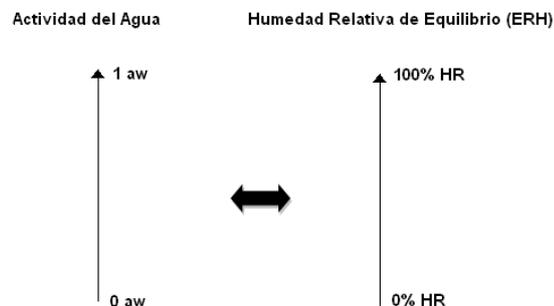
➤ ACTIVIDAD DE AGUA

La actividad de agua, expresada con las siglas A_w (Activity Water), se define como la relación entre la presión de vapor del aire alrededor de un alimento y la presión de vapor del agua pura, ambos permaneciendo a una misma temperatura. Es decir, la cantidad de agua disponible para reaccionar químicamente con otras sustancias y provocar el crecimiento microbiano.

El resto de agua que permanece en el alimento es el agua ligada, está combinada con otros elementos y no está disponible para los microorganismos, por tanto no afecta al crecimiento microbiano.

Por tanto, la actividad del agua es probablemente el parámetro más importante, junto con el pH, en el campo de la conservación de alimentos ya que es un indicador del crecimiento microbiano de los alimentos y de la velocidad de deterioro. En el campo de la seguridad alimentaria, conociendo la actividad del agua de un alimento, puede predecirse qué tipo de microorganismos se van a desarrollar. También es un indicador de propiedades físicas, tales como la textura, color, el sabor, la consistencia, el aroma y su tiempo de conservación.

Las unidades de medida van de 0 a 1 A_w y equivalen a la humedad relativa de equilibrio (ERH) que va de 0...100%.



Fuente: www.iberfluid.com

Cuando un producto está expuesto al ambiente, la actividad del agua del producto tiende a equilibrarse con la humedad relativa del aire que lo rodea (ERH). De ese modo, productos con alta actividad del agua tienen una textura jugosa, húmeda, blanda... cuando baja la actividad del agua se vuelven resacos. Por ejemplo: si se deja un embutido sin tapar, el producto cede humedad al ambiente hasta alcanzar el equilibrio, provocando que la capa superficial del alimento quede totalmente reseca. En cambio, productos con baja actividad del agua tienen una textura seca, crujiente... cuando sube la actividad del agua se vuelven blandos.

➤ CENIZAS

La carne constituye obviamente la materia prima fundamental de los productos cárnicos. Contiene entre otros constituyentes una cantidad relativamente apreciable de minerales como el hierro y el potasio, que poseen un alto interés desde el punto de vista nutricional.

El contenido de cenizas de la carne y los productos cárnicos se relaciona fundamentalmente, con el contenido de minerales aportado por las materias primas cárnicas y por la sal común añadida.

En el análisis de los alimentos, las cenizas son los residuos inorgánicos que permanecen en la muestra posterior a la ignición u oxidación completa de la materia orgánica.

Los minerales, junto con el agua, son los únicos componentes de los alimentos que no se pueden oxidar en el organismo para producir energía; por el contrario, la materia orgánica comprende los nutrientes (proteínas, carbohidratos y lípidos) que se pueden quemar (oxidar) en el organismo para obtener energía.

Como ya se ha descrito; las cenizas son el residuo inorgánico que queda tras eliminar totalmente los compuestos orgánicos existentes en la muestra, si bien hay que tener en cuenta que en él no se encuentran los mismos elementos que en la muestra original, ya que hay pérdidas de volatilización y por conversión e interacción entre los constituyentes químicos.

A pesar de estas limitaciones, el sistema es útil para concretar la calidad de algunos alimentos cuyo contenido en cenizas totales (o sus determinaciones derivadas como son cenizas solubles en agua, alcalinidad de las cenizas y cenizas insolubles en ácido) está bien definido. Facilita, en parte, su identificación, o permite clasificar el alimento examinado en función de su contenido en cenizas.

La cantidad de cenizas representa el contenido total de minerales en los alimentos, y en general, suponen menos del 5% de la materia seca de los alimentos. La determinación del contenido de cenizas puede ser importante por varias razones:

1. Son una parte del análisis próximo para la evaluación nutricional. Las cenizas son el primer paso en la preparación de una muestra de alimentos para análisis elemental específico.
2. La determinación del contenido de cenizas sirve para obtener la pureza de algunos ingredientes que se usan en la elaboración de alimentos tales como: azúcar, pectinas, almidones o gelatina.
3. Las cenizas contienen los elementos inorgánicos, muchos de los cuales son de interés nutricional como es el caso del hierro, potasio, calcio, fósforo, etc.

4. Cuando en algún producto alimenticio hay un alto contenido de cenizas se sugiere la presencia de algún adulterante inorgánico.

La determinación de las cenizas se puede realizar en seco o en húmedo.

➤ Determinación de cenizas en seco

La técnica para la determinación de cenizas en seco se realiza mediante el uso de una mufla capaz de mantener temperaturas de 500°C a 600°C. El agua y los vapores son volatilizados y la materia orgánica se quema en presencia de oxígeno en aire a CO₂ y óxidos de N₂. La mayoría de los minerales son convertidos en óxidos, sulfatos, fosfatos, cloruros y silicatos.

➤ Determinación de cenizas en húmedo

Esta técnica se utiliza para oxidar la materia orgánica utilizando ácidos (nitríco y perclórico) y agentes oxidantes o sus combinaciones. Este método permite oxidar los minerales sin volatilización.

En la tabla siguiente (Tabla 3.1) se detallan las ventajas y desventajas de los dos métodos para la determinación de cenizas en alimentos.

MÉTODO	VENTAJA	DESVENTAJA
SECO	Simple	Se requiere alta temperatura
	No se requieren reactivos	Hay pérdidas de volatilización
	Es un método estándar para la determinación de cenizas	Hay interacciones entre minerales y recipientes
	Se puede determinar cualquier tipo de materia orgánica	Hay absorción de elementos traza por recipientes de porcelana y sílice
		Calentamiento excesivo puede hacer ciertos componentes insolubles
		Dificultad de manejo de las cenizas por ser higroscópicas, sensibles a la luz...
HUMEDO	No se requiere alta temperatura	Se requieren altas cantidades de materiales corrosivos
	La oxidación es rápida	Se requieren ácidos explosivos
	Se mantiene la disolución acuosa, lo cual es bueno para el análisis mineral	Se requiere estandarizar los reactivos
	No hay volatilización de minerales	Las reacciones son fumantes
		Dificultad en el manejo sistemático de varias muestras
		El procedimiento es tedioso y mucho tiempo en el análisis.

Tabla 3.1. Comparación entre métodos para determinar cenizas totales.
Fuente: Análisis fundamentales de alimentos

➤ *pH*

El pH es una medida de la concentración de protones o iones hidrógeno, es decir, de la acidez del medio. En numerosos alimentos, el pH constituye un factor importante para su estabilidad ya que determina el crecimiento de grupos de microorganismos específicos.

En el caso de la carne, el pH del músculo vivo está próximo a la neutralidad, es decir valores de pH próximos a 7. Cuando se produce la muerte del animal, el aporte de oxígeno a los tejidos cesa, y predominan los procesos anaeróbicos (glucólisis anaeróbica) que generan la formación de ácido láctico a partir de glucógeno muscular. La formación de ácido láctico provoca el descenso del pH en el músculo de modo que dicho valor es índice del desarrollo de las modificaciones bioquímicas *post-mortem*.

Las carnes procedentes de animales que han sufrido un stress prolongado, tienen un pH elevado ($\text{pH} > 6,2$), ya que se han agotado las reservas musculares de glucógeno antes del sacrificio. Por otra parte, independientemente de la cantidad de glucógeno que contenga el músculo, la glucólisis anaerobia se detiene cuando el pH disminuye por debajo de 5,4 debido a la inactivación de los enzimas glicolíticos. Por lo tanto, en la carne de pH bajo se puede encontrar una elevada variabilidad en el contenido de carbohidratos, que no se encuentra a valores de pH elevado.

Cuando se ha completado el proceso de maduración de la carne, la misma debe tener un pH comprendido entre 5.4 y 5.6 como pH idóneo de la carne, que permite una buena vida comercial al inhibir el crecimiento de microorganismos, y le proporciona las características físico-químicas adecuadas. Sin embargo, ante determinadas situaciones, el pH de la carne se ve alterado debido a que los procesos de glucólisis anaerobia no se desarrollan adecuadamente.

En este caso podemos encontrar dos situaciones:

Si el pH disminuye rápidamente tras la muerte del animal debido a una glucólisis acelerada el pH final queda por debajo de 5.4, y da lugar a carnes PSE (pálida, blanda y exudativa). Este tipo de carne tiene una menor capacidad de retención de agua y exuda agua al exterior que favorece la proliferación microbiana. Este tipo de carne se da principalmente en ganado porcino.

Si por el contrario el animal llega cansado al sacrificio tras realizar un ejercicio intenso en el que se ha agotado el glucógeno muscular, la glucólisis anaerobia finaliza antes de alcanzar el pH final debido a que no hay sustrato, quedando el pH muscular por encima de 5.6. En este caso se producen carnes DFD (oscura, firme y dura) que se caracterizan por tener una alta capacidad de retención de agua y un pH elevado que favorece la proliferación microbiana.

Este tipo de carnes es típica de la carne de lidia y de caza. Estas carnes tienen alterada sus propiedades tecnológicas por lo que hay que tener mucho cuidado a la hora de elaborar embutidos y determinar el destino final que se le da.

En cuanto al pH de los productos cárnicos, en los embutidos crudos picados se puede añadir azúcares como sustrato para que determinados microorganismos acidófilos produzcan un deseable descenso del pH, adecuado para la estabilidad del producto frente a otros microorganismos de carácter patógeno o alterativo.

Pérez-Álvarez et al., (1999) estudiaron la influencia del pH y ácido láctico durante las etapas de fermentación y maduración en embutidos crudo-curados (figura 3.1). La disminución que se obtuvo de pH durante la etapa de fermentación fue debido a la actividad microbiana, microorganismos metabolizando los azúcares (dextrosa y lactosa) y el ácido láctico presentes en la carne. En cambio se observó un incremento mayor del ácido láctico en el periodo de maduración que en la etapa de fermentación.

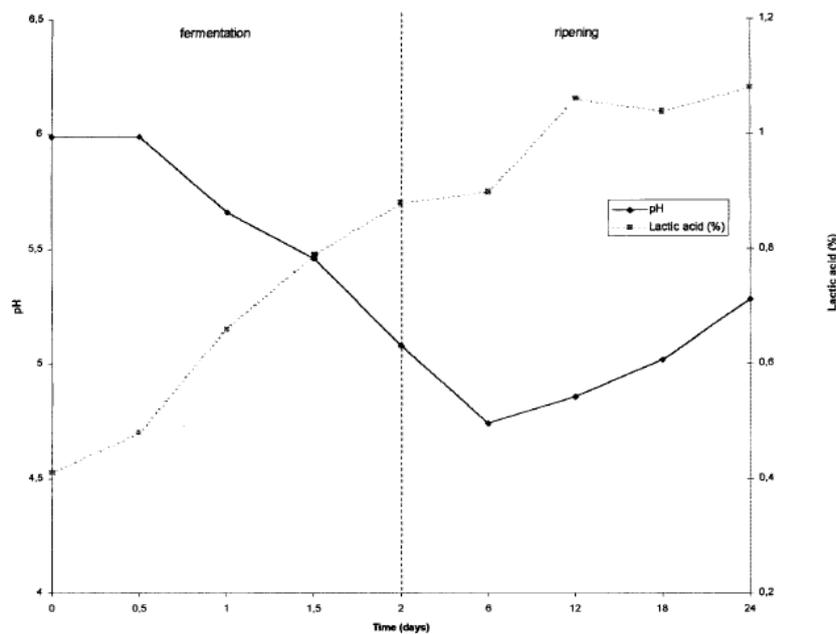


Figura 3.1. pH y ácido láctico (%) durante las etapas de fermentación y maduración en productos crudo-curados

Fuente: Pérez-Álvarez et al. (1999).

La elevada variabilidad de la materia prima puede dar lugar a una gran variabilidad de pH en los embutidos crudos curados a pesar de que el pH inicial de la materia prima sea muy parecido.

➤ GRASA TOTAL

Las grasas son un grupo heterogéneo de compuestos que son insolubles en agua pero solubles en disolventes orgánicos tales como éter, cloroformo, benceno o acetona. Todas las grasas contienen carbono, hidrogeno y oxígeno, y algunos también contienen fósforo y nitrógeno.

La grasa no puede ser entendida sólo desde la perspectiva de la cantidad total, sino desde la evaluación de la proporción de las diferentes fracciones que la componen, y en especial, de los diferentes ácidos grasos. Es decir, debemos diferenciar entre la concentración de ácidos grasos saturados, monoinsaturados y poliinsaturados.

En estudios sobre el perfil lipídico de la carne de cerdo, se ha descubierto que, del total de grasa, es mayor la proporción de grasa monoinsaturada o grasa buena, que ronda el 48%, frente a la proporción de grasa saturada, de alrededor un 42%. Incluso contiene más cantidad de grasa insaturada que otras carnes como la ternera. Se puede afirmar, entonces, que la carne de cerdo aporta grasa, pero de buena calidad. En el cerdo de raza ibérica la proporción de grasa monoinsaturada es mayor todavía, ya que supera el 50% del total, mientras que la saturada representa un porcentaje todavía menor con respecto al cerdo blanco.

De manera que la carne de cerdo posee una composición lipídica variable, que va a depender, sobre todo, de la composición de la dieta de los animales. Cuando esta se basa en una alimentación natural, como la del ibérico en dehesa que recibe una cantidad importante de bellotas, la concentración de oleico llega a superar el 50%, lo que lo convierte en el más parecido a la composición del aceite de oliva de entre todos los alimentos de origen animal. Por tanto, el perfil de ácidos grasos de la carne de cerdo se define por la alimentación que se da al animal.

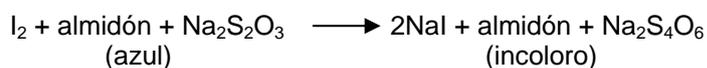
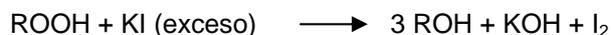
En general, el valor nutricional de la carne de cerdo aumenta notablemente cuando se alimenta al animal con productos de calidad. La carne de cerdo ha sido tradicionalmente considerada como un producto muy graso, dándosele, por tanto, un lugar secundario dentro de la clasificación de la alimentación sana o saludable. Sin embargo, hoy en día sabemos que la calidad de su grasa y la cantidad y calidad de sus proteínas la hacen muy adecuada para el estándar deseable de una carne de calidad.

➤ ÍNDICE DE PERÓXIDOS

El Índice de Peróxidos se expresa como los miliequivalentes (mEq) de oxígeno activo presentes por kg de grasa. Es una determinación volumétrica de la cantidad de grupos peróxidos e hidroperóxidos. La cuantificación se basa en la reacción del yoduro de potasio con

los peróxidos para liberar yodo, el cual es titulado con tiosulfato de sodio, empleando almidón como indicador (Nielsen, 1998).

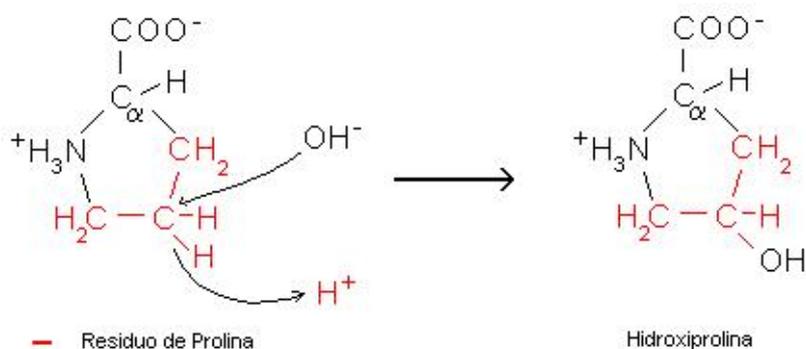
Las reacciones que se llevan a cabo son:



El índice de peróxidos nos proporciona información sobre el grado de oxidación de la grasa. En las primeras etapas de la rancidez oxidativa se producen diversos peróxidos que modifican las propiedades sensoriales de la grasa, por lo que la prueba del índice de peróxido sólo es representativa en las primeras etapas de la oxidación de grasas.

➤ HIDROXIPROLINA

La hidroxiprolina es un aminoácido no esencial (se encuentra en el organismo y puede ser sintetizado por éste) que consiste en una hidroxilación de la prolina, un aminoácido igualmente no esencial del que originalmente deriva. Para que esta hidroxilación se produzca no solo es necesario que exista prolina, también se necesita la presencia de glicina.



La hidroxiprolina se encuentra fundamentalmente en el tejido conectivo y óseo, constituyendo el 10% de la molécula del colágeno.

La calidad de los derivados cárnicos se comprueba cuantificando el contenido en hidroxiprolina. Se trata de un aminoácido presente en el colágeno de la piel, cartílagos, tendones y ligamentos. La presencia abundante de colágeno revela que en la elaboración del producto cárnico se ha sustituido el tejido muscular más noble (la carne propiamente dicha) por el tejido conjuntivo (colágeno), lo que abarata el coste y rebaja la calidad proteica y nutricional.

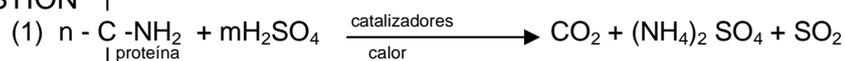
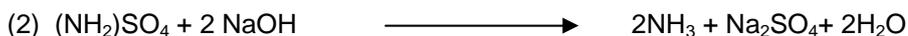
➤ *PROTEINA*

Las proteínas existen en los alimentos en combinación física o química con carbohidratos o lípidos. Las glucoproteínas y las lipoproteínas afectan las propiedades reológicas de las soluciones alimenticias o poseen aplicaciones técnicas como emulsificantes comestibles. El "envejecimiento" de la carne está relacionado con cambios químicos en las proteínas.

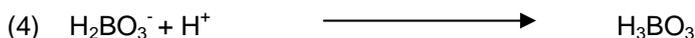
En 1883 el investigador danés Johann Kjeldahl desarrolló el método más usado en la actualidad para el análisis de proteínas (el método Kjeldahl), mediante la determinación del nitrógeno orgánico.

En esta técnica se digieren las proteínas y otros componentes orgánicos de los alimentos en una mezcla con ácido sulfúrico en presencia de catalizadores. El nitrógeno orgánico total es convertido mediante esta digestión en sulfato de amonio. La mezcla digerida se neutraliza con una base y se destila posteriormente en una solución de ácido bórico. Los aniones del borato así formado se titulan con HCl o H₂SO₄ estandarizado para determinar el nitrógeno de la muestra.

El resultado del análisis representa el contenido de proteína cruda del alimento ya que el nitrógeno también proviene de componentes no protéicos.

*REACCIONES LLEVADAS A CABO EN EL MÉTODO DE KJELDAHL***DIGESTIÓN****NEUTRALIZACIÓN Y DESTILACIÓN****TITULACIÓN**

El anión borato (proporcional a la cantidad de nitrógeno) es titulado con HCl o H₂SO₄ estandarizado:



➤ HIDRATOS DE CARBONO SOLUBLES

Los azúcares (glucosa y ocasionalmente lactosa o sacarosa) se suelen adicionar en la elaboración de los productos cárnicos fermentados. Sin embargo, en la elaboración del chorizo no se adiciona azúcar o muy poca cantidad.

Durante la fermentación y maduración, las bacterias ácido lácticas (LAB) convierten la glucosa en ácido láctico, el cual es principal responsable de la disminución de pH. La acidificación tiene un efecto de prevención debido a la inhibición de bacterias deteriorantes y patógenas poco resistentes para pH bajos, y contribuye al desarrollo de las características organolépticas típicas de los embutidos fermentados.

Los azúcares constituyen el principal sustrato que utilizan los microorganismos para producir ácidos orgánicos. Por lo tanto, si no se añaden azúcares la acidificación del embutido dependerá únicamente de la materia prima y de los azúcares que contengan las especias. Además, la adición de cantidades elevadas de azúcares puede disminuir la actividad de agua de tal forma que se vea frenada o inhibida la acidificación. Este efecto es especialmente importante en embutidos de pequeño calibre, en los que se puede producir una disminución rápida de la actividad de agua por el secado. La dextrosa es el azúcar que se fermenta en primer lugar. Por otro lado, la lactosa puede ser fermentada después de la dextrosa por bacterias que poseen un enzima capaz de desdoblarla. Sin embargo, si la actividad de agua disminuye de forma suficientemente rápida, suele quedar una parte importante sin fermentar, que contribuye a dar un gusto dulce suave al embutido.

➤ NITRITOS Y NITRATOS

Los nitratos y nitritos se emplean con regularidad como aditivos alimentarios en diversos productos, especialmente en los cárnicos curados. El uso de estas sustancias se fundamenta en sus efectos sobre las características organolépticas y sobre el control del crecimiento de microorganismos, algunos de ellos patógenos.

La acción antimicrobiana de los nitritos en un producto curado como el chorizo es selectiva, sobre todo para patógenos como *Clostridium botulinum* formadores de toxina botulínica. Los nitratos no tienen actividad antimicrobiana directa, sino que actúan como reserva de nitritos, los cuales se originan por reducción microbiana de los nitratos.

La necesidad tecnológica de los nitritos y/o nitratos en la industria cárnica se fundamenta en sus propiedades antimicrobianas, de desarrollo y estabilidad del color, aroma, sabor y efecto antioxidante.

A. Actividad antimicrobiana

El descubrimiento más importante es la acción inhibidora del nitrito del desarrollo de células vegetativas y esporas de clostridios, principalmente *Cl. botulinum*, en razón de la peligrosidad de su toxina y de la resistencia de sus esporas al calor, y también de otros microorganismos patógenos como *Cl. perfringens* y *Cl. sporogenes*. Este grave peligro es uno de los motivos fundamentales de la utilización de nitritos y nitratos en la fabricación de productos cárnicos.

Se han realizado numerosos estudios sobre la sensibilización de diversas especies bacterianas frente al nitrito. Curiosamente, las bacterias gram positivas, como las acidolácticas y micrococáceas reductoras de nitratos a nitritos, son resistentes, lo cual demuestra el importante papel tecnológico que desempeñan los nitritos y nitratos en la fabricación de embutidos desecados. En estos procesos, la fermentación se orienta hacia el desarrollo de la flora microbiana de la maduración de los embutidos, bacterias micrococáceas y acidolácticas, y los nitritos y nitratos no afectan a su desarrollo.

B. Desarrollo y estabilidad del color

Las propiedades químicas del nitrito son consecuencia de su poder oxidante y nitrosante y, básicamente, las reacciones químicas del nitrito en la carne se especifican en el siguiente esquema:

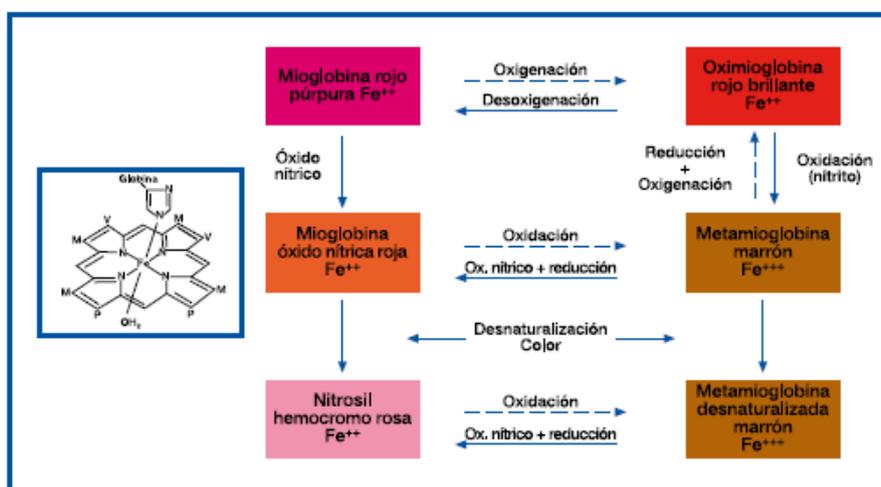


Figura 3.2. Función de los nitritos y nitratos y su relación con la nutrición y la salud
Fuente: Flores.J (2009)

La carne fresca, al contacto con el oxígeno del aire, presenta un color rojo brillante, consecuencia de la oxigenación del pigmento mioglobina a oximioglobina, el cual tiene muy poca estabilidad, oxidándose fácilmente con el tiempo a metamioglobina de color marrón o pardo. Al tratar la carne fresca por el calor, el pigmento mioglobina se oxida a metamioglobina desnaturalizada de color marrón o pardo. En ambos procesos, el átomo de hierro férrico de la

metamioglobina actúa como catalizador de la oxidación de los fosfolípidos, originando aromas y sabores extraños.

En el curado, hay que diferenciar entre productos cárnicos tratados por el calor o cocidos y productos cárnicos no tratados por el calor o desecados, oreados y crudos adobados. En los productos no tratados por el calor la reacción más conocida del nitrito es la coloración roja estable debida al desarrollo del pigmento nitrosomioglobina, característico de los productos cárnicos desecados, oreados y crudos adobados.

En los productos cárnicos cocidos se desarrolla una coloración rosa estable característica debida al pigmento nitrosilhemocromo.

En el curado, el nitrito en un medio ligeramente ácido (pH de la carne: 5.5-6.0) se transforma en ácido nitroso que, en condiciones reductoras, produce el óxido nítrico (NO), buscado en el curado.



El óxido nítrico es el agente causante de la nitrosilación del pigmento mioglobina de la carne, dando lugar al complejo nitrosomioglobina, de color rojo estable.

Los nitratos no están autorizados en los productos cocidos o tratados por el calor, debido a que no tienen funcionalidad directa ya que necesitan la intervención de una flora microbiana, micrococáceas, con actividad nitratorreductasa para su transformación en nitritos.

En tal sentido, los nitratos se utilizan únicamente en los productos no tratados por el calor dónde actúan como almacén de reserva de nitritos.

C. Efecto sobre el aroma y sabor

Es un hecho que el aroma y sabor (flavor) de los productos cárnicos tratados con nitritos y/o nitratos tienen unos matices característicos que se mantienen durante su vida útil de comercialización, lo cual no sucede en los productos no nitrificados. Estos matices de aroma y sabor surgen de la interacción del nitrito con los compuestos propios de la carne, pero las reacciones implicadas y los productos finales no están bien definidos, aunque los fenómenos de oxidación lipídica desempeñan un papel esencial.

D. Efecto antioxidante

Los productos que no han sido tratados con nitritos y/o nitratos, durante el almacenamiento, desarrollan aromas y sabores extraños de recocado, los cuales son consecuencia de la oxidación de los fosfolípidos de la carne que son muy sensibles a la

oxidación por su contenido en dobles enlaces. En los productos curados, el nitrito actúa como antioxidante debido a que el átomo de hierro de la mioglobina, susceptible de ser oxidado, forma un complejo con el óxido nítrico (nitrosomioglobina), que evita su oxidación a la forma férrica que es la que actúa como catalizador de las reacciones de oxidación de los lípidos más lábiles, como los fosfolípidos.

E. Efecto de los nitritos y nitratos en la salud

El principal problema planteado por el uso de nitritos y nitratos en la industria cárnica ha sido la posible formación de N-nitroso compuestos que, en su mayoría, tienen carácter cancerígeno. Los nitratos no son cancerígenos ni mutagénicos, pero los nitritos ingeridos, bien directamente o por reducción de los nitratos, pueden reaccionar con distintas aminas para formar N-nitrosaminas. En tal sentido el uso de nitritos se ha regulado para asegurar su efecto inhibidor antibotulínico pero también un bajo nivel residual del orden de 10 a 50mg/kg según los productos.

La toxicología del nitrito ha sido tratada ampliamente y relacionada con la formación de nitrosaminas de probado carácter cancerígeno, y ha sido objeto de amplias investigaciones. Se han realizado numerosos estudios epidemiológicos AESAN (2007) para determinar la posible relación entre consumo de nitrato y nitrito y distintos tipos de cánceres, pero los resultados obtenidos no son concluyentes. El tema de los nitritos y nitratos ha sido objeto de diversos informes de la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, 2003) y recientemente, de la Comisión Científica de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN, 2007). En el primer informe se pone de manifiesto la importancia de estos aditivos en la inhibición del *Cl. botulinum* y, en el segundo, se indica que la mayoría de los productos cárnicos curados que contienen nitritos y/o nitratos no contienen nitrosaminas, y que los tratamientos culinarios domésticos e institucionales no dan lugar a la formación de N-nitroso compuestos que representen un riesgo para la salud.

Como conclusión, el uso de los nitritos y/o nitratos en la fabricación de productos cárnicos, de conformidad con los conocimientos científicos actuales, es una necesidad tecnológica para la industria cárnica, no solo por su función inhibidora del *Cl. botulinum* y otros microorganismos patógenos, sino porque desempeñan un decisivo papel en el desarrollo y estabilidad de las características sensoriales durante su vida útil de comercialización.

➤ CLORUROS

La adición de la sal es esencial en la elaboración de embutidos crudos curados. Las funciones principales en la industria cárnica son:

A. Propiedades sensoriales (intensificador del sabor)

El cloruro de sodio proporciona la característica del sabor salado típico a los alimentos, donde el catión sodio Na^+ produce un sabor salino, en cambio los aniones presentes en los alimentos inhiben los sabores salados y además tienen su propio sabor. Entre los aniones que se encuentran en los alimentos el ión cloruro Cl^- es el menor inhibidor del sabor salino y además no contribuye al sabor.

B. Preservación de alimentos

La sal se ha utilizado como preservante hace miles de años, especialmente en la conservación de la carne. La sal actúa reduciendo la actividad de agua (A_w) e inhibe el crecimiento microbiano.

La sal, por su capacidad depresora de la actividad de agua, constituye uno de los ingredientes que pueden afectar a la acidificación. La actividad de agua, que es el factor de conservación más importante, disminuye a medida que aumenta la relación sal/agua, lo cual puede lograrse aumentando el contenido de sal, utilizando carne con menor contenido de agua o añadiendo una mayor cantidad de grasa (Arnau 2000).

C. Funciones tecnológicas de procesamiento

La sal es tecnológicamente importante en las múltiples reacciones de los procesos de maduración y desecación en los productos cárnicos. La sal ejerce un papel primordial en la ligazón de la pasta, ya que interviene en la solubilización de las proteínas, permitiendo que formen una película adhesiva que propicia que las partículas de la carne se intercalen entre las proteínas de la grasa.

➤ FÓSFORO

Los fosfatos son comúnmente agregados a productos cárnicos, por lo que hay que considerar sus propiedades funcionales en la elaboración de cárnicos además de las de aumento en retención de agua y mejoramiento de la estabilidad de la emulsión.

La acción de los fosfatos en carne se puede explicar de diferentes maneras. Primero, los fosfatos pueden afectar la capacidad de ligar el agua del músculo post-rigor al incrementar el pH del músculo, lo cual aumenta las cargas negativas netas en el mismo y estas aumentan la repulsión electrostática entre fibras y finalmente aumenta la hidratación del músculo. A pesar de que la mayoría de los fosfatos aumentan el pH de la carne, la relación entre pH y capacidad de ligar agua varía de acuerdo a cual se use.

Cada día existen más opciones de aditivos para productos cárnicos, existen diferentes empresas encargadas de vender mezclas de fosfatos donde utilizan la sinergia de las propiedades funcionales de los fosfatos mejorando su solubilidad en agua y carne, para optimizar procesos, así como para darle mejores propiedades al producto final. Sin embargo no hay que dejar de lado el análisis de costo-beneficio y también no olvidar que el uso de fosfatos solo es una parte, ya que el uso de la sal es un factor importante para la funcionalidad de los fosfatos debido a la fuerza iónica, por lo que la sinergia que hacen los fosfatos con el resto de aditivos sobre el producto mejora su calidad así como los rendimientos y la solubilidad de la proteína miofibrilar. Tampoco hay que dejar de lado el producto que se desea conseguir ya que algunos fosfatos pueden reducir el desarrollo del color en el curado debido al aumento en pH y también considerar las materias primas cárnicas con las que se parte para elaborar el producto deseado.

Tal como se ha mencionado anteriormente, los diferentes parámetros físico-químicos que determinan la calidad de los embutidos se ven implicados en los procesos de elaboración y/o fermentación del producto final.

De un modo general, se explican para las distintas etapas de procesado de embutidos crudo-curado, su influencia en los diferentes parámetros analíticos.

➤ *Elaboración*

Después del picado y amasado de la carne y otros componentes se deja reposar la mezcla durante 24h a 4°C. En este momento la carga microbiana inicial es baja; principalmente se encuentran microorganismos aerobios psicrófilos Gram negativos (enterobacterias capaces de resistir bajas temperaturas aunque siempre en presencia de oxígeno) como *Pseudomonas*, *Achromobacter* y *Flavobacterium*.

Posteriormente se inicia la fase de fermentación, que tiene lugar en secadores, donde el embutido se seca a temperaturas situadas entre 22°C y 27°C con una humedad relativa del 90%. En estas condiciones se invierte la carga microbiológica y se activan bacterias Gram positivas como *Lactobacillus*, *Bacillus* o *Micrococcus*. Si el medio es suficientemente ácido, se dan reacciones que provocan la reducción de nitratos durante las primeras 8 o 16 horas. En particular, cuando el valor del pH es 5 los *Micrococcus* son los que mayoritariamente participan de este mecanismo.

Los pigmentos del color también sufren alteraciones en esta fase. Cuanto más inferior a 6 es el pH, menor pigmentación. Un pH muy bajo es el responsable de la degradación de la nitrosomioglobina, el pigmento que da color a la carne curada. La degradación del pigmento

puede emplearse como indicador de calidad e incluso de seguridad: cuando ocurre cambia su color a tonos verduzcos.

La adición de azúcares a la masa cárnica, principalmente glucosa, determina la formación de ácido láctico y el descenso del pH. Existen otros factores corresponsables de este descenso. Uno de ellos es el calibre del embutido por su relación directa con el contenido de oxígeno. Otro es el pH inicial de la carne: si es bajo la acidificación será excesiva, como también lo será el secado de la pieza.

Cuando el pH alcanza el valor del punto isoelectrico de las proteínas musculares, es decir, adquiere una carga neta cero (no se comporta ni como ácido ni como base) provoca una pérdida de la capacidad de retención del agua (CRA), lo que lleva a la deshidratación del embutido.

La pérdida de agua en la deshidratación conlleva un descenso de los niveles de actividad del agua, concepto que indica la cantidad de agua disponible para interactuar en distintas reacciones químicas. Este nivel oscila desde valores iniciales próximos a 0,96 hasta valores finales de 0,88. Por consiguiente, la pérdida de peso es de un 20% a un 40%.

➤ *Fase de maduración*

En esta fase la temperatura de los embutidos se sitúa entre 12°C y 14°C y la humedad relativa es del 85%. En esta etapa se produce la mayor parte de la deshidratación y se produce la hidrólisis enzimática de las proteínas y los lípidos que, a su vez, da lugar a aminoácidos libres como la prolina, glicina, leucina o valina, responsables de dar sabor al alimento. Algunos aminoácidos pueden sufrir alteraciones provocando la acumulación de aminas y amoníaco, sustancias responsables de aumentar el pH al final de la maduración.

De la lipólisis se obtienen ácidos grasos libres y un aumento del glicerol. Estas sustancias contribuyen, al igual que las proteínas, al sabor y aroma final del producto. En esta fase pueden darse reacciones de oxidación donde aparecen sustancias volátiles responsables del gusto a rancio del alimento.

3.2 MATERIAL Y MÉTODOS

3.2.1. Parámetros analíticos analizados

Para la caracterización del Chorizo Riojano y sus materias primas se han realizado un análisis composicional que incluye los siguientes parámetros analíticos.

➤ *HUMEDAD (%)*

La humedad se determinó por el método oficial de análisis de carnes y productos cárnicos (B.O.E. 14-10-1981). El procedimiento que se utilizó para su determinación fue la formación de una pasta con ayuda de arena y etanol 95%, que fue sometida primeramente a un presecado en baño maría y a continuación secada a $102 \pm 2^\circ\text{C}$ hasta obtener un peso constante.

$$\text{Porcentaje humedad} = (M_1 - M_2) \times \frac{100}{M_1 - M_0}$$

Siendo:

M_0 = masa, en gramos, de la cápsula, la varilla y la arena.

M_1 = masa, en gramos, de la cápsula, la varilla, la arena y la muestra antes del desecado.

M_2 = masa, en gramos, de la cápsula, la varilla, la arena y la muestra después del desecado.

➤ *ACTIVIDAD DE AGUA*

La actividad de agua de las diferentes muestras analizadas, se ha realizado con el equipo Novasina AwSprint TH 500s a 25°C .

El resultado de la actividad de agua es la lectura que da directamente el equipo.

➤ *CENIZAS*

Las cenizas se determinaron por el método oficial de análisis de carnes y productos cárnicos (B.O.E. 14-10-1981). La metodología que se ha seguido para su valoración ha sido la adición de solución de magnesio acetato a la muestra problema, desecación en baño de agua o baño de arena, y posteriormente incineración en un horno a 550°C . En la determinación de la masa del residuo, se tiene que tener en cuenta la cantidad de óxido de magnesio proveniente de la adición de la solución del magnesio acetato utilizado en su análisis.

$$\text{Porcentajes cenizas} = (M_2 - M_0 - M_3) \times \frac{100}{M_1 - M_0}$$

Siendo:

M_0 = masa, en gramos, de la cápsula.

M_1 = masa, en gramos, de la cápsula conteniendo la muestra.

M_2 = masa, en gramos, de la cápsula y el residuo después de incineración.

M_3 = masa, en gramos, del magnesio óxido proveniente de la disolución de magnesio acetato añadido.

➤ pH

El pH de las muestras se ha determinado mediante la lectura directa del potencial eléctrico creado en la membrana de un electrodo de vidrio, función de la actividad de iones hidrogeno a ambos lados de la membrana. El electrodo utilizado está especialmente diseñado para la medida de los valores de pH de muestras de alimento sólido y conectado a un pHmetro Crison Basic 20, con sonda CAT para la compensación de temperatura.

El resultado del valor de pH es el valor que indica directamente en el display del equipo.

➤ GRASA TOTAL

La grasa se determinó por el método oficial AOAC 920.153. La extracción de la grasa de la muestra se realizó, previamente hidrolizada y desecada, por medio de éter de petróleo en el equipo Foss Tecator. A continuación se procedió a la eliminación del disolvente por evaporación, desecación del residuo y posterior pesada después de enfriar. El resultado se expresa en porcentaje de peso.

$$\text{Porcentaje grasa} = \frac{P' - P}{P''} \times 100$$

Siendo:

P = peso, en gramos, del matraz.

P' = peso, en gramos, del matraz con la grasa.

P'' = peso, en gramos, de la muestra.

➤ *ÍNDICE DE PERÓXIDOS*

El índice de peróxidos es la cantidad (expresada en miliequivalentes de oxígeno activo por kg de grasa) de peróxidos en la muestra que ocasionan la oxidación del yoduro potásico en las condiciones de trabajo descritas. La muestra problema, disuelta en ácido acético y cloroformo, se trata con solución de yoduro potásico. El yodo liberado se valora con solución valorada de tiosulfato sódico.

$$\text{Índice de Peróxidos} = \frac{V \times N \times 1000}{P}$$

Siendo:

V: mL de tiosulfato sódico 0,01N empleados en el ensayo, convenientemente corregidos para tener en cuenta el ensayo en blanco.

N: normalidad exacta de la solución de tiosulfato sódico empleada.

P: peso, en gramos de la muestra problema.

➤ *HIDROXIPROLINA*

La hidroxiprolina se determinó por el método oficial de análisis de carnes y productos cárnicos (B.O.E. 14-10-1981). La metodología que se ha utilizado para su valoración ha sido previa hidrólisis en medio ácido de las proteínas y oxidación de la hidroxiprolina. El derivado formado con el p-dimetilaminobenzaldehído se ha valorado colorimétricamente (560 nm.)

$$\text{Porcentaje hidroxiprolina} = \frac{X \times d}{50 P}$$

Siendo:

x = cantidad de hidroxiprolina leída en la curva patrón.

d = dilución del filtrado realizado.

P = peso inicial de la muestra.

$$\text{Porcentaje colágeno} = 8 \times \% \text{ de hidroxiprolina.}$$

➤ *PROTEÍNA*

La proteína se analizó según el método oficial de análisis de carnes y productos cárnicos (B.O.E. 14-10-1981). El procedimiento se basa en un ataque del producto por ácido sulfúrico 96%, catalizado con cobre II sulfato y selenio, en el cual se transforma el nitrógeno

orgánico en iones amonio, que en medio fuertemente básico, permite la destilación del amoníaco, que es recogido sobre ácido bórico. La posterior valoración con ácido clorhídrico permite el cálculo de la cantidad inicialmente presente de nitrógeno en la muestra.

$$\text{Porcentaje N total} = \frac{0,14 f (v_1 - v_2)}{P}$$

$$\text{Porcentaje proteína total} = 6,25 \times \text{porcentaje N total.}$$

Siendo:

f = Normalidad del ácido clorhídrico.

V₁ = volumen en ml de ácido clorhídrico gastado en la valoración.

V₂ = volumen en ml de ácido clorhídrico gastado en el ensayo en blanco.

P = peso en gramos de la muestra.

➤ *HIDRATOS DE CARBONO SOLUBLES (% glucosa.)*

Los azúcares se analizaron según el método oficial de análisis de carnes y productos cárnicos (B.O.E. 14-10-1981). Los azúcares solubles se disuelven en agua caliente. Posteriormente y tras inversión química son valorados por el método de Luff-Schoorl utilizando una disolución de cobre (II).

Se determina la cantidad de azúcar en mg correspondiente a la diferencia entre los volúmenes de sodio tiosulfato en mL consumidos en la valoración en blanco y problema.

$$\text{Porcentaje azúcares} = \frac{2a}{P}$$

Siendo:

a = los mg de azúcares correspondientes

P = peso, en gramos, de la muestra inicial de la que se obtuvo el extracto.

Esta expresión es válida cuando el extracto acuoso de partida se haya enrasado a 250 mL.

➤ *NITRITOS (ppm NaNO₂) y NITRATOS (ppm NaNO₃)*

Los nitritos y nitratos se determinaron según el método oficial de análisis de carnes y productos cárnicos (B.O.E. 14-10-1981).

En el análisis de los nitritos, del extracto obtenido, adicionándole ácido sulfanílico y α -naftilamina, se lee la intensidad de la coloración obtenida mediante espectrofotometría (520 nm).

El contenido de nitritos de la muestra se expresa en ppm por medio de la siguiente fórmula:

$$\text{ppm NaNO}_2 = C \frac{2 \times 500}{m \times V}$$

Siendo

m = peso de muestra de la que se ha obtenido el extracto.

V = volumen, en ml, tomado del extracto decolorado.

C = concentración en sodio nitrito expresada en $\mu\text{g/ml}$ determinada sobre la curva patrón.

La medida se realizó por espectrofotometría, los nitratos se reducen a nitritos por medio de una columna rellena de cadmio y posteriormente se determinan por espectrofotometría.

En el análisis de nitratos, éstos reaccionan en medio sulfúrico con la brucina produciéndose una coloración amarilla/marrón, cuya intensidad es proporcional al contenido en nitratos presentes, lo que permite su valoración espectrofotométrica (410 nm).

Para su cálculo se lleva la absorbancia obtenida a la curva patrón y se expresa el correspondiente contenido de nitratos en mg por kg.

➤ CLORUROS (% NaCl)

Extracción de los cloruros del producto picado con agua caliente y posterior determinación con el equipo clorurómetro Sherwood.

El tanto por ciento de cloruros presentes en la muestra, expresado en sodio cloruro, viene dado por la fórmula:

$$\text{Porcentaje NaCl} = \frac{0,04122 c}{P}$$

Siendo:

P = peso, en gramos, de la muestra de la que se ha obtenido el extracto.

c = lectura del clorurómetro, en mg/L

➤ FÓSFORO (ppm P_2O_5)

Los fosfatos se analizaron mediante el método oficial de análisis de carnes y productos cárnicos (B.O.E. 14-10-1981). Tras una calcinación se hidroliza el pentóxido de fósforo residual y se mide el color producido al añadirle el reactivo de color (molibdato-vanadato).

Se calcula el contenido en fósforo total, expresado en porcentaje de P_2O_5 a partir de la lectura en el espectrofotómetro (436 nm) y con ayuda de la curva patrón.

$$\text{Porcentaje P} = \frac{A}{400 \times M}$$

$$\text{Porcentaje } P_2O_5 = 2,29 \times \text{porcentaje P}$$

Siendo:

A = μg de fósforo leídos en la curva.

M = peso, en gramos de la muestra.

3.2.2. Técnica de Espectroscopia de Infrarrojo cercano (NIR)

En el caso del producto terminado, Chorizo Riojano, la medición de algunos parámetros analíticos se ha realizado mediante la técnica instrumental Espectroscopia de Infrarrojo Cercano (NIR). El equipo que se ha utilizado ha sido un FoodScan™ Meat Analyser.

FoodScan proporciona un análisis rápido y exacto de los parámetros dominantes de la calidad, para ello debe llevar una calibración previa que funciona mediante una red neuronal artificial (ANA), que cubre un rango mucho más amplio de tipos de muestra que otros modelos de calibración. La calibración de ANA necesita ser verificada periódicamente, por el contrario ofrece resultados rápidos (menos de 50 segundos), exactitud, y no requiere ninguna preparación especial de la muestra.



El analizador FoodScan™ se puede utilizar para determinar la composición de la grasa, de la humedad, de la proteína y del colágeno en materias primas, mezclas y productos finales, además de la concentración de cloruros en productos acabados.

Como ha se ha comentado, éste equipo es el que se ha utilizado a lo largo de la investigación, permitiendo la caracterización físico-química del Chorizo Riojano y del producto elaborado en la planta piloto (chorizo optimizado). Los parámetros físico-químicos que se han analizado mediante la técnica de infrarrojo cercano (NIR) en producto crudo-curado han sido la humedad, la proteína, la grasa, la hidroxiprolina y cloruros. Para estos parámetros, el equipo ha sido previamente calibrado a partir de un método tradicional, obteniéndose resultados exactos, precisos y reproducibles a los métodos oficiales.

3.2.3. Metodología para el análisis de parámetros físico-químicos en materias primas y Chorizo Riojano

3.2.2.1. Descripción y preparación de las muestras

La metodología utilizada para los análisis de los diferentes parámetros físico-químicos en muestras de materias primas, se ha basado en las normas que contempla la Reglamentación para la carne fresca (Métodos oficiales de análisis de carnes y productos cárnicos. B.O.E. 14-10-1981).



En las muestras de Chorizo Riojano, se ha utilizado la metodología específica para cada determinación, recogida en las normas que contempla la Reglamentación para los productos adobado crudo-curado: Métodos oficiales de análisis de carnes y productos cárnicos. B.O.E. 14-10-1981.



A continuación se detalla la metodología de muestreo establecida para el análisis de los diferentes parámetros físico-químicos en las muestras de Chorizo Riojano y sus materias primas.

Se ha pesado en una báscula analítica, aproximadamente 150g de Chorizo Riojano y de materia prima, con el objetivo de obtener una muestra representativa del producto que se quiere analizar.

Seguidamente se ha troceado en rodajas o trozos de 0,5-1 cm con un cuchillo bien afilado. En las muestras de chorizo, previamente se les ha quitado la piel.

A continuación se ha triturado con el equipo de trituración BUCHI MIXER B-400 hasta conseguir una mezcla bien homogénea. En este proceso de trituración del producto, se ha evitado el sobrecalentamiento excesivo para no alterar la composición inicial de la muestra por efecto de la temperatura.

Una vez que la muestra ha sido bien homogeneizada, se ha guardado en frascos limpios y secos en refrigeración, para evitar su deterioro y cualquier cambio en su composición química.

Se han realizado las diferentes determinaciones de todas las muestras dentro de las 24 horas siguientes.

3.2.2.2. Muestras de materias primas

Tal como se ha comentado en el apartado de la introducción de esta memoria, las materias primas que se utilizan en la elaboración de Chorizo Riojano presentan una elevada heterogeneidad en cuanto a la relación que posee entre el magro y la grasa en su composición.

En este estudio se han analizado todas las materias primas que utilizan los proveedores que han colaborado en este proyecto, para la elaboración de Chorizo Riojano.

Estas materias primas son: magro primera, magro segunda, paleta, papada, panceta, magro tercera, magro 70/30 y magro 50/50.

Cada proveedor utiliza diferentes materias primas pero algunas de ellas son comunes entre los distintos fabricantes. Por tanto, el número de análisis por materia prima varía en función del número de proveedores que la utilizan. En este estudio se han analizado todas las materias primas que usan los fabricantes en la elaboración de los Chorizos Riojanos.

3.2.2.3. Parámetros instrumentales en el análisis de materias primas

Se han analizado los parámetros físico-químicos de las diferentes materias primas, proporcionadas por las empresas colaboradas en esta investigación, mediante el método de referencia normalizado para cada parámetro analítico.

Las determinaciones analíticas que se han realizado a las materias primas estudiadas son las siguientes: humedad, actividad de agua, cenizas, pH, grasa total, índice de peróxidos, hidroxiprolina, proteína bruta, hidratos de carbono solubles y fósforo. Los resultados de la ceniza, grasa total, proteína bruta e hidratos de carbono solubles están determinados sobre materia seca.

En este estudio se ha realizado un análisis de cada parámetro analítico para cada materia prima. La unidad muestral ha sido la misma para todos los análisis físico-químicos realizados en las muestras de materias primas.

3.2.2.4. Muestras de Chorizo Riojano

Para poder estudiar en profundidad el Chorizo Riojano y conocer su composición analítica, es necesario analizar un número elevado de muestras con el objetivo de obtener resultados representativos de todo el chorizo que se elabora en La Rioja. Para ello se han recopilado los datos físico-químicos de 2475 muestras de Chorizo Riojano estándar analizadas en el CTIC-CITA desde el año 2005. Se ha verificado que los resultados obtenidos se encuentran en el marco de la norma Orden de 27 de febrero de 1980 (B.O.E. de 21 de marzo de 1980).

Basándonos en la recopilación de los datos físico-químicos del Chorizo Riojano, en este trabajo, se ha seleccionado una muestra representativa compuesta por 7 chorizos riojanos procedentes de distintas empresas cárnicas y que están elaboradas con diferentes materias primas.

3.2.2.5. Parámetros instrumentales en el análisis de Chorizo Riojano

Los diferentes análisis físico-químicos que se han llevado a cabo en las muestras de Chorizo Riojano han sido los siguientes: humedad, actividad de agua, cenizas, pH, grasa total, índice de peróxidos, hidroxiprolina, proteína bruta, hidratos de carbono solubles, nitratos, nitritos, cloruros y fósforo. Los resultados que están expresados como porcentaje son sobre materia seca.

Tal como se ha mencionado anteriormente, para algunos parámetros físico-químicos, como la humedad, la proteína, la grasa, la hidroxiprolina y cloruros, en muestras de embutido crudo-curado se han utilizado la técnica de infrarrojo cercano (NIR). Para ello, previamente fue necesario la calibración de dicho equipo. El resto de analíticas se realizaron por el método clásico de referencia (usado para el análisis de las diferentes materias primas).

Se ha utilizado la misma unidad muestral para todos los análisis físico-químicos realizados en las muestras de Chorizo Riojano.

3.2.4. Análisis estadístico

La evaluación de los resultados obtenidos de los diferentes parámetros físico-químicos en las muestras de materias primas y de chorizos riojanos, se llevó a cabo con el programa estadístico SPSS versión 15.

Se realizó un test descriptivo para conocer los valores aberrantes así como las medias de los datos y sus desviaciones típicas.

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Materias primas

Tal como se ha mencionado anteriormente, las materias primas con las que se han elaborado los chorizos riojanos analizados son muy heterogéneas, en cuanto a su composición química.

En esta investigación, se han estudiado las materias primas que han utilizado los diferentes proveedores en la elaboración de las muestras de Chorizo Riojano. Estas materias primas son: magro primera, magro segunda, paleta, papada, panceta, magro tercera, magro 70/30 y magro 50/50. Todos los parámetros analíticos cuantificados se han realizado mediante el método normalizado descrito en el apartado de 3.2. Material y Métodos del presente capítulo.

A continuación, se especifican en la tabla 3.2 los valores obtenidos de los diferentes parámetros físico-químicos de todas las materias primas analizadas.

PARAMETROS FISICO-QUIMICOS	MAGRO 1^a	MAGRO 2^a	MAGRO 3^a	MAGRO 70/30	MAGRO 50/50	PALETA	PAPADA	PANCETA
HUMEDAD (%)	60,61	40,16	46,38	62,57	44,87	66,60	32,57	44,67
ACTIVIDAD DE AGUA	0,98	0,98	0,97	0,98	0,98	0,97	0,96	0,97
CENIZAS (%)	4,64	1,20	1,45	2,41	1,20	3,30	0,70	1,47
pH	5,64	5,82	5,61	5,66	5,81	6,19	5,89	5,68
GRASA TOTAL (%)	41,58	63,72	72,30	43,02	76,89	36,32	81,96	67,73
INDICE DE PERÓXIDOS (meq O₂/Kg grasa)	386,97	476,00	293,67	473,42	187,30	468,75	402,96	298,54
HIDROXIPROLINA (%)	0,30	0,17	0,27	0,51	0,28	0,54	0,49	0,34
PROTEINA BRUTA (%)	53,08	24,10	27,45	50,35	23,50	69,00	15,40	28,73
FÓSFORO (ppm P₂O₅)	4011,47	2783,61	2824,23	3746,16	2657,46	4340,23	1716,23	2596,20

Tabla 3.2. Media de los datos para los parámetros físico-químicos de todas las materias primas analizadas: magro primera (N=5), magro segunda (N=1), magro tercera (N=2), magro70/30 (N=1), magro 50/50 (N=1), paleta (N=1), papada (N=1) y panceta (N=3)

De acuerdo con los resultados físico-químicos obtenidos en la tabla anterior (Tabla 3.2), los parámetros en los que se han obtenido porcentajes más elevados han sido humedad, proteína y grasa. Otro parámetro importante es la actividad de agua, la cual se han obtenido valores superiores a 0,96. Este elevado resultado en las materias primas se traduce en condiciones idóneas para el crecimiento microbiano (Frey, 1995).

La **carne de cerdo**, en general, es una fuente de proteína esencial que tiene un alto contenido de aminoácidos esenciales, algunos de ellos no sintetizados por el organismo humano. Además, el contenido proteico está relacionado con la especie, la edad y la parte de la canal de donde proceda, con lo que puede ser muy variable su valor. En esta investigación se han obtenido porcentajes de proteínas que han oscilado entre 15,40% (papada) y 69% (paleta).

La **grasa** es uno de los componentes más variables, porque depende de la especie, la raza, el sexo, la edad, el corte de la carne y la alimentación que haya tenido el animal. La grasa contiene ácidos grasos saturados, poco saludables al estar implicados directamente en el aumento de colesterol en sangre, y ácidos grasos monoinsaturados, más conocidos como "grasa buena". En este capítulo se ha estudiado la grasa total, obteniéndose resultados que han oscilado entre 36,32 (paleta) y 81,96 (papada). En el capítulo VI de la presente memoria se analizará la composición en ácidos grasos de las diferentes materias primas con la que se elaboran el Chorizo Riojano.

En relación a las muestras analizadas de **magro 1^a**, **magro 2^a**, **magro 3^a**, **magro 70/30** y **magro 50/50**, se han obtenido valores similares de actividad de agua y de pH. A pesar de los resultados obtenidos en estos dos parámetros físico-químicos, se han observado los mayores porcentajes en humedad, proteína, cenizas y fósforo en las muestras de magro 1^a y magro 70/30. Además, en las muestras de magro 70/30 se han obtenido mayores porcentajes en hidroxiprolina y en las muestras de magro 1^a menores porcentajes de grasa. En las muestras de magro 2^a se han obtenido mayores valores de índice de peróxidos, pero menores porcentajes de humedad, proteína, hidroxiprolina y cenizas. Las muestras de magro 3^a y magro 50/50 son las que han mostrado mayores cantidades de grasa y menores de índice de peróxidos. Es decir, la grasa no tiene tanta tendencia a oxidarse a pesar que los elevados porcentajes que presenta.

En relación a los resultados obtenidos de la **paleta**, comentar que ha sido la materia prima más interesante desde el punto de vista composicional, porque se han obtenido los porcentajes más elevados en humedad (66,60%), pH (>6,0), proteína (69%), hidroxiprolina (0,54%) y fósforo (4340 ppm) respecto a las otras muestras analizadas. Además ha presentado cantidades importantes de cenizas y elevados niveles de índices de peróxidos. Por el contrario, es una de las materias primas que ha obtenido menor cantidad de grasa, junto con las muestras de magro 1^a.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la humedad está relacionada con el agua ligada que se combina químicamente a las proteínas. Como cabe esperar, para actividades de agua similares, las muestras que presentan un elevado porcentaje de humedad también contienen un mayor porcentaje en proteínas.

Por otro lado, el bajo porcentaje en grasa obtenido en las muestras de paleta podría ser explicado por su alto contenido en proteína, cenizas y fósforo. Las partes delanteras de la paleta son ricas en tejido conjuntivo, de allí que presente valores elevados de hidroxiprolina. Respecto al elevado valor de pH obtenido, puede deberse a que el animal del que procede la carne haya sufrido un stress prolongado y se hayan agotado las reservas musculares de glucógeno antes del sacrificio.

En relación a los resultados obtenidos en las muestras de **papada y panceta**, los dos tipos de materias primas presentan valores similares de actividad de agua. Sin embargo, en la panceta se han obtenido mayores porcentajes de humedad, proteína, cenizas y fósforo respecto a la papada. Por otra parte, en la papada se han cuantificado mayores cantidades de grasa e índice de peróxidos (grasa más oxidada) e hidroxiprolina (mayor tejido conjuntivo).

3.3.1.1. Conclusiones de los parámetros físico-químicos de las materias primas

Se confirma, tal como ya se ha mencionado anteriormente en el capítulo I de Introducción general, que las materias primas presentan una elevada heterogeneidad en cuanto a la relación de magro y grasa que poseen en su composición.

Asimismo los resultados obtenidos de los diferentes parámetros físico-químicos analizados son muy variables porque dependen de la especie, la raza, el sexo, la edad, el corte y manejo de la carne, y la alimentación que haya tenido el animal.

En general, los resultados obtenidos indican que la actividad de agua es similar en todas las materias primas estudiadas. Sin embargo, la paleta es la materia prima que ha presentado valores más elevados en la mayoría de los parámetros físico-químicos estudiados, excepto la grasa. Para este último parámetro, se ha obtenido mayores porcentajes en las muestras de magro 50/50 y papada, y no en la panceta como cabría esperar. Esto puede ser debido a diferentes criterios en la clasificación de las muestras, en función de la relación de magro y grasa, establecidos por los propios mataderos.

Por otro lado, el magro segunda es la materia prima en la que se han obtenido menores porcentajes en los parámetros físico-químicos analizados, excepto el índice de peróxidos. Sin embargo, desde el punto de vista composicional, el magro segunda podría ser una materia prima apta para la formulación de los chorizos optimizados.

Del mismo modo, los resultados de las muestras de magro 1^a indican que podría ser una de las materias primas validas como ingrediente en los chorizos optimizados, por su bajo porcentaje de grasa.

3.3.2 Chorizo Riojano

El Chorizo Riojano, a pesar de ser un producto crudo-curado que presenta mucha heterogeneidad por las diferentes materias primas utilizadas en su elaboración, debe cumplir los parámetros físico-químicos amparados bajo la normativa de calidad del producto RD 474/2014. Dichos parámetros están expuestos en el apartado 1.2. Embutidos crudo-curados. Conceptos Básicos, del capítulo de Introducción General de esta memoria.

Para poder estudiar en profundidad el Chorizo Riojano y conocer su composición analítica, es necesario obtener resultados representativos de todo el chorizo que se elabora en La Rioja.

Para ello se ha recopilado el histórico de muestras de Chorizo Riojano estándar (N=2.475), las cuales han sido analizadas en el CTIC-CITA desde el año 2005. Los resultados físico-químicos obtenidos se encuentran en el marco de la norma Orden de 27 de febrero de 1980 (B.O.E. de 21 de marzo de 1980).

Los resultados físico-químicos de dichas muestras se detallan a continuación (Tabla 3.3)

PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS (Chorizo Riojano Estándar)	MEDIA±DESVIACIÓN ESTÁNDAR
HUMEDAD (%)	26,39±2,32
ACTIVIDAD DE AGUA	0,83±0,02
CENIZAS (%)	6,23±0,33
pH	5,23±0,30
GRASA TOTAL (%)	49,5±4,85
ÍNDICE DE PERÓXIDOS (meq O₂/Kg grasa)	285,2±25,3
HIDROXIPROLINA (%)	0,57±0,09
PROTEINA BRUTA (%)	29,36±2,27
HIDRATOS DE CARBONO SOLUBLES (% glucosa)	1,06±0,70
NITRATOS (ppm NaNO₃)	76,5±10,20
NITRITOS (ppm NaNO₂)	6,98±1,08
CLORUROS (% NaCl)	3,96±0,86
FÓSFORO (ppm P₂O₅)	5204,16±125,20

Tabla 3.3. Descriptivo de los datos para los parámetros físico-químicos (Media ± Desviación estándar) de muestras de Chorizo Riojano estándar (N=2475)

Estos datos han servido como herramienta para establecer si los chorizos riojanos analizados en la presente memoria son comparables y similares a los resultados físico-químicos obtenidos del histórico (Tabla 3.3), y por tanto, son una muestra representativa del Chorizo Riojano estándar.

El análisis de esta muestra representativa está compuesta por siete elaboraciones diferentes de Chorizos Riojanos, todos ellos de curación de 21 días. El estudio físico-químico se ha llevado a cabo siguiendo la metodología establecida descrita en el apartado 3.2.3 Metodología del Chorizo Riojano.

A pesar de que todos los Chorizos Riojanos analizados presentaban el mismo tiempo de curación, se elaboraron con diferentes materias primas, procedentes de distintos proveedores. Las materias primas que utilizaron en la fabricación de cada Chorizo Riojano analizado se detallan a continuación.

MUESTRA	MATERIAS PRIMAS
Chorizo Riojano 1	Magro 1ª y Papada
Chorizo Riojano 2	Magro 1ª, Magro 2ª y Paleta
Chorizo Riojano 3	Magro 70/30
Chorizo Riojano 4	Magro 1ª y Magro 3ª
Chorizo Riojano 5	Magro 1ª y recorte de panceta
Chorizo Riojano 6	Magro 50/50, Magro 3ª y Panceta
Chorizo Riojano 7	Magro 1ª y Panceta

Tabla 3.4. Materias primas utilizadas en la elaboración de las diferentes muestras de Chorizo Riojano analizadas

Los resultados obtenidos del análisis de las diferentes determinaciones analíticas para los 7 tipos de Chorizos Riojanos se muestran en la tabla 3.5. Además se recogen, los resultados obtenidos del histórico para evaluar si las muestras problemas son representativas.

PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	CHORIZO 1	CHORIZO 2	CHORIZO 3	CHORIZO 4	CHORIZO 5	CHORIZO 6	CHORIZO 7	CHORIZO (Histórico)¹
HUMEDAD (%)	26,94	29,43	26,98	19,46	32,18	23,54	28,57	26,39
ACTIVIDAD DE AGUA	0,95	0,94	0,86	0,80	0,86	0,83	0,87	0,83
CENIZAS (%)	6,20	5,90	6,60	6,20	8,30	6,10	6,00	6,23
pH	5,48	5,16	5,20	4,84	5,01	5,26	5,50	5,23
GRASA TOTAL (%)	63,70	65,90	60,60	61,60	46,70	64,80	64,10	49,5
ÍNDICE DE PERÓXIDOS (meq O₂/Kg grasa)	339,19	326,27	213,65	256,70	255,53	234,80	404,90	285,2
HIDROXIPROLINA (%)	0,41	0,50	0,51	0,37	0,44	0,34	0,24	0,57
PROTEINA BRUTA (%)	27,20	28,50	28,80	27,90	35,20	29,50	28,60	29,36
HIDRATOS DE CARBONO SOLUBLES (% glucosa)	3,80	2,60	1,50	2,40	2,30	2,70	1,70	1,06
NITRATOS (ppm NaNO₃)	30,80	59,60	110,02	85,70	60,28	32,81	140,77	76,5
NITRITOS(ppm NaNO₂)	4,16	5,34	7,57	3,19	3,10	5,21	2,15	6,98
CLORUROS (% NaCl)	3,75	3,11	4,25	3,64	4,05	4,43	3,81	3,96
FÓSFORO (ppm P₂O₅)	4761,31	3870,97	5119,46	5656,78	7013,83	5923,59	4424,53	5204,16

Tabla 3.5. Descriptivo de los datos para los parámetros físico-químicos (Media) de todos los Chorizos Riojanos analizados (N=7) Chorizo (histórico) ¹: media de las muestras de Chorizo Riojano estándar analizadas en el CTIC desde el año 2005 (N=2475)

Los resultados obtenidos nos revelan que las muestras analizadas cumplen las especificaciones de la normativa de calidad vigente RD 474/2014.

Además, comparando estos datos con los obtenidos en el histórico se observa una similitud entre los diferentes parámetros físico-químicos analizados. Sin embargo, uno de los parámetros que más llama la atención por sus grandes diferencias es la grasa. De esta manera, para este parámetro se ha obtenido que los chorizos históricos tienen menor porcentaje de grasa que los chorizos analizados en este trabajo, a excepción del chorizo elaborado con magro 1ª y recorte de panceta (Chorizo Riojano 5). En el Chorizo Riojano es muy característico que los trozos de grasa sean visibles, eso le confiere un sabor tradicional y de antaño; es posible que debido a este aspecto, en ocasiones, se rebase ligeramente la proporción de grasa obtenida; ya que la norma de calidad es muy restrictiva en porcentaje de composición en grasa para este tipo de productos. Más adelante, en este trabajo se estudiará si este aumento de grasa en la formulación de los Chorizos Riojanos influye de manera positiva en aspectos importantes para el producto final como el valor nutritivo, el sabor, la textura y las propiedades sensoriales.

Por otro lado, también se han obtenido menores porcentajes de hidratos de carbono solubles en las muestras del histórico que en los chorizos analizados. En cambio, los resultados correspondientes a la hidroxiprolina y nitritos revelan que sus concentraciones son mayores en los datos del histórico respecto a las muestras de Chorizo Riojano analizadas en esta investigación.

Aun así, comparando todos los resultados de la tabla 3.5, se puede afirmar que los 7 tipos de Chorizo Riojano analizados en esta investigación son una muestra representativa del Chorizo Riojano estándar.

A continuación se detalla para los distintos parámetros analíticos estudiados el comportamiento que han presentado las diferentes muestras analizadas en función de sus materias primas con las que han sido elaboradas.

➤ *Humedad*

En los Chorizos Riojanos analizados se ha obtenido unas humedades comprendidas entre el 19,46% y 32,18%. El porcentaje menor ha correspondido al chorizo 4, elaborado magro 1ª y magro 3ª, y el mayor porcentaje al chorizo 5, elaborado con magro 1ª y recorte de panceta.

A pesar de que los valores de humedad dependen de las condiciones del proceso de maduración del producto, nuestros resultados son comparables a otros productos crudos curados. Así por ejemplo los autores Beriain et al., (1993), Chasco et al., (1993) y Beriain et al., (2000) encontraron valores de humedad en muestras de salchichón elaboradas con carne de cerdo y ternera que oscilaban entre el 27,3% y el 40,0%, Soriano et al., (2007) obtuvo

humedades entre 23,3% y 44,1% en salchichón de cerdo y avestruz, Gimeno et al., (2000) en muestras de Chorizo de Pamplona obtuvo humedades entre 30,02% y 33,82%, González Fernández et al., (2006) cuantificó en muestras de chorizo humedades entre 30–37% y González-Tenorio et al., (2013) en chorizos mexicanos obtuvo valores superiores (36,47-42,89%).

➤ *Actividad de agua (a_w)*

En relación a los valores obtenidos de actividad de agua en las muestras analizadas, se han obtenido resultados muy similares, siendo el mayor valor de 0,952, correspondiente al chorizo 1 elaborado con magro 1ª y papada, y el menor dato 0,804, perteneciente al chorizo 4 elaborado con magro 1ª y magro 3ª.

Estos valores de a_w son ligeramente superiores a los resultados obtenidos por otros autores en diversos productos cárnicos curados como el chorizo (0,79-0,90) (González Fernández et al., 2006, Herrero et al., 2007), chorizo mexicano (0,90-0,96) (González-Tenorio et al., 2013), salchichón de cerdo, ternera o avestruz (0,762 y 0,895) (Beriaín et al., 1993, Beriaín et al., 2000, Chasco et al., 1993 y Soriano et al., 2007) y androlla (0,883-0,977) (Franco et al., 2002).

La actividad de agua es un índice de seguridad microbiológica del alimento, ya que representa el agua que puede ser utilizada por los microorganismos, por lo que, cuanto menor sea el valor de la a_w menor será el riesgo de crecimiento microbiano.

➤ *pH*

Los resultados de pH en las muestras analizadas han sido muy homogéneos. Las muestras con valores más bajos de pH (4,84) han correspondido al chorizo 4, elaborado con magro 1ª y magro 3ª. En cambio, las muestras que han presentado pH más elevados (5,5) han sido el chorizo 7, elaborado con magro 1ª y panceta.

En otros estudios realizados con diversos productos cárnicos curados se obtenido valores similares, como en chorizo (4,55-5,54) (Herrero et al., 2007), en chorizo mexicano (5,0-5,4) (González-Tenorio et al., 2013), en androlla (5,54) (Franco et al., 2002), en el salchichón de cerdo y ternera (5,02-5,28) (Beriaín et al., 1993) y en salchichón de cerdo y avestruz (5,24-5,77) (Soriano et al., 2007). Los valores más pequeños se han cuantificado en muestras de Chorizo de Pamplona (4,62-4,89) (Gimeno et al., 2000).

Estos valores obtenidos de pH son característicos de los productos cárnicos curados, en los que la actividad proteolítica desarrollada durante el proceso de elaboración da lugar a un aumento de los niveles de nitrógeno no proteico, péptidos y aminoácidos, lo que implica una cierta alcalinización del producto durante su proceso de maduración.

El pH en los embutidos es importante debido a que valores superiores a 6,0 pueden ocasionar el desarrollo de bacterias alterantes del producto durante su secado o conservación y pH bajos (< 4,5) pueden ser responsables de sabores ácidos y desagradables (González-Tenorio et al., 2013).

La masa cárnica recién embutida, siempre que no se usen acidulantes, tiene un pH alrededor de 5,8 y una a_w elevada en torno a 0,96, lo que se traduce en condiciones bastante idóneas para el crecimiento microbiano. La reducción de la actividad de agua por desecación y el descenso del pH por fermentación son responsables de que los chorizos adquieran su capacidad de conservación a temperatura ambiente, y que las bacterias responsables de la descomposición sean incapaces de multiplicarse con bajos valores de pH y a_w (González-Tenorio et al., 2013).

La combinación de valores de pH ácidos y bajas actividades de agua se consideran adecuadas para inhibir el desarrollo de microorganismos patógenos, pero permite el desarrollo correctamente de microorganismos fermentativos (*Lactobacillus* y *Micrococcaceae*), los cuales presentan tolerancia al NaCl en la fermentación de los embutidos (Berriain et al., 1993).

Además el pH está relacionado con los cultivos starter que presentan los embutidos en su formulación. De esta manera, González-Fernández et al., 2006 observó el pH de los chorizos que no estaban inoculados con cultivos starter descendían más lentamente que los chorizos que sí estaban inoculados.

➤ Cenizas

En relación al contenido en cenizas en los chorizos riojanos analizados se obtuvieron valores entre 5,90% y 8,30%, correspondientes al Chorizo 5, elaborado con magro 1ª y recorte de panceta, y al chorizo 2, elaborado con magro 1ª, magro 2ª y paleta, respectivamente.

Los valores obtenidos para las cenizas en las piezas analizadas son muy similares a las descritas con otros productos crudos-curados, como en el salchichón de carne de avestruz y panceta de cerdo (6,2-8,3%) (Soriano et al., 2007), salchichón de cerdo y ternera (8,0-8,7%) (Berriain et al., 1993), androlla (6,74-7,80%) (Franco et al., 2002) y chorizo mexicano (5,0-7,3%) (González-Tenorio et al., 2013).

Cabe resaltar que hay otros tipos de embutidos que presentan diferentes porcentajes de cenizas respecto a nuestros resultados. Por un lado se han obtenido menores porcentajes en el chorizo de Pamplona (4,31-4,67%) (Gimeno et al., 2000), y por otro lado, mayores cantidades de cenizas como en el salchichón de carne de avestruz y paleta de cerdo (9,4-11,6%) (Soriano et al., 2007).

Las cenizas están constituidas por el residuo inorgánico que queda después de la combustión de la materia orgánica. Por tanto, los niveles de ceniza elevados que se pueden obtener en los productos pueden ser debidos a la alta cantidad de minerales procedentes de una mayor proporción del tejido muscular.

➤ *Grasa total*

El porcentaje de grasa total sobre materia seca no ha presentado grandes diferencias entre las muestras analizadas. Es decir, en la mayoría de chorizos se obtuvieron valores entorno al 60%, pero en la muestra 5, elaborada con magro 1ª y recorte de panceta, se cuantificaron valores de 46,70%. Este porcentaje es menor de lo esperado porque si se analiza las materias primas que forman parte de su formulación (Tabla 3.1), se observa que la panceta tiene mayor contenido graso que por ejemplo las muestras de magro 70/30.

Aun así, las muestras analizadas en esta investigación, a excepción del chorizo 5, contienen mayor porcentaje de grasa en su formulación que los chorizos del histórico los cuales contienen un porcentaje de grasa del 49,5%.

Por otro lado, los Chorizos Riojanos analizados en esta investigación han presentado valores de grasa total en concordancia con los obtenidos en otros productos crudos-curados como el chorizo (Herrero et al., 2007), el chorizo mexicano (González Tenorio et al., 2013), y el salchichón de cerdo y ternera (Berriain et al., 1993 y Chasco et al., 1993). En cambio, en el chorizo de Pamplona (Gimeno et al., 2000) se obtuvieron porcentajes de grasa entorno al 35%, probablemente por el tipo graso utilizada en su elaboración.

Soriano et al., (2007) observaron variaciones en la cantidad de grasa en muestras de salchichón en función de la materia prima utilizada en su elaboración. Así por ejemplo, salchichones elaborados con carne de avestruz y panceta de cerdo obtuvo valores de 37,6-52,6%, con carne de avestruz y paleta de cerdo los valores oscilaron entre un 9,2% y 16,5%, y salchichones elaborados solamente con carne de avestruz se obtuvieron porcentajes de grasa menores (5,6-7,3%).

La grasa es uno de los principales parámetros físico-químicos que influyen en la calidad del chorizo. Además interviene en las características sensoriales del producto

dependiendo de su cantidad y de las reacciones enzimáticas y químicas que tienen lugar durante el periodo de maduración y que a su vez dependen de las condiciones de secado. (Soriano et al., 2007). Por tanto, la grasa es una propiedad con repercusiones importantes debido a que está involucrada directamente el sabor, textura, valor nutritivo y estabilidad oxidativa (González Tenorio et al., 2013).

➤ *Índice de peróxidos*

Los valores obtenidos de índices de peróxidos en las muestras analizadas han oscilado entre 213,65 meq O₂/Kg grasa correspondiente al chorizo 3, elaborado con magro 70/30, hasta 404,9 meq O₂/Kg grasa perteneciente al chorizo 7, elaborado con magro 1^a y panceta.

El índice de peróxidos evalúa el grado de oxidación de la grasa. Los resultados que hemos obtenido nos indican que las muestras de chorizo 7,1 y 2 son las que han presentado valores más elevados de índices de peróxidos respecto al resto de muestras analizadas, y por tanto son más susceptibles a un aumento de la oxidación de la grasa.

Los valores obtenidos en las muestras de Chorizo Riojano son muy superiores a otros productos crudos curados como en el salchichón de cerdo y ternera (10,5-19,4 meq O₂/Kg grasa) (Beriaín et al., 1993) y en androlla (15,42-28,28 meq O₂/Kg grasa) (Franco et al., 2002).

Los resultados obtenidos de índices de peróxidos son muy diferentes a los obtenidos por otros autores. La explicación podría ser porque la autooxidación hubiese empezado en la mezcla de las diferentes materias primas o por el método de análisis utilizado para su determinación. En la evaluación del índice de peróxidos una etapa crítica es la extracción de la grasa. Estos autores han determinado el índice de peróxidos bajo la norma ISO 1977. En la presente memoria se ha utilizado la norma ISO de aceites y grasas.

Durante la maduración de algunos embutidos, los valores de índice de peróxidos aumentan (Ferrer y Arboix, 1986; Salgado et al., 1999), en otros permanecen constantes (Salgado et al., 1999) o disminuyen (Nagy et al., 1989).

➤ *Hidroxirolina*

La hidroxiprolina cuantificada en Chorizos Riojanos comprende valores que van desde 0,24% correspondiente al chorizo 7, elaborado con magro 1^a y panceta, hasta 0,51% en el chorizo 3, elaborado con magro 70/30. Por otra parte, estos valores han sido inferiores a los obtenidos en las muestras del histórico (0,57%).

En trabajos de investigación con otros productos crudos curados se han obtenido valores similares a los encontrados en la presente memoria (Berriain et al., 1993).

La hidroxiprolina es un parámetro que aporta información sobre la dureza de la pieza debido a que indica la cantidad de colágeno y, por lo tanto, de tejido conjuntivo. González-Tenorio et al., (2013) estudiaron en el chorizo mexicano la cantidad de colágeno sobre proteína total, obteniéndose resultados entre 11,46-19,80%. El contenido en colágeno sobre proteína total es un indicador de la cantidad de tendones o incluso cortezas que hayan sido incorporadas a la masa cárnica del chorizo.

➤ *Proteína*

En relación a la proteína, se han obtenido valores muy similares en las muestras analizadas, alrededor del 28%. Ha habido una excepción con el chorizo 5, elaborado con magro 1ª y recorte de panceta, que ha presentado valores más elevados respecto al resto (35,20%).

Los resultados alcanzados en esta investigación son semejantes a los obtenidos por otros autores: Berriain et al., (1993) y Berriain et al., (2000) (27,3-33,6%) en salchichón de cerdo y ternera, Soriano et al., (2007) (30,3-39,3%) en salchichón de avestruz y panceta de cerdo, Franco et al., (2002) (32,3-35,8%) en androlla y González-Tenorio et al., (2013) (21,95-37,79%) en chorizo mexicano. En cambio, Gimeno et al., (2000) obtuvieron valores de proteína menores en muestras de chorizo de Pamplona (18,68%-20,4%) y Soriano et al., (2007) en muestras de salchichón de avestruz y paleta de cerdo obtuvo valores superiores (57,8–69,5%) respecto a los de la presente memoria.

La cantidad de proteína influye en la calidad de los chorizos, debido a que ésta permite mejores propiedades funcionales de ligado de la grasa, sin dejar de mencionar la importancia que tiene sobre el aspecto nutritivo.

➤ *Hidratos de Carbono Solubles*

Para este parámetro analítico, se han obtenido mayores resultados (3,80%) en el chorizo 1, elaborado con magro 1ª y papada. En cambio, el chorizo que ha presentado valores menores (1,50%) ha sido el chorizo 3, elaborado con Magro 70/30.

Los valores de hidratos de carbono solubles encontrados en los Chorizos Riojanos son algo mayores que en los históricos, pero en ambos grupos son similares a los indicados por otros autores (2,2-3,1%) (Berriain et al., 1993).

El grado de degradación de los azúcares es variable dependiendo del tipo de embutido. Así por ejemplo, Ferrer y Arboix (1986) en estudios con salchichón de Vic obtuvieron que los azúcares desaparecían completamente después de dos meses de maduración, mientras que el chorizo de León (Lois et al., 1987) y en salchichón (Lizaso et al., 1999) se detectaron cantidades considerables al final del proceso de curación. En el caso de androlla (Franco et al., 2002) después de 24h de haber elaborado el producto, habían desaparecido el 20% de los azúcares iniciales y después de 7 días habían desaparecido aproximadamente el 50%.

En investigaciones con chorizo, se estudió la relación entre los días de maduración del producto, la concentración de glucosa y cultivos *stárter* (Gonzalez Fernandez et al., 2006). Los resultados que se obtuvieron de dicho estudio, mostraron que los cultivos *stárter* y la concentración de glucosa influían significativamente en el pH y en los días de maduración del producto. Asimismo, los resultados indicaron que cantidades iguales de azúcar o más altas que 0,5% fueron necesarias para disminuir el pH del chorizo por debajo del punto isoeléctrico de las proteínas miofibrilar (5,1) en carne normal, independientemente de la presencia o ausencia del cultivo *stárter*. El decrecimiento de pH en el punto isoeléctrico favorece la gelificación de las proteínas y la cohesividad del embutido.

➤ *Nitratos*

Las concentraciones de nitratos en las muestras de Chorizo Riojano cuantificadas en la presente memoria fueron entre 30,8 ppm NaNO_3 y 140,77 ppm NaNO_3 .

En otros autores como Santamaría et al., (1992) obtuvieron concentraciones medias de 163 ppm NaNO_3 en muestras de Chorizo de Pamplona. En la longaniza de Aragón, Marquina et al., (1993) obtuvieron niveles de 120 ppm NaNO_3 y en salchichón de cerdo y ternera se detectaron 10,4-74,5 ppm KNO_3 (Berriain et al., 1993).

La presencia de nitrato puede tener también su origen en las especias y la sal. Lois et al., (1987) obtuvo en sus investigaciones que el pimentón y el ajo (especias que se utilizan en la elaboración de chorizo) muestran niveles de nitrato de 14 y 286 ppm respectivamente.

➤ *Nitritos*

Los nitritos obtenidos en todas las muestras de Chorizo Riojano analizadas han sido a nivel de trazas (<10 ppm NaNO_2).

En otros trabajos también se obtuvieron concentraciones similares de NaNO_2 (Beraiain et al., 1993).

Estos resultados, con concentraciones tan bajas, son debidos a la destrucción del nitrito cuando el pH es ácido. Es decir, el nitrito es altamente reactivo al pH que presenta la carne (5,5-6,5), transformándose en otros compuestos intermedios (N_2O_3 , NOCl , HNO_2), los cuales generan, a su vez, una amplia variedad de compuestos tales como el óxido nítrico, el ácido nitroso y el nitrato (Honikel, 2004).

Un ejemplo de ello son las muestras correspondientes al Chorizo Riojano 7, que presentaba mayores concentraciones de nitratos y menores concentraciones de nitritos.

➤ *Cloruros*

En relación al porcentaje de cloruros en las muestras analizadas, se han obtenido resultados comprendidos entre 3,11 y 4,43.

En estudios realizados por otros autores en chorizo muestran porcentajes muy similares (3,13-3,70%) (Chasco et al., 1993). En cambio, en otros productos cárnicos curados los porcentajes de cloruros fueron superiores respecto a las muestras de Chorizo Riojano analizadas en la presente memoria. Así por ejemplo, en el salchichón de cerdo y ternera se han cuantificado porcentajes entre 5,6-8,0% (Beraiain et al., 1993), en salchichón de cerdo y avestruz se obtuvo un contenido de cloruros entre 4,1-6,4% (Soriano et al., 2007), en el jamón de cerdo blanco, el porcentaje de cloruros oscila entre 10-12% (Arnau et al., 1997), mientras que en el jamón ibérico el contenido en cloruros es menor (6,0%) debido a que presenta un mayor porcentaje de grasa tanto intramuscular como intermuscular, lo que dificulta los procesos de captación y difusión de la sal (Martin et al., 1998).

Una cantidad de NaCl de 2,5% expresada como muestra húmeda se considera como el valor mínimo necesario para que los embutidos puedan adquirir la textura y aroma apropiada (Lücke, 1985; Pétaja, et al., 1985).

La sal, es un ingrediente que favorece la solubilización de las proteínas miofibrilares y mejora la estabilidad microbiológica (González Tenorio et al., 2013) pero su consumo en exceso puede ser perjudicial.

➤ *Fósforo*

Las concentraciones obtenidas de fósforo en las muestras de Chorizo Riojano analizadas han oscilado entre 3.870 - 7.013 ppm P_2O_5 , bastante superiores a las encontradas en otros productos como el salchichón de cerdo y ternera (91,3-106,2 ppm P_2O_5) (Berriain et al., 1993)

A pesar de los elevados valores obtenidos en las muestras de Chorizo Riojano, los resultados no superan las concentraciones máximas establecidas en la legislación vigente de la normativa de calidad de los parámetros físico-químicos del Chorizo Riojano (Tabla 3 capítulo I).

A partir de los resultados obtenidos en las diferentes muestras de Chorizo Riojano, se ha observado una relación entre algunos parámetros físico-químicos. Así por ejemplo la muestra correspondiente al chorizo 4, elaborado con magro 1ª y magro 3ª, ha obtenido las concentraciones más bajas en los parámetros de humedad, actividad de agua, pH y proteína. Por tanto, cabe esperar que este chorizo sea más seco que el resto de muestras analizadas.

En cambio, en el chorizo 5, elaborado con magro 1ª y recorte de panceta, ha mostrado los porcentajes más elevados de humedad, proteína, cenizas y fósforo, pero ha sido la muestra en la que se ha cuantificado menor cantidad de grasa. Es decir, posiblemente sea una de las muestras analizadas que presente mayor dureza.

Por otro lado, los mayores porcentajes de grasa se han obtenido en el chorizo 2, elaborado con magro 1ª, magro 2ª y paleta. Cabe esperar que sensorialmente las cantidades elevadas de grasa le confiera al producto mayor jugosidad y cohesividad.

Para finalizar el chorizo 7, elaborado con magro 1ª y panceta ha obtenido los mayores y menores porcentajes de índice de peróxidos e hidroxiprolina respectivamente. A pesar de que esta muestra sea de más calidad por su bajo contenido en tejido conjuntivo, la grasa que presenta en su formulación es fácilmente oxidable.

3.3.2.1. Conclusiones de los parámetros físico-químicos de los Chorizos Riojanos

Después de realizar una comparativa entre los diferentes Chorizos Riojanos analizados, se deduce, en general, una gran heterogeneidad en la composición de las muestras estudiadas tal como se observa en los valores obtenidos de los diferentes parámetros físico-químicos analizados, debido en parte por las distintas materias primas utilizadas en la elaboración del producto final.

Por otro lado, comparando los resultados medios del Chorizo Riojano con los datos de las materias primas, se observa que se ha producido una pérdida de la humedad, de la actividad de agua y del pH de los chorizos durante el proceso de maduración respecto a sus materias primas. Por el contrario, los porcentajes de cenizas y fósforo han sido superiores en el producto final.

En general, el porcentaje de grasa cuantificado ha sido muy similar en las muestras de Chorizos Riojanos analizadas. En cambio, en las materias primas, tal como era de esperar, el porcentaje de grasa ha sido muy variado en función de la muestra analizada.

Finalmente, cabe destacar que a pesar de la variabilidad obtenida en los resultados, se ha observado que los datos de las 7 muestras de Chorizo Riojano analizadas en la presente memoria son similares y equiparables a los datos recopilados de 2475 muestras de Chorizo Riojano estándar recogidos en la tabla 3.2., a excepción de la grasa en la que se han obtenido valores mayores que en los históricos. No obstante, los Chorizos Riojanos analizados en este proyecto cumplen las especificaciones de la legislación vigente sobre la normativa de calidad de los parámetros físico-químicos.

Por tanto, estos 7 Chorizos Riojanos forman parte de una muestra representativa del Chorizo Riojano estándar, y servirán posteriormente para el análisis de textura, ácidos grasos, compuestos volátiles y análisis sensorial, resultados que se detallarán en los siguientes capítulos de la presente memoria.

3.3.2.2. Parámetros físico-químicos para Chorizo Riojano Estándar

Tal como se ha concluido, el Chorizo Riojano presenta valores muy heterogéneos en cuanto a su composición química que viene determinado por la diversidad de las materias primas utilizadas en su elaboración.

Para poder caracterizar la composición del Chorizo Riojano se ha estudiado el producto en conjunto. Para ello se recogen en la tabla 3.6 las medias y desviaciones típicas de los diferentes parámetros físico-químicos obtenidos de nuestra muestra representativa formada por 7 Chorizos Riojanos.

Estos datos servirán para realizar una comparativa con los "Chorizos Optimizados" descritos en el capítulo VIII de la presente memoria.

PARAMETROS FISICO-QUIMICOS	CHORIZO RIOJANO	CHORIZO RIOJANO (Histórico)¹
HUMEDAD (%)	26,73±4,15	26,39±2,32
ACTIVIDAD DE AGUA	0,87±0,05	0,83±0,02
CENIZAS (%)	6,47±0,84	6,23±0,33
pH	5,21±0,24	5,23±0,30
GRASA TOTAL (%)	61,06±6,59	49,5±4,85
ÍNDICE DE PERÓXIDOS (meq O₂/Kg grasa)	290,15±68,45	285,2±25,3
HIDROXIPROLINA (%)	0,40±0,09	0,57±0,09
PROTEINA BRUTA (%)	29,39±2,66	29,36±2,27
HIDRATOS DE CARBONO SOLUBLES (% glucosa)	2,43±0,75	1,06±0,70
NITRATOS (ppm NaNO₃)	74,28±40,52	76,5±10,20
NITRITOS (ppm NaNO₂)	4,39±1,82	6,98±1,08
CLORUROS (% NaCl)	3,86±0,44	3,96±0,86
FÓSFORO (ppm P₂O₅)	5252,92±1046,36	5204,16±125,20

Tabla 3.6. Descriptivo de los datos para los parámetros físico-químicos (Media±Desviación estándar) de muestras de Chorizo Riojano estándar (N=7)
Chorizo (histórico)¹: media de las muestras de Chorizo Riojano estándar analizadas en el CTIC desde el año 2005 (N=2.475)

Comparando los resultados obtenidos de los 7 Chorizos Riojanos frente a los del histórico, se observa una similitud en los porcentajes de la mayoría de los parámetros físico-químicos estudiados, como la humedad, actividad de agua, cenizas, pH, índice de peróxidos, proteína bruta, nitratos, cloruros y fósforo.

Por otro lado, hay otros parámetros como la hidroxiprolina y los nitritos donde sus concentraciones son menores en las 7 muestras de Chorizo Riojano frente a las muestras del histórico.

Para finalizar este capítulo es preciso destacar que en este trabajo se han obtenido mayores porcentajes de grasa en los 7 Chorizos Riojanos respecto a los datos del histórico. Tal como se ha mencionado anteriormente, el Chorizo Riojano, por su elaboración y aspecto tradicional, utiliza en su formulación niveles de porcentaje en grasa que van muy al límite de lo que establece la norma de calidad. Además, dicha norma es muy restrictiva en cuanto a valores de porcentaje en grasa respecto de otros embutidos de categoría similar. Es por lo que en ocasiones se supera ligeramente el porcentaje en grasa máximo que marca la norma de calidad para este producto crudo curado.

Por otro lado, la grasa en la formulación de los chorizos es un elemento clave, ya que tanto la calidad como la cantidad de grasa influye en aspectos como el valor nutritivo, el sabor, la textura y las propiedades sensoriales.

El origen y composición de estas grasas puede ser diferente en función de la materia prima utilizada, ya que algunas de estas materias primas son fuente de ácidos grasos monoinsaturados fundamentales en nuestra dieta.

Uno de los siguientes objetivos es determinar la composición en ácidos grasos de estos productos, analizar si nutricionalmente y sensorialmente está justificado ese incremento en el porcentaje de grasa, y la influencia en el embutido final, tanto a nivel sensorial como nutricional.

En los capítulos VI (Análisis de ácidos grasos) y VII (Análisis sensorial) de la presente memoria se estudiarán los tipos de ácidos grasos presentes en los diferentes Chorizos Riojanos y si sensorialmente influye de forma positiva en el producto final.

3.4 BIBLIOGRAFIA

AESAN (2007): Informe del Comité Científico de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN) sobre posible presencia de N-nitrosaminas en productos cárnicos crudos adobados. Número de Referencia: AESAN-2007-007

AOAC. 920.153. Fat (Crude) Contents in Meat and Meat Products. Official Methods of Analysis of the AOAC International (Vol. II, 16th ed.). Gaithersburg, MD: AOAC;1999.

Arnau, J., Guerrero, L., y Gou, P. (1997). Effects of temperature during the last month of ageing and of salting time on dry-cured ham, aged for six months. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 74, 193-198.

Arnau, J. (2000). Modulación de la acidificación en embutidos crudos curados madurados. *Eurocarne*, 88, Julio-Agosto 00.

Beriain, M. J., Peña, M. P. y Bello, J. (1993). A study of the chemical components which characterize Spanish saucisson. *Food Chemistry* 48, 31-37.

Beriain, M. J., Lizaso, G., y Chasco, J. (2000). Free amino acids and proteolysis involved in salchichon processing. *Food Control*, 11, 41–47.

Boletín Oficial del Estado. Orden de 7 de febrero de 1980 por la que se aprueba la norma de calidad para los productos cárnicos embutidos crudos-curados en el mercado interior. BOE núm.70, de 21 de marzo de 1980, páginas 6280 a 6284.

Boletín Oficial del Estado. Orden de 17 de septiembre de 1981 por la que se establecen métodos oficiales de análisis de aceites y grasas, aguas, carnes y productos cárnicos, fertilizantes, productos fitosanitarios, leche y productos lácteos, piensos y sus primeras materias, productos orgánicos fertilizantes, plantas, suelos, productos derivados de la uva y similares y toma de muestras. BOE. 14-10-1981.

Chasco, J., Beriain, M. J., y Bello, J. (1993). A study of changes in the fat content of some varieties of dry sausage during the curing process. *Meat Science*, 34, 191–204.

EFSA (2003): Opinion of the Scientific Panel on Biological Hazards on the request from the Commission related to the effects of Nitrites/Nitrates on the Microbiological Safety of Meat Products"; *The EFSA Journal* 2003, 14, 1-31.

Ferrer, J., y Arboix, P. 1986. The "salchichón de Vich" (Vich sausage). II. Evolution of chemical parameters during the curing process and valoration of his organoleptic quality. In *Proceedings of the 32th European Meeting Meat Research Workers* (pp. 279–281). Ghent, Belgium.

Flores, J., (2009). Función de los nitritos y nitratos y su relación con la nutrición y la salud. Confecarne. Boletín digital nº17.

Fulladosa, E., Serra, X., Gou, P., y Arnau, J. (2009). Effects of potassium lactate and high pressure on transglutaminase restructured dry-cured hams with reduced salt content. *Meat Science* 82: 213-218.

Franco I., Prieto B., Cruz J. M., López, M., Carballo, J. (2002). Study of the biochemical changes during the processing of Androlla, a Spanish dry-cured pork sausage. *Food Chemistry* 78, 339-345.

Frey, W., *Fabricación fiable de embutidos*. Editorial Acribia. Zaragoza, España (1995).

Gimeno, O., Ansorena, D., Astiasarán, I., Bello, J. (2000). Characterization of chorizo de Pamplona: instrumental measurements of color and texture. *Food Chemistry* 69, 195-200

González-Fernández, C., Santos, E. M., Rovira, J., Jaime, I. (2006). The effect of sugar concentration and starter culture on instrumental and sensory textural properties of chorizo-Spanish dry-cured sausage. *Meat Science* 74. 467-475.

González-Tenorio. R., Totosaus. A., Caro. I., Mateo. J., (2013). Caracterización de Propiedades Químicas y Físicoquímicas de Chorizos Comercializados en la Zona Centro de México. *Información Tecnológica* Vol. 24 N° 2.

Herrero, A. M., Ordoñez, J. A., de Avila, R., Herranz, B., de la Hoz, L., Cambero, M. I., (2007). Breaking strength of dry fermented sausages and their correlation with texture profile analysis (TPA) and physic-chemical characteristics. *Meat Science*, 77, 331-338

Honikel, K.O. (2004). Curing agents. In *Encyclopedia of Meat Sciences*. W.K. Jensen, C. Devine and M. Dikeman (Eds). Elsevier Ltd., Oxford, U.K.

ISO (1977). Determination of Peroxide Value, ISO 3960-1977. In *International Standards Animal and Vegetable Oils and Fats*. International Organization for Standardization, Geneva.

Lizaso, G., Chasco, J., y Beriain, M. J. (1999). Microbiological and biochemical changes during ripening of Salchicho´n, a Spanish dry cured sausage. *Food Microbiology*, 16, 219–228.

Lois, A. L., Gutiérrez, L. M., Zumalacárregui, J. M., y López, A. (1987). Changes in several constituents during the ripening of “Chorizo”—a Spanish dry sausage. *Meat Science*, 19, 169–177.

Lücke, F. K. (1985). Fermented sausages. In J. B. J. Wood (Ed.). *Microbiology of fermented foods* (Vol. 2, pp. 41–83). London: Elsevier Applied Science.

Marquina, P., Beltrán, J. A., Jaime, I., Peiró, J. M., & Roncalés, P. (1993). Caracterización y diferenciación físico-química de los tipos comerciales de la Longaniza de Aragón. *Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 33, 631–650.

Martin, L., Cordoba, J. J., Antequera, T., Timon, M. L., Ventanas, J. (1998). Effects of salt and temperature on proteolysis during ripening of Iberian ham. *Meat Science*, 49, 145-153.

Nagy, A., Mihályi, V., y Incze, K. (1989). Ripening and storage of Hungarian salami. *Chemical and organoleptic changes. Fleischwirtschaft*, 69, 587–588.

Nielsen, S. (1998); *Food Analysis Second Edition*; An Aspen Publication, Gaithersburg, Maryland.

Pérez-Alvárez, J.A., Sayas, M.E., Fernández, J., Aranda, V. (1999). Physicochemical characteristics of Spanish-type dry-cured sausage. *Food Research International* 32, 599-607.

Põtaja, E., Kukkonen, E., y Poulanne, E. (1985). Effect of salt content on the ripening of dry sausage. *Fleischwirtschaft*, 65, 189–193.

Real Decreto 474/2014, de 13 de junio. Norma de calidad de derivados cárnicos. BOE núm. 147 de 18/06/2014

Salgado, A., Rodríguez, M. P., López, M., y Carballo, J. (1999). Changes in nonprotein nitrogen compounds during the ripening of “chorizo de cebolla”, a traditional Galician (NW of Spain) sausage. In *Livro de Actas do 4º Encontro de Química de Alimentos* (pp. 383–385). Sociedade Portuguesa de Química & Faculdade de Farmacia da Universidade de Coimbra. Serviços de Reprografia do Instituto Politécnico de Viseu, Viseu (Portugal). Coimbra, Portugal.

Santamaría, I., Lizárraga, T., Astiasarán, I., y Bello, J. (1992). Contribución a la tipificación del chorizo de Pamplona. Estudio físicoquímico y sensorial. *Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 32, 431–445.

Soriano, A., García Ruiz, A., Gómez, E., Pardo, R., Galán, F. A., González Viñas, M. A. (2007). Lipolysis, proteolysis, physicochemical and sensory characteristics of different types of Spanish ostrich salchichon. *Meat Science* 75, 661-668.

Whiting, R. C. (1988). Ingredients and processing factors that control muscle protein functionality. *Food Technology*, 42(4), 104-14.

Páginas web

www.iberfluid.com

CAPÍTULO IV:

ANÁLISIS DE PERFIL DE TEXTURA

ÍNDICE:

4.1. INTRODUCCIÓN	111
4.2. MATERIAL Y MÉTODOS	117
4.2.1. Texturómetro	117
4.2.1. Metodología aplicada para TPA de las materias primas	120
4.2.1.1 Descripción y preparación de las muestras	120
4.2.1.2. Muestras de materias primas.....	121
4.2.1.3. Parámetros instrumentales del texturómetro para el análisis de materias primas	121
4.2.2.1 Descripción y preparación de las muestras	122
4.2.2.2. Muestras de Chorizo Riojano.....	124
4.2.2.3. Parámetros instrumentales del texturómetro para el análisis de chorizo	124
4.2.3. Análisis estadístico.....	125
4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	126
4.3.1. Análisis de los parámetros de textura de las materias primas.....	126
4.3.2. Conclusiones de los parámetros instrumentales de textura en el análisis de las materias primas.....	131
4.3.3 Chorizo Riojano	132
4.3.3.1. Parámetros de textura para Chorizo Riojano Estándar	143
4.3.4. Conclusiones de los parámetros instrumentales de textura en el análisis de Chorizo Riojano.....	145
4.4. BIBLIOGRAFIA	146

ÍNDICE DE TABLAS:

Tabla 4.1. Parámetro medidos por TPA.	119
Tabla 4.2. Tabla Anova de un factor para los parámetros instrumentales TPA.	127
Tabla 4.3. Descriptivo de los datos para los parámetros instrumentales (Media \pm Desviación estándar) de los Chorizos Riojanos	133
Tabla 4.4. Las materias primas utilizadas en la elaboración de los Chorizos Riojanos, los cuales van a ser analizados los parámetros de TPA	134
Tabla 4.5. Tabla Anova de un factor para los parámetros instrumentales TPA.	136
Tabla 4.6: Descriptivo de los datos obtenidos en los parámetros instrumentales TPA (Media \pm Desviación estándar) del Chorizo Riojano	144

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 4.1. Gráfico de un ensayo de relajación para tres productos diferentes. (A) elástico ideal, (B) viscoelástico y (C) viscoso ideal..... 112

Figura 4.2. Comportamiento de dos cuerpos diferentes al ser sometidos a un proceso de compresión-descompresión no destructivo..... 113

Figura 4.3. Ejemplo de una curva obtenida de un producto sometido a un ensayo de punción 114

Figura 4.4. Curva fuerza-distancia de un producto sometido a un ensayo de Warner-Bratzler.. 115

Figura 4.5. Curva típica obtenida de un producto sometido en un perfil de textura instrumental (TPA). 116

Figura 4.6. Analizador de textura modelo TaPlus de Lloyd Instruments utilizado para la realización de las medidas de las muestras de Chorizo Riojano..... 120

Figura 4.7. Ensayo de TPA en una muestra de materia prima cárnica. 121

Figura 4.8. Identificación de las muestras para su evaluación. 123

Figura 4.9. Muestras identificadas y atemperándose para sus análisis 123

Figura 4.10. Posición inicial del instrumento para realizar la medición de ensayo TPA..... 124

Figura 4.11. Primer ciclo de compresión-descompresión del análisis TPA..... 125

Figura 4.12. Finalización del ensayo TPA con dos ciclos de compresión-descompresión 125

4.1. INTRODUCCIÓN

Según la norma internacional ISO 5492 (1992), la textura se define como “todos los atributos mecánicos, geométricos y superficiales de un producto perceptibles por medio de receptores mecánicos, táctiles y, si es apropiado, visuales y auditivos”. Más recientemente (Szczesniak, 2002) define la textura como la manifestación sensorial y funcional de las propiedades estructurales, mecánicas y de superficie de los alimentos, detectada a través de los sentidos de la visión, oído, tacto y cinestésico (Ruiz Ramírez et al., 2003).

Al estudio físico del comportamiento mecánico de los materiales se denomina Reología, que es una rama de la física que puede definirse como la ciencia de la deformación de la materia (Ruiz Ramírez et al, 2003).

Las técnicas instrumentales utilizadas para medir la textura de los alimentos se clasifican principalmente en tres grupos:

➤ *TEST FUNDAMENTALES:*

Se utilizan para medir propiedades reológicas fundamentales de los alimentos como la viscosidad, el módulo de elasticidad o la relación de Poisson. Generalmente están poco correlacionados con las medidas sensoriales porque no suelen realizarse en las condiciones habituales de consumo (Ruiz Ramírez et al., 2003).

Dentro de este grupo los ensayos más habituales son los de relajación y los de compresión-descompresión (Guerrero y Guardia, 1999).

❖ *Ensayo de relajación*

Los ensayos de relajación consisten en comprimir (es lo más habitual) o estirar una muestra hasta una determinada deformación y mantener ésta durante un tiempo prefijado durante el cual se mide la disminución de la fuerza que experimenta la muestra ante la deformación aplicada. Normalmente se obtiene una gráfica en la que se representa la fuerza frente al tiempo y de la cual se obtienen los distintos parámetros reológicos que permitirán su caracterización. Un cuerpo elástico ideal no presentará relajación por lo que toda la energía aplicada en su deformación será almacenada y liberada nuevamente al descomprimir la muestra volviendo ésta a su estado inicial antes de ser deformada. Por el contrario, un cuerpo viscoso ideal se relajará instantáneamente no ofreciendo ninguna fuerza una vez haya terminado el movimiento o la deformación. Sin embargo, en los cuerpos visco-elásticos, entre los que encontraremos a la mayoría de alimentos (carne y productos cárnicos incluidos), el comportamiento es intermedio, la fuerza se relaja aunque no necesariamente a una velocidad constante (Figura 4.1).

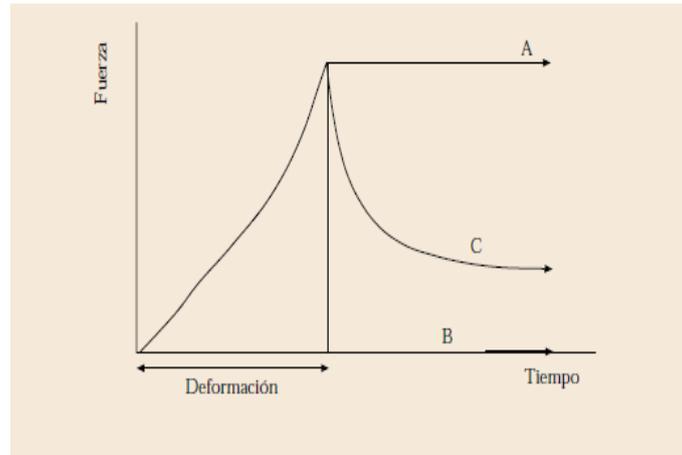


Figura 4.1. Gráfico de un ensayo de relajación para tres productos diferentes. (A) elástico ideal, (B) viscoelástico y (C) viscoso ideal. Fuente: Guerrero y Guardia (1999).

❖ Ensayo de compresión-descompresión

Los ensayos de compresión-descompresión consisten en comprimir la muestra hasta una deformación determinada y descomprimirla seguidamente observando su recuperación.

Cuando un cuerpo elástico ideal se somete a un ciclo de compresión-descompresión de este tipo, vuelve a su forma inicial recuperándose la totalidad de la energía aplicada.

La mayor parte de los alimentos sólidos presentan un comportamiento diferente, es decir una parte de la deformación permanecerá de forma permanente después de la descompresión (deformación plástica) (Figura 4.2). En este caso la energía no recuperable o perdida se habrá distribuido tanto en fricción interna como en una modificación irreversible de la estructura. El cociente entre la deformación recuperada y la total aplicada puede considerarse como una medida del grado de elasticidad del producto. De forma similar la relación entre el trabajo recuperado y el total aplicado puede considerarse como una característica propia del material. A diferencia del test de relajación, este ensayo ha sido aplicado en numerosas ocasiones a carne y productos cárnicos (Guerrero y Guardia, 1999).

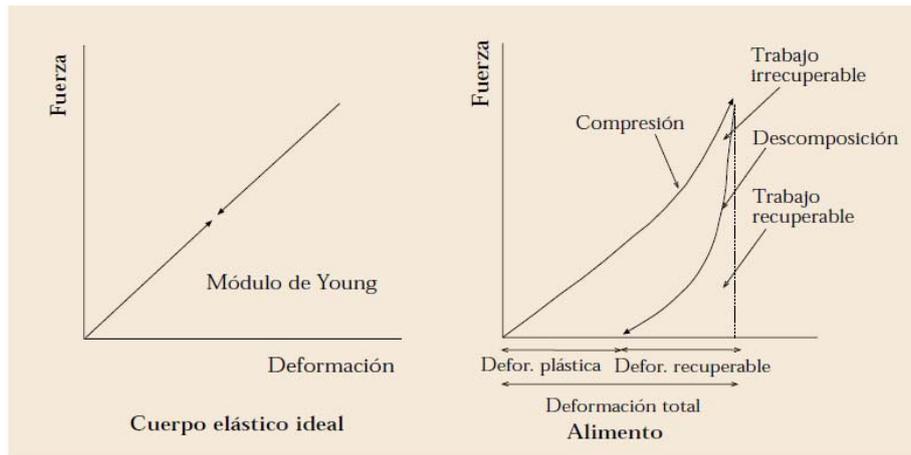


Figura 4.2. Comportamiento de dos cuerpos diferentes al ser sometidos a un proceso de compresión-descompresión no destructivo. Fuente: Guerrero y Guardia (1999).

➤ TEST EMPÍRICOS:

Miden parámetros poco definidos desde un punto de vista reológico pero la experiencia práctica ha demostrado que están relacionados con la textura sensorial. Dentro de este grupo los ensayos más habituales son los de penetrometría y punción, los de compresión y los de corte (Ruiz Ramírez et al., 2003).

❖ *Ensayo de punción*

Mediante este ensayo se mide la fuerza necesaria para introducir cualquier tipo de punzón (normalmente cilíndricos y de sección uniforme) en un alimento determinado, es decir a diferencia de los test de compresión el diámetro de la sonda siempre será menor que el de la muestra. Una de las principales características de este ensayo es que la medida de la fuerza viene determinada por dos componentes diferentes: una componente de cizalla que depende del perímetro de la sonda y una de compresión que depende de su área (Bourne, 1966). La utilización de sondas de diferentes diámetros, en los que el área y el perímetro variarán de forma distinta, permite calcular que parte de la fuerza obtenida en el ensayo se debe a la cizalla y que parte a la compresión (Bourne, 1975). De la curva fuerza-distancia pueden extraerse diversos parámetros, aunque se considera que el punto de ruptura o de rendición ('yield point'), es decir la fuerza obtenida en el momento en el que la sonda comienza a penetrar en el producto causando su ruptura de forma irreversible, es el de mayor interés en este tipo de test (Figura 4.3) (Guerrero y Guardia, 1999).

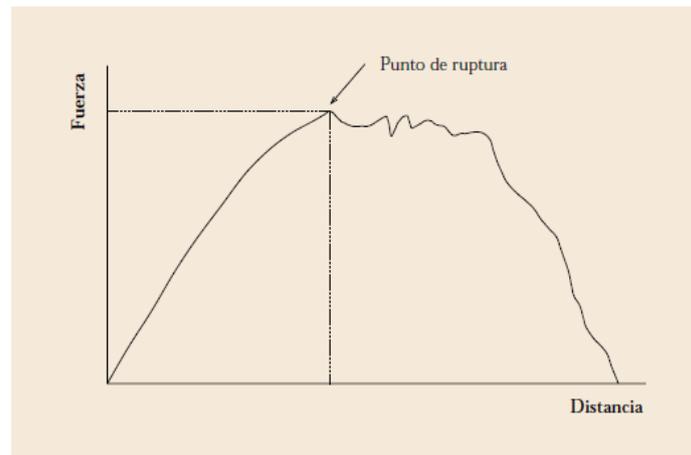


Figura 4.3. Ejemplo de una curva obtenida de un producto sometido a un ensayo de punción
Fuente: Guerrero y Guardia (1999).

❖ Ensayo de Warner-Bratzler

Es el ensayo más ampliamente utilizado para valorar las propiedades mecánicas en carnes y en productos cárnicos. Este test, normalmente, se asocia a la medida de la terneseza (Szczesniak, 1963) en carnes, pescados, vegetales, etc., midiendo la fuerza necesaria para cortar el producto a analizar. Existen numerosos estudios en la bibliografía en los que se aplica este test, tanto en carnes como en productos cárnicos, con resultados muy diversos que van desde ausencia de correlación con la terneseza sensorial a correlaciones bastante elevadas (Szczesniak y Torgeson, 1965; Guerrero y Guardia, 1999).

De la gráfica fuerza-distancia suelen obtenerse dos parámetros de interés: el punto de rendición o 'yield point' y la fuerza máxima o 'shear force' (Figura 4.4). Según Bouton et al. (1975) el punto de rendición estaría relacionado con la estructura miofibrilar, mientras que la diferencia entre éste y la fuerza máxima reflejaría, principalmente, la aportación del tejido conectivo a la terneseza de la carne.

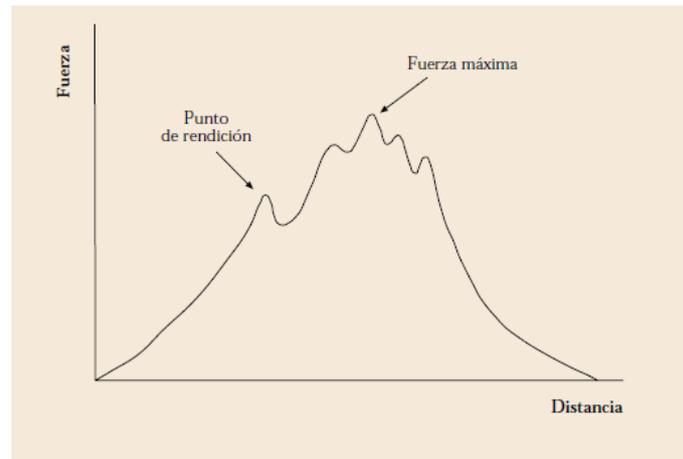


Figura 4.4. Curva fuerza-distancia de un producto sometido a un ensayo de Warner-Bratzler. Fuente: Guerrero y Guardia (1999).

➤ **TEST IMITATIVOS:**

Intentan imitar las condiciones en que se encuentran los alimentos durante el proceso de masticación, por lo que poseen buenas correlaciones con las medidas sensoriales. Dentro de este grupo el método más utilizado es el perfil de textura instrumental (TPA) el cual se basa en la realización de dos ciclos de compresión-descompresión sucesivos sobre el alimento, imitando la acción de las mandíbulas humanas (Ruiz Ramírez et al., 2003).

De la curva fuerza-tiempo obtenida (Figura 4.5) se extraen 7 parámetros diferentes que se definen del siguiente modo (Guerrero y Guardia, 1999):

- ✓ Fracturabilidad: fuerza necesaria para producir la primera ruptura de la muestra (si se produce).
- ✓ Dureza: fuerza máxima obtenida en el primer ciclo de compresión.
- ✓ Cohesividad: relación entre el área positiva obtenida durante la segunda compresión y el área positiva obtenida durante la primera.
- ✓ Adhesividad: área negativa obtenida tras el primer ciclo de compresión, representa la fuerza necesaria para separar la superficie compresora de la muestra después de haberla comprimido por primera vez.
- ✓ Elasticidad: altura que la muestra recupera entre el final de la primera compresión y el principio de la segunda.
- ✓ Gomosidad: producto de la dureza por la cohesividad.
- ✓ Masticabilidad: producto de la gomosidad por la elasticidad.

En general este tipo de ensayo suele proporcionar buenas correlaciones con los parámetros sensoriales, por lo que su uso está bastante extendido como predictor de estos últimos.

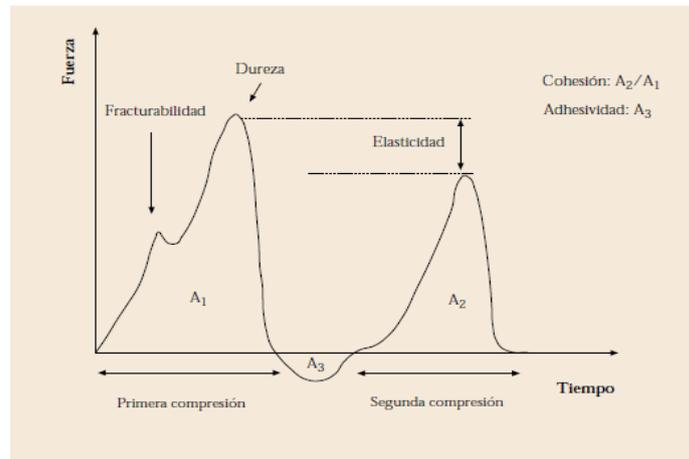


Figura 4.5. Curva típica obtenida de un producto sometido en un perfil de textura instrumental (TPA). Fuente: Guerrero y Guardia (1999)

➤ OTROS TIPOS DE TEST: químicos, microscópicos y fisiológicos

Los test químicos consisten en evaluar los cambios bioquímicos que sufre el alimento, muchos de los cuales tienen efecto directo sobre la textura.

Los test microscópicos examinan la estructura de los productos o alimentos con el microscopio. En cambio los test fisiológicos son aquellos que miden la actividad fisiológica durante el proceso de la comida, tales como el movimiento de la mandíbula, la actividad muscular (electromiografía) y los sonidos producidos durante la masticación (gnatosónicos) (Ruiz Ramírez et al, 2003).

Szczesniak (1963) definió en tres categorías los descriptores de textura en alimentos:

- ✓ Características mecánicas: correlacionando la reacción del alimento al esfuerzo.

Parámetros primarios: dureza, cohesividad, elasticidad, adhesividad.

Parámetros secundarios: fragilidad, masticabilidad, gomosidad.

- ✓ Características geométricas: correlacionando el tamaño, forma y orientación de las partículas en el alimento.
- ✓ Otras características: correlacionando la percepción de los contenidos de humedad y grasa del alimento.

4.2. MATERIAL Y MÉTODOS

4.2.1. Texturómetro

Uno de los objetivos de este estudio es establecer la metodología de la técnica instrumental, concretamente perfil de textura instrumental (TPA), con la finalidad de medir textura en Chorizo Riojano y en sus materias primas de forma fiable y reproducible.

Los parámetros instrumentales que permite cuantificar son los siguientes (Tabla 4.1):

➤ *Dureza (N):*

Es la fuerza requerida para deformar una muestra durante una parte específica del test. Dureza 1 es el pico de fuerza en la primera compresión y Dureza 2 es el pico de fuerza en la segunda compresión.

➤ *Área (N x mm):*

Es el trabajo realizado durante una parte específica del test. Área 1 para la primera compresión, Área 2 para la segunda compresión y Área 3 es la Adhesividad.

➤ *Cohesividad:*

Es un indicador de la visco-elasticidad de un material. Un valor de 1 indica elasticidad total y un valor de 0 indica que la muestra no recupera su forma. Se expresa como: Área 2/Área 1.

➤ *Elasticidad (mm):*

Es la extensión a la que la muestra comprimida retorna a su tamaño cuando se retira la fuerza de la primera compresión y hasta que comienza la segunda compresión. Es la diferencia entre la altura de la muestra al comienzo de la segunda compresión y la altura de la muestra al final de la primera compresión.

➤ *Índice de elasticidad:*

Es la relación entre la altura de la muestra al final de primera compresión y la máxima deformación sufrida por la muestra. Es un indicador de la capacidad de recuperación del material. Un valor de 1 indica una recuperación total, mientras que un valor de 0 indica una capacidad de recuperación nula.

➤ *Gomosidad (N):*

Es la fuerza requerida para desintegrar un alimento semisólido de modo que esté listo para ser tragado. Se expresa como: Dureza 1 x Cohesividad.

➤ *Masticabilidad (N x mm):*

Es el trabajo requerido para desintegrar un alimento sólido de modo que esté listo para ser tragado. Se expresa como: Dureza x Cohesividad x Elasticidad.

➤ *Fuerza de fractura (N):*

Es la fuerza a la que el material se fractura. Es el primer pico de fuerza durante la primera compresión.

➤ *Fuerza adhesiva (N):*

Es la fuerza requerida para retirar la sonda de la muestra después de aplicar la primera compresión.

➤ *Adhesividad (N x mm):*

Es el trabajo requerido para retirar la sonda de la muestra después de aplicar la primera compresión.

➤ *Rigidez (N/mm):*

Es el trabajo realizado por unidad de longitud.

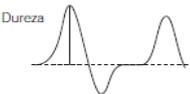
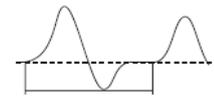
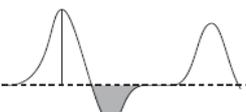
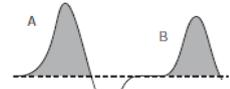
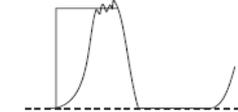
Parámetro	Definición sensorial	Definición Instrumental
<u>Propiedades primarias</u>		
Dureza	Fuerza requerida para comprimir un alimento entre los molares	 <p>Dureza</p> <p>Fuerza necesaria para lograr una deformación dada.</p>
Elasticidad	La extensión a la que un alimento comprimido retorna a su tamaño cuando se retira la fuerza	 <p>Ciclo - Primer contacto-Segundo contacto. Elasticidad - Ciclo para un material inelástico-Ciclo para el alimento</p>
Adhesividad	El trabajo requerido para retirar el alimento de la superficie	
Cohesividad	La fuerza que los enlaces internos hacen sobre el alimento	 <p>Cohesividad - B/A</p>
<u>Propiedades secundarias</u>		
Fracturabilidad	La fuerza a la que el material se fractura. Los alimentos frágiles nunca suelen ser adhesivos	 <p>fuerza con la cual se fractura el alimento</p>
Masticabilidad	La energía requerida para desintegrar un alimento sólido hasta que está listo para ser tragado	- Dureza x Cohesividad x Elasticidad
Gomosidad	La energía requerida para desintegrar un alimento semisólido de modo que esté listo para ser tragado	- Dureza x Cohesividad x Elasticidad

Tabla 4.1. Parámetro medidos por TPA. Fuente: Ruiz Ramirez et al. (2003)

Para el análisis de la textura de las materias primas y Chorizo Riojano, se ha utilizado el texturómetro TaPlus de Lloyd Instruments (mod. USA) con el software del análisis de datos NEXYGENPlus de Lloyd (2002) y dotado con una célula de carga de 1KN=100Kg. (Figura 4.6).



Figura 4.6. Analizador de textura modelo TaPlus de Lloyd Instruments utilizado para la realización de las medidas de las muestras de Chorizo Riojano

La metodología optimizada para la determinación de textura es diferente en función si las muestras analizadas son materia prima o chorizo. A continuación se detalla la metodología establecida para la determinación de la textura en las diferentes materias primas y chorizos.

4.2.1. Metodología aplicada para TPA de las materias primas

4.2.1.1 Descripción y preparación de las muestras

Las diferentes materias primas que se estudiaron debían presentar unas ciertas dimensiones para que se pudiese realizar el ensayo de compresión-descompresión de la muestra. Para ello antes de la manipulación de las materias primas, fue necesario que las muestras tuvieran como mínimo un grosor de 3 cm.

Se seleccionaron las materias primas que iban a ser analizadas, y se colocaron en el congelador durante 12 horas. Pasado ese tiempo se atemperaron durante 45 minutos a temperatura ambiente con el fin de que las muestras presentasen un estado de semicongelación y de esa manera se cortasen con facilidad y no se deformasen durante su manipulación, siendo la variación de la pieza a estudiar mínima.

Se realizaron cubos de 2x2x2 cm con un cuchillo bien afilado y engrasado. Éstos se midieron con el calibre, para saber exactamente las dimensiones de la muestra. A continuación

se identificaron como M X, siendo M la muestra del proveedor y X la materia prima a la que pertenece. Una vez identificadas las muestras se envolvieron en film de plástico para evitar que se desecaran y se atemperaron durante una hora y cuarenta y cinco minutos. La temperatura del laboratorio fue de $22\pm 2^{\circ}\text{C}$, siempre controlada con un “dataloger” y en todo el ensayo se evitaron todo tipo de vibraciones de la mesa donde se realizaba el test TPA.

4.2.1.2. Muestras de materias primas

En este estudio se han analizado todas las materias primas que utilizan los proveedores, que han colaborado en este proyecto, para la elaboración de Chorizo Riojano. Estas materias primas son: magro primera, magro segunda, paleta, papada, panceta, magro tercera, magro 70/30 y magro 50/50.

Cada proveedor utiliza diferentes materias primas pero algunas de ellas son comunes entre los distintos fabricantes. Por tanto, el número de análisis por materia prima varía en función del número de proveedores que la utilizan. En este estudio se han analizado todas las materias primas que usan los fabricantes en la elaboración de los Chorizos Riojanos y de cada muestra se han realizado seis réplicas.

4.2.1.3. Parámetros instrumentales del texturómetro para el análisis de materias primas

Los parámetros del programa del texturómetro establecidos para realizar el test de las materias primas fue la siguiente: una velocidad de descenso de 120 mm/min (a mayor velocidad mayor ruptura de la muestra), un Trigger (fuerza de activación) de 1,5 N, un porcentaje de compresión del 25% y la altura de la muestra: 20 mm. El test de textura se realizó en la zona central de la muestra. (Figura 4.7)

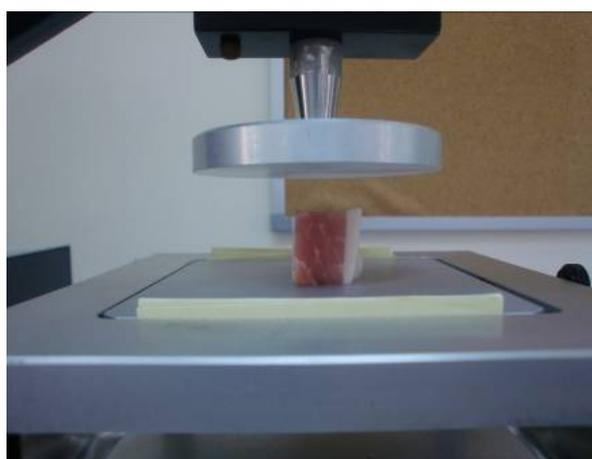


Figura 4.7. Ensayo de TPA en una muestra de materia prima cárnica.

Se debe tener la precaución de asegurar que la altura entre el punto cero, en el que comienza y finaliza el test, y la mesa donde se sitúan las muestras sea de 5 cm y debe ser medida con calibre. La sonda utilizada es un cilindro de 75 cm de diámetro.

4.2.2. Metodología aplicada para la TPA del Chorizo Riojano

4.2.2.1 Descripción y preparación de las muestras

La metodología establecida para la determinación de textura en chorizo es detalla a continuación.

Las sargas de chorizo se sacaron de la nevera en intervalos de 15 minutos. Seguidamente se realizaron cortes limpios con un cuchillo bien afilado y engrasado, eliminando 4,5 cm de los extremos y la herradura porque era la zona de mayor irregularidad y variabilidad. Todas las rodajas midieron 1,5 cm con tripa medidos con calibre. Se analizaron seis rodajas de cada chorizo correspondientes a los dos brazos.

La manera de proceder a la manipulación del chorizo es la siguiente:

Se elimina 4,5 cm del extremo más cercano a la cuerda.

Se corta la pieza por la mitad para obtener los dos brazos correspondientes al chorizo.

Se coloca un brazo en el banco de corte y se realiza una rodaja de 1,5 cm. Esta muestra se identificará como M1C1B1Z1 (Muestra 1 Chorizo 1 Brazo 1 Zona 1).

Se vuelve a colocar el brazo en el banco de corte y se realiza una rodaja de 1,5 cm la cual se desechará.

La siguiente muestra de chorizo será válida para el análisis y se procede de la misma manera obteniéndose una rodaja de 1,5 cm la cual se identificará como M1C1B1Z2 (Muestra 1 Chorizo 1 Brazo 1 Zona 2).

El resto de brazo se vuelve a colocar en el banco de corte para obtener una rodaja de 1,5 cm la cual se desestimará para el análisis del texturómetro.

Finalmente se corta otra rodaja de 1,5 cm la cual se identificará como M1C1B1Z3 (Muestra 1 Chorizo 1 Brazo 1 Zona 3). (Figura 4.8)

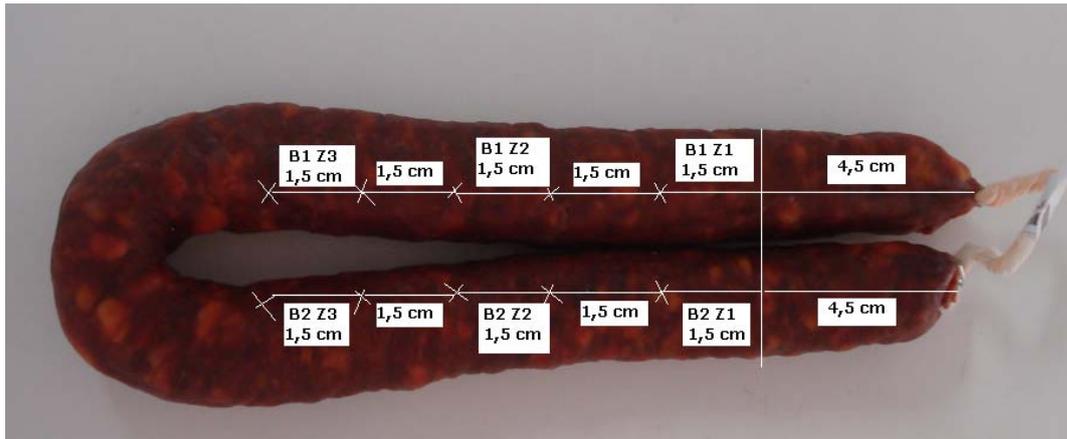


Figura 4.8. Identificación de las muestras para su evaluación.

Hay que tener la precaución de ejercer la misma fuerza con la mano cuando se cortan las rodajas para que tenga la mínima variación de grosor y siempre medir con un calibre el grosor de la rodaja.

La metodología del otro brazo correspondiente al mismo chorizo es la misma y su identificación será M1C1B2Zx (Muestra 1 Chorizo 1 Brazo 2 Zona la que corresponda)

Es decir, se obtiene de cada brazo de chorizo 3 rodajas, alternas en la posición, de un grosor de 1,5cm las cuales siempre se identificarán como M C B Z.

Una vez identificadas las muestras se envuelven en film de plástico para evitar que se des sequen y se atemperan durante una hora y media. La temperatura del laboratorio debe ser de $22 \pm 2^{\circ}\text{C}$, siempre controlada con un "dataloger" y en todo el ensayo se deben evitar todo tipo de vibraciones de la mesa donde se realiza el análisis. (Figura 4.9)



Figura 4.9. Muestras identificadas y atemperándose para sus análisis

La hora en que empieza el análisis, la temperatura del laboratorio como el grosor de cada una de las muestras queda registrada. Ver ANEXO I.

4.2.2.2. Muestras de Chorizo Riojano

Para estudiar el comportamiento que presenta los Chorizos Riojanos en cuanto a textura instrumental (TPA), se contó con la colaboración de 7 productores de La Rioja, y se analizaron las muestras que elaboran de Chorizo Riojano.

De cada muestra de chorizo (M) se realizaron tres réplicas (C) y de cada réplica se realizaron seis medidas correspondientes a los brazos el chorizo (B). De manera que para cada muestra de chorizo se llevaron a cabo dieciocho medidas.

4.2.2.3. Parámetros instrumentales del texturómetro para el análisis de chorizo

Los parámetros del programa del texturómetro para realizar el test en los chorizos analizados son los siguientes: una velocidad de descenso de 120 mm/min (a mayor velocidad mayor ruptura de la muestra), un Trigger (fuerza de activación) de 1,5 N, un porcentaje de compresión del 40% (que la tripa no se rompa) y la altura de la muestra de 1,5 cm. El test de textura se realizó en la zona central de la muestra.

Se debe tener la precaución de asegurar que la altura desde el punto cero, en el que comienza y finaliza el test, y la mesa donde se sitúan las muestras sea de 5 cm y debe ser medida con calibre. La sonda utilizada es un cilindro de 75 cm de diámetro. (Figura 4.10, Figura 4.11, Figura 4.12)

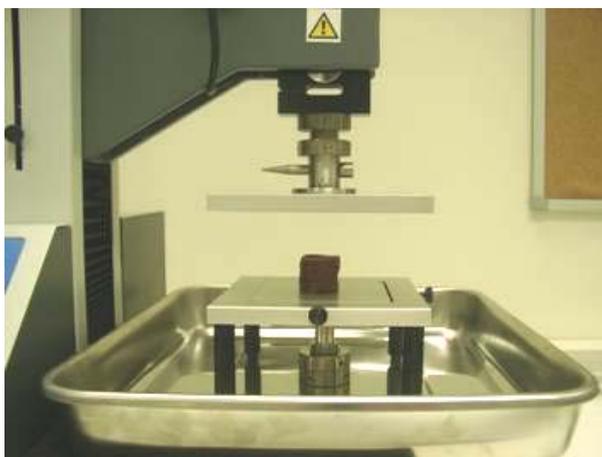


Figura 4.10. Posición inicial del instrumento para realizar la medición de ensayo TPA



Figura 4.11. Primer ciclo de compresión-descompresión del análisis TPA

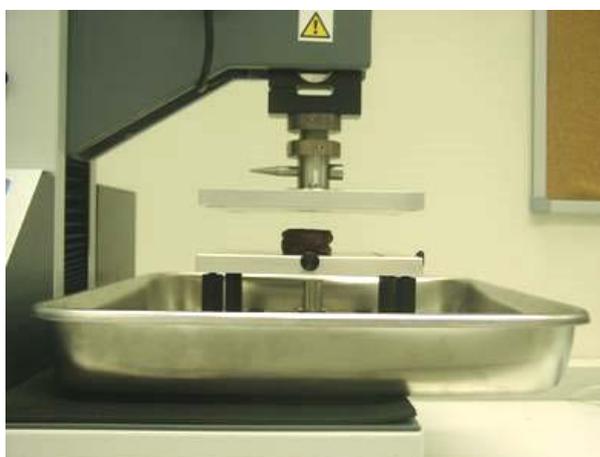


Figura 4.12. Finalización del ensayo TPA con dos ciclos de compresión-descompresión

4.2.3. Análisis estadístico

Para evaluar los diferentes parámetros obtenidos de textura en las materias primas y en los Chorizos Riojanos, se realizó un tratamiento estadístico de los datos con el programa estadístico SPSS versión 15.

Inicialmente se realizó un test descriptivo para conocer los valores aberrantes así como las medias de los datos y sus desviaciones típicas.

También se realizó un análisis de varianza unifactorial (ANOVA) con intervalos de confianza del 95% para comprobar la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes parámetros de textura instrumental de las muestras de materias primas y Chorizos Riojanos analizados, y así poder estudiar su homogeneidad. Los resultados obtenidos se indican en forma de superíndices de manera que datos con distintos superíndices presentan diferencias significativas ($p < 0,05$).

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Análisis de los parámetros de textura de las materias primas

Se detalla en la siguiente tabla (Tabla 4.2) los resultados obtenidos al realizar el test TPA en las diferentes muestras primas analizadas.

Tal como se ha comentado anteriormente, se han analizado todas las muestras de materias primas utilizadas por los proveedores en la elaboración del Chorizo Riojano. Y de cada una de las muestras estudiadas se han analizado 6 replicas.

De esta manera, el número de muestras analizadas para cada una de las materias primas ha sido la siguiente: el magro primera 5 muestras (N=30), el magro segunda 1 muestra (N=6), el magro tercera 2 muestras (N=12), el magro 70/30 1 muestra (N=6), el magro 50/50 1 muestra (N=6), la paleta 1 muestra (N=6), la papada 1 muestra (N=6) y la panceta 3 muestras (N=18).

PARAMETROS TPA	MAGRO 1 ^a	MAGRO 2 ^a	PALETA	PAPADA	PANCETA	MAGRO 3 ^a	MAGRO 70/30	MAGRO 50/50
DUREZA	9,79 ^a ±3,36	24,59 ^{ab} ±11,95	44,47 ^b ±35,98	6,78 ^a ±1,95	15,76 ^a ±13,42	5,01 ^a ±1,15	8,61 ^a ±4,63	5,64 ^a ±0,57
ÁREA	11,16 ^{ab} ±4,26	24,84 ^{bc} ±10,02	32,54 ^c ±20,74	14,30 ^{ab} ±5,71	16,71 ^{abc} ±6,20	7,46 ^a ±2,87	11,20 ^{ab} ±5,43	8,77 ^{ab} ±1,14
COHESIVIDAD	0,07 ^a ±0,03	0,09 ^a ±0,03	0,05 ^a ±0,03	0,15 ^b ±0,02	0,08 ^a ±0,03	0,07 ^a ±0,02	0,07 ^a ±0,03	0,06 ^a ±0,01
ELASTICIDAD	1,15 ^{ab} ±0,36	1,78 ^c ±0,15	1,55 ^{bc} ±0,35	2,61 ^d ±0,45	1,32 ^{abc} ±0,35	1,05 ^{ab} ±0,28	1,07 ^{ab} ±0,18	0,89 ^a ±0,08
ÍNDICE DE ELASTICIDAD	0,21 ^{ab} ±0,07	0,33 ^c ±0,03	0,28 ^{bc} ±0,07	0,48 ^d ±0,09	0,24 ^{abc} ±0,07	0,19 ^{ab} ±0,05	0,20 ^{ab} ±0,03	0,16 ^a ±0,02
GOMOSIDAD	0,60 ^a ±0,25	1,83 ^b ±0,65	1,86 ^b ±1,10	1,07 ^{ab} ±0,40	1,26 ^{ab} ±1,03	0,38 ^a ±0,18	0,60 ^a ±0,34	0,33 ^a ±0,06
MASTICABILIDAD	0,77 ^{abc} ±0,62	3,29 ^d ±1,41	3,18 ^{cd} ±2,38	2,93 ^{bcd} ±1,56	1,91 ^{abcd} ±1,76	0,45 ^a ±0,31	0,68 ^{ab} ±0,45	0,30 ^a ±0,07
FUERZA DE FRACTURA	3,85 ^a ±2,19	1,56 ^a ±0,02	1,55 ^a ±0,01	1,59 ^a ±0,03	1,85 ^a ±0,67	1,72 ^a ±0,37	2,04 ^a ±1,19	2,87 ^a ±2,02
FUERZA ADHESIVA	-0,23 ^a ±0,47	-0,47 ^a ±0,10	-0,55 ^a ±0,05	-0,19 ^a ±0,29	0,60 ^b ±0,41	0,46 ^b ±0,33	0,38 ^b ±0,09	0,59 ^b ±0,05
ADHESIVIDAD	-1,94 ^a ±1,57	-2,35 ^a ±0,59	-2,74 ^a ±0,89	-2,44 ^a ±0,73	0,92 ^b ±1,01	0,29 ^b ±1,16	0,16 ^b ±0,61	0,04 ^b ±0,15
RIGIDEZ	8260,64 ^a ± 3.564,44	21053,82 ^{ab} ± 9344,15	32557,73 ^b ± 27015,83	3283,00 ^a ± 1510,45	12163,87 ^a ± 9822,87	3611,19 ^a ± 1095,43	5742,56 ^a ± 3203,32	4580,34 ^a ± 809,75

Tabla 4.2. Tabla Anova de un factor para los parámetros instrumentales TPA.
^{a,b,c,d} Números con superíndices diferentes indican que entre ellas existen diferencias significativas

A continuación se explica para cada parámetro de TPA como se comporta las diferentes materias primas analizadas en función de la homogeneidad de sus medias.

➤ *Dureza y Rigidez.*

En relación a los valores obtenidos de dureza y rigidez en las muestras analizadas, la paleta ha sido la materia prima que ha presentado valores más elevados. En cambio, en el magro 3ª y el magro 50/50 se han obtenido los valores más pequeños.

Por otro lado, las medias de todas las muestras analizadas no difieren significativamente entre ellas excepto la paleta, que no difiere significativamente con el magro 2ª, pero sí con el resto de materias primas analizadas.

➤ *Área:*

Al igual que en los parámetros anteriores, las áreas mayores se han obtenido en las muestras de paleta y las menores en magro 3ª.

Para el parámetro instrumental área, se han obtenido tres subgrupos donde sus medias no difieren significativamente entre sí. El primer subgrupo corresponde a las medias de las muestra magro 1ª, papada, panceta, magro 3ª, magro 70/30 y magro 50/50. El segundo subgrupo incluye las muestras de magro 1ª, magro 2ª, papada, panceta, magro 70/30 y magro 50/50. Por último, el tercer subgrupo comprende las muestras de magro 2ª, paleta y panceta.

➤ *Cohesividad:*

No existen diferencias significativas entre las medias de las muestras analizadas, excepto la papada que difiere del resto. La papada ha sido la materia prima más cohesiva y la paleta la menos cohesiva.

➤ *Elasticidad e índice de elasticidad:*

Los datos obtenidos para estos dos parámetros instrumentales indican que la papada ha presentado los valores más elevados y por tanto es la materia prima más elástica respecto al resto. En cambio las muestras de magro 50/50 han sido las menos elásticas cuantificándose los valores más pequeños.

Para los parámetros de textura de elasticidad e índice de elasticidad no se han observado diferencias significativas entre las medias de las muestras de magro 1^a, panceta, magro 3^a, magro 70/30 y magro 50/50. Asimismo, la paleta no difiere significativamente con las anteriores excepto con los datos del magro 50/50. A su vez, no existen diferencias significativas entre las medias de panceta, paleta y magro 2^a. Por último existen diferencias significativas entre las medias de los datos correspondientes a la papada con el resto de materias primas analizadas.

➤ *Gomosidad:*

En relación a la gomosidad de las muestras analizadas, se ha obtenido que la paleta y el magro 2^a son las materias primas con valores más elevados y por el contrario el magro 50/50 los valores más pequeños.

Los resultados de la ANOVA indican que las medias de las muestras magro 1^a, papada, panceta, magro 3^a, magro 70/30 y magro 50/50 no hay diferencias significativas entre ellas. De la misma manera las medias de papada, panceta y paleta no difieren significativamente con las medias de magro 2^a.

➤ *Masticabilidad:*

Los resultados para la masticabilidad revelan que las muestras de magro 2^a y paleta son las más masticables por sus elevados valores y las muestras de magro 50/50 son las menos masticables por obtenerse valores más pequeños en comparación con el resto de las muestras analizadas.

Respecto a los datos de la ANOVA, las medias de las muestras magro 1^a, panceta, magro 3^a, magro 70/30 y magro 50/50 no presentan diferencias significativas entre ellas. Asimismo, entre las medias de magro 1^a, papada, panceta y magro 70/30 tampoco hay diferencias significativas. Del mismo modo, los datos de la paleta no difieren significativamente con los datos de magro 1^a, papada y panceta. Por último, las medias de magro 2^a no difieren significativamente con las medias de las materias primas anteriores, excepto el magro 1^a.

➤ *Fuerza de fractura:*

A pesar de que todas las medias de las materias primas analizadas no difieren entre sí, se ha observado que las muestras de magro 1^a han presentado los valores más altos y la paleta y magro 2^a han sido las muestras que han necesitado menos fuerza para su fracturación.

➤ *Adhesividad y fuerza adhesiva:*

Los resultados nos revelan que la paleta es la materia prima que se necesita más trabajo y fuerza para retirar el alimento de la superficie después de aplicar la primera compresión de TPA. En cambio la adhesividad en el magro 50/50 es prácticamente nula, es decir no se ha requerido casi trabajo para retirar la sonda.

Según los resultados de la ANOVA para estos parámetros instrumentales, las materias primas magro 1^a, magro 2^a, papada y paleta presentan medias que no difieren entre sí estadísticamente. Asimismo, las medias del resto de materias primas (panceta, magro 3^a, magro 70/30 y magro 50/50) tampoco presentan diferencias significativas entre ellas.

En general, todos los datos obtenidos en los diferentes parámetros de textura indican que las materias primas analizadas muestran distinto comportamiento en su análisis de TPA, debido a la heterogeneidad en la composición físico-química que presenta cada una de ellas.

Así, en la paleta se han obtenido los valores más elevados en humedad, pH, proteína e hidroxiprolina y el menor porcentaje de grasa total. Por otro lado, los datos de los parámetros instrumentales de textura han revelado que es la materia prima con mayor dureza, gomosidad, masticabilidad, adhesividad y rigidez. En cambio es la que presentado menor fuerza de fractura.

La papada, que ha presentado menor actividad de agua, humedad y proteína, y mayor porcentaje de grasa total, ha sido la materia prima más cohesiva y con mayor elasticidad e índice de elasticidad.

El magro 3^a y el magro 50/50, con altos porcentajes de grasa en su composición, han presentado los valores más pequeños de dureza instrumental. Asimismo en el magro 50/50 ha sido la materia prima menos cohesiva y con menor elasticidad, gomosidad, masticabilidad y adhesividad.

A pesar de que no son abundantes las investigaciones de textura en materias primas, sí que ha habido estudios, como el caso del jamón curado, donde las características de la materia prima han contribuido a la textura de los productos. En tal sentido, se han realizados investigaciones para determinar el efecto de la línea genética (Guerrero et al., 1996), de la composición de la grasa (Flores et al., 1985), pH (Arnau et al., 1998), potencial proteolítico (Virgili et al., 1995) y de la condición sexual de los animales de donde proviene el jamón (Bañon et al., 2002; Tabilo et al., 1999).

Una materia prima con un alto potencial proteolítico presenta una deteriorada propiedad mecánica de las proteínas, debido a un incremento de los niveles residuales de catepsina B y esto puede dar como resultado una textura excesivamente blanda (Virgili et al., 1995). Otra razón pudiera ser un pH elevado (Arnau et al., 1998) o también la presencia de grasa intramuscular e intermuscular que dificulte el secado, procesos estos que ralentizan la actividad proteolítica (Guerrero et al., 1996).

Por otro lado, si se compara las texturas de las muestras de materias primas con las muestras que han sufrido un proceso de fermentación o cocidas, se observa en general, que la cocción o maduración incrementa la dureza de la carne (De Huidobro et al., 2005)

4.3.2. Conclusiones de los parámetros instrumentales de textura en el análisis de las materias primas

En resumen, la textura instrumental de las materias primas viene condicionada por sus parámetros físico-químicos, principalmente por el contenido de grasa total, y presentan, por tanto, una gran heterogeneidad.

Así se ha obtenido que las materias primas que presentan valores menores en los parámetros instrumentales de textura de dureza, rigidez, elasticidad, índice de elasticidad gomosidad y masticabilidad son el magro 3^a y magro 50/50.

Por otro lado, la papada, con mayor porcentaje de grasa en su composición, ha sido la materia prima más cohesiva y la que se ha presentado menor rigidez instrumental.

Por el contrario, la muestra que se ha obtenido valores mayores para los parámetros instrumentales de dureza, rigidez, gomosidad y masticabilidad, y menor cohesividad ha sido la paleta.

Por tanto, desde el punto de vista de perfil de textura instrumental, y según los resultados obtenidos, cabría desestimar la paleta como ingrediente en la elaboración de los chorizos optimizados.

4.3.3 Chorizo Riojano

En esta investigación se ha utilizado la técnica instrumental Análisis de Perfil de Textura (TPA) para obtener parámetros de textura en el Chorizo Riojano. Esta técnica lleva desarrollada hace más de 40 años (Szczesniak y Torgeson, 1965), y es con la que se obtiene para productos cárnicos crudo curado buenas correlaciones con el panel sensorial (Herrero et al., 2007). Sin embargo, es la técnica instrumental Warner-Bratzler (WB), la que ha sido utilizada por muchos investigadores como indicador de la dureza en la carne, a pesar de que la dispersión de los datos del método WB es mayor que el método TPA (De Huidobro et al., 2005). Se podría argumentar en contra de la TPA que es un método mucho más complicado que el de la técnica WB, porque en el TPA se lleva a cabo un ciclo de doble compresión, y se tarda más tiempo que en realizar el test de cizalla. Pero la preparación de las muestras en ambas técnicas es similar, y la realización de la prueba TPA es más fácil por el hecho de que sólo necesita centrar la muestra bajo la sonda. El recorrido de la sonda de esta técnica se detiene cuando se realizado una deformación del 40% del espesor de la muestra, mientras que el trayecto de la sonda de la técnica WB continúa hasta que la muestra ha sido completamente cortada.

Después de analizar las muestras de Chorizo Riojano, se observó que su comportamiento instrumental de textura era muy heterogéneo debido en gran medida a la variabilidad de las materias primas que se han utilizado en la elaboración de este producto crudo-curado.

Debido a la falta de homogeneidad del producto que se quiere estudiar, se ha realizado una recopilación de todas las muestras de Chorizo Riojano (histórico) que han sido analizadas en las instalaciones del CTIC-CITA y con el mismo equipo instrumental de textura que las muestras problema analizadas en la presente memoria. Esta recopilación consta de 160 muestras, todas ellas de Chorizo Riojano. Sus datos se reflejan en la siguiente tabla (Tabla 4.3).

PARAMETROS TPA	Media ± Desviación Estándar
DUREZA	248,35±46,52
ÁREA	699,31±36,44
COHESIVIDAD	0,15±0,009
ELASTICIDAD	2,28±0,26
ÍNDICE DE ELASTICIDAD	0,35±0,25
GOMOSIDAD	40,17±0,93
MASTICABILIDAD	99,95±15,87
FUERZA DE FRACTURA	2,51±0,26
FUERZA ADHESIVA	2,70±0,01
ADHESIVIDAD	0,51±0,01
RIGIDEZ	102469,31±163,25

Tabla 4.3. Descriptivo de los datos para los parámetros instrumentales (Media ± Desviación estándar) de los Chorizos Riojanos (N=160)

En la presente memoria, para la realización del análisis instrumental mediante TPA se han analizado una muestra representativa de Chorizos Riojanos, formada por siete muestras, todas ellas de curación de 21 días siguiendo la metodología establecida que está descrita en el apartado 4.2.2 Metodología, del Chorizo Riojano.

A modo de ejemplo, de todas las muestras analizadas se muestran un gráfico fuerza-tiempo obtenido (M2C3B1Z2) (Figura 4.6). A partir de este tipo de gráficos se extraen los parámetros instrumentales de TPA.

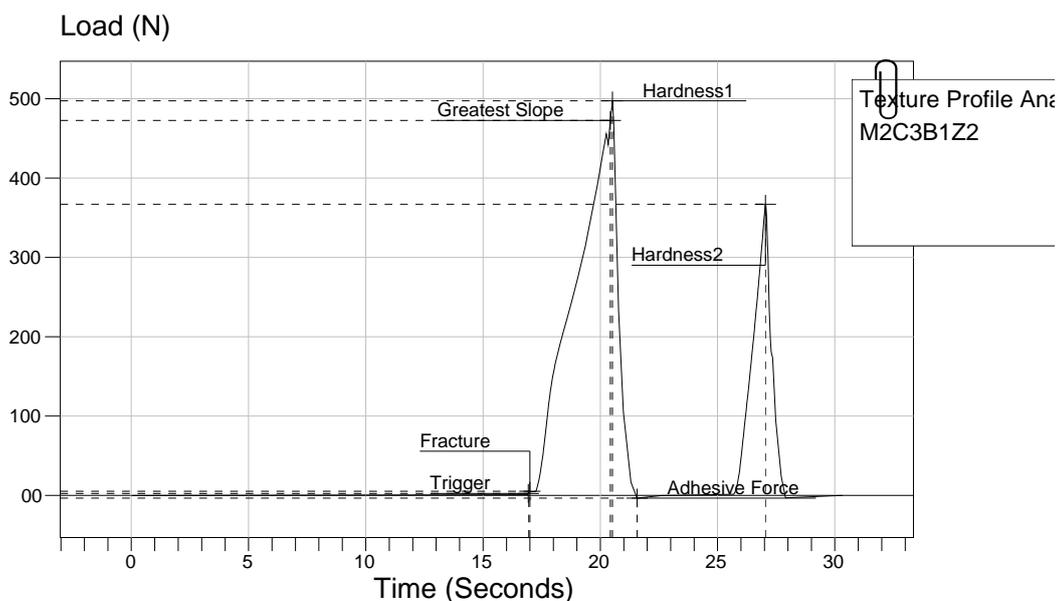


Figura 4.13. Gráfico del test TPA obtenido del software del análisis de datos de NEYGENplus de Lloyd para la muestra M2C3B1Z2

A pesar de que todos los Chorizos Riojanos analizados presentaban el mismo tiempo de curación, todos los chorizos se elaboraron con diferentes materias primas, procedentes de distintos proveedores, y en distintas porcentajes. Para explicar las diferencias significativas entre las medias de los parámetros instrumentales se detallan en la siguiente tabla (Tabla 4.4) las materias primas que utilizaron cada proveedor en la elaboración de su producto.

MUESTRA	MATERIAS PRIMAS
Chorizo Riojano 1	Magro 1ª y Papada
Chorizo Riojano 2	Magro 1ª, Magro 2ª y Paleta
Chorizo Riojano 3	Magro 70/30
Chorizo Riojano 4	Magro 1ª y Magro 3ª
Chorizo Riojano 5	Magro 1ª y recorte de panceta
Chorizo Riojano 6	Magro 50/50, Magro 3ª y Panceta
Chorizo Riojano 7	Magro 1ª y Panceta

Tabla 4.4. Las materias primas utilizadas en la elaboración de los Chorizos Riojanos, los cuales van a ser analizados los parámetros de TPA

Una vez analizadas todas las muestras de Chorizo Riojano, se han realizado varios tratamientos estadísticos a los resultados obtenidos con el programa SPSS. Inicialmente, un test descriptivo de los datos para eliminar los posibles datos aberrantes, y a continuación el test estadístico unifactorial ANOVA para comprobar si existen diferencias significativas de textura en los distintos productos finales analizados.

A continuación se especifica en la tabla ANOVA (Tabla 4.5) los resultados obtenidos (medias y desviaciones típicas estándar) de los diferentes chorizos analizados para cada parámetro de TPA, y si existen diferencias significativas ($p < 0,05$) entre sus medias para cada parámetro de TPA. El superíndice nos revela si las medias difieren significativamente en un 95%.

PARAMETROS TPA	CHORIZO 1	CHORIZO 2	CHORIZO 3	CHORIZO 4	CHORIZO 5	CHORIZO 6	CHORIZO 7	CHORIZO (Histórico) ¹
DUREZA	210,01 ^c ±24,58	150,58 ^b ±18,92	326,51 ^e ±36,69	193,98 ^c ±19,20	249,06 ^d ±34,42	266,87 ^d ±35,38	121,52 ^a ±10,62	248,35±46,52
ÁREA	408,86 ^b ±45,84	297,87 ^a ±37,98	788,58 ^d ±111,31	614,05 ^c ±76,68	670,55 ^c ±111,16	611,61 ^c ±74,77	287,48 ^a ±27,01	699,31±36,44
COHESIVIDAD	0,29 ^d ±0,03	0,28 ^d ±0,03	0,23 ^c ±0,03	0,12 ^a ±0,02	0,20 ^b ±0,03	0,24 ^c ±0,03	0,22 ^{bc} ±0,03	0,15±0,009
ELASTICIDAD	3,43 ^d ±0,15	3,55 ^d ±0,12	2,95 ^b ±0,21	2,36 ^a ±0,15	2,51 ^a ±0,17	3,21 ^c ±0,16	2,82 ^b ±0,20	2,28±0,26
ÍNDICE DE ELASTICIDAD	0,53 ^d ±0,03	0,55 ^d ±0,02	0,46 ^b ±0,04	0,36 ^a ±0,03	0,39 ^a ±0,03	0,49 ^c ±0,03	0,43 ^b ±0,03	0,35±0,25
GOMOSIDAD	60,83 ^c ±7,25	42,79 ^b ±4,90	76,09 ^d ±5,72	24,35 ^a ±4,12	48,35 ^b ±6,51	63,12 ^c ±13,65	27,08 ^a ±5,15	40,17±0,93
MASTICABILIDAD	209,33 ^d ±30,98	152,14 ^c ±18,05	224,94 ^d ±27,10	57,75 ^a ±12,21	122,13 ^b ±21,69	204,21 ^d ±51,92	77,21 ^a ±19,39	99,95±15,87
FUERZA DE FRACTURA	2,57 ^a ±0,38	2,22 ^a ±0,24	2,86 ^b ±0,66	2,85 ^b ±0,65	2,89 ^b ±0,68	2,87 ^b ±0,51	2,29 ^a ±0,22	2,51±0,26
FUERZA ADHESIVA	4,87 ^c ±0,81	4,26 ^{bc} ±0,48	6,85 ^d ±1,09	1,32 ^a ±1,80	3,56 ^b ±2,00	1,87 ^a ±0,70	3,52 ^b ±0,76	2,70±0,01
ADHESIVIDAD	2,73 ^{cd} ±0,91	3,29 ^d ±0,86	2,07 ^{bc} ±0,79	-0,28 ^a ±0,90	0,45 ^a ±0,37	0,21 ^a ±0,14	1,39 ^b ±0,85	0,51±0,01
RIGIDEZ	129720,49 ^{cd} ± 12179,22	94589,59 ^b ± 14396,35	145964,68 ^d ± 28210,78	59764,45 ^a ± 14644,91	102484,56 ^b ± 30636,73	111027,26 ^{bc} ± 34202,54	54205,68 ^a ± 20622,01	102469,31± 163,25,93

Tabla 4.5. Tabla Anova de un factor para los parámetros instrumentales TPA.

^{a,b,c,d} Superíndices, para un determinado parámetro instrumental se especifica que media difiere de otra

Chorizo (histórico) ¹: media de las muestras de Chorizo Riojano estándar analizadas en el CTIC desde el año 2005 (N=160)

Tal como se refleja en la tabla anterior, los resultados de TPA correspondientes a los 7 chorizos riojanos han sido similares a los obtenidos en el histórico de los Chorizos Riojanos estándar (Tabla 4.3).

A partir de la tabla 4.5 se expone los valores máximos y mínimos para cada parámetro instrumental de TPA y que Chorizos Riojanos difieren sus medias significativamente.

➤ *Dureza:*

La muestra que ha presentado valores más elevados de dureza ha correspondido al chorizo 3, elaborado con magro 70/30. Por el contrario, el chorizo 7, elaborado con magro 1ª y panceta se han obtenido los valores más pequeños.

Para este parámetro instrumental, todas las medias de chorizo difieren entre sí, excepto las muestras 4 y 1, y 5 y 6, las cuales no presentan diferencias significativas entre ellas.

➤ *Area:*

Al igual que en la dureza instrumental, las mayores áreas se han obtenido en el chorizo 3 y las menores en el chorizo 7.

En relación a los resultados de la ANOVA, no existen diferencias significativas entre las medias de las muestras 7 y 2. Tampoco difieren las muestras 6, 4 y 5. Por el contrario, las medias de las muestras correspondientes a los chorizos 1 y 3 difieren de todas las muestras analizadas.

➤ *Cohesividad*

Respecto a los resultados obtenidos para este parámetro instrumental, el chorizo 1 (elaborado con magro 1ª y papada) ha presentado los mayores valores en cohesividad. En cambio, el chorizo 4 (elaborado con magro 1ª y magro 3ª) ha sido la muestra menos cohesiva.

Además los datos de esta muestra difieren del resto de los chorizos estudiados tal como se muestra en la ANOVA. En cambio, el resto de muestras presentan medias que estadísticamente no difieren significativamente, como ocurre entre la muestra 5 y la muestra 7. Ésta a su vez no difiere con las muestras 6 y 3; y por último las muestras 3 y 2 presentan una cohesividad homogénea.

➤ *Elasticidad e índice de elasticidad:*

Las muestras con mayores valores en elasticidad e índice de elasticidad han sido el chorizo 2 (elaborado con magro 1^a, magro 2^a y paleta). En cambio, la que ha presentado menores valores ha sido el chorizo 4 (elaborado con magro 1^a y magro 3^a).

En relación a los resultados de la ANOVA, se ha obtenido que las medias de las muestras 4 y 5 no difieren estadísticamente entre sí. Tampoco las medias de las muestras 7 y 3, y las muestras 1 y 2. Por el contrario, las medias de la muestra 6 difiere significativamente de todas las muestras de chorizo analizados.

➤ *Gomosidad:*

Los datos obtenidos de gomosidad indican que la muestra correspondiente al chorizo 3 (elaborado con magro 70/30) ha presentado los valores más elevados y por tanto ha sido la muestra más gomosa. Por el contrario, el chorizo 4 (elaborado con magro 1^a y magro 3^a) ha sido el chorizo con valores más pequeños.

Respecto a los resultados de la ANOVA, las medias de las muestras 4 y 7 no difieren entre sí. Al igual que las muestras 2 y 5; y las medias de las muestras 1 y 6. La muestra 3 es la única muestra que difiere significativamente del resto de muestras analizadas.

➤ *Masticabilidad:*

Las muestras más gomosas resultan ser las más masticables. De esta manera se ha obtenido los valores más elevados de masticabilidad en las muestras elaboradas con magro 70/30 (chorizo 3) y los valores más pequeños en las muestras elaboradas con magro 1^a y magro 3^a (chorizo 4).

Los datos de la ANOVA indican que las medias de las muestras de los chorizos 4 y 7 su masticabilidad no difieren significativamente, al igual que las de las muestras de los chorizos 6 y 3. Por el contrario, las medias de las muestras 5 y 2 difieren entre sí y con el resto de chorizos analizados.

➤ *Fuerza de fractura:*

En relación a la fuerza de fractura de las muestras analizadas, los datos revelan que los valores más elevados son muy similares en las muestras de chorizo 3, 4, 5 y 6, oscilando entre 2,85 N y 2,89 N. En cambio, los valores más pequeños se han obtenido en el chorizo 2 (elaborado con magro 1^a, magro 2^a y paleta).

Para este parámetro instrumental hay dos subgrupos homogéneos en función de su media. El primer grupo donde las medias no difieren significativamente corresponden a los chorizos 2, 7 y 1. El otro subgrupo corresponde al resto de muestras analizadas. Hay que destacar que la muestra 1 se encuentra en los dos subgrupos.

➤ *Fuerza adhesiva:*

La muestra que ha necesitado más fuerza para retirar la sonda después de aplicar la primera compresión ha correspondido al chorizo 3 (elaborado con magro 70/30). Por el contrario, en el chorizo 4 (elaborado con magro 1^a y magro 3^a) se han obtenido los valores más pequeños.

Los resultados de la ANOVA reflejan que las medias de las muestras 4 y 6 no difieren significativamente, al igual que las medias de las muestras 7,5 y 2; y esta última muestra con la 1. En cambio, la muestra 3 difiere significativamente con todas las muestras de chorizo analizados.

➤ *Adhesividad:*

Las mayores adhesividades se han obtenido en el chorizo 2 (elaborado con magro 1^a, magro 2^a y paleta). En cambio, las menores adhesividades se han encontrado en el chorizo 4 (elaborado con magro 1^a y magro 3^a).

Respecto a los resultados de la ANOVA, las medias de adhesividad son homogéneas y no difieren entre sí en las muestras 4, 6 y 5. También son homogéneas en las muestras 7 y 3, y ésta última con la muestra 1. A su vez, la muestra 1 no difiere significativamente con la media de la muestra 2.

➤ *Rigidez:*

Los datos de rigidez obtenidos indican que el chorizo 3 (elaborado con magro 70/30) es el que ha presentado valores más elevados. En cambio, el chorizo 7 (elaborado con magro 1ª y panceta) ha obtenido los valores más pequeños.

Asimismo, los datos de la ANOVA indican que las medias de las muestras 7 y 4 no difieren significativamente. La rigidez de las muestras 2, 5 y 6 no presentan diferencias significativas en sus medias. La muestra 6 tampoco difiere con la muestra 1, y ésta a su vez tampoco difiere significativamente con la muestra 3.

Después de analizar todos los datos obtenidos en los parámetros instrumentales de textura, se ha observado que las muestras elaboradas con magro 70/30 (Chorizo 3) tienen mayor dureza y por tanto mayores valores en los parámetros de área y rigidez. Asimismo es la muestra que presenta mayor gomosidad y masticabilidad, es decir, se necesita más fuerza y trabajo para desintegrar el alimento para que pueda ser tragado. De la misma forma se ha obtenido los valores más grandes en fuerza adhesiva.

En cuanto a las muestras más cohesivas y por tanto con mayor elasticidad e índices de elasticidad han sido los productos elaborados con magro 1ª y papada (Chorizo 1) y magro 1ª y 2ª y paleta (Chorizo 2). También para estas muestras se han obtenido mayores adhesividades.

Respecto a los resultados más bajos, se ha obtenido en dureza, área y rigidez en el Chorizo 7 (elaborado con magro 1ª y panceta). Sin embargo, ha sido el producto elaborado con magro 1ª y 3ª (Chorizo 4) el menos cohesivo, elástico, gomoso, masticable y adhesivo.

Otra observación que se ha visto reflejado en los resultados de este estudio, es que no existe una relación entre los valores máximos y/o mínimos de los diferentes parámetros instrumentales en las materias primas (Tabla 4.2) y los productos finales que han sido elaborados con dichas materias primas.

Las posibles diferencias se pueden atribuir en parte a dos aspectos importantes; el primero de ellos hace referencia a las diversas y variadas materias primas y en las diferentes proporciones utilizadas cada proveedor en la elaboración de su producto final, y la segunda la heterogeneidad encontrada en la textura instrumental de las diferentes materias primas tal como se ha observado en su estudio individual de TPA (Tabla 4.2). Por tanto el Chorizo Riojano al no ser un producto homogéneo, presenta diferencias de textura instrumental.

De esta manera, la textura de un producto crudo curado se ve influenciada por los procesos de maduración y depende de la tecnología utilizada en su elaboración. En general la

textura de los embutidos fermentados se debe por una parte a la producción de ácidos, responsables de la disminución del pH (Hammes y Hertel, 1998), lo cual favorece la deshidratación, ya que una vez alcanzado el valor de pH de 5,2-5,1 se desnaturalizan las proteínas y de ese modo se amalgaman con el resto de los componentes de la pasta. Por otra parte la pérdida de humedad durante el secado contribuye a que el producto adquiera la textura final adecuada (Klettner y Rödel, 1979)

Hay que tener en cuenta que algunos parámetros de textura del análisis TPA como la cohesividad, la dureza y la masticabilidad se pueden ver afectados por factores como los stárters, la concentración de glucosa y los días de maduración (González-Fernández et al., 2006). Así la incorporación de glucosa en las formulaciones de embutidos en un porcentaje superior al 0,5% implica un aumento en los valores de dureza y masticabilidad. Del mismo modo, independientemente de la concentración de glucosa, el uso de fermentos lácticos muestran también un aumento de la dureza y masticabilidad en comparación con productos elaborados sin stárters. La cohesividad se verá afectada en función de los días de maduración, un chorizo recién elaborado presenta una baja cohesividad y a medida que pasan los días se transforma en un producto semi-sólido con una mayor cohesividad, debido a la pérdida de las proteínas miofibrilares.

Alguna de las muestras de Chorizo Riojano analizadas llevan en su composición fermentos, pero en la elaboración de ninguna de ellas se adiciona glucosa y todas ellas presentaban curaciones de 21 días.

Otro de los factores que también puede influir en las medidas de textura instrumentales son las propiedades físico-químicas que pueda presentar el producto cárnico. De ese modo, se han realizado estudios en salchichas Frankfurt demostrando que la dureza disminuye con el aumento de grasa y con la reducción de sal (Hand et al., 1987; Matulis et al., 1995a). También en salchicha de Bolonia, Jiménez Colmenero et al., (1996), observaron que, cuando se reducía el nivel de grasa se producía una disminución significativa en la fuerza de penetración. Además el contenido en grasa es una característica positivamente apreciada por los consumidores en los productos cárnicos cocidos, debido a que otorga una mayor blandura y jugosidad (Frontela, 2006).

En otras investigaciones, Matulis et al., (1995b) mostraron que el contenido de grasa influía en la dureza a $pH < 5,2$. Además observaron que si el pH se reducía debajo del punto isoeléctrico, más proteínas podían ser extraídas produciéndose productos más duros.

En otros productos crudo-curado como es el Chorizo de Pamplona, Gimeno et al., (2000) obtuvieron una correlación alta entre la cohesividad y el pH de los productos. El pH también se correlacionó con la dureza, la gomosidad y la masticabilidad. Otro factor importante que afecta a la textura de estos productos es el contenido de grasa. Gimeno et al., (2000)

obtuvieron correlaciones significativas del contenido de grasa con la dureza y con la gomosidad.

En nuestra investigación se ha observado que la muestra con pH más bajos (4,84), correspondiente al chorizo 4, ha sido la que ha presentado menor cohesividad, elasticidad, gomosidad y masticabilidad. Sin embargo, los valores de dureza instrumental más bajos no han correspondido a la muestra de chorizo 5 con menor porcentaje en grasa (46,70%).

Por otro lado, Beriain et al., (1997) elaboraron embutidos fermentados con carne de cordero y los compararon con los elaborados a partir de carne de cerdo. Estos últimos embutidos presentaron mayor dureza, gomosidad y masticabilidad que los elaborados con carne de cordero. Los autores explican este comportamiento por el tipo de grasa utilizada en la elaboración de los embutidos. En los de carne de cordero se utilizó grasa peri-renal y para los embutidos de carne de cerdo, grasa subcutánea, lo cual influyó en la proporción de ácidos grasos saturados/insaturados, proporción que afectó la consistencia y textura de estos productos.

En el estudio del salchichón (Beriain et al., 1993) se obtuvieron diferencias en la textura, flavor y aroma en las muestras analizadas. Esto fue explicado por el papel que las proteínas y las grasas podían jugar durante el proceso de maduración. Las proteínas de la carne son consideradas por ser los componentes químicos los cuales determinan la dureza y apariencia de los productos (Hermansson et al., 1986). La unión de la sal, ácido láctico (procedente de la fermentación bacteriana) y la maduración hace un efecto en las propiedades de las proteínas de la carne, favoreciendo la formación de un gel en la mezcla fermentada (Whiting, 1988).

La cantidad de proteína, y especialmente la cantidad de tejido conectivo también influye en la textura de los productos. Gimeno et al., (2000) determinó en chorizo de Pamplona que la cantidad de proteína total se correlacionaba con la gomosidad instrumental ($p < 0,05$).

En esta investigación se ha obtenido que el Chorizo 3, con valores de proteína similares al resto de muestras analizadas pero con mayor porcentaje de hidroxiprolina, ha sido la muestra con mayor dureza, gomosidad y masticabilidad. En cambio, el Chorizo 7, con menor porcentaje de hidroxiprolina ha sido la muestra con menor dureza instrumental. Por tanto, uno de los parámetros de los que depende la textura de un producto es de la cantidad de tejido conectivo presente en su composición.

Asimismo, Ruiz-Ramírez et al., (2003) encontraron relación entre la actividad de agua (A_w) y el contenido de humedad con la textura medida instrumentalmente en jamón serrano con un contenido de grasa intramuscular de 2,7 a 4,4 %. La dureza aumentó a medida que disminuyó la actividad de agua y/o contenido de humedad. El aumento de la dureza fue poco importante en el rango de A_w de 0,90 a 0,70 que correspondió a un rango de contenido de

humedad de 56,52% y 37,50% respectivamente, pero por debajo de estos valores, el aumento de la dureza fue mayor. Este aumento observado en la dureza podría relacionarse con el encostrado que se presenta en la superficie del jamón cuando éste es sometido a humedades relativas bajas y temperaturas altas. La cohesividad junto con la elasticidad presentó una relación positiva y lineal con la A_w y el contenido de humedad.

En el caso de las muestras de Chorizo Riojano analizados, se ha observado que las muestras con menor actividad de agua y humedad (Chorizo 4), revelan valores bajos de dureza instrumental. Esta aparente contradicción podría atribuirse a la cantidad y tipo de grasa que presenta este chorizo.

4.3.3.1. Parámetros de textura para Chorizo Riojano Estándar

Tal como se ha concluido en esta investigación, el Chorizo Riojano tiene un comportamiento instrumental de textura muy heterogéneo, debido principalmente a la falta de homogeneidad de las materias primas y a la diversidad de ingredientes que se han utilizado en su elaboración. A pesar de que el producto estudiado es un producto no homogéneo, se ha considerado caracterizar la textura del Chorizo Riojano en conjunto. Para ello se ha agrupado las medias obtenidas de las 7 muestras analizadas de Chorizo Riojano para los diferentes parámetros instrumentales de TPA. Estos valores se recogen en la tabla 4.6, los cuales servirán en la segunda parte de la tesis, para realizar una comparativa entre los diferentes chorizos optimizados y el Chorizo Riojano estándar en todos los parámetros instrumentales analizados.

Además se ha adjuntado en la misma tabla los valores obtenidos de TPA de las 160 muestras de Chorizo Riojano analizadas en las instalaciones del CTIC-CITA desde el año 2005.

PARAMETROS TPA	CHORIZO RIOJANO	CHORIZO (Histórico)¹
DUREZA	216,9±70,25	248,35±46,52
ÁREA	525,5±194,70	699,31±36,44
COHESIVIDAD	0,227±0,05	0,15±0,009
ELASTICIDAD	2,97±0,448	2,28±0,26
ÍNDICE DE ELASTICIDAD	0,459±0,07	0,35±0,25
GOMOSIDAD	48,93±19,13	40,17±0,93
MASTICABILIDAD	149,6±66,66	99,95±15,87
FUERZA DE FRACTURA	2,651±0,29	2,51±0,26
FUERZA ADHESIVA	3,751±1,85	2,70±0,01
ADHESIVIDAD	1,409±1,35	0,51±0,01
RIGIDEZ	99679,51±3383,92	102469,31± 163,25

Tabla 4.6: Descriptivo de los datos obtenidos en los parámetros instrumentales TPA (Media ± Desviación estándar) del Chorizo Riojano (N=126)
 Chorizo (histórico)¹: media de las muestras de Chorizo Riojano estándar analizadas en el CTIC desde el año 2005 (N=160)

En general, comparando los resultados de ambas columnas de la tabla anterior, se observa que la mayoría de los valores de los parámetros TPA correspondientes a los Chorizos Riojanos analizados en la presente memoria son ligeramente superiores a los chorizos del histórico, excepto en los parámetros de dureza y área. Estos resultados pueden ser explicados por la diferencia de porcentaje de grasa que presentan ambos tipos de muestras, siendo superior en las 7 muestras de chorizo analizados en esta investigación.

4.3.4. Conclusiones de los parámetros instrumentales de textura en el análisis de Chorizo Riojano

En resumen, las muestras de Chorizo Riojano que están elaboradas con magro 70/30, presentaron valores mayores en dureza, gomosidad, masticabilidad, fuerza adhesiva y rigidez. Por el contrario, las muestras de chorizo que están elaboradas con magro 1ª y panceta presentaron menor dureza, gomosidad, masticabilidad y rigidez.

Además se ha obtenido que las muestras más cohesivas y por tanto con mayor elasticidad e índices de elasticidad han sido los productos elaborados con magro 1ª y papada, y magro 1ª y 2ª y paleta. Sin embargo, ha sido el producto elaborado con magro 1ª y 3ª el menos cohesivo, elástico, gomoso, masticable y adhesivo.

Si se comparan los resultados medios de los parámetros de textura de los Chorizos Riojanos y las materias primas, se observa que todos los valores de TPA analizados correspondientes al Chorizo Riojano son mayores por ser un producto crudo-curado. Asimismo, no existe una relación lineal entre los valores máximos y/o mínimos de los diferentes parámetros instrumentales en las materias primas y los productos finales que han sido elaborados con dichas materias primas.

En conclusión, la textura del Chorizo Riojano se ve modificada por la composición de sus materias primas, la elaboración del propio producto y su proceso de maduración.

4.4. BIBLIOGRAFIA

Arnau, J. (1998). Principales problemas tecnológicos en la elaboración del jamón curado. El jamón curado: tecnología y análisis de consumo. Simposio Especial. 44th ICoMST. Barcelona. Pp. 128-144.

Bañon, S., Costa, E., Andreu, C., Gil, M. D. y Garrido, M. D. (2002). Boar taint perception in cooked and dry-cured meat. 48th IComst. Roma. Pp. 126-127.

Beriain, M. J., Peña, M. P. y Bello, J. (1993). A study of the chemical components which characterize Spanish saucisson. Food Chemistry 48, 31-37.

Beriain, M., Iriarte, C., Gorraiz, C., Chasco, J. y Lizaso, G. (1997). Technological suitability of Mutton for meat cured products. Meat. Sci. 47: 259-266.

Bourne, M. C. (1966). Measure of shear and compression components of puncture test. J. Food Sci. 31, 282-291.

Bourne, M. C. (1975). Method for obtaining compression and shear coefficients of food using cylindrical punches. J Texture Stud 5, 459-469.

Bourne, M. C. (1978). Texture profile analysis. Food Technology 32, 62-66.

Bouton, P. E, Harris, P. V. y Shorthose, W. R (1975). Changes in shear parameters of meat associated with structural changes produced by aging, cooking and myofibrillar contraction. Journal Food Science. 40, 1122-1126.

De Huidobro, F. R, Miguel, E., Blázquez, B., Onega, E. (2005). A comparison between two methods (Warner-Bratzler and Texture profile analysis) for testing either raw meat or cooked meat. Meat Science 69, 527-536.

Flores, J., Nieto, P., Bermell, S. y Miralles, M.C. (1985). Cambios en los lípidos del jamón durante el proceso de curado lento y rápido, y su relación con la calidad. Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment. 25 (1): 117-124.

Frontela, C., López, G., Ros, G., Martínez, C. (2006). Relación entre los parámetros sensoriales, físico-químicos e instrumentales en el jamón cocido. An. Vet (Murcia) 22: 67-78.

González-Fernández, C., Santos, E. M., Rovira, J., Jaime, I. (2006). The effect of sugar concentration and starter culture on instrumental and sensory textural properties of chorizo-Spanish dry-cured sausage. Meat Science 74. 467-475.

Guerrero, L., Gou, P., Alonso, P. y Arnau, J. 1996. Study of the physicochemical and sensorial characteristics of dry-cured hams in three pig genetic types. *J. Sci. Food Agric.*, 70 (4), 526-530.

Guerrero, L., Guardia, M. D. (1999). La medida de las propiedades mecánicas en la carne y en los derivados cárnicos. *Eurocarne* nº 77 Junio 1999.

Gimeno, O., Ansorena, D., Astiasarán, I., Bello, J. (2000). Characterization of chorizo de Pamplona: instrumental measurements of color and texture. *Food Chemistry* 69, 195-200.

Hammes, W. y Hertel, C. (1998). New developments in meat starter cultures. 44th ICoMST, Barcelona, España. Vol.I. p. 182-191.

Hand, L. W., Hollingsworth, C. A., Calkins, C. R., Mandigo, R. W. (1987). Effects of preblending, reduced fat and salt levels on frank- furter characteristics. *J. Food Science*, 52, 1149-1151.

Hermansson, A. M., Harbitz, O. & Langton, M. (1986). Formation of two types of gels from bovine myosin. *J. Sci. Food Agric.*, 37(1), 69-84.

Herrero, A. M., Ordoñez, J. A., de Avila, R., Herranz, B., de la Hoz, L., Cambero, M. I., (2007). Breaking strength of dry fermented sausages and their correlation with texture profile analysis (TPA) and physic-chemical characteristics. *Meat Science*, 77, 331-338.

ISO. 1992. *Sensory Analysis - Vocabulary*, International Organization for Standardization ISO 5492, 1-36.

Klettner, P.-G. y Rödel, W. (1979). Die bedeutung der temperatur bei der rohwurstreifung. *Fleischerei* 30, 907-908.

Matulis, R. J., Floyd, K. M., Sutherland, J. W., Brewer, M. S. (1995a). Sensory characteristics of frankfurters as affected by salt, fat, soy protein, and carrageenan. *J. Food Science*, 60, 48-54.

Matulis, R. J., Mckeith, F. K., Sutherland, J. W., Susan Brewer, M. (1995b). Sensory characteristics of frankfurters as affected by fat, salt, and pH. *Journal of Food Science*, 60, 42-47.

Ruiz Ramírez, J., Gou, P., Arnau, J. (2003). Textura en productos cárnicos crudos curados: medidas instrumentales y sensoriales. *Eurocarne* nº 116.

Szczesniak, A. (1963). Objective measurements of food texture. *Journal Food Science* 28,.410-420.

Szczesniak, A. S. y Torgeson, K. W. (1965). Methods of meat texture measurement viewed from the background of factors affecting tenderness. *Adv. Food Res.* 14, 33-165.

Szczesniak, A. (2002). Texture is a sensory property. *Food Quality and Preference* 13. 215-225.

Tabilo, G. Flores, M. Fiszman, S. y Toldrá, F. (1999). Postmortem meat quality and sex textural properties and protein breakdown of dry-cured ham. *Meat Sci.*, 51, 255-260.

Virgili, R., Parolari, G., Schivazappa, C., Soresi, C. y Borri, M. (1995). Sensory and texture quality of dry-cured ham as affected by endogenous cathepsin B activity and muscle composition. *J. Food Sci.* 60 (6): 1183-1186.

Whiting, R. C. (1988). Ingredients and processing factors that control muscle protein functionality. *Food Technol.*, 42(4), 104-14.

CAPÍTULO V:
ANÁLISIS DE VOLÁTILES

ÍNDICE:

5.1. INTRODUCCIÓN.....	159
5.1.1. Compuestos volátiles de los embutidos crudos en función de su origen	159
5.1.1.1. Compuestos volátiles aportados por las especias y condimentos	159
5.1.1.2. Compuestos volátiles desarrollados durante la etapa de maduración	160
5.2 MATERIAL Y METODOS	165
5.2.1. Microextracción en fase sólida. Principios básicos de la SPME	165
5.2.1.1. Métodos de extracción	167
5.2.1.2. Aspectos termodinámicos	168
5.2.1.3. Parámetros que influyen en la optimización de la SPME	169
5.2.2.1 Descripción y preparación de las muestras materias primas	172
5.2.2.2. Muestras de materias primas	172
5.2.2.3 Descripción y preparación de las especias.....	172
5.2.3 Metodología de la extracción de compuestos volátiles en el chorizo.....	174
5.2.3.1 Descripción y preparación de las muestras	174
5.2.3.2. Muestras de Chorizo Riojano	176
5.2.4. Metodología de extracción de los volátiles en muestras.....	177
5.2.5. Condiciones cromatográficas para la identificación y cuantificación de los compuestos volátiles	179
5.2.4. Análisis estadístico.....	180
5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	181
5.3.1. Determinación de las condiciones de extracción: Temperatura y Tiempo.....	181
5.3.2. Estudio de las fibras de SPME.....	189

5.3.3. Materias primas	192
5.3.3.a) Materia prima: Magro Primera	192
5.3.3.b) Materia prima: Magro Segunda	193
5.3.3.d) Materia prima: Panceta	195
5.3.3.e) Materia prima: Paleta	197
5.3.4. Especies	203
5.3.4a) Ajo	203
5.3.4b) Pimentón	206
5.3.5. Identificación y cuantificación de los compuestos químicos que forman la fracción volátil del Chorizo Riojano	209
5.3.5.1. Fracción volátil del Chorizo Riojano estándar	217
5.3.5.2. Contribución de las distintas familias químicas a la fracción volátil del Chorizo Riojano estándar	222
5.3.5.2. Conclusiones de la fracción volátil del Chorizo Riojano	234
5.4. BIBLIOGRAFIA	236

ÍNDICE DE TABLAS:

Tabla 5.1. Condiciones experimentales ensayadas para la optimización del procedimiento de extracción de compuestos volátiles.....	181
Tabla 5.2. Compuestos volátiles identificados en los distintos ensayos realizados	184
Tabla 5.3. Resultados expresados como porcentaje del área del pico de cada compuesto respecto del área total del cromatograma.....	191
Tabla 5.4. Compuestos volátiles de la materia prima magro 1 ^a	193
Tabla 5.5. Compuestos volátiles de la materia prima magro 2 ^a	194
Tabla 5.6. Compuestos volátiles de materias primas, panceta	196
Tabla 5.7. Compuestos volátiles de la materia prima paleta	198
Tabla 5.8. Valores medios (\pm desviación estándar) de las 3 repeticiones efectuadas para cada materia prima.....	200
Tabla 5.9. Compuestos volátiles identificados en la fracción volátil del ajo.	205
Tabla 5.10. Compuestos volátiles identificados en la fracción volátil del pimentón	207
Tabla 5.11. Materias primas utilizadas en la elaboración de los Chorizos Riojanos, para analizar su perfil aromático	209
Tabla 5.12. Compuestos químicos identificados en la fracción volátil de los Chorizos Riojanos.	211
Tabla 5.13. Compuestos químicos que componen la fracción volátil del Chorizo Riojano (n=48)	217
Tabla 5.14. Distribución porcentual de los diferentes alcoholes identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.	223
Tabla 5.15. Distribución porcentual de los diferentes compuestos sulfurados identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.	224
Tabla 5.16. Distribución porcentual de los diferentes ácidos identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.	225

Tabla 5.17. Distribución porcentual de los diferentes ésteres identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.	226
Tabla 5.18. Distribución porcentual de las diferentes cetonas identificadas en la fracción volátil del Chorizo Riojano.	227
Tabla 5.19. Distribución porcentual de los diferentes fenoles identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.	228
Tabla 5.20. Distribución porcentual de los diferentes hidrocarburos aromáticos identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.	229
Tabla 5.21. Distribución porcentual de los diferentes aldehídos identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.	230
Tabla 5.22. Distribución porcentual de los diferentes terpenos identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.	231
Tabla 5.23. Distribución porcentual de los diferentes furanos identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.	232
Tabla 5.24. Distribución porcentual de los diferentes hidrocarburos alifáticos, pirazinas y pirroles identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.	233

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 5.1. Factores que afectan el aroma y el sabor de los embutidos crudos curados.	159
Figura 5.2. Esquema de soporte y fibra de SPME.....	166
Figura 5.3. Detalle de la etapa de absorción/adsorción y desorción de los compuestos volátiles a la fibra.....	166
Figura 5.4. Procedimiento de toma de muestras mediante SPME y desorción del analito de la fibra, para su introducción en cromatógrafo de gases.....	169
Figura 5.5. Muestras de ajo y pimentón.....	173
Figura 5.6. Corte de los extremos de los dos brazos de la sarta de chorizo unidos a la cuerda.	174
Figura 5.7. Corte de la sarta por la zona del asa y eliminación de los fragmentos de 4,5 cm.	174
Figura 5.8. Sarta de chorizo cortada en rodajas.....	175
Figura 5.9. Eliminación de la piel y picado de la muestra.....	175
Figura 5.10. Pesado de las muestras de chorizo y cerrado de los viales.....	176
Figura 5.11. Extracción de compuestos volátiles.....	177
Figura 5.12. Esquema de los procesos de extracción de compuestos volátiles del espacio de cabeza del vial que contiene la muestra y su desorción en el cromatógrafo de gases (CG) mediante la técnica de SPME	178
Figura 5.13. Cromatógrafo AGILENT.....	179
Figura 5.14. Ejemplo de cromatograma obtenido de una muestra sometida a las condiciones experimentales del ensayo A (temperatura de extracción de 37°C y tiempo de extracción de 30 minutos).....	182
Figura 5.15. Ejemplo de cromatograma obtenido de una muestra sometida a las condiciones experimentales del ensayo B (temperatura de extracción de 37°C y tiempo de extracción de 60 minutos).....	182

Figura 5.16. Ejemplo de cromatograma obtenido de una muestra sometida a las condiciones experimentales del ensayo C (temperatura de extracción de 60°C y tiempo de extracción de 30 minutos).....	183
Figura 5.17. Ejemplo de cromatograma obtenido de una muestra sometida a las condiciones experimentales del ensayo D (temperatura de extracción de 60°C y tiempo de extracción de 60 minutos).....	183
Figura 5.18. Cromatograma obtenido de una muestra de chorizo con la fibra CAR/PDMS.....	190
Figura 5.19. Cromatograma obtenido de una muestra de chorizo con la fibra DVB/CAR/PDMS	190
Figura 5.20. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de magro primera obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.....	192
Figura 5.21. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de magro segunda obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.....	194
Figura 5.22. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de panceta obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.....	195
Figura 5.23. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de paleta obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.....	197
Figura 5.24. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de ajo obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.....	204
Figura 5.25. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de pimentón obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.....	206
Figura 5.26. Ejemplo de un cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de Chorizo Riojano obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.....	210
Figura 5.27. Contribución de las distintas familias químicas identificadas a la fracción volátil del Chorizo Riojano (expresado en %).	222
Figura 5.28. Distribución porcentual de los diferentes alcoholes identificados respecto a su familia química.....	223
Figura 5.29. Distribución porcentual de los diferentes compuestos sulfurados identificados respecto a su familia química.....	224

Figura 5.30. Distribución porcentual de los diferentes ácidos identificados respecto a su familia química.....	225
Figura 5.31. Distribución porcentual de los diferentes ésteres identificados respecto a su familia química.....	227
Figura 5.32. Distribución porcentual de las diferentes cetonas identificadas respecto a su familia química.....	228
Figura 5.33. Distribución porcentual de los diferentes fenoles identificados respecto a su familia química.....	229
Figura 5.34. Distribución porcentual de los diferentes hidrocarburos aromáticos identificados respecto a su familia química.....	230
Figura 5.35. Distribución porcentual de los diferentes aldehídos identificados respecto a su familia química.....	231
Figura 5.36. Distribución porcentual de los diferentes terpenos identificados respecto a su familia química.....	232
Figura 5.37. Distribución porcentual de los diferentes furanos identificados respecto a su familia química.....	233

5.1. INTRODUCCIÓN

Los embutidos crudo-curados, poseen un aroma y un sabor que los caracteriza y que los hace productos muy apreciados por los consumidores. El aroma es una característica muy importante en la calidad global de los embutidos crudo-curados, siendo éste aroma completamente diferente al de la carne cruda utilizada como materia prima y al de otros productos cárnicos obtenidos por diferentes procesos de conservación (tratamientos por calor, ahumado, etc...).

La naturaleza y la cantidad de los compuestos volátiles presentes en esos embutidos dependerá del tipo de carne, grasa y sales utilizadas para su elaboración, de la naturaleza y cantidad de las especias usadas en el embutido (pimienta, ajo, etc...) (Meynier et al., 1999), así como del proceso de elaboración: técnicas empleadas para el picado, mezclado, embutido, fermentación, maduración y almacenamiento (Martínez et al., 2006; Sunesen et al., 2001).

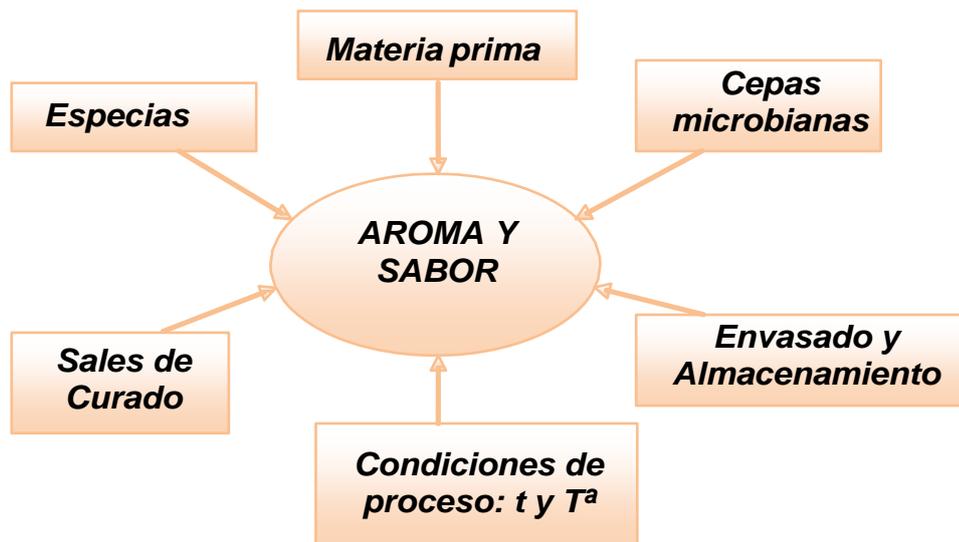


Figura 5.1. Factores que afectan el aroma y el sabor de los embutidos curados. Fuente: (Fernández Díez, 2013)

5.1.1. Compuestos volátiles de los embutidos curados en función de su origen

5.1.1.1. Compuestos volátiles aportados por las especias y condimentos

Las especias y condimentos influyen de forma importante en el aroma de los embutidos aportando notas aromáticas características e, indirectamente, modulando las reacciones de autooxidación o el crecimiento microbiano. Los volátiles aportados por las especias incluyen fundamentalmente terpenos, y en menor cantidad compuestos azufrados, ésteres y alcoholes. En el chorizo es relevante el aporte por el ajo de compuestos azufrados, como alquil-tioles,

aquil-sulfuros y aquil-disulfuros, y por el pimentón de compuestos volátiles como el ácido acético, etil acetato, fenoles, aldehídos y ácidos metil ramificados y compuestos carbonílicos. Los compuestos derivados de las especias y condimentos vegetales, tanto terpenos como compuestos azufrados, poseen umbrales de percepción olfativa bajos, de forma que su presencia influye en gran medida en aroma y sabor de los embutidos.

En general, el aroma de los compuestos terpénicos en embutidos crudo-curados ha sido descrito como floral, afrutado y fresco, mientras que el aroma de los compuestos azufrados ha sido descrito como a cebolla, a gas o a carne asada (Sunesen et al., 2001; Spaziani et al., 2009).

5.1.1.2. Compuestos volátiles desarrollados durante la etapa de maduración

Durante la etapa de maduración de los embutidos crudo-curados se producen en su matriz complejas reacciones metabólicas que son responsables de las numerosas modificaciones fisicoquímicas y sensoriales que experimentan los distintos componentes de estos productos. Las transformaciones que sufren estos componentes son el origen de la mayoría de los compuestos volátiles generados durante el proceso de maduración del embutido, juegan un papel importante en el aroma global del embutido y afectarán de forma definitiva a la calidad del producto final.

Las principales reacciones químicas que se producen durante la maduración son:

- Fermentación de carbohidratos: producción de ácido láctico.
- Lipólisis y oxidación lipídica
- Fenómenos hidrolíticos
- Fenómenos proteolíticos
- Efecto de los nitritos

➤ La fermentación de carbohidratos se produce con mayor intensidad en las primeras fases de maduración y se origina por la acción de las bacterias lácticas presentes en el embutido de forma natural o añadidas intencionadamente, dando lugar principalmente a ácido láctico. La acumulación de este ácido provoca un descenso del pH que inhibe el desarrollo de microorganismos no deseables, acelera el proceso de deshidratación al disminuir la capacidad de retención de agua de las proteínas musculares, gobierna las reacciones enzimáticas e influye en la formación del color y en su estabilidad.

La fermentación de los carbohidratos en los embutidos madurados se puede realizar de dos formas: por la vía homoláctica (ruta de Embden-Meyerhof) y la heteroláctica (ruta de los

fosfatos de pentosas o de Warburg-Dickens), pero en los embutidos predomina la primera, dado que son lactobacilos homofermentativos los que siempre prevalecen.

Los compuestos volátiles derivados de la fermentación microbiana de los carbohidratos en los embutidos crudos incluyen ácidos orgánicos como el ácido acético y el ácido butanoico, cetonas como la 2,3-butanodiona (diacetilo), 3-hidroxi-2-butanona (acetoína) y alcoholes como el etanol, el 2,3-butanodiol y el 1,3-propanodiol (Olesen et al., 2004; Spaziani et al., 2009). El ácido acético, uno de los principales compuestos formados a partir de la fermentación (Demeyer et al., 2000), además de contribuir al gusto ácido contribuye al aroma y sabor por ser volátil. En cantidades elevadas podría aportar una sensación aromática pungente y astringente desagradable al sabor de los embutidos. Por otra parte, el diacetilo, con un bajo umbral de percepción olfativa, aporta un aroma dulce, a mantequilla y el ácido butanoico notas agrias y a queso (Summo et al., 2010).

➤ Lipólisis y oxidación lipídica. En general los lípidos constituyen la fracción mayoritaria de los embutidos crudos-curados y son precursores de muchas sustancias aromáticas mediante fenómenos hidrolíticos y oxidativos que inciden directamente en la calidad sensorial de estos productos.

La composición de ácidos grasos de la masa inicial, en especial la proporción de ácidos grasos saturados e insaturados, jugará un papel fundamental en el desarrollo del sabor y aroma de los embutidos. El tocino está constituido casi en su totalidad por triglicéridos, mientras que la grasa del tejido muscular, aunque también contiene una cantidad elevada de triglicéridos (62-80%), posee un elevado porcentaje de fosfolípidos (16-34%). En ambos casos (tocino y magro de cerdo), alrededor del 40% de los ácidos grasos son saturados (de ellos una tercera parte es ácido esteárico), un 50% son monoinsaturados (fundamentalmente oleico) y un 10% son poliinsaturados (PUFA).

El posible efecto de los ácidos grasos libres sobre el sabor de los embutidos se sustenta en que su grupo carboxílico contribuye al sabor ácido, en que los ácidos grasos de cadena corta poseen olores intensos y bajos umbrales de percepción y en que los ácidos grasos libres pueden experimentar reacciones de esterificación, con etanol principalmente, formándose etil-ésteres con potencial aromático. En relación a estos últimos, se ha observado tanto su formación como su hidrólisis durante la maduración. Estos compuestos pueden contribuir al sabor del embutido con notas afrutadas. A pesar de achacar a la lipólisis un efecto beneficioso sobre el sabor de los embutidos, no se sabe con certeza las consecuencias sensoriales derivadas de la presencia de mayor o menor cantidad de ácidos grasos libres (Demeyer et al., 2000).

Por su parte, la oxidación de las grasas genera un elenco de sustancias volátiles, que incluyen aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos. Entre ellos cabe destacar los aldehídos

de cadena lineal, las 2-cetonas, o diversos alcoholes como el 1-octen-3-ol. Los volátiles originados por la oxidación de las grasas han sido con frecuencia los más abundantes en el perfil aromático de los embutidos crudo-curados, junto con los volátiles aportados por las especias. Los compuestos de oxidación contribuyen al sabor del embutido, pudiendo tener un efecto positivo, aunque en cantidades elevadas podrían afectarlo negativamente (Demeyer et al., 2000).

➤ *Fenómenos hidrolíticos.* Estos procesos implican principalmente la rotura del enlace éster de los triglicéridos de la grasa del embutido por acción de las lipasas, con la consiguiente acumulación de ácidos grasos libres, así como los diglicéridos y monoglicéridos o glicerol, si la hidrólisis afecta, respectivamente, a uno, dos o tres posiciones de esterificación del mismo. Los ácidos grasos liberados son importantes por el sabor y aroma que ellos mismos proporcionan, pero también por ser precursores de otras sustancias a través, principalmente, de reacciones de autooxidación.

Una de las más interesantes transformaciones para el desarrollo de componentes aromáticos en los embutidos es la formación de aldehídos, que implica la rotura de la cadena en cualquiera de los lados del radical. Según el punto de rotura de la cadena se pueden formar un aldehído volátil de cadena corta o quedar unido a la parte glicérica de la molécula dando lugar a aldehidoglicéridos no volátiles, no aromáticos, pero importantes en tanto que disminuyen la estabilidad de las grasas frente a la oxidación. Los aldehídos volátiles son poderosos componentes del sabor y aroma y tienen un umbral de percepción muy bajo, algunos del orden de ppm (2-decenal, hexanal) y otros, como el 2,4-decadial, menor de 1 ppb. Otra posibilidad es la reacción entre dos radicales libres, finalizando la reacción en cadena y dando lugar a la formación de cetonas. Los aldehídos, al contrario que las cetonas, pueden oxidarse fácilmente para dar otros productos terciarios de la oxidación, entre ellos el ácido carboxílico.

➤ *Fenómenos proteolíticos.* Los fenómenos proteolíticos que se producen en el embutido durante la maduración contribuyen de forma importante a la calidad sensorial de los embutidos (Casaburi et al., 2008; Roseiro et al., 2008). A partir de los mismos se producen compuestos como péptidos de pequeño tamaño, aminoácidos y aminas, considerados generalmente como promotores del aroma y sabor y precursores de otras sustancias aromáticas (Stahnke, 2003).

Los aldehídos ramificados, principalmente 2- y 3-metil-butanal, y sus correspondientes alcoholes, han sido habitualmente relacionados con el aroma típico de los embutidos madurados. Este tipo de compuestos derivan de aminoácidos como la valina, la leucina o la isoleucina y se forman en la maduración mediante procesos microbianos o reacciones no enzimáticas (Stahnke, 2003).

➤ *Efecto de los nitritos.* Los efectos bioquímicos principales de los nitritos en los productos curados son la producción del color rosado-violáceo típico de los productos curados y el desarrollo de un aroma específico diferente de los productos a los que no se añaden estas sustancias.

Como resumen, las reacciones de proteólisis, lipólisis, oxidación de ácidos grasos y degradación de aminoácidos vía reacciones de Maillard y Strecker que tienen lugar durante el procesado, se consideran las principales rutas químicas y bioquímicas implicadas en la generación de los compuestos volátiles responsables del aroma de los productos crudo curados (Ventanas et al., 2007).

El perfil aromático de los embutidos crudo-curados se ha estudiado ampliamente, debido a la importancia de este producto cárnico. Los estudios encontrados en la bibliografía en los que se describe el contenido en compuestos volátiles de diversos embutidos crudo-curados se centran principalmente en la identificación y cuantificación de sus componentes volátiles considerando los mecanismos responsables de la generación de aromas (Stahnke, 1994; Stahnke, 1995b; Ordóñez., 1999; Stahnke, 1999; Meynier et al., 1999; Edwards et al., 1999; Bruna et al.; 2001a; y 2001b).

Además de la descripción de los componentes aromáticos de los embutidos crudo-curados, diversos autores han analizado la evolución de los mismos durante la maduración (Sunesen et al., 2001; Olivares et al., 2009) y durante el almacenamiento de los embutidos crudo-curados a temperaturas y atmósferas diversas (Olesen et al., 2004).

Por último, la influencia de determinados ingredientes (nitrito, nitrato, nitrito/ascorbato, cloruro de sodio, ajo) presentes en la formulación de los embutidos sobre los compuestos volátiles también ha sido objeto de estudio (Olesen et al., 2004; Marco et al., 2006), al igual que la utilización de diferentes cepas microbianas como cultivos iniciadores (Bruna et al., 2001a; Flores et al., 2004; Olesen et al., 2004).

A lo largo de los años se han llevado a cabo numerosos estudios relativos a la identificación y cuantificación de los componentes volátiles en embutidos crudo-curados. Para ello se han empleado diversas técnicas de extracción, lo que en cierta medida condiciona los resultados obtenidos (Flores, 2010).

El procedimiento tradicionalmente utilizado ha sido la técnica del espacio de cabeza, la cual ha permitido detectar numerosos compuestos volátiles en los embutidos crudo-curados (Stahnke, 1994, 1995a; Viallon et al., 1997; Edwards et al., 1999; Meynier et al., 1999; Stahnke, 1999; Bruna et al., 2001a, 2001b; Sunesen et al., 2001).

También se han empleado técnicas de destilación (Berger et al., 1994, 1998a y 1998b; Blank et al., 2001), que debido a las altas temperaturas utilizadas, permiten la extracción de un mayor número de compuestos con alto punto de ebullición y de compuestos azufrados que las técnicas de espacio de cabeza no son capaces de detectar. Sin embargo, algunos autores consideran que las temperaturas utilizadas en las técnicas de destilación son capaces de volatilizar compuestos químicos que realmente no se liberan en las condiciones normales de consumo (Flores et al., 2010).

En los últimos años se han venido utilizando técnicas de microextracción en fase sólida (SPME), que han dado buenos resultados en la identificación de los compuestos crudo-curados, si bien la naturaleza de los compuestos volátiles identificados depende del tipo de fibra de extracción empleada (Durá et al., 2004; Marco et al., 2004, 2006 y 2008).

En este estudio, la identificación de los compuestos volátiles presentes en las materias primas y productos finales (Chorizo Riojano y chorizo optimizado) se ha realizado mediante este procedimiento, ya que es una técnica de extracción que presenta muchas ventajas porque obtiene altas sensibilidades, no utiliza disolventes y requiere pequeños volúmenes de muestra.

En definitiva, es importante determinar cuáles son los principales compuestos volátiles responsables del aroma de los embutidos crudo-curados. Este conocimiento puede ser útil para la industria cárnica porque permite definir el aroma de los productos, aporta información sobre las estrategias a seguir para potenciar la generación de determinados compuestos volátiles y atenuar la presencia de otros, y constituye una herramienta para evaluar posibles vías para la normalización del producto.

5.2 MATERIAL Y METODOS

5.2.1. Microextracción en fase sólida. Principios básicos de la SPME

La microextracción en fase sólida (Solid Phase Microextraction, SPME) ha sido introducida en la Química Analítica como una técnica novedosa de preparación de muestra libre de disolventes y bastante más rápida y simple que los métodos convencionales, puesto que las etapas de extracción y concentración durante la preparación de la muestra quedan simplificados en un solo paso y requiere baja manipulación de la muestra. Por tanto es una técnica de extracción de los analitos de la matriz de la muestra que se caracteriza por ser rápida, económica, versátil y libre del uso de disolventes.

Las primeras aplicaciones de la técnica de SPME sólida fueron publicadas en 1989 por Belardi y Pawliszyn. A partir de aquí, la técnica se desarrolló rápidamente obteniéndose en 1990 el primer sistema de SPME (Arthur y Pawliszyn, 1990). Posteriormente, la empresa Supelco comercializó en 1993 el sistema de SPME basado en una microjeringa reutilizable junto con las fibras para la extracción que se presentaban recubiertas de polímeros, los cuales fueron inicialmente de polidimetilsiloxano (PDMS) y poliacrilato (PA).

El principio básico de esta técnica es el uso de una pequeña cantidad de fase extractante, normalmente menos de 1 μl (Pawliszyn, 1999). Aunque el volumen de muestra utilizado suele ser pequeño (por debajo de 3 ml), la fase extractante puede ser un polímero líquido de elevado peso molecular y similar en naturaleza a la fase estacionaria utilizada en cromatografía, o puede ser un polímero sólido, típicamente de elevada porosidad para aumentar el área superficial disponible para la absorción.

La configuración del sistema de SPME consiste en una pequeña fibra de sílice fundida, revestida con un líquido (polímero), un sólido (sorbente), o una combinación de los dos para extraer los analitos de las muestras. El revestimiento de la fibra recoge los compuestos de la muestra por absorción en el caso de revestimientos líquidos (polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA)), o adsorción en el caso de revestimientos sólidos (PDMS-DVB (divinilbenceno), Carbowax-DVB, Carbowax-TPR (plantilla de resina) y Carboxen (CAR)-PDMS).

La fibra está instalada sobre un soporte, obteniéndose un sistema con cierta semejanza a una jeringa modificada. La fibra queda expuesta a la muestra durante un tiempo de absorción o adsorción optimizado, normalmente con agitación para favorecer el fenómeno de difusión, y de esta manera, el transporte de los analitos desde la fase acuosa a la fase absorbente (Figura 5.2).

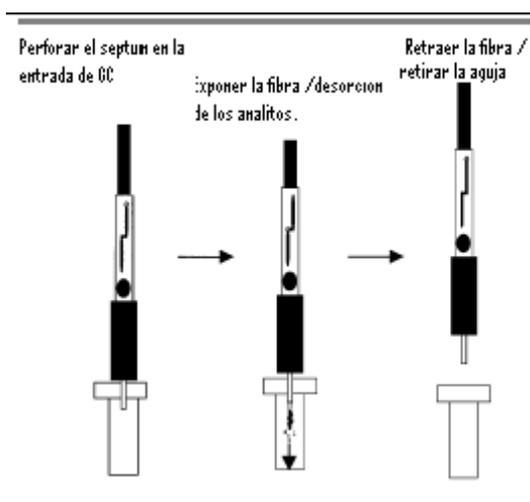


Figura 5.2. Esquema de soporte y fibra de SPME

Tras un periodo de contacto, que varía en función de la matriz a analizar, la fibra de SPME es entonces introducida en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases (CG) donde se produce la desorción de los compuestos volátiles y la posterior identificación y cuantificación de los mismos.

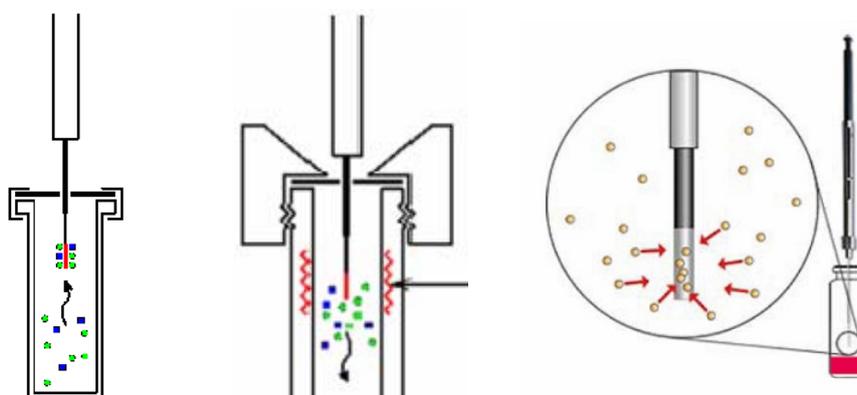


Figura 5.3. Detalle de la etapa de absorción/adsorción y desorción de los compuestos volátiles a la fibra Fuente: <http://www.acenologia.com>

Esta técnica de extracción presenta una serie de ventajas:

- No se utilizan disolventes
- Requiere pequeños volúmenes de muestra
- Se obtienen sensibilidades altas

- Todos los componentes extraídos son transferidos al cromatógrafo de gases con espectrómetro de masas (GC-MS)
- La selectividad se basa en las diferencias de los coeficientes de partición entre la fibra y la muestra.

5.2.1.1. Métodos de extracción

Tal como se ha mencionado anteriormente, el proceso de SPME consta de dos etapas. La primera etapa es la extracción con una fibra recubierta del sorbente que se pone en contacto con la muestra durante un tiempo determinado a una temperatura controlada, donde los analitos migran de la muestra a la fibra. La segunda etapa consiste en la desorción de los analitos retenidos en la fibra.

Existen básicamente dos modos de extracción en SPME, introduciendo la fibra directamente en la muestra (inmersión directa y membrana protectora), o bien en el espacio de cabeza de la muestra.

En la inmersión directa la fibra recubierta se introduce directamente dentro de la muestra y los analitos son transportados desde la matriz de la muestra a la fase extractante. Los analitos deben de tener de baja a media volatilidad y las matrices deben ser muestras gaseosas o líquidas (simples).

En la extracción de membrana protectora, la fibra queda separada de la muestra con una membrana selectiva permitiendo el paso solamente de los analitos y no de los interferentes. Se utilizan en analitos de baja volatilidad y matrices de muestras complejas.

En espacio de cabeza: los analitos son transportados a través de una barrera de aire antes de ser absorbidos por la fibra. Las propiedades del analito debe de ser de media a alta volatilidad y matrices líquidas (complejas) y sólidas.

En general, para muestras "muy sucias", los métodos de extracción más adecuados son los de espacio de cabeza y de membrana protectora. Entre estos dos tipos de extracción, es más conveniente el espacio de cabeza para la determinación de analitos más volátiles debido al corto tiempo de equilibrio entre la fase de vapor y la muestra. En matrices "limpias" es más apropiada la extracción con inmersión directa.

En esta investigación, teniendo en cuenta la matriz de la muestra, la volatilidad del analito y su afinidad por la matriz, se ha escogido el método de extracción de espacio de cabeza.

5.2.1.2. Aspectos termodinámicos

La extracción SPME se considera que es completa cuando la concentración de analito ha alcanzado el equilibrio de distribución entre la matriz de la muestra y el recubrimiento de la fibra. Por tanto, la cantidad de analito extraída por la fibra está relacionada con todos los equilibrios, y la masa total del analito debe mantenerse constante durante la extracción

El modelo matemático que explica la dinámica del proceso de absorción/adsorción indica que existe una relación lineal entre el número de moles absorbidos sobre la fibra (N) y la concentración de analito en la fase acuosa (C_o) como se recoge en la siguiente ecuación:

$$N = \frac{K_{fs} V_f C_o V_s}{K_{fs} V_f + V_s}$$

Donde:

- K_{fs} es el coeficiente de partición entre la fibra y la muestra
- V_f y V_s son los volúmenes de fibra y de muestra, respectivamente.

Durante la etapa de absorción/adsorción se establece una competencia entre los analitos por los sitios disponibles en la fibra, ya que éstos son limitados. La cantidad y diversidad de compuestos volátiles que son absorbidos/adsorbidos por la fibra dependerá de las condiciones establecidas durante la extracción (tiempo de contacto, temperatura de extracción, volumen de muestra, espacio de cabeza).

La sensibilidad del muestreo de espacio de cabeza es mejor cuando el volumen es pequeño. Se recomienda mantener el volumen del espacio de cabeza entre el 30% y 50% del vial. Cuando el volumen del espacio de cabeza es pequeño, la fibra retiene mayor cantidad de analitos, el análisis es más rápido y de mayor eficacia. Se puede utilizar un volumen de espacio de cabeza más grande, en algunos casos, con muestras de alta concentración. Es muy importante mantener el volumen de espacio de cabeza y el tamaño del vial constantes. Se debe situar la fibra, siempre, a la misma profundidad en el espacio de cabeza para mejorar la reproducibilidad. Si la matriz contiene proteínas como suero y sangre, es aconsejable eliminar las proteínas de la muestra antes de proceder a la extracción en modo de espacio de cabeza.

En la técnica SPME, en la etapa de desorción es necesario aplicar la modalidad de inyección sin división de flujo en el cromatógrafo de gases (CG) para preconcentrar los analitos en la cabeza de columna. Para ello se cierra la válvula de ventilación del divisor de flujo en el GC como mínimo dos minutos, durante la desorción de la fibra. También es necesario utilizar los *liner* de diámetro interno estrecho (0.75mm ID) para reducir el ensanchamiento de los picos cromatográficos, minimizando el volumen muerto, durante la transferencia de los analitos a la columna.

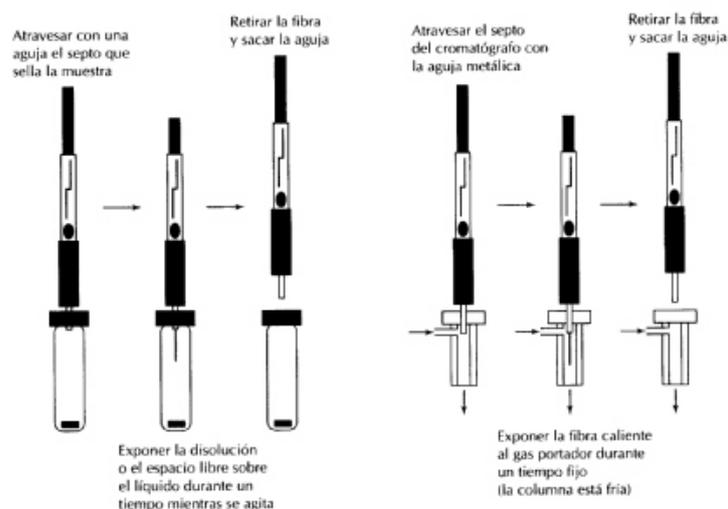


Figura 5.4. Procedimiento de toma de muestras mediante SPME y desorción del analito de la fibra, para su introducción en cromatógrafo de gases
Fuente: <http://mazinger.sisib.uchile.cl>

5.2.1.3. Parámetros que influyen en la optimización de la SPME

La eficacia de la extracción (SPME) depende de la optimización de una serie de variables que afectan a dicho proceso. Estas variables son:

- *Agitación de la muestra.*

Debe favorecer la difusión de los analitos desde la matriz de la muestra hasta la fibra o al espacio de cabeza reduciendo el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio. Esto es especialmente importante para analitos de elevado peso molecular y bajos coeficientes de difusión. La agitación de la muestra es importante para reducir el tiempo de equilibrio, y mejorar su exactitud y precisión, en compuestos semivolátiles por muestreo de inmersión.

➤ *Tiempo de extracción.*

Es un parámetro muy importante en el proceso de absorción/adsorción. Cada par analito/fibra tiene un tiempo de equilibrio determinado, a partir del cual la cantidad de analito extraída se mantiene constante. El tiempo de equilibrio es inversamente proporcional al coeficiente de difusión. Sin embargo, este tiempo puede ser muy largo, por lo que en algunos casos se elige trabajar en condiciones de no equilibrio. En estos casos el tiempo de extracción se debe controlar estrictamente, ya que pequeñas oscilaciones en la medida del tiempo implican variaciones significativas en la cantidad de analito extraída.

➤ *Temperatura de extracción.*

Influye en el proceso de extracción. La manera más simple y eficaz de liberar a los analitos de su matriz es la desorción térmica. Al calentar la muestra hasta una temperatura elevada se proporciona energía a las moléculas de analito superando de este modo las barreras energéticas que mantienen a los analitos en la matriz, se asegura el proceso de transferencia de masa y se aumenta la presión de vapor de los analitos. Sin embargo, el proceso de absorción de los analitos sobre la fibra es exotérmico, lo que significa que mientras que la temperatura elevada permite liberar los analitos de su matriz, también puede afectar inversamente a la absorción debido a la disminución de los coeficientes de partición del analito entre la muestra y la fibra.

La temperatura de extracción es crítica para la reproducibilidad de los resultados. Se debe aplicar siempre una temperatura constante, en todas las extracciones, para obtener una buena precisión. Durante la extracción en modo de espacio de cabeza la aplicación de calor ayudará a desprender los analitos de la muestra, mejorando así la sensibilidad y acortando el tiempo de extracción.

➤ *La concentración de sal.*

La adición de sal en SPME permite modificar la matriz de modo que aumente la fuerza iónica y disminuya la solubilidad de los analitos, lo que ocasiona que se liberen más analitos al espacio de cabeza de la muestra. Cuanto mayor es la solubilidad de los analitos en la fase acuosa mayor es la influencia que tiene la adición de sal sobre la eficacia de la extracción.

➤ *El pH.*

Los analitos deben estar en forma neutra para su extracción. Ajustando el pH o añadiendo sal puede mejorar la eficacia de la extracción, cambiando la solubilidad de los analitos en la muestra.

5.2.2 Metodología de la extracción de compuestos volátiles en materias primas

En el presente estudio se han determinado los compuestos volátiles de las materias primas y las especias utilizadas en la elaboración de los Chorizos Riojanos.

5.2.2.1 Descripción y preparación de las muestras materias primas

El procedimiento que se ha seguido para la preparación de las muestras de materias primas cárnicas para su posterior análisis de volátiles se describe a continuación.

Las distintas materias primas que se analizaron (magro 1^a, magro 2^a, panceta y paleta), se cortaron y picaron sobre una tabla de cristal con la ayuda de un bisturí de hoja desechable.

Posteriormente se pesaron 5 g de la materia prima y se introdujeron en un vial de vidrio que se cerró inmediatamente.

Los viales herméticos se identificaron mediante un código numérico y se utilizaron directamente para la determinación de los compuestos volátiles.

Se prepararon tres viales por cada una de las materias primas analizadas, siendo cada vial de una única utilización.

5.2.2.2. Muestras de materias primas

Se ha realizado el análisis del perfil volátil de las materias primas que suelen utilizar los distintos proveedores en la elaboración del Chorizo Riojano. Las materias primas analizadas han sido magro 1^a, magro 2^a, panceta, y paleta.

5.2.2.3 Descripción y preparación de las especias

En la elaboración de los chorizos riojanos se utilizan principalmente dos tipos de especias: pimentón y ajo.

Estas especias le proporcionan al producto final unas propiedades organolépticas características. Para conocer qué volátiles son predominantes en estas dos especias porque presentan un umbral de percepción muy bajo, se ha realizado un análisis cualitativo de dichas especias.

La metodología analítica que se ha utilizado para su determinación se especifica a continuación.

Se prepararon 3 viales de vidrio por especie, a razón de 1 g de muestra por vial. Los viales se cerraron herméticamente y se procedió a su análisis de forma inmediata.



Figura 5.5. Muestras de ajo y pimentón

5.2.3 Metodología de la extracción de compuestos volátiles en el chorizo

5.2.3.1 Descripción y preparación de las muestras

Se ha establecido una metodología para la preparación de las muestras de Chorizo Riojano suministradas por las empresas colaboradoras, previa al proceso de extracción de su perfil aromático. La metodología establecida se especifica a continuación.

Los chorizos que se iban a analizar se colocaron sobre una tabla de cristal y se cortaron con la ayuda de un bisturí desechable. En primer lugar se cortaron los dos brazos de cada sarta por el extremo unido a la cuerda. Los brazos de la sarta quedaron con la misma longitud.

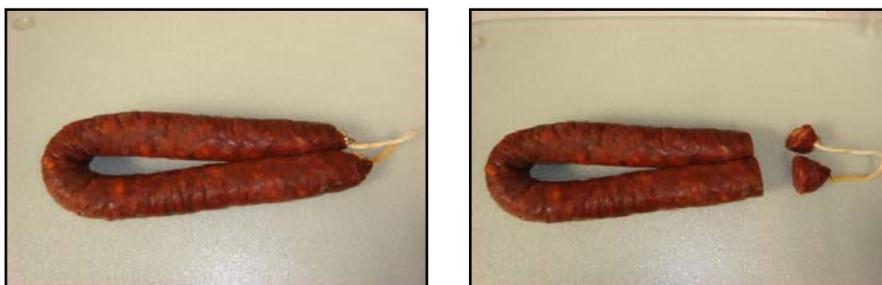


Figura 5.6. Corte de los extremos de los dos brazos de la sarta de chorizo unidos a la cuerda.

Seguidamente, se cortó la sarta por la mitad en la zona de la herradura y de cada uno de los brazos se eliminó, del extremo más próximo a la cuerda, un trozo de 4,5 cm de longitud.



Figura 5.7. Corte de la sarta por la zona del asa y eliminación de los fragmentos de 4,5 cm.

De cada brazo de la sarta se cortaron 6 rodajas de 1,5 cm de espesor. De las 12 rodajas así obtenidas se seleccionaron 6 de forma alterna, tal y como se indica en la Figura

5.7. Por tanto, para la determinación de los compuestos volátiles del producto final se utilizaron 6 rodajas por sarta (3 de cada brazo).

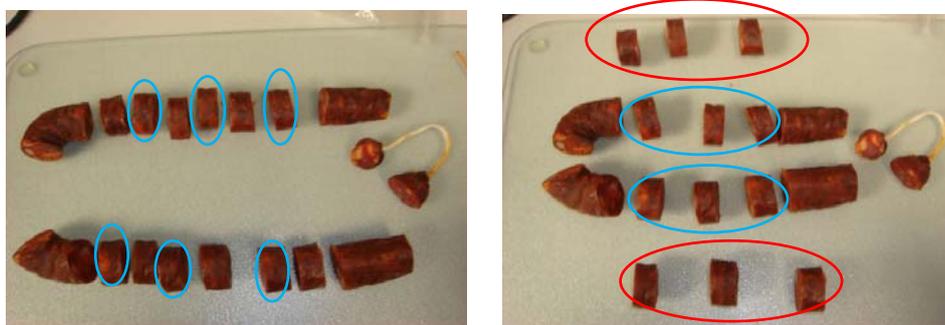


Figura 5.8. Sarta de chorizo cortada en rodajas. Las rodajas señaladas con un círculo rojo se utilizaron en el análisis de compuestos volátiles. Las rodajas señaladas con un círculo azul fueron desechadas.

El corte de las rodajas se realizó ejerciendo la misma fuerza y utilizando un calibre para asegurar que todas las rodajas tenían el mismo grosor. La tabla de corte utilizada era de cristal, ya que los materiales plásticos pueden ceder a las muestras trazas de sus componentes que posteriormente son detectados por el cromatógrafo de gases provocando distorsiones en los resultados.

Se eliminaron la piel de las rodajas y se procedió a su picado hasta obtener partículas de tamaño inferior a 0,5 cm de diámetro. Cada rodaja de chorizo se picó individualmente.

La tripa utilizada en el embutido puede también liberar compuestos volátiles que interfieran en los resultados obtenidos. Al retirar la piel de las rodajas se elimina un factor de variabilidad.



Figura 5.9. Eliminación de la piel y picado de la muestra.

Las etapas de corte y picado se realizaron con la ayuda de un bisturí de hoja desechable. Para cada muestra se utilizó una hoja de corte distinta.

De cada una de las rodajas ya picadas se pesaron 5 g y se introdujeron en un vial de vidrio (un vial por rodaja). Los viales se cerraron inmediatamente para preservar los compuestos volátiles de la muestra. Cada vial fue identificado mediante un código alfanumérico.



Figura 5.10. Pesado de las muestras de chorizo y cerrado de los viales.

Las muestras así obtenidas se analizaron inmediatamente, o se congelaron hasta el momento de su análisis.

5.2.3.2. Muestras de Chorizo Riojano

Para estudiar el perfil aromático del Chorizo Riojano, se contactó con diferentes empresas del sector cárnico de la Comunidad Autónoma de La Rioja que comercializan este producto. Las empresas que colaboraron en el presente estudio fueron seleccionadas por elaborar Chorizo Riojano con diferentes formulaciones, pero siempre dentro de la norma de calidad establecida en la Orden 6080/1980.

Considerando el procedimiento descrito para la preparación de las muestras de chorizo, se obtuvieron un total de 6 viales por chorizo (uno por cada rodaja aceptada) y se utilizaron 2 chorizos de cada uno de los 4 proveedores. Por consiguiente se analizaron un total de 48 muestras de chorizo riojano con el objetivo de estudiar su perfil aromático.

5.2.4. Metodología de extracción de los volátiles en muestras

En el momento de realizar la extracción e identificación de los compuestos volátiles, las muestras preparadas, por el procedimiento anteriormente descrito, se manejaron del siguiente modo:

Si las muestras estaban congeladas, se dejaron atemperándose durante 30 minutos a temperatura ambiente. Si se habían preparado y se iban a analizar en el mismo día, se almacenaban en la nevera a temperatura de 4°C.

Posteriormente, los viales se colocaron en un baño de agua (Selecta, Barcelona, España) a 37°C durante un tiempo de equilibrio de 15 minutos. Durante el tiempo de equilibrio se produce la volatilización de determinados compuestos químicos que permanecen en el espacio de cabeza del vial.

Trascurrido el tiempo de equilibrio, se introdujo la fibra en el espacio de cabeza del vial de vidrio durante un tiempo de extracción de 30 minutos para favorecer la adsorción de los compuestos volátiles liberados por la muestra. Se utilizó una fibra de 50/30 µm divinilbenceno/carboxen/polidimetil-xilosano (DVB/CAR/PDMS).



Figura 5.11. Extracción de compuestos volátiles

Finalmente la fibra se llevó al cromatógrafo de gases, se procedió a la inyección de la muestra y se mantuvo un tiempo de desorción de 3 minutos.

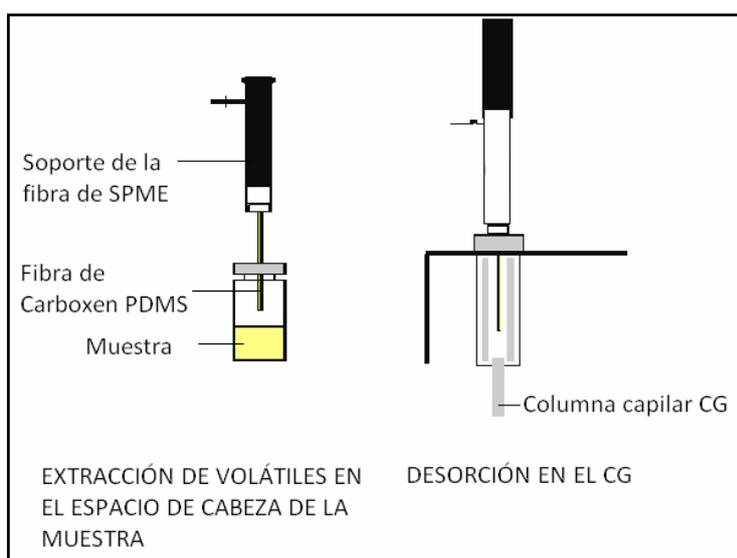


Figura 5.12. Esquema de los procesos de extracción de compuestos volátiles del espacio de cabeza del vial que contiene la muestra y su desorción en el cromatógrafo de gases (CG) mediante la técnica de SPME
 Fuente. Fernández Diez (2013)

5.2.5. Condiciones cromatográficas para la identificación y cuantificación de los compuestos volátiles

Para identificar los volátiles tanto de las materias primas como de los productos elaborados, se ha utilizado el equipo de cromatografía de gases con espectrómetro de masas de la Universidad de La Rioja (AGILENT TECHNOLOGIES, modelo 5975C VL MSD -7890A GC SYSTEM, USA), que emplea la técnica de microextracción en fase sólida.



Figura 5.13. Cromatógrafo AGILENT

Las condiciones cromatográficas que se han empleado en este estudio son las siguientes:

Los compuestos adsorbidos por la fibra se desorbieron en el puerto de inyección del CG (AGILENT 7890A GC SYSTEM) durante 3 min a 250 °C con la válvula de purga cerrada (modo “splitless”). Los compuestos se separaron en una columna capilar Rtx-5MS (Restek, 60 m, 0,25 mm d.i., grosor del film 0,25 μm). El CG estaba equipado con un detector selectivo de masas (AGILENT TECHNOLOGIES 5975C VL MSD). Se utilizó helio como gas portador a una velocidad lineal de 24 cm/s. El programa de temperatura del horno empezó cuando se introdujo la fibra en el inyector manteniendo el horno a 40°C durante 10 min, la temperatura se incrementó hasta 200 °C a 5°C/min, entonces se incrementó hasta 250°C a una velocidad de 20°C/min y finalmente se mantuvo a 250 °C durante 5 min. El tiempo total del análisis fue de 50 minutos para cada muestra. La interfase del CG-MS se mantuvo a 240 °C.

La fibra utilizada para la extracción de los compuestos volátiles se realizó empleando un dispositivo de SPME, utilizando fibras de 50/30 μm divinilbenceno/carboxen/polidimetilxiloxano (DVB/CAR/PDMS). Ésta se introdujo en el inyector a una temperatura de 250°C en modo Split flow a razón de 20ml/min y con una temperatura de transferencia del liner de 260°C.

Antes del análisis, la fibra se acondicionó en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases (CG) a 270°C durante 1 hora.

Con estas condiciones se procedió a la inyección de las muestras en el equipo. De cada uno de los viales preparados se realizó un único pinchazo, ya que la determinación de los compuestos volátiles se realiza en espacio de cabeza, así que una vez extraídos dichos compuestos no se pueden hacer repeticiones del mismo vial. En el análisis de las materias primas y de las especias se utilizaron 3 viales por muestra, mientras que en el análisis de los chorizos se emplearon 12 viales por chorizo.

De cada una de las muestras analizadas, el cromatógrafo proporciona una representación gráfica (cromatograma) en el que aparecen los compuestos detectados representados mediante picos, siendo el área de cada pico proporcional a la cantidad de compuesto que contenía la muestra analizada.

Posteriormente los compuestos volátiles extraídos de cada muestra se identificaron a través de sus espectros de masas por comparación con los contenidos en la librería NIST'98; por comparación de los índices de retención de Kovats (Kovats, 1965) con los obtenidos para sustancias patrones y por comprobación de los IK con valores previamente publicados (Gianelli et al., 2002; Flores et al., 2004). La cuantificación (expresada en unidades de área arbitrarias) se basó en el área del pico correspondiente a cada compuesto detectado y en el porcentaje (%) que el área de cada pico representa del área total del cromatograma de iones totales o del cromatograma de un solo ion, específico del compuesto, cuando los picos no se pudieron resolver completamente. Sólo se cuantificaron aquellos compuesto que el programa fue capaz de identificar con una probabilidad superior al 80%.

5.2.4. Análisis estadístico

Los compuestos responsables de la aromaticidad del chorizo son componentes de la matriz de la muestra, están presentes en un rango muy amplio de concentraciones y suelen presentar distinto comportamiento fisicoquímico. Por otra parte, no se pueden obtener blancos de la matriz, es decir, un chorizo sin aroma, por lo que no se pueden llevar a cabo ensayos de recuperación o calibrados en matriz, que facilitarían el análisis cuantitativo. En este estudio se ha realizado un análisis semicuantitativo.

Además se ha realizado un análisis de la varianza (ANOVA) utilizando el programa SPSS versión 15.0 para Windows (SPSS, Ibérica, Madrid, Spain). Se ha considerado un nivel de significación de $p < 0,05$. La comparación entre medias se ha realizado utilizando el test de Tukey con el mismo programa estadístico.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Antes de proceder a la determinación de las diferentes materias primas y de las muestras de Chorizo Riojano, se han establecido las condiciones óptimas de extracción de los compuestos volátiles, con objeto de poner a punto el procedimiento de trabajo a seguir en el análisis de las muestras sometidas a evaluación.

5.3.1. Determinación de las condiciones de extracción: Temperatura y Tiempo

Previamente al proceso de optimización de las condiciones de temperatura y tiempo de extracción, se había realizado un primer diseño de experimentos con las distintas variables que podían influir en el proceso de extracción de compuestos volátiles. Las variables que se modificaron en cada experimento fueron el volumen de muestra, la temperatura de extracción, el tiempo de extracción y el tiempo de desorción, y la adición de cloruro sódico. A partir del número de picos cromatográficos que se han obtenido en cada uno de los experimentos se ha establecido que las variables que más influyen significativamente en los resultados son la temperatura y el tiempo de extracción.

Con el objetivo de obtener resultados fiables y reproducibles se han optimizado las condiciones para estas dos variables, la temperatura de extracción y el tiempo de extracción o tiempo de contacto de la fibra con los compuestos volátiles presentes en el espacio de cabeza de los viales que contenían las distintas muestras. Los ensayos que se realizaron se recogen en la tabla 5.1.

ENSAYO	TEMPERATURA DE EXTRACCIÓN (°C)	TIEMPO DE EXTRACCIÓN (min)
A	37	30
B	37	60
C	60	30
D	60	60

Tabla 5.1. Condiciones experimentales ensayadas para la optimización del procedimiento de extracción de compuestos volátiles.

Para la realización de estas pruebas, se utilizó un chorizo comercial del que se prepararon 12 muestras, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.2.3 del capítulo de Materiales y Métodos. Se emplearon tres muestras de chorizo para cada uno de los 4 ensayos.

Se presentan, a continuación, algunos de los cromatogramas obtenidos en los ensayos efectuados (Figuras 5.14, Figura 5.15, Figura 5.16 y Figura 5.17) y los compuestos volátiles identificados en cada uno de ellos (Tabla 5.2).

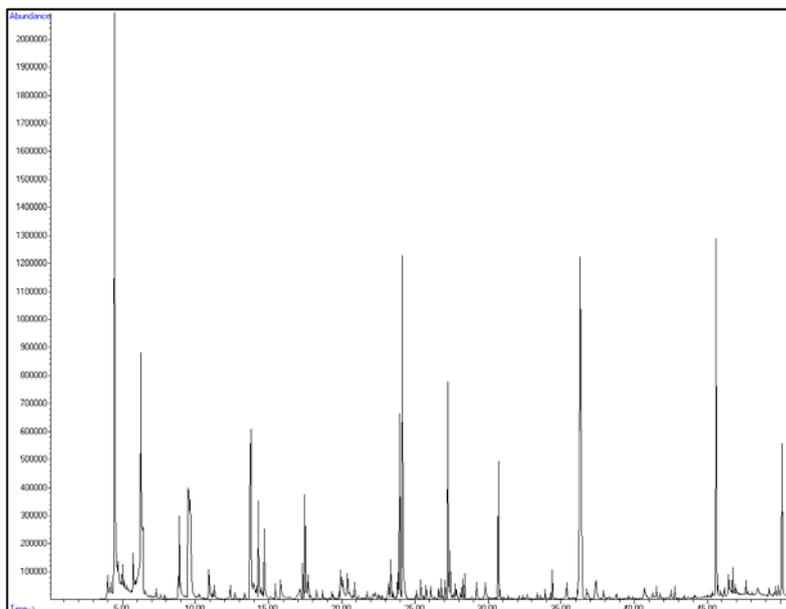


Figura 5.14. Ejemplo de cromatograma obtenido de una muestra sometida a las condiciones experimentales del ensayo A (temperatura de extracción de 37°C y tiempo de extracción de 30 minutos).

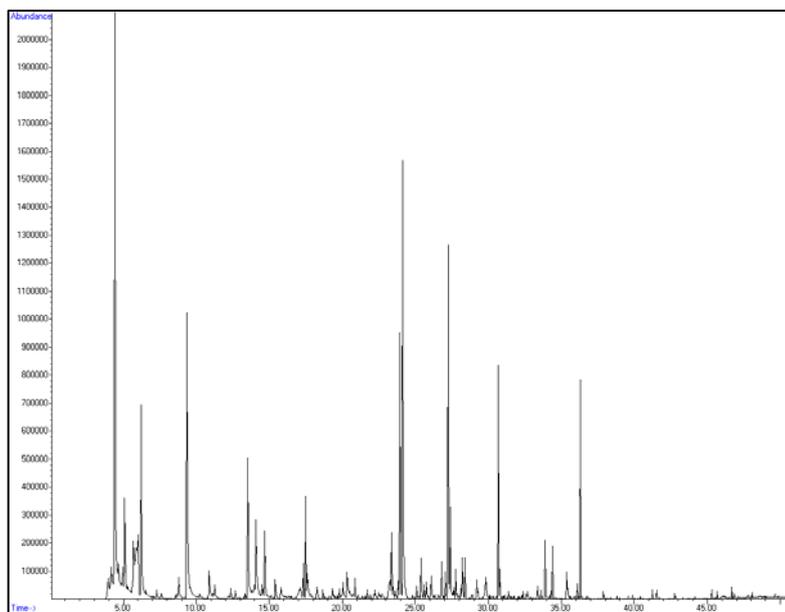


Figura 5.15. Ejemplo de cromatograma obtenido de una muestra sometida a las condiciones experimentales del ensayo B (temperatura de extracción de 37°C y tiempo de extracción de 60 minutos).

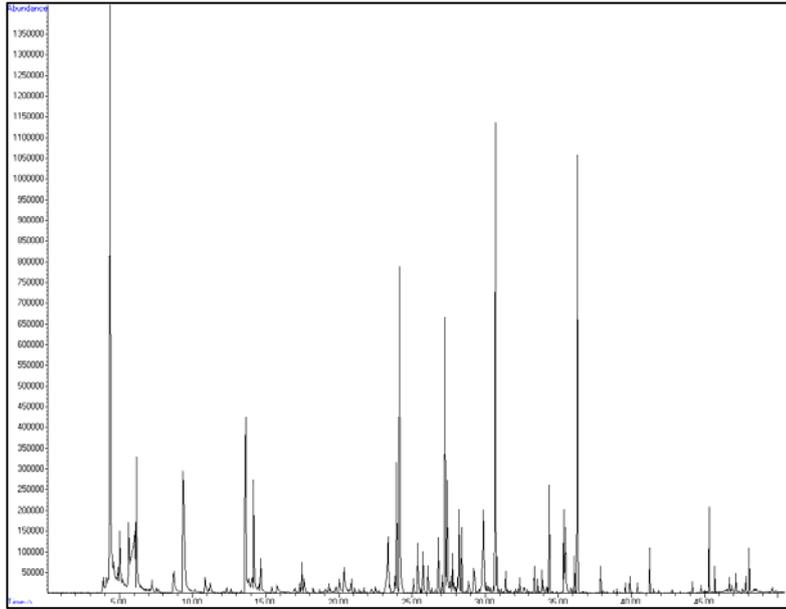


Figura 5.16. Ejemplo de cromatograma obtenido de una muestra sometida a las condiciones experimentales del ensayo C (temperatura de extracción de 60°C y tiempo de extracción de 30 minutos).

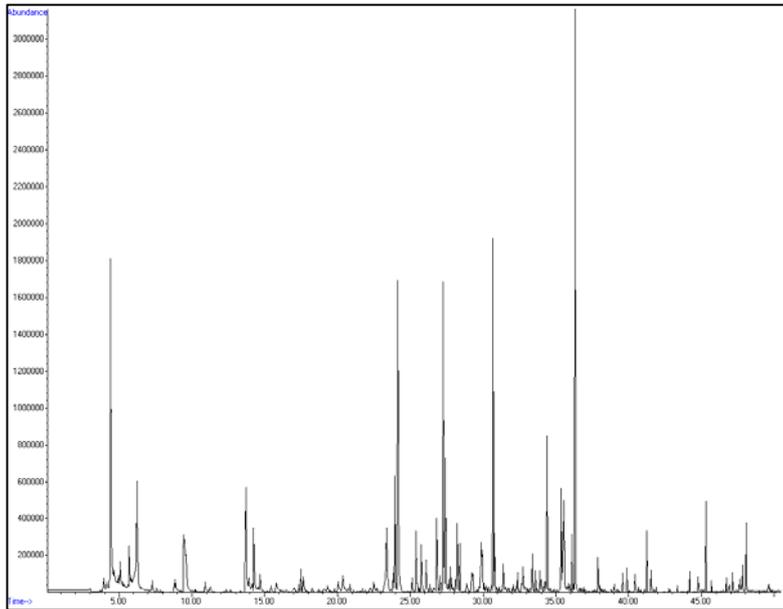


Figura 5.17. Ejemplo de cromatograma obtenido de una muestra sometida a las condiciones experimentales del ensayo D (temperatura de extracción de 60°C y tiempo de extracción de 60 minutos).

Tabla 5.2. Compuestos volátiles identificados en los distintos ensayos realizados

COMPUESTOS	ENSAYO			
	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)
ÁCIDOS				
ACIDO ACETICO	1,06±0,48 ^a	2,59±1,02 ^b	2,71±1,56 ^b	-
ACIDO 3-METIL BUTANOICO	-	0,37±0,14 ^a	-	0,19±0,15 ^a
ACIDO ISO-VALERICO	0,56±0,21 ^a	0,37±0,18 ^a	-	-
ACIDO HEXANOICO	0,44±0,18 ^a	-	0,42±0,16 ^a	-
ACIDO OCTANOICO	-	0,60±0,28 ^a	-	0,71±0,36 ^a
ACIDO NONANOICO	-	0,18±0,09 ^a	-	0,66±0,32 ^b
ACIDO DECANOICO	-	0,26±0,15 ^a	1,78±1,02 ^b	3,36±1,89 ^b
ACIDO HEXADECANOICO	0,44±0,23	-	-	-
ACIDO DEHIDROACETICO	-	-	0,39±0,16	-
ACIDO TETRADECANOICO	-	-	0,11±0,04 ^a	0,19±0,08 ^a
ACIDO DODECANOICO	-	-	0,25±0,17 ^a	0,37±0,13 ^a
ALCOHOLES				
ETANOL	12,41±4,69 ^{ab}	13,78±5,63 ^b	13,45±5,21 ^b	8,06±4,02 ^a
3-METIL-1-BUTANOL	0,67±0,36 ^{ab}	0,80±0,42 ^a	0,42±0,20 ^a	-
2-METIL-1-BUTANOL	0,09±0,01 ^a	0,11±0,02 ^a	-	-
2,3-BUTANEDIOL	5,05±2,25 ^a	4,43±2,05 ^a	5,62±2,12 ^a	3,44±1,89 ^a
BENCENO METANOL	0,39±0,19 ^a	0,91±0,23 ^b	0,83±0,42 ^{ab}	1,31±0,68 ^b
3,7-DIMETIL-1,6-OCTADIEN-3-OL	0,16±0,03	-	-	-
BENCENO ETANOL	0,33±0,15 ^a	0,78±0,36 ^{ab}	1,46±0,88 ^b	1,24±0,75 ^b
3-METOXI-1,2-BENCENODIOL	-	-	0,15±0,07 ^a	0,13±0,06 ^a
ALDEHIDOS				
3-METIL BUTANAL	-	0,14±0,08 ^a	0,26±0,13 ^a	0,23±0,11 ^a
2-METIL BUTANAL	-	-	-	0,07±0,02
3-METIL TIO PROPANAL	-	-	-	0,30±0,14
2-HEPTENAL	-	0,12±0,08	-	-
BENCENO ACETALDEHIDO	0,24±0,13 ^a	0,27±0,14 ^a	0,80±0,29 ^b	0,92±0,36 ^b
NONANAL	0,21±0,15 ^a	0,43±0,25 ^{ab}	0,55±0,29 ^b	0,37±0,21 ^a
TETRADECANAL	0,06±0,02 ^a	-	-	-
HEXADECANAL	-	-	0,25±0,16 ^a	-
BENCENO ACETALDEHIDO α-ETILDENO	-	-	0,10±0,04 ^a	0,08±0,03 ^a
CETONAS				
3-HIDROXI-2-BUTANONA	5,12±2,23 ^{ab}	7,10±3,65 ^b	5,64±2,59 ^b	3,01±1,06 ^a
ETIL BUTANOATO	12,29±5,23 ^b	1,25±0,59 ^a	-	-

Tabla 5.2. (cont). Compuestos volátiles identificados en los distintos ensayos realizados

COMPUESTOS	ENSAYO			
	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)
6-METIL-5-HEPTEN-2-ONA	0,13±0,06 ^a	0,22±0,15 ^a	0,20±0,11 ^a	0,19±0,11 ^a
2-HIDROXI-3-METIL-2-CICLOPENTEN-1-ONA	0,10±0,04 ^a	0,22±0,12 ^{ab}	0,24±0,14 ^{ab}	0,26±0,05 ^b
3-METIL-2-CICLOPENTEN-1-ONA	-	0,18±0,08 ^a	-	0,12±0,04 ^a
3-ETIL -2-CICLOPENTEN-1-ONA	-	-	-	0,06±0,01
9-ETIL HEXADECANOATO	-	-	0,17±0,11 ^a	0,30±0,13 ^a
COMPUESTOS SULFURADOS				
DISULFURO DE CARBONO	-	1,90±0,89 ^b	1,10±0,75 ^{ab}	0,72±0,05 ^a
3- METILTIO-1-PROPENO (allil metil sulfide)	0,34±0,12 ^b	-	-	0,16±0,04 ^a
ÉSTERES				
ÁCIDO ACÉTICO ETIL ÉSTER	-	4,04±2,01 ^a	2,59±1,59 ^a	-
ETIL ISO-BUTIRATO	0,37±0,15 ^a	0,22±0,12 ^a	-	-
ACIDO BUTANOICO-3-METIL ÉSTER	0,14±0,04 ^a	0,13±0,03 ^a	-	-
ACIDO PROPANOICO-2-HIDROXI ETIL ÉSTER	0,33±0,15 ^b	0,42±0,18 ^b	0,14±0,04 ^a	-
ACIDO BUTANOICO-2-METIL ETIL ÉSTER	0,50±0,23 ^b	0,55±0,26 ^b	0,14±0,08 ^a	0,11±0,05 ^a
ACIDO BUTANOICO-3-METIL ETIL ÉSTER	1,68±1,02 ^b	1,73±1,12 ^b	0,52±0,29 ^a	0,40±0,23 ^a
ACIDO HEXANOICO METIL ESTER	0,27±0,18 ^{ab}	0,41±0,23 ^b	0,21±0,14 ^{ab}	0,14±0,09 ^a
ACIDO HEXANOICO ETIL ESTER	2,48±1,52 ^a	4,04±2,05 ^a	-	-
ETIL CAPROATO	-	-	1,92±1,03 ^a	1,79±1,01 ^a
ACIDO OCTANOICO METIL ESTER	0,32±0,19 ^a	0,60±0,35 ^{ab}	0,92±0,56 ^b	0,76±0,41 ^b
ETIL OCTANOATO	1,59±0,98 ^a	3,07±1,23 ^b	6,09±3,01 ^c	4,88±2,86 ^{bc}
ACIDO BENZOICO ETIL ESTER	-	-	0,18±0,11 ^a	0,14±0,06 ^a
METIL DECANOATO	0,33±0,19	-	-	-
ACIDO BENZOICO- 2-HIDROXI METIL ESTER	-	-	0,11±0,05 ^a	0,09±0,03 ^a
ACIDO BENCENO ACETICO ETIL ESTER	-	-	-	0,11±0,05
ACIDO NONANOICO ETIL ESTER	-	-	0,17±0,09 ^a	0,33±0,15 ^b
ACIDO DECANOICO ETIL ESTER	-	0,72±0,36	-	-
ACIDO DODECANOICO ETIL ESTER	-	0,11±0,06 ^a	-	0,79±0,41 ^b
ACIDO TETRADECANOICO ETIL ESTER	0,02±0,01 ^a	0,08±0,03 ^b	0,77±0,36 ^c	0,87±0,42 ^c

Tabla 5.2. (cont.) Compuestos volátiles identificados en los distintos ensayos realizados

COMPUESTOS	ENSAYO			
	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)
ACIDO HEXADECANOICO ETIL ESTER	-	0,05±0,01 ^a	0,45±0,23 ^b	0,76±0,36 ^b
ETIL DODECANOATO	0,07±0,02 ^a	-	0,52±0,23 ^b	-
ACIDO BENCENO DICARBOXILICO DIETIL ESTER	0,21±0,15 ^a	-	-	0,33±0,19 ^a
ACIDO DODECANOICO METIL ESTER	-	-	0,12±0,06	-
ETIL 9-DECANOATO	-	-	0,44±0,21 ^a	0,75±0,26 ^b
ACIDO TETRADECANOICO METIL ESTER	-	-	0,12±0,08 ^a	0,23±0,10 ^b
ACIDO HEXADECANOICO METIL ESTER	-	-	0,17±0,07 ^a	0,21±0,13 ^a
METIL DECANOATO	-	-	2,53±1,26 ^a	2,24±1,13 ^a
METIL DODECANOATO	-	-	-	0,25±0,15
ACIDO HEXADECENOICO -9-METIL ESTER	-	-	-	0,12±0,09
ACIDO OCTADECANOICO-9,12-METIL ESTER	-	-	-	0,06±0,02
FENOLES				
FENOL	0,77±0,15 ^a	1,41±0,96 ^b	1,43±1,01 ^b	2,56±1,32 ^c
2-METIL HIDROXI TOLUENO FENOL	-	-	-	0,77±0,26
2-METIL FENOL	0,27±0,10 ^a	0,47±0,36 ^{ab}	0,58±0,25 ^b	-
3-METIL FENOL	0,37±0,16 ^a	0,76±0,26 ^b	1,11±0,88 ^b	1,56±0,98 ^b
2-METOXI FENOL	0,79±0,38 ^a	1,58±0,79 ^{ab}	2,00±0,98 ^b	2,22±1,13 ^b
2,6-DIMETIL FENOL	-	-	-	0,08±0,02
2-ETIL FENOL	-	-	-	0,12±0,07
2,4-DIMETIL FENOL	-	-	0,31±0,16 ^a	0,25±0,13 ^a
2,5-DIMETIL FENOL	-	-	-	0,28±0,15
2,3-DIMETIL FENOL	-	0,11±0,06 ^a	0,32±0,16 ^b	0,16±0,09 ^{ab}
2-METOXI-4-METIL FENOL	0,21±0,12 ^a	-	0,18±0,11 ^a	-
3,5-DIMETIL FENOL	-	0,19±0,10	-	-
4-ETIL-2-METOXI FENOL	0,08±0,02 ^a	0,21±0,11 ^b	0,83±0,36 ^c	0,96±0,46 ^c
4-VINIL FENOL	-	0,11±0,07 ^a	0,37±0,23 ^b	0,50±0,25 ^b
3,4-DIMETOXI FENOL	-	-	0,21±0,15	-
CARVACROL	0,10±0,04 ^a	0,75±0,36 ^c	-	0,30±0,19 ^b
3,4-DIMETOXI TOLUENO	-	-	-	0,11±0,05
5-METIL-2-(1-METIL ETIL)-FENOL	-	-	0,30±0,21	-
2,6,-DIMETOXI FENOL	0,39±0,21 ^a	0,39±0,19 ^a	1,18±0,78 ^b	1,64±0,86 ^b

Tabla 5.2. (cont). Compuestos volátiles identificados en los distintos ensayos realizados

COMPUESTOS	ENSAYO			
	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)
2,3,5-TRIMETOXI TOLUENO	-	-	0,23±0,11	-
2,3,5-TRIMETIL FENOL	-	-	-	0,07±0,02
2-METOXI-4-(1-PROPENIL) FENOL	-	-	0,16±0,08 ^a	0,11±0,05 ^a
FURANOS				
2-METANOL FURANO (alcohol furfuril)	0,46±0,23 ^{ab}	0,72±0,29 ^b	0,37±0,19 ^a	0,38±0,21 ^a
4,4,7a-TRIMETIL 2,5,6,7,7a-TETRAHIDRO-(4H)-BENCENO FURANO	-	-	0,15±0,09	-
HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS				
OCTANO	-	0,21±0,15	-	-
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS				
TOLUENO (METILBENCENO)	0,14±0,09 ^a	0,17±0,11 ^a	-	-
1,3-DIMETIL BENCENO	0,23±0,10 ^b	0,22±0,09 ^b	0,06±0,03 ^a	0,04±0,01 ^a
ESTIRENO	-	-	-	0,09±0,02
BENZALDEHIDO	0,05±0,01 ^a	0,14±0,06 ^b	0,11±0,02 ^b	0,23±0,10 ^b
1,4-DIMETOXI BENCENO	-	0,48±0,23	-	-
5-METIL- 1,2,3-TRIMETOXI BENCENO	-	-	0,08±0,04 ^a	0,05±0,02 ^a
PIRAZINAS				
2,6-DIMETIL PIRAZINA	-	-	-	0,20±0,11
TETRAMETIL PIRAZINA	6,13±3,01 ^b	10,54±3,98 ^c	4,46±1,26 ^a	8,55±3,56 ^{bc}
2,3,5-TRIMETIL-6-ETIL PIRAZINA	-	-	0,11±0,05 ^a	0,08±0,03 ^a
TERPENOS				
LLINALOL	-	0,18±0,08 ^a	0,31±0,15 ^a	0,23±0,11 ^a
PIRROLES				
1-METIL-1H-PIRROL	0,32±0,14 ^b	0,41±0,18 ^b	0,24±0,12 ^{ab}	0,15±0,11 ^a
2-ACETIL PIRROL	-	-	-	0,14±0,06
TOTAL	46	56	64	72

Valores medios (\pm desviación estándar) de las 3 repeticiones efectuadas para cada ensayo.

Resultados expresados como porcentaje del área del pico de cada compuesto respecto del área total del cromatograma.

-: Compuesto no identificado en la muestras de análisis con el método utilizado

Los valores de la misma fila con distintos superíndices presentan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

Las condiciones experimentales ensayadas (temperaturas y tiempos de extracción) se corresponden con las que la bibliografía consultada refiere como habitualmente utilizadas por su eficacia en las diferentes matrices alimentarias analizadas (Flores et al. 2004, Marco Cedrán, 2007, Fernández Diez, 2013).

Respecto a la temperatura de extracción, tal y como era de esperar, se comprobó que cuando se trabajaba con altas temperaturas (60°C) la cantidad de compuestos volátiles que se podía identificar y cuantificar era mayor. A elevadas temperaturas se consigue una mayor eficacia en la extracción, ya que se volatilizan mayor número de compuestos químicos y, por tanto, la fracción volátil que se obtiene de las muestras analizadas presenta mayor variabilidad. Así, a 60°C se identificaron 64 y 72 compuestos volátiles diferentes a los 30 y 60 minutos de extracción, respectivamente, frente a los 46 y 56 obtenidos a 37°C, con tiempos de extracción de 30 y 60 minutos respectivamente (Tabla 5.2).

Sin embargo, esas elevadas temperaturas de extracción (60°C) no se corresponden con las temperaturas reales de consumo del chorizo, por lo que a 60°C las muestras liberan compuestos químicos que no se volatilizan a 37°C y que, por tanto, el consumidor no será capaz de percibir en boca cuando se lleva a cabo la degustación de este producto.

Además, durante el tiempo de extracción, los compuestos químicos que se volatilizan a temperaturas superiores a 37°C compiten por los puestos de adsorción de la fibra utilizada con los que se volatilizan a una temperatura inferior, haciendo que estos últimos se cuantifiquen en una proporción inferior a la que realmente se encuentran cuando se lleva a cabo la ingesta de chorizo.

Por tanto, se consideró conveniente realizar la extracción de los compuestos volátiles a 37°C por ser ésta la temperatura que más se corresponde con las condiciones reales a las que se lleva a cabo la degustación del chorizo.

Respecto al tiempo de extracción, se comprobó que a medida que se prolongaban los tiempos de extracción, la fracción volátil obtenida también aumentaba. Así, a 37°C se identificaron 46 y 56 compuestos volátiles distintos a 30 y 60 minutos, respectivamente. Sin embargo, la escasa diferencia del número de compuestos que se pueden identificar a cada uno de esos tiempos (10), no justificaba tener que duplicar el tiempo empleado en el análisis.

Por razones operativas, dado el elevado número de muestras que se debían analizar (15 muestras de materias primas, 6 muestras de especias, 48 muestras de Chorizo Riojano y 48 muestras de chorizo optimizado) y la limitación de la disponibilidad del cromatógrafo de gases de la Universidad de La Rioja, se consideró adecuado aplicar 30 minutos de extracción, y por tanto utilizar las condiciones del ensayo A.

5.3.2. Estudio de las fibras de SPME

En el proceso de optimización, también se ha estudiado qué tipo de fibra era la más adecuada para la extracción de compuestos volátiles en productos crudo-curados. Para ello, en esta investigación se han utilizado dos tipos de recubrimientos de fibras de SPME: Carboxen-Polidimetilsiloxano (CAR/PDMS (85 μ m)) y Divinilbenceno-Carboxen-Polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS (50/30 μ m)). Se ha analizado una muestra de chorizo del mismo lote para cada tipo de fibra, utilizando la misma metodología.

Las fases que se comercializan presentan diferentes espesores (7, 30, 85, 100 μ m), y esto influye al tiempo de equilibrio y a la sensibilidad del método. El uso de una fibra gruesa requiere un tiempo de extracción más largo pero las recuperaciones son generalmente mayores. El tiempo de extracción para que se alcance el equilibrio es independientemente de la concentración de analito en la muestra.

Las fibras estudiadas en esta investigación son bipolares. La fibra DVB/CAR/PDMS (50/30 μ m) está indicada para el análisis de compuestos aromáticos con pesos moleculares (MW) entre 40 y 275. En cambio la fibra CAR/PDMS (85 μ m) está indicada para el análisis de gases y compuestos de bajo peso molecular (30-225). El Divinilbenceno (DVB) se ha demostrado que presenta una gran afinidad por las aminas pero en general el Carboxen tiene un recubrimiento más efectivo que el DVB para compuestos de bajo peso molecular. El DVB contiene relativamente pocos microporos (2–20 Å diámetro), mientras que el Carboxen contiene volúmenes similares de micro-, meso (20-500 Å) y macroporos (>500 Å), permitiendo la adsorción de un rango amplio de pesos moleculares (Elmore, 2001).

A continuación se detallan los cromatogramas para ambas fibras (Figura 5.18, Figura 5.19) y los resultados que se han obtenido (Tabla 5.3).

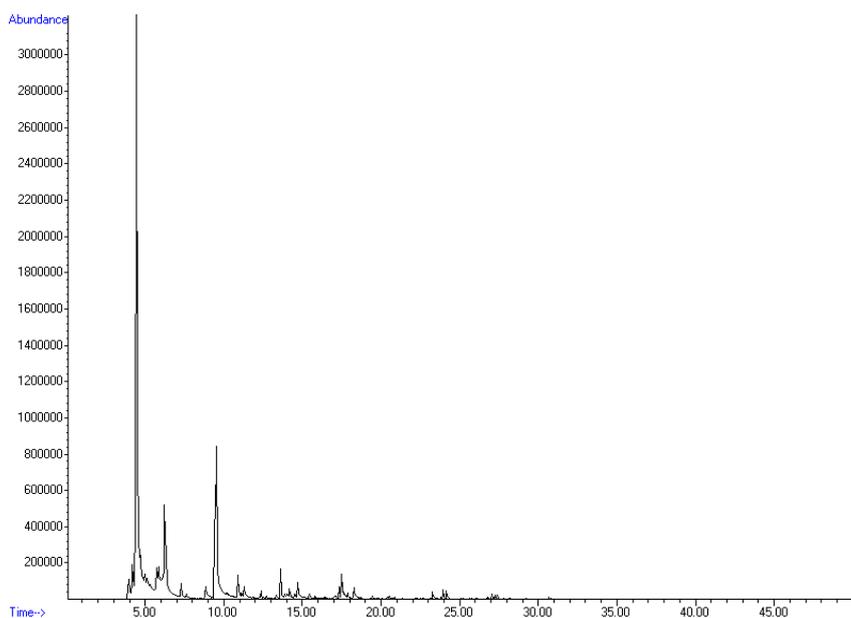


Figura 5.18. Cromatograma obtenido de una muestra de chorizo con la fibra CAR/PDMS

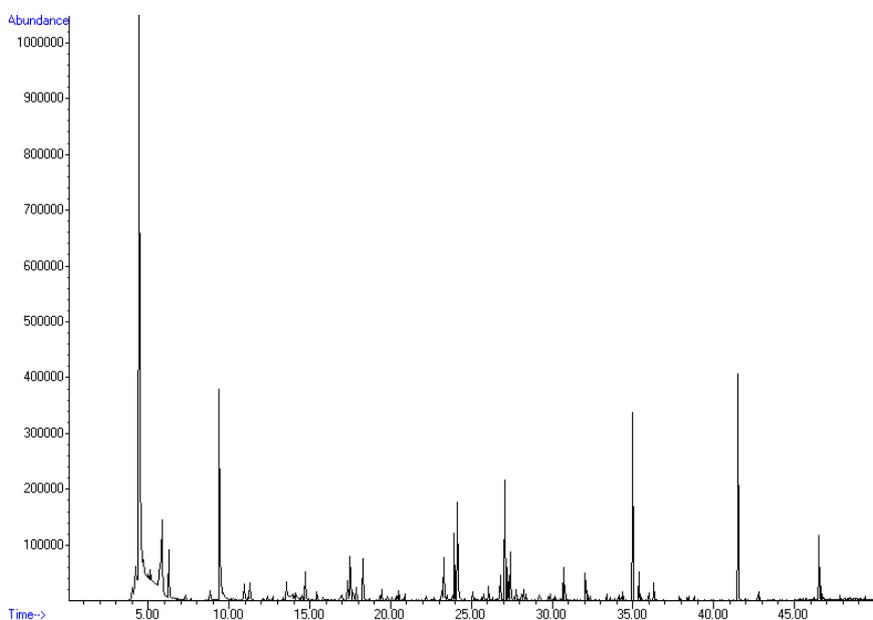


Figura 5.19. Cromatograma obtenido de una muestra de chorizo con la fibra DVB/CAR/PDMS

Tabla 5.3. Resultados expresados como porcentaje del área del pico de cada compuesto respecto del área total del cromatograma

COMPUESTOS	CAR-PDMS (AREA%)	DVB-CAR-PDMS (AREA%)
ACETALDEHIDO	2,72	-
ETANOL	38,04	34,33
DISULFURO DE CARBONO	-	0,87
TIIRANE METIL	-	1,87
ÁCIDO ACETICO ETIL ESTER	-	2,03
3-METIL BUTANAL	0,58	0,33
3 METIL TIO 1-PROPENO	-	0,64
3-HIDROXI 2-BUTANONA	19,78	13,20
3-METIL 1-BUTANOL	1,31	1,36
1-METIL 1H-PIRROL	1,00	1,28
ACIDO PROPANOICO 2-METIL ETIL ESTER	0,35	0,28
2,3-BUTANEDIOL	1,35	0,95
ACIDO BUTANOICO ETIL ESTER	0,99	1,52
ETIL 2-HIDROXI PROPANOATO	-	0,39
ACIDO BUTANOICO 2-METIL- ETIL ESTER	0,57	1,00
ACIDO BUTANOICO 3-METIL- ETIL ESTER	1,32	2,13
2 METANOL FURANO	-	0,29
ETIL BENCENO	-	0,61
1,3-DIMETIL BENCENO	0,88	2,61
1,4-DIMETIL BENCENO	-	0,50
ACIDO HEXANOICO METIL ESTER	-	0,37
FENOL	0,39	2,00
ACIDO HEXANOICO ETIL ESTER	-	2,77
2-(2-ETOXI-ETOXI) ETANOL	-	3,88
2-HIDROXI 3-METIL 2-CICLOPENTEN-1-ONA	-	0,27
2-METIL FENOL	-	0,46
3-METIL FENOL	-	1,24
TETRAMETIL PIRAZINA	0,19	1,16
2-METOXI FENOL	0,21	1,65
NONANAL	-	0,29
BENCENO ETANOL	-	0,39
ACIDO OCTANOICO ETIL ESTER	-	1,21
P-CREOSOL	-	0,51
4-ETIL 2-METOXI FENOL	-	0,22
1,2,3 PROPANOTRIOL TRIACETATO	-	0,42
2,6,DIMETOXI FENOL	-	0,86
ACIDO DECANOICO ETIL ESTER	-	0,54
ACIDO 1,2-BENCENO DICARBOXILICO BIS 2-METIL PROPIL ESTER	-	0,22

-: Compuesto no identificado en la muestras de análisis con el método utilizado

Después de comparar los resultados obtenidos de las dos fibras, se concluye que la fibra más adecuada para la determinación de volátiles en chorizo es la correspondiente a la fase DVB/CAR/PDMS.

5.3.3. Materias primas

Se ha llevado a cabo la determinación de los compuestos volátiles correspondientes a las materias primas que utilizan los proveedores en la elaboración de chorizo riojano. Se han analizado muestras de magro primera, magro segunda, panceta y paleta.

5.3.3.a) Materia prima: Magro Primera

La primera materia a estudiar ha sido el magro primera. A continuación se adjunta su respectivo cromatograma (Figura 5.20) y sus correspondientes volátiles (Tabla 5.4).

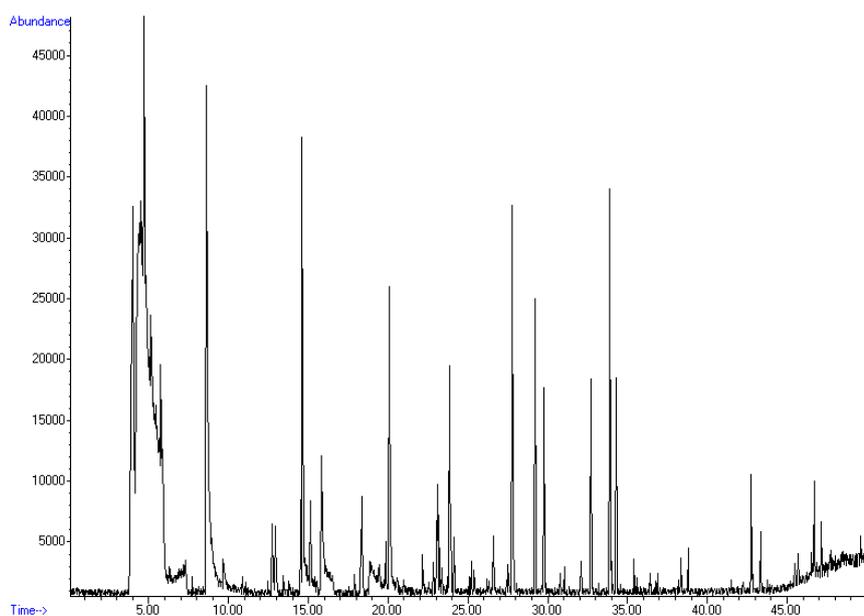


Figura 5.20. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de magro primera obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.

Tabla 5.4. Compuestos volátiles de la materia prima magro 1^a

COMPUESTOS	Área ^a	% ^b
HEXANAL	2,59±1,47	14,69±2,87
ETANOL, 2-BUTOXI	1,30±0,41	7,75±1,25
ACIDO HEXANOICO	0,71±0,11	3,17±0,90
1-OCTEN-3-OL	0,48±0,15	2,14±0,56
NONANAL	1,16±0,20	6,60±1,15
ACIDO NONANOICO	0,75±0,59	4,45±2,90
2-METIL-5-(1-METIL ETIL) FENOL, (CARVACROL)	1,07±0,41	6,55±2,78

^a Resultados expresados como media de tres repeticiones en área del cromatograma de iones totales obtenidos por CG-MS.

^b Porcentaje del área

Las muestras de magro primera han presentado una fracción volátil más reducida respecto al resto de materias primas analizadas. Se han identificado un total de 7 compuestos diferentes clasificados, en función de su estructura molecular, en 4 familias: 2 ácidos, 2 alcoholes, 2 aldehídos y 1 fenol.

Como se observa en el cromatograma y la tabla correspondiente a las muestras de magro primera, los compuestos químicos con mayor porcentaje fueron los aldehídos como el hexanal (14,69%) y el nonanal (6,60%), y el alcohol 2-butoxi etanol (7,75%). En cambio los volátiles que se encontraron en menor proporción fueron los ácidos, como el ácido nonanoico (4,45%) y el ácido hexanoico (3,17%), seguido del alcohol 1-octen-3-ol (2,14%) siendo éste compuesto el que aparece en menor porcentaje de todos ellos.

5.3.3.b) Materia prima: Magro Segunda

La siguiente materia prima que se ha estudiado ha sido el magro segunda. A continuación se detalla en la tabla (Tabla 5.5) los volátiles que aparecen en el correspondiente cromatograma (Figura 5.20).

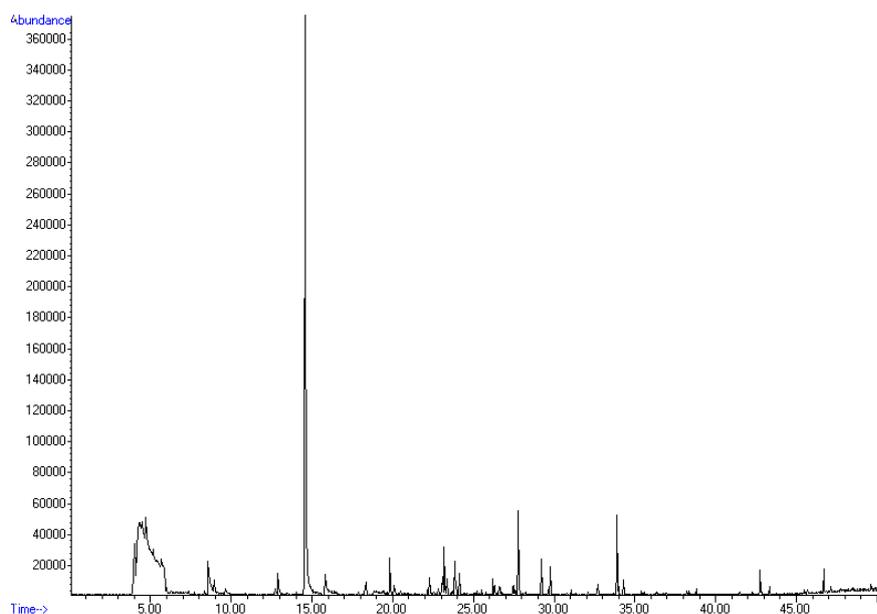


Figura 5.21. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de magro segunda obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.

Tabla 5.5. Compuestos volátiles de la materia prima magro 2^a

COMPUESTOS	Area ^a	% ^b
HEXANAL	7,65±0,59	31,02±3,09
HEPTANAL	0,63±0,11	1,81±0,45
ACIDO HEXANOICO	0,76±0,24	2,84±1,19
1-OCTEN-3-OL	0,60±0,24	2,80±1,23
OCTANAL	0,32±0,15	0,93±0,43
NONANAL	1,11±0,34	5,42±1,89
ACIDO NONANOICO	0,51±0,16	2,58±0,78
2-METIL-5-(1-METIL ETIL) FENOL, (CARVACROL)	0,80±0,22	3,89±1,36

^a Resultados expresados como media de tres repeticiones en área del cromatograma de iones totales obtenidos por CG-MS.

^b Porcentaje del área

La fracción volátil del magro segunda estuvo formada por 8 compuestos químicos pertenecientes a 4 familias diferentes (4 aldehídos, 2 ácidos, 1 alcohol y 1 fenol). La familia química que tuvo mayor representación fue la de los aldehídos, a esta familia pertenece el hexanal que, con mucha diferencia, fue el compuesto mayoritario (31,02%), seguido del nonanal con un 5,42%. También se identificaron otros compuestos químicos con porcentajes muy similares como el alcohol 1-octen-3-ol (2,80%), el ácido hexanoico (2,84%), el ácido nonanoico (2,58%) y el carvacrol (3,89%). Las muestras de magro 2^a fueron las únicas materias primas analizadas en las que se identificó el heptanal y el octanal.

5.3.3.d) Materia prima: Panceta

La siguiente materia prima que se ha estudiado ha sido la panceta. Su cromatograma (Figura 5.22) y su tabla (Tabla 5.6) correspondiente se muestran a continuación.

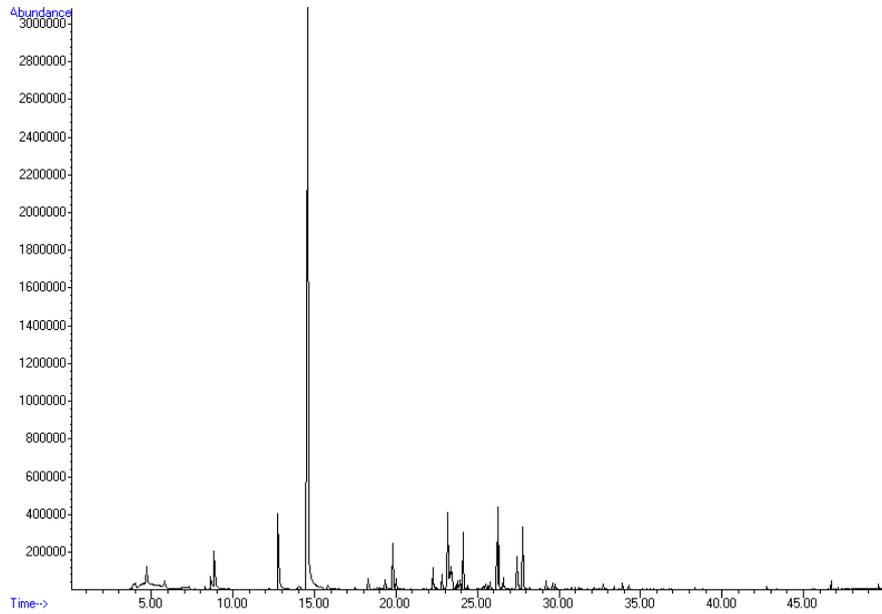


Figura 5.22. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de panceta obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.

Tabla 5.6. Compuestos volátiles de materias primas, panceta

COMPUESTOS	Area ^a	% ^b
ACIDO ACETICO	1,59±0,91	0,53±0,23
N-PENTANAL	8,48±1,57	3,20±0,79
1-PENTANOL	10,79±3,82	3,95±0,76
1-OCTENO	0,98±0,40	0,39±0,24
N-HEXANAL	154,86±16,89	57,99±3,30
HEXANAL	2,02±1,10	0,78±0,46
1-HEXANOL	1,60±0,33	0,60±0,08
2-HEPTANONA	1,43±0,30	0,53±0,04
N-HEPTANAL	5,58±1,20	2,07±0,22
PENTIL OXIRANO	1,69±0,25	0,53±0,12
2-HEPTENAL	2,11±1,16	0,76±0,30
HEPTANOL	1,69±0,66	0,62±0,16
1-OCTEN 3-OL	10,89±1,94	4,05±0,16
ACIDO HEXANOICO	4,04±0,74	1,45±0,50
2-PENTIL FURANO	0,65±0,06	0,24±0,02
DECANE	1,41±0,37	0,52±0,07
N-OCTANAL	6,82±1,68	2,54±0,58
BENCENOMETANOL	0,99±0,34	0,39±0,19
2-OCTENAL	4,15±2,04	1,49±0,54
1-OCTANOL	1,19±0,55	0,43±0,15
NONANAL	8,76±1,18	3,30±0,57
2-NONENAL	0,69±0,17	0,26±0,04
ACIDO NONANOICO	0,38±0,02	0,14±0,03
2-DECENAL	0,72±0,09	0,27±0,03
2-METIL-5-(1-METIL ETIL) FENOL, (CARVACROL)	0,71±0,23	0,26±0,09

^a Resultados expresados como media de tres repeticiones en área del cromatograma de iones totales obtenidos por CG-MS.

^b Porcentaje del área

La fracción volátil de las muestras de panceta ha mostrado mayor diversidad que la obtenida para las materias primas anteriormente comentadas. Se han identificado un total de 25 compuestos químicos distintos pertenecientes a 7 familias químicas: 10 aldehídos, 6 alcoholes, 3 ácidos, 2 hidrocarburos alifáticos, 1 cetona, 1 fenol, 1 furano y 1 oxirano.

Los compuestos volátiles identificados en la panceta en mayor proporción fueron los aldehídos, seguido de los alcoholes y, finalmente, los ácidos e hidrocarburos alifáticos. De todos los aldehídos, el N-hexanal fue el mayoritario (57,99%), seguido del nonanal (3,30%) y N-pentanal (3,20%). Por el contrario los que aparecieron en menor proporción fueron los aldehídos de cadena larga como el 2-decenal (0,27%) y el 2-nonenal (0,26%).

Los alcoholes que aparecieron en mayor proporción fueron 1-octen-3-ol (4,05%) y 1-pentanol (3,95%). Por contra, los minoritarios fueron 1-octanol (0,43%) y el bencenometanol (0,39%). El resto de alcoholes (1-hexanol y heptanol) se detectaron con proporciones similares entre ellos. En el caso de los ácidos, el que mostró un mayor porcentaje fue el ácido hexanoico (1,45%), seguido del ácido acético (0,53%) y el ácido nonanoico (0,14%).

También se identificaron una serie de compuestos volátiles de naturaleza química muy variada, pero que presentaron unos porcentajes muy similares entre sí y siempre con valores inferiores al 1% como los hidrocarburos alifáticos (1-octano y el decano 0,39 % y 0,52%), la 2-heptanona y el oxirano pentil (ambos tienen un 0,53%), el carvacrol (0,26%) y 2-pentil furano (0,24%).

5.3.3.e) Materia prima: Paleta

La última materia prima de origen animal que se ha estudiado ha sido la paleta. A continuación se adjunta su correspondiente cromatograma (Figura 5.23) y su tabla (Tabla 5.7), en la cual se detallan los compuestos volátiles obtenidos en dicha materia prima.

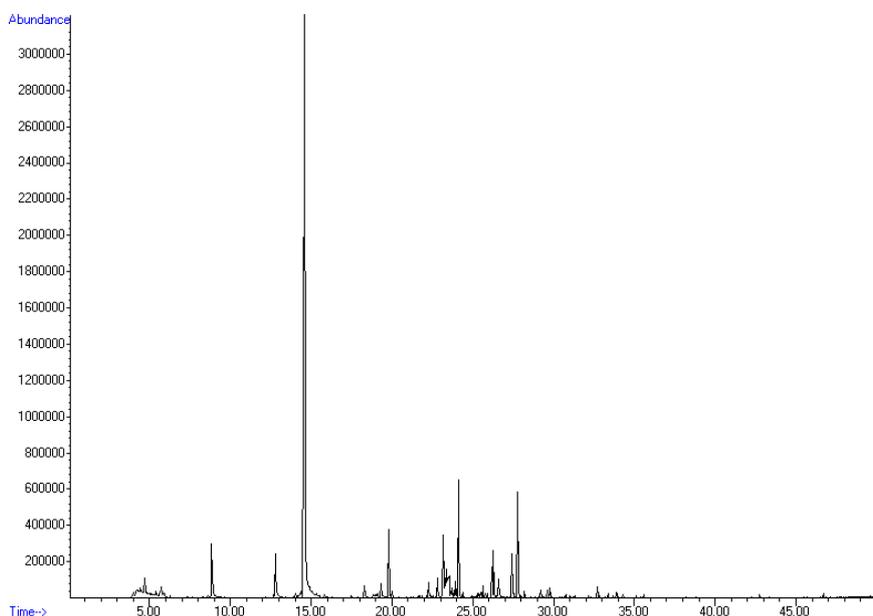


Figura 5.23. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de paleta obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.

Tabla 5.7. Compuestos volátiles de la materia prima paleta

COMPUESTOS	Área ^a	% ^b
ETANOL	2,16±0,25	0,57±0,12
METIL OXIRANO	2,69±0,17	0,71±0,21
ACIDO ACETICO	2,76 ±1,20	0,83±0,22
N-PENTANAL	10,56±2,18	2,99±0,291
METIL BENCENO (TOLUENO)	0,88±0,14	0,25±0,02
1-PENTANOL	9,26±2,09	2,61±0,31
1-OCTANO	0,99±0,05	0,28±0,02
ACIDO BUTANOICO	2,54±0,41	0,74±0,21
HEXANAL	192,67±19,19	55,01±1,16
1-HEXANOL	2,26±0,17	0,65±0,03
2-HEPTANONA	0,27±0,02	0,78±0,15
N-HEPTANAL	9,53±1,04	2,72±0,06
PENTIL OXIRANO	1,20±0,21	0,32±0,06
2-HEPTENAL	1,74±0,96	0,50±0,21
1-HEPTANOL	2,42±0,95	0,68±0,21
1-OCTEN-3-OL	11,23±0,60	3,23±0,43
ACIDO HEXANOICO	4,75±2,21	1,06±0,06
2,2,4,6,6-PENTAMETIL HEPTANO	0,75±0,20	0,22±0,03
2-PENTIL FURANO	1,40±0,15	0,40±0,04
DECANE	2,37±0,38	0,67±0,04
N-OCTANAL	13,92±2,48	3,94±0,27
BENCENOMETANOL	0,94±0,18	0,27±0,09
3-OCTEN-2-ONA	0,75±0,17	6,20±1,22
BENCENOACETALDEHIDO	0,90±0,15	0,30±0,09
3,7 DIMETIL NONANO	0,42±0,09	0,14±0,08
2-OCTENAL	3,68±1,15	1,03±0,22
1-OCTANOL	2,97±1,20	0,83±0,27
NONANAL	14,39±0,52	4,15±0,60
2-NONENAL	0,88±0,11	0,25±0,01
DODECANO	0,37±0,12	0,10±0,02
2-DECENAL	0,16±0,04	0,44±0,08
2-METIL-5-(1-METIL ETIL) FENOL, (CARVACROL)	0,85±0,40	0,26±0,15

^a Resultados expresados como media de tres repeticiones en área del cromatograma de iones totales obtenidos por CG-MS.

^b Porcentaje del área

La fracción volátil de las muestras de paleta fue la que ha presentado mayor complejidad. Se han identificado 32 compuestos químicos distintos pertenecientes, al igual que en el caso de la panceta, a 9 familias químicas: 10 aldehídos, 7 alcoholes, 4 hidrocarburos alifáticos, 3 ácidos, 3 cetonas, 2 oxiranos, 1 fenol, 1 furano y 1 hidrocarburo aromático.

La familia de los aldehídos ha sido la que ha presentado mayor representación y en ella se ha encontrado el hexanal que ha sido, con mucha diferencia, el compuesto químico predominante (55,01%). El resto de los compuestos volátiles identificados en esta materia prima no superaron el 5%, el nonanal (4,15%), el n-octanal (3,94%), el 1-octen-3-ol (3,23%) y el 1-pentanol con un 2,61%.

La paleta ha sido la materia prima con una fracción volátil muy numerosa (32 compuestos distintos) y la que ha mostrado mayor diversidad (9 familias), pero de los 32 compuestos identificados, 23 de ellos no superaron el 1%.

En la siguiente tabla (Tabla 5.8) se especifica una clasificación, en superíndices, de los datos obtenidos para las diferentes materias primas analizadas, basada en el grado de parecido existente entre sus medias.

Para poder establecer si existen diferencias significativas entre los perfiles aromáticos de las diferentes materias primas analizadas, se ha realizado a los datos obtenidos el análisis de varianza unifactorial (ANOVA) con intervalos de confianza del 95%.

Tabla 5.8. Valores medios (\pm desviación estándar) de las 3 repeticiones efectuadas para cada materia prima.

COMPUESTOS	MAGRO 1 ^a		MAGRO 2 ^a		PANCETA		PALETA	
	Área ^a	% ^b	Área ^a	% ^b	Área ^a	% ^b	Área ^a	% ^b
ÁCIDOS								
ACIDO HEXANOICO	0,71 \pm 0,11 ^a	3,17 \pm 0,90 ^b	0,76 \pm 0,24 ^a	2,84 \pm 1,19 ^b	4,04 \pm 0,74 ^b	1,45 \pm 0,50 ^a	4,75 \pm 2,21 ^b	1,06 \pm 0,06 ^a
ACIDO NONANOICO	0,75 \pm 0,29 ^b	4,45 \pm 2,90 ^b	0,51 \pm 0,16 ^{ab}	2,58 \pm 1,98 ^{ab}	0,38 \pm 0,02 ^a	0,14 \pm 0,03 ^a	-	-
ACIDO ACETICO	-	-	-	-	1,59 \pm 0,91 ^a	0,53 \pm 0,23 ^a	2,76 \pm 1,20 ^a	0,83 \pm 0,32 ^a
ACIDO BUTANOICO	-	-	-	-	-	-	2,54 \pm 0,41 ^b	0,74 \pm 0,21 ^a
ALCOHOLES								
2-BUTOXI ETANOL	1,30 \pm 0,41 ^a	7,75 \pm 3,25 ^a	-	-	-	-	-	-
1-OCTEN-3-OL	0,48 \pm 0,15 ^a	2,14 \pm 0,56 ^a	0,60 \pm 0,24 ^a	2,80 \pm 1,23 ^a	10,89 \pm 1,94 ^b	4,05 \pm 0,86 ^b	11,23 \pm 0,60 ^b	3,23 \pm 0,23 ^b
ETANOL	-	-	-	-	-	-	2,16 \pm 0,25	0,57 \pm 0,12
1-PENTANOL	-	-	-	-	10,79 \pm 3,82 ^a	3,95 \pm 1,36 ^a	9,26 \pm 2,09 ^a	2,61 \pm 0,31 ^a
1-HEXANOL	-	-	-	-	1,60 \pm 0,33 ^a	0,60 \pm 0,01 ^a	2,26 \pm 0,17 ^b	0,65 \pm 0,03 ^b
1-HEPTANOL	-	-	-	-	-	-	2,42 \pm 0,95	0,68 \pm 0,21
BENCENO METANOL	-	-	-	-	0,99 \pm 0,34 ^a	0,39 \pm 0,19 ^a	0,94 \pm 0,18 ^a	0,27 \pm 0,09 ^a
1-OCTANOL	-	-	-	-	1,19 \pm 0,55 ^a	0,43 \pm 0,15 ^a	2,95 \pm 1,20 ^b	0,83 \pm 0,27 ^b
HEPTANOL	-	-	-	-	1,69 \pm 0,66	0,62 \pm 0,16	-	-
ALDEHIDOS								
HEXANAL	2,59 \pm 1,47 ^a	14,69 \pm 13,89 ^a	7,65 \pm 0,59 ^b	31,02 \pm 3,09 ^b	2,02 \pm 1,10 ^a	0,78 \pm 0,46 ^a	19,67 \pm 9,19 ^c	55,01 \pm 1,16 ^c
NONANAL	1,16 \pm 0,20 ^b	6,60 \pm 1,15 ^d	1,11 \pm 0,34 ^b	5,42 \pm 0,89 ^d	8,76 \pm 1,18 ^c	3,30 \pm 0,57 ^a	14,39 \pm 3,52 ^d	4,15 \pm 0,20 ^c
HEPTANAL	-	-	0,63 \pm 0,11	1,81 \pm 0,45	-	-	-	-
OCTANAL	-	-	0,32 \pm 0,15	0,93 \pm 0,43	-	-	-	-
N-PENTANAL	-	-	-	-	8,48 \pm 1,57 ^a	3,20 \pm 0,79 ^a	10,56 \pm 2,18 ^a	2,99 \pm 0,29 ^a
N-HEPTANAL	-	-	-	-	5,58 \pm 1,20 ^a	2,07 \pm 0,22 ^a	9,53 \pm 1,04 ^b	2,72 \pm 0,06 ^b
2-HEPTENAL	-	-	-	-	2,11 \pm 1,16 ^a	0,76 \pm 0,30 ^a	1,74 \pm 0,96 ^a	0,50 \pm 0,21 ^a
N-OCTANAL	-	-	-	-	6,82 \pm 1,68 ^a	2,54 \pm 0,58 ^a	13,92 \pm 2,48 ^b	3,94 \pm 0,27 ^b
BENCENO ACETALDEHIDO	-	-	-	-	-	-	0,90 \pm 0,15	0,30 \pm 0,09
2-OCTENAL	-	-	-	-	4,15 \pm 2,04 ^a	1,49 \pm 0,54 ^a	3,68 \pm 1,15 ^a	1,03 \pm 0,22 ^a
2-NONENAL	-	-	-	-	0,69 \pm 0,17 ^a	0,26 \pm 0,04 ^a	0,88 \pm 0,11 ^a	0,25 \pm 0,01 ^a
2-DECENAL	-	-	-	-	0,72 \pm 0,09 ^b	0,27 \pm 0,03 ^b	0,16 \pm 0,04 ^a	0,44 \pm 0,08 ^a
NONANAL	-	-	-	-	-	-	-	-
N-HEXANAL	-	-	-	-	15,86 \pm 16,89	57,99 \pm 3,30	-	-

Tabla 5.8. (cont). Valores medios (\pm desviación estándar) de las 3 repeticiones efectuadas para cada materia prima

COMPUESTOS	MAGRO 1 ^a		MAGRO 2 ^a		PANCETA		PALETA	
	Área ^a	% ^b						
CETONAS								
2-HEPTANONA	-	-	-	-	1,43 \pm 0,30 ^b	0,53 \pm 0,04 ^b	0,27 \pm 0,02 ^a	0,78 \pm 0,15 ^a
3-OCTEN-2-ONA	-	-	-	-	-	-	0,75 \pm 0,17	0,20 \pm 1,22
3,7- DIMETIL NONANO	-	-	-	-	-	-	0,42 \pm 0,09	0,14 \pm 0,08
2- PROPANONA	-	-	-	-	-	-	-	-
FENOLES								
5-METIL-2-(1-METILETIL) FENOL (CARVACROL)	1,17 \pm 0,31 ^b	6,55 \pm 2,78 ^b	0,80 \pm 0,22 ^a	3,89 \pm 3,66 ^a	0,71 \pm 0,23 ^a	0,26 \pm 0,09 ^a	0,85 \pm 0,40 ^a	0,26 \pm 0,15 ^a
FURANOS								
2-PENTIL FURANO	-	-	-	-	0,65 \pm 0,06 ^a	0,24 \pm 0,02 ^a	1,40 \pm 0,15 ^b	0,40 \pm 0,04 ^b
HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS								
1-OCTENO	-	-	-	-	0,98 \pm 0,40 ^a	0,39 \pm 0,24 ^a	0,99 \pm 0,05 ^a	0,28 \pm 0,02 ^a
2,2,4,6,6-PENTAMETIL HEPTANO	-	-	-	-	-	-	0,75 \pm 0,20	0,22 \pm 0,03
DECANO	-	-	-	-	1,41 \pm 0,37 ^a	0,52 \pm 0,07 ^a	2,37 \pm 0,38 ^b	0,67 \pm 0,04 ^b
DODECANO	-	-	-	-	-	-	0,37 \pm 0,12	0,10 \pm 0,02
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS								
METIL BENCENO (TOLUENO)	-	-	-	-	-	-	0,88 \pm 0,14	0,25 \pm 0,02
OXIRANOS								
METIL OXIRANO	-	-	-	-	-	-	2,69 \pm 0,17	0,71 \pm 0,21
PENTIL OXIRANO	-	-	-	-	1,69 \pm 0,25 ^b	0,53 \pm 0,12 ^b	1,20 \pm 0,21 ^a	0,32 \pm 0,06 ^a

Resultados expresados como el área del pico de cada compuesto en los cromatogramas obtenidos por CG-MS.

^a ^b Resultados expresados como porcentaje del área del pico de cada compuestos respecto del área total del cromatograma.

-: Compuesto no identificado en la muestras de análisis con el método utilizado

Los valores de la misma fila con distintos superíndices presentan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$)

Al comparar los resultados obtenidos en las distintas materias primas entre sí se ha observado que se han identificado un total de 41 compuestos volátiles diferentes distribuidos en 9 familias químicas que oscilaron entre un mínimo de 7 en magro 1ª y un máximo de 32 en paleta.

En la fracción volátil de las cuatro materias primas analizadas, los ácidos, alcoholes y aldehídos fueron las familias mayoritarias. Así, el hexanal fue el compuesto predominante en magro 1ª, magro 2ª y paleta, mientras que en la panceta predominó el N-hexanal.

En la fracción volátil de las materias primas se detectaron importantes diferencias que fueron un reflejo de la variabilidad existente. Por ejemplo, de los 41 compuestos distintos identificados, sólo 4 estuvieron presentes simultáneamente en todas las materias primas analizadas (ácido acético, hexanal, nonanal y el carvacrol) encontrándose diferencias estadísticamente significativas entre ellas ($p < 0,05$). 13 compuestos químicos sólo se detectaron en 1 materia prima, y los 23 compuestos químicos restantes se distribuyeron entre dos o más materias primas, sobre todo entre la panceta y la paleta.

Atendiendo a la cantidad y diversidad de los compuestos identificados y cuantificados se observó que las materias primas se podrían dividir en dos grupos: uno formado por magro 1ª y magro 2ª con un perfil volátil formado por menos de 10 compuestos químicos distribuidos en sólo 4 familias; y otro grupo formado por la panceta y la paleta con fracciones volátiles de 25 a 32 compuestos repartidos en 7 y 9 familias, respectivamente. Las diferencias observadas entre las 4 materias primas analizadas podrían atribuirse, en principio, al contenido graso de cada una de ellas. Tal y como se indicó en el apartado de Introducción, la proporción entre contenido magro y contenido graso varía en función del origen de la carne, siendo para cada una de ellas: magro 1ª (90:10), magro 2ª (70:30), paleta (30:70) y panceta (10:90).

Según algunos autores (Demeyer et al., 2000; Muriel et al., 2004), la fracción lipídica de la materia prima desempeña un papel fundamental en el aroma y sabor de los embutidos crudo-curados. La grasa experimenta determinadas reacciones metabólicas (auto-oxidación lipídica) que generan gran cantidad de compuestos volátiles que contribuyen al desarrollo del aroma de estos productos. De este modo se podría considerar que cuanto mayor es el contenido graso de la materia prima mayor será la cantidad y complejidad de su fracción volátil.

En el presente estudio se observó esta tendencia a grandes rasgos, lo que permitió establecer la división entre magros, por un lado, como materias primas con menor contenido graso y fracciones volátiles más reducidas y, por otro, la panceta y la paleta con mayor contenido graso y unas fracciones volátiles de mayor diversidad. Sin embargo, al comparar detenidamente la panceta y la paleta se apreció un comportamiento contrario, ya que es la paleta la que tiene mayor cantidad de compuestos químicos en su fracción volátil, pero es la panceta la que tiene mayor contenido graso, tal y como se ha observado en el análisis físico-

químico (Capítulo III, Tabla 3.2). Posiblemente por la variabilidad que existe en la denominación de las diferentes materias primas.

Existen en la bibliografía consultada numerosos trabajos sobre la fracción volátil de los diferentes productos curados obtenidos a partir del cerdo (jamón, chorizo, salchichón, salami, fuet, etc), pero apenas se han encontrado estudios en los que se analice la fracción volátil de la carne fresca de cerdo considerando, individualmente, las distintas zonas del animal, tal y como se ha hecho en la presente investigación.

Los escasos trabajos en los que se analizan los compuestos volátiles de la carne de cerdo fresca también indican que las familias químicas que aparecen con mayor número de compuestos son los aldehídos y los alcoholes, seguido de las cetonas y los ácidos. El origen de estos compuestos se atribuye a determinados procesos metabólicos como son los procesos de la auto-oxidación lipídica, la actividad proteolítica y la descomposición de aminoácidos vía degradación de Strecker. Estos procesos tienen lugar habitualmente en la carne durante el almacenamiento en refrigeración al que se somete antes de su procesado (Muriel et al., 2002a, 2002b y 2004; Ventanas et al., 2003).

5.3.4. Especies

El ajo y el pimentón son las únicas especias que se emplean en la elaboración de Chorizo Riojano. En este estudio se ha analizado la fracción volátil de dichos ingredientes para realizar un análisis cualitativo de los compuestos químicos que forman parte de su perfil aromático.

El objetivo de las determinaciones efectuadas fue poder establecer la procedencia de los compuestos aromáticos que están presentes en el producto final, y poder diferenciar aquellos compuestos químicos aportados por las especias utilizadas (ajo y pimentón), de los compuestos que se originan durante la etapa de maduración del Chorizo Riojano.

5.3.4a) Ajo

El ajo se encuentra en diferentes presentaciones. En este estudio se ha analizado el ajo en forma de polvo. En la Figura 5.24 se muestra el cromatograma correspondiente al perfil aromático del ajo analizado.

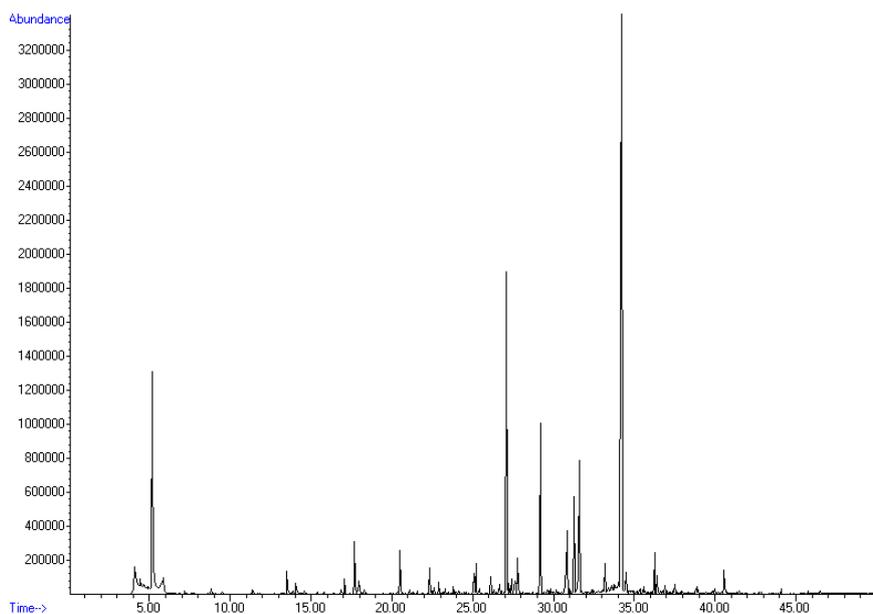


Figura 5.24. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de ajo obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.

En la tabla siguiente (Tabla 5.9) se especifican los volátiles correspondientes a los picos cromatográficos obtenidos del análisis del ajo.

Como se puede observar, se han identificado 39 compuestos volátiles diferentes los cuales componen el perfil volátil de las muestras de ajo analizadas. La familia de los compuestos sulfurados ha sido la más ampliamente representada con un total de 9 compuestos, seguida de los fenoles con 6 y los aldehídos con 5 compuestos químicos diferentes.

Los 2 picos del cromatograma que presentaron mayor área y altura correspondieron a los compuestos sulfurados trisulfido di-2-propenil (pico mayor) y diallyl disulfido (pico menor) (Figura 5.24).

Tabla 5.9. Compuestos volátiles identificados en la fracción volátil del ajo.

FAMILIA	COMPUESTO
ÁCIDOS	ACIDO ACETICO
	ACIDO HEXANOICO
ALCOHOLES	2,3-BUTANEDIOL
	2-ETIL-1-HEXANOL
	5-METIL-2-(1-METIL ETIL) CICLOHEXANOL
	DICICLOPENTADIENO ALCOHOL
ALDEHIDOS	2-BUTENAL
	2-METIL 2-BUTENAL
	HEXANAL
	BENZALDEHIDO
	DECANAL
CETONAS	5-METIL-2-(1-METIL ETIL) CICLOHEXANONA
	BICICLO (2,2,1) HEPTAN-1,7,7-TRIMETIL -2-ONA
COMPUESTOS SULFURADOS	3 -(METIL TIO) 1-PROPENO
	3, 3'-THIOBIS-1-PROPENO
	DISULFIDO METIL -2-PROPENIL
	METIL-TRANS-PROPENIL-DISULFIDO 1,3-DITIANO
	TRISULFIDE, DIMETIL
	DIALLYL DISULFIDO
	3,4-DIHIDRO-3-VINIL-1,2-DITIIN
	2-VINIL-4H-1,3-DITIIN
	TRISULFIDE DI-2-PROPENIL
FENOLES	FENOL
	4-METIL FENOL
	2-METOXI FENOL
	4-ETIL-2-METOXI FENOL
	2,6-DIMETOXI FENOL
	2-METOXI-4-(2-PROPENIL) FENOL
HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS	1-PROPENO
	TETRADECANO
	PENTACOSANO
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS	1,1'-OXIBIS BENCENO
	1-(1,5-DIMETIL-4-HEXENIL)-4-METIL BENCENO
PIRAZINAS	3-ETIL-2,5-DIMETIL PIRAZINA
	TETRAMETIL PIRAZINA
	2,3,5-TRIMETIL-6-ETIL PIRAZINA
TERPENOS	LIMONENO
	NAFTALENO
	1-METIL NAFTALENO
OTROS	1,8-CINEOLE

5.3.4b) Pimentón

En la Figura 5.25 se presenta el cromatograma correspondiente a la muestra de pimentón analizada. Tal como se muestra en él, presenta una gran variedad de compuestos volátiles.

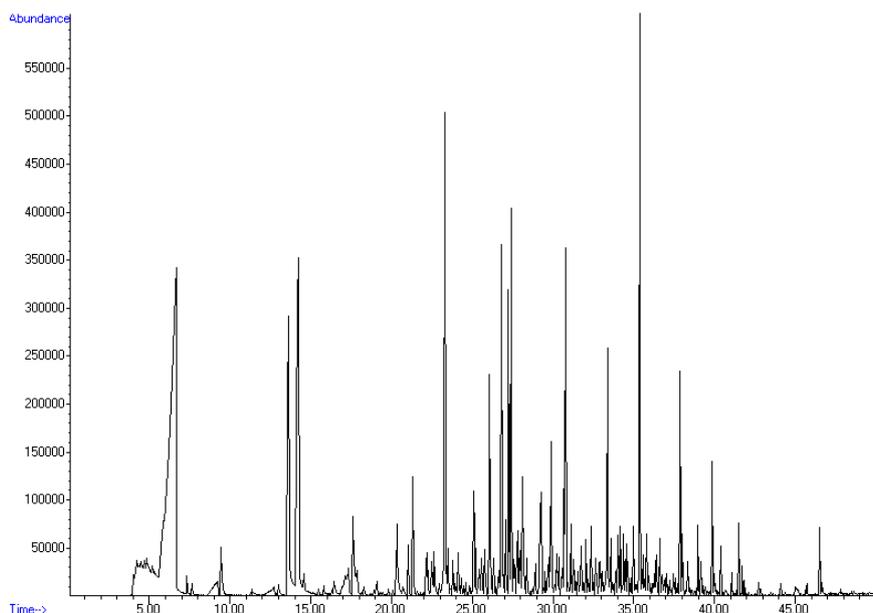


Figura 5.25. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de pimentón obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.

Los compuestos volátiles que mostraron los picos más destacados en el cromatograma correspondieron al 2,6 dimetoxi fenol, seguido del fenol y del 2 metoxi fenol.

Asimismo, en la Tabla 5.10 se detallan los diferentes compuestos volátiles que se identificaron en pimentón, dichos compuestos están clasificados en función de la familia química a la que pertenecen.

Tabla 5.10. Compuestos volátiles identificados en la fracción volátil del pimentón

FAMILIA	COMPUESTO
ÁCIDOS	ACIDO ACETICO
	ACIDO PROPANOICO
ALCOHOLES	2,3-BUTANEDIOL
	1,2,3-PROPANETRIOL
	1,4,3,6-DIANHIDRO- α -D-GLUCOPIRANOSO
ALDEHIDOS	3-METIL BUTANAL
	BENZALDEHIDO
CETONAS	3-HIDROXI-2-BUTANONA
	3-METIL-2-CICLOPENTEN-1-ONA
	6-METIL-5-HEPTEN-2-ONA
	2-HIDROXI-3-METIL-2-CICLOPENTEN-1-ONA
	2,3-DIMETIL-2-CICLOPENTEN-1-ONA
	2(3H)- DIHIDRO FURANONA
	6-METIL-3,5-HEPTADIEN-2-ONA
	2(3H)- DIHIDRO-5-METIL FURANONA
	3-ETIL-2-HIDROXI-2-CICLOPENTEN-1-ONA
	1-H-INDEN-2,3-DIHIDRO-3-METIL-1-ONA
	2-METIL INDANONA
	1(1H-PYRROL-2YL) ETANONA
	INDANONA
	4-METIL-1-INDANONA
	β -IONONA
3,3-TIOBIS-1-PROPENO	
ÉSTERES	ACIDO 1,2-BENZENO DICARBOXILIC BIS(2-METIL PROPIL) ÉSTER
FENOLES	FENOL
	2-METIL FENOL
	3-METIL FENOL
	2,6 DIMETIL FENOL
	2-ETIL FENOL
	2,4 DIMETIL FENOL
	4- ETIL FENOL
	3,5-DIMETIL FENOL
	2,3-DIMETIL FENOL
	2-METOXI-4-METIL FENOL
	p-CRESOL
	3- ETIL-5-METIL FENOL
	3,4-DIMETOXI FENOL
	3- ETIL-5-METIL FENOL
	2,3,5-TRIMETIL FENOL
	4- ETIL-2-METOXI FENOL
	2,6-DIMETOXI FENOL
	2-METOXI-4-(2-PROPENIL) FENOL
	2-METOXI-4-(1-PROPENIL) FENOL
	1,1-BIFENIL
	2 -METOXI 5-PROPIL FENOL
BIFENILENO	

Tabla 5.10. (cont). Compuestos volátiles identificados en la fracción volátil del pimentón.

FAMILIA	COMPUESTO
FURANOS	2-METANOL FURANO
	2,4-DIMETIL-3(METOXI CARBONIL)-5-ETIL FURANO
	DIBENZOFURANO
HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS	N-TETRADECANO
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS	1,2,3-TRIMETOXI BENCENO
	5-METIL-1,2,3-TRIMETOXI BENCENO
	3-METOXI-1,2-BENCENODIOL
PIRAZINAS	TETRAMETIL PIRAZINA
TERPENOS	LIMONENO
	β -ELEMENE
	DIHIDRO ACTINIDIOLIDE
	NAFTALENO
	2-METIL NAFTALENO
	1-METIL NAFTALENO
	1-5-DIMETIL NAFTALENO
	2,3-DIMETIL NAFTALENO
	1,7-DIMETIL NAFTALENO
	1,6,7-TRIMEIL NAFTALENO
	1,4,5-TRIMEIL NAFTALENO
SAFRANAL	
OTROS	β -CICLOCITRAL

Como se puede observar en la Tabla 5.10, la fracción volátil del pimentón estuvo formada por un total de 66 compuestos químicos diferentes distribuidos en 11 familias químicas. La familia de los fenoles fue la predominante con 22 compuestos químicos. Las familias de las cetonas (16) y los terpenos (12) también estuvieron ampliamente representadas.

Las especias y condimentos influyen de forma importante en el aroma de los embutidos crudo-curados aportando notas aromáticas características. Además, la actividad antioxidante atribuida a estas especias modula las reacciones de auto-oxidación lipídica que ocurren durante la maduración y almacenamiento de estos productos (Muriel, 2002b; Ventanas et al., 2007; Flores, 2010).

Los resultados mostrados en el presente trabajo concuerdan con los encontrados en la bibliografía consultada. Distintos autores refieren que el ajo y el pimentón proporcionan notas aromáticas características a los embutidos crudo-curados en cuya formulación participan. Los compuestos volátiles aportados por el ajo incluyen principalmente compuestos sulfurados, y en menor cantidad fenoles y aldehídos. En cambio la fracción volátil del pimentón incluye, como ocurre en este estudio, fundamentalmente fenoles y terpenos. (Meynier et al., 1999; Muriel, 2002b; Ventanas et al., 2007; Flores, 2010). Los compuestos volátiles pertenecientes a las

familias de los terpenos, fenoles y compuestos azufrados detectados en productos crudo-curados como el chorizo, salami, salchichón o lomo adobado, proceden de estas especias (Aguirrezabal, 2000; Ventanas et al., 2007).

Los compuestos derivados de las especias y condimentos vegetales, tanto terpenos como compuestos azufrados, poseen umbrales de percepción olfativa bajos, de forma que su presencia influye en gran medida en el aroma y el sabor de los embutidos. En general, el aroma de los compuestos terpénicos en embutidos crudo-curados ha sido descrito como floral, afrutado y fresco, mientras que el aroma de los compuestos azufrados ha sido descrito como a cebolla, a gas o a carne asada (Sunesen et al., 2001; Spaziani et al., 2009).

5.3.5. Identificación y cuantificación de los compuestos químicos que forman la fracción volátil del Chorizo Riojano

Para realizar la caracterización de la fracción volátil del Chorizo Riojano, se analizaron los compuestos volátiles de los chorizos cedidos por cuatro empresas del sector cárnico de la Comunidad Autónoma de La Rioja que comercializan este producto. Los chorizos analizados fueron elaborados con diferentes formulaciones de materias primas pero presentaban el mismo tiempo de curación. De este modo se intentó que las muestras de Chorizo Riojano que se iban a analizar fueran lo más representativo de la variabilidad que puede presentar este producto en el mercado.

Las materias primas utilizadas en la elaboración de los Chorizos Riojanos fueron:

MUESTRA	MATERIAS PRIMAS
Chorizo Riojano 1	Magro 1ª y Papada
Chorizo Riojano 2	Magro 1ª y recorte de panceta
Chorizo Riojano 3	Magro 1ª y panceta
Chorizo Riojano 4	Magro 1ª, Magro 2ª y Paleta

Tabla 5.11. Materias primas utilizadas en la elaboración de los Chorizos Riojanos, para analizar su perfil aromático

A continuación se muestra un cromatograma (Figura 5.26) que representa un ejemplo del perfil aromático del Chorizo Riojano.

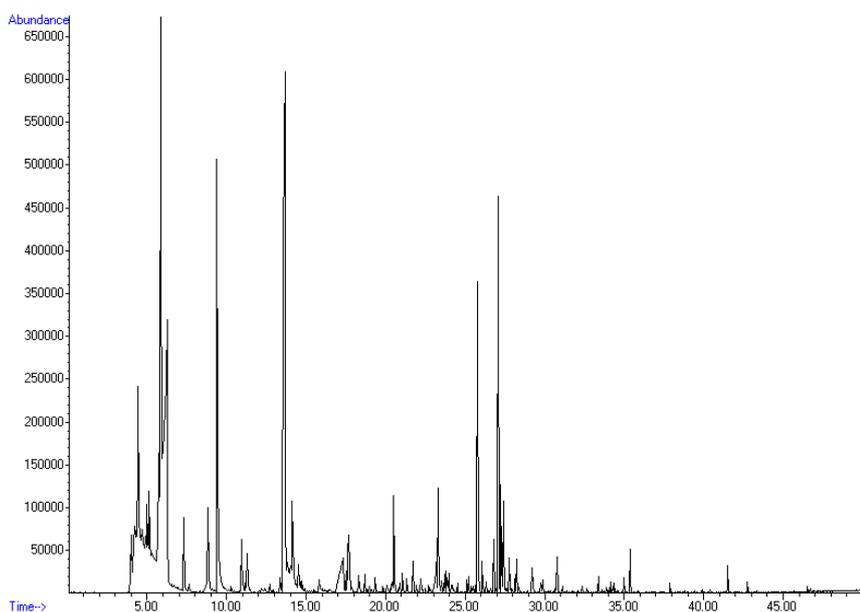


Figura 5.26. Ejemplo de un cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de Chorizo Riojano obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.

Los resultados obtenidos en el estudio de las fracciones volátiles de los distintos Chorizos Riojanos analizados se recogen en el Tabla 5.12. Además se ha realizado el tratamiento estadístico ANOVA a los datos para estudiar si existen diferencias significativas entre sus medias.

Tabla 5.12. Compuestos químicos identificados en la fracción volátil de los Chorizos Riojanos.

COMPUESTOS	CHORIZO RIOJANO			
	1	2	3	4
ÁCIDOS				
ACIDO ACETICO	31,93±6,46 ^b	29,07±12,29 ^b	8,38±3,26 ^a	-
ACIDO BUTANOICO-3-METIL	4,17±1,16 ^a	4,29±2,60 ^a	-	-
ACIDO PENTANOICO	-	3,49±1,22	-	-
ACIDO HEXANOICO	-	0,83±0,07 ^b	0,67±0,54 ^a	0,83±0,10 ^b
ACIDO 2-METIL-1(1,1-DIMETIL ETIL) PROPANOICO	-	0,55±0,35	-	-
ALCOHOLES				
ETANOL	8,97±2,07 ^a	10,07±3,19 ^a	21,33±1,12 ^b	49,68±4,99 ^c
3-METIL-1-BUTANOL	1,75±0,77 ^{ab}	1,82±0,59 ^b	1,02±0,23 ^a	1,81±0,31 ^b
2,3-BUTANEDIOL	38,07±10,98 ^d	16,97±5,05 ^c	4,89±1,50 ^b	1,34±0,34 ^a
1-HEXANOL	0,85±0,18	-	-	-
2-(2-ETOXI-ETOXI) ETANOL	-	-	-	5,02±1,14
BENCENO METANOL	-	1,45±0,38	-	-
BENCENO ETANOL	0,87±0,28 ^c	0,74±0,18 ^c	0,43±0,04 ^a	0,54±0,07 ^b
ALDEHIDOS				
3-METIL BUTANAL	1,73±1,04 ^b	0,87±0,11 ^b	0,24±0,28 ^a	0,42±0,24 ^a
HEXANAL	0,42±0,24 ^a	0,94±0,35 ^b	-	-
BENCENO ACETALDEHIDO	3,73±3,03 ^b	0,95±0,33 ^b	0,61±0,17 ^a	-
NONANAL	0,75±0,34 ^a	-	0,46±0,14 ^a	0,45±0,05 ^a
CETONAS				
ACETOÍNA (3-Hidroxi-2-butanona)	17,94±10,31 ^b	30,66±7,86 ^c	1,44±0,52 ^a	17,96±2,71 ^b
2-HEPTANONA	0,39±0,03 ^a	0,47±0,03 ^b	-	-
6-METIL-5-HEPTEN-2-ONA	-	0,43±0,06	-	-
2-HIDROXI-3-METIL-2-CICLOPENTEN-1-ONA	0,34±0,17 ^a	-	-	0,41±0,04 ^a
ÉSTERES				
ACIDO ACETICO ETIL ÉSTER	-	13,14±4,00 ^b	3,15±0,85 ^a	3,39±0,60 ^a
ACIDO PROPANOICO-2-METIL ETIL ÉSTER	-	-	-	0,48±0,03
ACIDO BUTANOICO ETIL ÉSTER	-	-	1,45±0,16 ^a	2,03±0,42 ^b
ETIL 2-HIDROXI PROPANOATO	-	-	-	0,63±0,14

Tabla 5.12. (cont.) Compuestos químicos identificados en la fracción volátil de los Chorizos Riojanos.

COMPUESTO	CHORIZO RIOJANO			
	1	2	3	4
ÉSTERES				
ACIDO BUTANOICO-2-METIL ETIL ÉSTER	-	-	-	1,34±0,25
ACIDO BUTANOICO-3-METIL ETIL ÉSTER	0,64±0,13 ^a	0,83±0,14 ^b	0,84±0,18 ^b	2,82±0,54 ^c
ACIDO HEXANOICO METIL ÉSTER	-	-	0,48±0,03 ^a	0,58±0,03 ^b
ACIDO HEXANOICO ETIL ÉSTER	-	-	0,97±0,12 ^a	3,49±0,60 ^b
ACIDO OCTANOICO ETIL ÉSTER	-	-	-	1,44±0,25
ACIDO DECANOICO ETIL ÉSTER	-	-	-	0,67±0,15
ACIDO 1,2-BENCENO DICARBOXILICO BIS 2-METIL PROPIL ÉSTER (diisobutil phthalato)	-	0,60±0,19 ^a	-	1,11±0,22 ^b
1,2,3-PROPANETRIOLTRIACETATO	5,12±2,30 ^b	0,63±0,20 ^a	0,77±0,34 ^a	6,03±2,56 ^b
3-METIL-1-BUTANOL ACETATO	0,50±0,08	-	-	-
FENOLES				
FENOL	3,35±0,67 ^c	1,52±0,46 ^a	1,50±0,16 ^a	2,81±0,25 ^b
3-METIL FENOL	0,19±0,04 ^a	0,93±0,22 ^b	1,08±0,16 ^b	1,64±0,18 ^c
4-METIL FENOL	-	1,09±0,02	-	-
2-METIL FENOL	0,70±0,14 ^b	0,44±0,04 ^a	0,44±0,07 ^a	0,65±0,07 ^b
2-METOXI FENOL	2,93±0,25 ^c	1,35±0,36 ^a	1,64±0,28 ^a	2,36±0,22 ^b
3,5-DIMETIL FENOL	0,29±0,23	-	-	-
p-CREOSOL	0,90±0,19 ^c	0,51±0,08 ^a	0,50±0,10 ^a	0,65±0,08 ^b
CARVACROL	-	0,73±0,68	-	-
4-ETIL-2-METOXI FENOL	0,37±0,05 ^b		0,36±0,04 ^b	0,31±0,02 ^a
2,6-DIMETOXI FENOL	0,95±0,25 ^{bc}	0,54±0,11 ^a	0,87±0,19 ^b	1,11±0,14 ^c
FURANOS				
2-METANOL FURANO (furfuril alcohol)	1,81±0,36 ^b	-	-	0,53±0,25 ^a
2-PENTIL-FURANO	0,63±0,08	-	-	-
HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS				
OCTANO	0,67±0,10	-	-	-
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS				
ETIL BENCENO	-	-	-	0,81±0,12
1,3-DIMETIL BENCENO	-	-	-	3,58±0,51
1,4-DIMETIL BENCENO	-	-	-	0,69±0,10
PIRAZINAS				
TETRAMETIL PIRAZINA	2,54±0,71 ^c	1,84±0,56 ^c	0,40±0,07 ^a	1,57±0,19 ^b

Tabla 5.12. (cont). Compuestos químicos identificados en la fracción volátil de los Chorizos Riojanos.

COMPUESTOS	CHORIZO RIOJANO			
	1	2	3	4
PIRROLES				
1-METIL-1H-PIRROL	1,36±0,50 ^{ab}	1,15±0,37 ^a	1,26±0,27 ^a	1,74±0,30 ^b
COMPUESTOS SULFURADOS				
DISULFURO DE CARBONO	1,73±0,88 ^a	2,66±1,03 ^c	1,19±0,22 ^a	1,40±0,08 ^b
THIIRANO METIL	26,91±8,12 ^{bc}	35,99±14,89 ^c	14,23±0,46 ^{ab}	5,52±2,30 ^a
3-METILTIO-1-PROPENO (allil metil sulfido)	3,70±0,59 ^b	6,43±1,98 ^c	5,02±1,22 ^{bc}	0,95±0,18 ^a
3,3-TIOBIS-1-PROPENO (diallil sulfido)	1,63±0,75 ^a	2,27±1,61 ^a	-	-
DISULFIDO METIL 2-PROPENIL	2,89±0,03 ^a	6,41±3,38 ^b	-	-
DI-2-PROPENIL DISULFIDO (DIALLIL DISULFIDO)	11,18±0,49 ^a	11,26±2,43 ^a	-	-
TERPENOS				
α- PINENE	0,46±0,05	-	-	-
LIMONENO	0,44±0,04	-	-	-
TOTAL	59	38	28	38

Valores medios (\pm desviación estándar) de las 12 repeticiones efectuadas para cada tipo de chorizo.

Resultados expresados como el área del pico de cada compuesto en los cromatogramas obtenidos por CG-MS.

-: Compuesto no identificado en las muestras de análisis con el método utilizado

Los valores de la misma fila con distintos superíndices presentan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$)

Tal como se observa en la tabla anterior (Tabla 5.12) el perfil de compuestos volátiles ha presentado diferencias entre los distintos tipos de chorizos riojanos analizados.

Así, el **chorizo 1** elaborado con magro primera y papada ha presentado 38 compuestos volátiles diferentes clasificados, en función de su estructura química, en 13 familias: 8 fenoles, 6 compuestos sulfurados, 5 alcoholes, 4 aldehídos, 3 cetonas, 3 ésteres, 2 ácidos, 2 furanos, 2 terpenos, 1 hidrocarburo alifático, 1 pirazina y 1 pirrol. De todos ellos, el ácido acético (31,93), el alcohol 2,3-butanediol (38,07), la acetoina (17,94) y el compuesto sulfurado thirano metil (26,91) fueron los que presentaron las áreas de mayor tamaño. Por el contrario, el éster ácido acético etil éster y el ácido hexanoico no se detectaron en dichas muestras, y sí en el resto de chorizos analizados.

Como el chorizo 1 fue el único que contenía papada en su formulación, cabría esperar que la presencia o ausencia, de forma exclusiva, de estos compuestos en este tipo de chorizo pudiera deberse al empleo de esa materia prima en concreto.

En el **chorizo 2** elaborado con magro primera y recorte de panceta se encontraron 36 compuestos químicos distintos pertenecientes a 9 familias químicas: 7 fenoles, 6 compuestos sulfurados, 5 ácidos, 5 alcoholes, 4 ésteres, 3 aldehídos, 3 cetonas, 1 pirazina y 1 pirrol. Los compuestos mayoritarios coincidieron con los indicados para el chorizo 1 como el ácido acético (29,07), el etanol (10,07) y la acetoina (30,66), además del ácido acético etil éster (13,14) que no estuvo presente en el chorizo 1. Ciertos compuestos únicamente se identificaron en las muestras de chorizo 2 como el ácido pentanoico, ácido 2-metil-1,1-dimetil etil propanoico, benceno metanol, 6-metil-5-hepten-2-ona, 4-metil fenol y carvacrol. Por contra, los compuestos nonanal y 4-etil-2-metoxi fenol no se localizaron en dichas muestras, pero sí en el resto de los chorizos analizados.

En las muestras de **chorizo 3** elaboradas con magro 1ª y panceta se determinaron 28 compuestos volátiles diferentes que se clasificaron en 9 familias químicas: 7 fenoles, 6 ésteres, 4 alcoholes, 3 aldehídos, 3 compuestos sulfurados, 2 ácidos, 1 cetona, 1 pirazina y 1 pirrol. El etanol (21,33) y el compuesto sulfurado thirano metil (14,23) fueron los compuestos predominantes. También se detectaron en cantidades apreciables el ácido acético, el 2,3 butanediol, el éster ácido acético etil éster y el compuesto sulfurado 3-metiltio-1-propeno.

Las muestras del chorizo 3 no presentaron ningún compuesto en exclusiva y se detectaron todos los compuestos presentes simultáneamente en todos los demás chorizos analizados. Las diferencias observadas en la fracción volátil de los chorizos 2 y 3, que fueron elaborados con las mismas materias primas, podrían ser atribuidas a la proporción utilizada de las mismas, o a la variabilidad que presenta en sí misma la propia materia prima incluso aunque proceda de la misma zona del cerdo.

38 compuestos distintos se encontraron en la fracción volátil del chorizo 4 elaborado con magro 1ª, magro 2ª y paleta. Estos compuestos se distribuyeron en 11 familias químicas distintas: 12 ésteres, 7 fenoles, 5 alcoholes, 2 aldehídos, 2 cetonas, 3 hidrocarburos aromáticos, 3 compuestos sulfurados, 1 ácido, 1 pirazina y 1 pirrol. El etanol (49,68) y la acetoina (17,96) fueron los compuestos predominantes, seguidos del alcohol 2-(2-etoxi-etoxi) etanol, de los ésteres ácido acético etil éster y ácido hexanoico etil éster y del compuesto sulfurado thirano metil.

Las muestras del **chorizo 4** fueron las únicas en las que se detectó el alcohol 2,2-etoxi etoxi etanol, algunos ésteres ésteres (ácido propanoico-2-metil etil éster, etil-2-hidroxi propanoato, ácido butanoico-2-metil etil éster, ácido octanoico etil éster y ácido decanoico etil éster) y los hidrocarburos aromáticos etil benceno, 1,3-dimetil benceno, 1,4-dimetil benceno. En cambio, los compuestos ácido acético y benceno acetaldehído no se encontraron en dichas muestras y sí en los demás chorizos analizados.

El chorizo 4 fue el único que se elaboró con magro segunda y paleta, por lo que se podría suponer que la presencia o ausencia, de forma exclusiva, de estos compuestos se debiera al empleo de esas materias primas en concreto, al igual que ocurría en el caso del chorizo 1.

Al **comparar los distintos Chorizo Riojanos** entre sí se ha observado que se habían identificado y cuantificado un total de 59 compuestos volátiles diferentes, pertenecientes a 13 familias químicas distintas. Estos compuestos se distribuyeron de forma variable, oscilando entre un mínimo de 28 compuestos en el chorizo 3 y un máximo de 38 compuestos en los chorizos 1 y 4. Para cada uno de los compuestos volátiles analizados, su origen, las cantidades encontradas y su distribución entre los distintos tipos de chorizo sometidos a estudio presentaron una gran variabilidad.

Algunos compuestos volátiles identificados en los Chorizos Riojanos procedían directamente de las especias (ajo y pimentón) utilizadas en su elaboración, como son los terpenos, los fenoles y los compuestos sulfurados, principalmente} (Meynier et al., 1999; Aguirrezabal, 2000; Ventanas et al., 2007). Otros compuestos estaban ya presentes en la materia prima inicial (ácido acético, ácido hexanoico, etanol, 1-hexanol, hexenal, etc...); pero la gran mayoría de los compuestos volátiles detectados se originan en las múltiples reacciones bioquímicas que tienen lugar durante el complejo proceso de maduración y curado (Ordóñez, 1999; Stahnke, 1999; Meynier et al., 1999; Bruna et al., 2001a; Flores et al., 2004; Fernández Díez, 2013).

De los 59 compuestos volátiles identificados, 18 estuvieron presentes en todos los chorizos objeto de estudio. Estos compuestos químicos podrían proceder de los procesos metabólicos experimentados por el magro primera durante la etapa de curado, ya que ésta fue la única materia prima que participó en la formulación de todos los chorizos analizados. Para todos estos compuestos comunes se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre las distintas muestras, lo cual podría ser atribuido a la proporción de magro primera utilizada en la elaboración de cada chorizo. De los 42 compuestos restantes, se observó que su cantidad y distribución en las distintas muestras analizadas fue muy dispar, y su presencia o ausencia en las distintas muestras podría deberse a distintos factores (Sunesen et al., 2001; Flores et al., 2004; Martínez et al., 2006; Marco Celdrán, 2009; Fernández Díez, 2013).

Los embutidos crudo-curados, poseen un aroma y un sabor característico derivado de los compuestos volátiles que contiene. La naturaleza y la cantidad de los compuestos volátiles presentes en esos embutidos dependerán del tipo de carne, grasa y sales utilizadas para su elaboración, de la naturaleza y cantidad de las especias usadas en el embutido (pimentón, ajo, etc..), así como del proceso de elaboración: técnicas empleadas para el picado, mezclado, embutido, fermentación. También influye en gran medida la duración del periodo de

maduración y las condiciones de almacenamiento utilizadas (Meynier et al., 1999; Sunesen et al., 2001; Flores et al., 2004; Martínez et al., 2006; Marco et al., 2008; Fernández Diez, 2013).

Todos los chorizos se elaboraron con materias primas que procedían de distintos proveedores y por tanto las formulaciones de cada uno de ellos eran distintas. Sin embargo, todos ellos siguieron el mismo proceso productivo y el mismo tiempo de curado. En principio, se podría suponer que los compuestos volátiles que están presentes simultáneamente en todos los tipos de chorizos procederían de las materias primas comunes (magro primera), mientras que los compuestos volátiles que se detectaron sólo en determinados tipos de chorizo podrían estar vinculados a las materias primas específicas de cada uno de ellos.

Sin embargo, al consultar la Tabla 5.12 no se apreció una relación directa entre el tipo de materia prima utilizada y la distribución de los compuestos volátiles. Así, las muestras de chorizo 1 (magro 1ª y papada) y chorizo 2 (magro 1ª y recorte de panceta) coincidieron en que las familias químicas predominantes fueron los fenoles y los compuestos azufrados, mientras que en los chorizos 3 (magro 1ª y panceta) y chorizo 4 (magro 1ª, 2ª y paleta) las familias de los fenoles y los ésteres fueron mayoritarias pero no en el mismo orden. Atendiendo al criterio de la formulación, los chorizos 2 y 3 deberían ser los que más se parecieran entre sí, por estar elaborados con las mismas materias primas. Sin embargo, no se encontraron tantas coincidencias como cabría esperar, lo cual podría atribuirse a que el Chorizo Riojano es un producto muy heterogéneo porque el propio cerdo, materia prima, tiene mucha variabilidad, incluso dentro de la misma zona de muestra.

Los resultados descritos indican que la fracción volátil de Chorizo Riojano presenta una gran diversidad dependiendo del tipo de materias primas utilizadas en su elaboración. Hay que tener en cuenta que tanto la norma de calidad de los embutidos crudo-curados (Orden 6080/1980) establece la composición química de este producto en términos de porcentajes máximos y mínimos para cada macronutriente (Capítulo I, Tablas 1.2 y 1.3). Esto significa que es posible elaborar chorizo empleando diferentes materias primas o las mismas materias primas pero en distintas proporciones; es decir, existe un amplio abanico de posibilidades para elaborar chorizo en cuanto al tipo y proporción de las materias primas utilizadas y con todas ellas se podría obtener un producto capaz de cumplir las normas de calidad, lo que explicaría la gran variabilidad encontrada en la fracción volátil de este producto.

5.3.5.1. Fracción volátil del Chorizo Riojano estándar

Los distintos compuestos químicos identificados y cuantificados en las muestras de Chorizo Riojano, cuando se consideran en conjunto, se muestran en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13. Compuestos químicos que componen la fracción volátil del Chorizo Riojano (n=48)

COMPUESTOS	Área ^a	% ^b
ÁCIDOS		
ACIDO ACETICO	23,13±13,31	13,23±4,45
ACIDO PENTANOICO	3,49±1,22	1,78±0,08
ACIDO 3-METIL BUTANOICO	4,20±1,53	2,06±0,36
ACIDO HEXANOICO	0,75±0,38	0,68±0,35
ACIDO 2 METIL 1(1,1,DIMETILETIL) PROPANOICO	0,55±0,35	0,25±0,10
ALCOHOLES		
ETANOL	22,54±12,05	16,76±12,91
3-METIL 1-BUTANOL	1,58±0,61	0,98±0,29
2,3 BUTANEDIOL	15,61±5,69	8,61±6,91
1 HEXANOL	0,85±0,18	0,31±0,07
2,2 ETOXI ETOXI ETANOL	5,02±1,14	3,39±0,55
BENCENO METANOL	1,44±0,37	0,72±0,09
BENCENO ETANOL	0,68±0,24	0,40±0,06
ALDEHIDOS		
3 METIL BUTANAL	1,01±0,60	0,59±0,30
HEXANAL	0,72±0,40	0,30±0,12
BENCENO ACETALDEHIDO	1,80±0,22	0,98±0,86
NONANAL	0,54±0,23	0,38±0,11
CETONAS		
3-HIDROXI 2-BUTANONA (ACETOÍNA)	17,00±6,29	9,44±5,69
2 HEPTANONA	0,42±0,05	0,15±0,02
6 METIL 5 HEPTEN 2-ONE	0,42±0,06	0,15±0,02
2 HIDROXI 3 METIL 2 CICLOPENTEN 1-ONA	0,38±0,11	0,22±0,06
COMPUESTOS SULFURADOS		
DISULFURO DE CARBONO	1,94±0,97	1,04±0,28
THIIRANE METIL	23,51±15,11	12,74±5,39
3 METILTIO 1-PROPENO	3,81±2,30	2,52±2,03
3,3 TIOBIS 1-PROPENO (dialil sulfide)	1,99±1,32	0,85±0,39
DISULFIDO METIL 2-PROPENIL	5,24±3,21	2,50±1,14
DISULFIDO DI 2-PROPENIL	11,24±1,90	6,81±2,22
ÉSTERES		
ACIDO ACETICO ETIL ÉSTER	4,37±3,43	2,63±1,02
ACIDO PROPANOICO 2-METIL ETIL ÉSTER	0,48±0,03	0,29±0,01
ACIDO BUTANOICO ETIL ÉSTER	1,74±0,43	1,47±0,19
ACIDO BUTANOICO 2-METIL ETIL ÉSTER	1,33±0,25	0,91±0,16
ACIDO BUTANOICO 3-METIL ETIL ÉSTER	1,30±0,96	0,91±0,67
ACIDO HEXANOICO METIL ÉSTER	0,51±0,06	0,47±0,08
ACIDO HEXANOICO ETIL ÉSTER	2,35±1,36	1,78±0,72
ACIDO OCTANOICO ETIL ÉSTER	1,43±0,25	0,98±0,13
ACIDO DECANOICO ETIL ÉSTER	0,67±0,15	0,50±0,06
ACIDO 1,2 BENCENO DICARBOXILICO BIS 2-METIL PROPIL ÉSTER (Diisobutyl phthalate)	0,85±0,30	0,48±0,17
ETIL 2-HIDROXI PROPANOATO	0,63±0,14	0,40±0,07
1,2,3, PROPANETRIOL TRIACETATO	2,98±1,86	1,77±2,69
3 METIL 1 BUTANOL ACETATO	0,50±0,08	0,23±0,04

Tabla 5.13. (cont). Compuestos químicos que componen la fracción volátil del Chorizo Riojano (n=48)

COMPUESTOS	Área ^a	% ^b
FENOLES		
FENOL	2,33±0,92	1,51±0,49
2 METIL FENOL	0,60±0,15	0,39±0,12
3 METIL FENOL	0,96±0,56	0,96±0,29
4 METIL FENOL	1,09±0,02	0,40±0,01
2 METOXI FENOL	2,07±0,72	1,40±0,50
3,5 DIMETIL FENOL	0,29±0,10	0,16±0,01
p-CREOSOL	0,66±0,21	0,44±0,13
4-ETIL 2-METOXI FENOL	0,36±0,05	0,23±0,08
CARVACROL	0,73±0,67	0,47±0,53
2,6 DIMETOXI FENOL	0,86±0,27	0,61±0,28
FURANOS		
2 -METANOL FURANO (Furfuril alcohol)	1,14±0,71	0,65±0,44
2 PENTIL FURANO	0,63±0,08	0,24±0,02
HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS		
OCTANE	0,67±0,10	0,28±0,07
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS		
ETIL BENCENO	0,81±0,12	0,55±0,08
1,3 -DIMETIL BENCENO	3,58±0,51	2,46±0,34
1,4- DIMETIL BENCENO	0,69±0,10	0,46±0,05
PIRAZINAS		
TETRAMETIL PIRAZINA	1,64±0,89	0,96±0,32
PIRROLES		
1-METIL 1H PIRROL	1,38±0,42	0,95±0,39
TERPENOS		
α-PINENE	0,46±0,05	0,17±0,01
LIMONENO	0,44±0,04	0,17±0,01

Valores medios (\pm desviación estándar) de las 48 repeticiones efectuadas para el Chorizo Riojano.

^a Resultados expresados como el área del pico de cada compuesto en los cromatogramas obtenidos por CG-MS.

^b Resultados expresados como porcentaje del área del pico de cada compuestos respecto del área total del cromatograma.

Considerando los resultados en su conjunto, se observa que en las muestras de Chorizo Riojano (n=48) se identificaron y cuantificaron un total de 59 compuestos volátiles diferentes clasificados, en función de su estructura molecular, en 13 familias químicas: 13 ésteres, 10 fenoles, 7 alcoholes, 6 compuestos sulfurados, 5 ácidos, 4 aldehídos, 4 cetonas, 3 hidrocarburos aromáticos, 2 terpenos, 2 furanos, 1 hidrocarburo alifático, 1 pirazina y 1 pirrol.

El origen de los compuestos volátiles detectados en el chorizo es diverso:

Un grupo de compuestos proviene de las especias utilizadas en la elaboración (ajo y el pimentón), como son los fenoles, los terpenos y los compuestos sulfurados. Los compuestos terpénicos suelen ser habitualmente aportados por el pimentón, mientras que el ajo suele ser la fuente de los compuestos sulfurados. Los fenoles son aportados indistintamente por ambas especias (Sunesen et al., 2001).

En la fracción volátil del Chorizo Riojano se determinaron 10 compuestos fenólicos diferentes, 7 de los cuales ya fueron identificados cuando se analizaron las fracciones volátiles del ajo y el pimentón. Entre los compuestos sulfurados destacaron el thiirane metil y el disulfido di 2-propenil con áreas de 23,51 y 11,24, respectivamente; mientras que los compuestos terpénicos presentaron áreas muy reducidas (en torno a 0,45) (Tabla 5.13). Tanto los compuestos terpénicos como los azufrados tienen bajos umbrales de percepción olfativa, por lo que presumiblemente se detecten fácilmente en el aroma del chorizo (Sunesen et al., 2001; Spaziani et al., 2009).

Otro grupo estaría formado por los compuestos volátiles derivados de la fermentación microbiana de los carbohidratos. En los embutidos crudo-curados se incluyen en este grupo los ácidos orgánicos como el ácido acético y el ácido butanoico, cetonas como la 2,3-butanodiona (diacetilo), 3-hidroxi-2-butanona (acetoína) y alcoholes como el etanol, el 2,3-butanediol y el 1,3-propanodiol (Olesen et al., 2004; Spaziani et al., 2009).

En las muestras de Chorizo Riojano analizadas se han encontrado algunos de estos compuestos y sus áreas han presentado valores apreciables, como los ácidos acético (23,13) y 3-metil butanoico (4,20), alcoholes como el etanol (22,54) y el 2,3-butanediol (15,61) y la acetoína (17,00). (Tabla 5.13).

Los ácidos de cadena larga presentan altos umbrales de percepción olfativa por lo que, probablemente, no actúen directamente como responsables del aroma del chorizo, pero sí actúan como precursores de otros compuestos volátiles que influyen en el sabor. Los ácidos de cadena corta (C<6) como el ácido acético son los principales compuestos formados a partir de la fermentación de carbohidratos (Demeyer et al., 2000), contribuyen al aroma y sabor del chorizo aportando el sabor ácido, aunque en cantidades elevadas, el ácido acético, podría aportar una sensación aromática pungente y astringente desagradable (Summo et al., 2010).

Otro de los ácidos interesantes es el ácido 3-metilbutanoico, producido de la leucina, contribuye al característico olor a dulce (Mateo et al., 1996), además de tener un impacto positivo en el aroma debido a su conversión en esteres afrutados (Stahnke, 1994).

Otro grupo de compuestos volátiles procede de la hidrólisis y auto-oxidación de los lípidos. En general los lípidos constituyen a la fracción mayoritaria de los embutidos crudos y son precursores de muchas sustancias aromáticas mediante fenómenos hidrolíticos y oxidativos que inciden directamente en la calidad sensorial de estos productos.

Estos procesos implican principalmente la rotura del enlace éster de los triglicéridos de la grasa del embutido por acción de las lipasas, con la consiguiente acumulación de ácidos grasos libres, así como de diglicéridos, monoglicéridos y glicerol. Los ácidos grasos liberados son importantes por el sabor y aroma que ellos mismos proporcionan, pero también por ser precursores de otras sustancias aromáticas a través, principalmente, de reacciones de auto-oxidación (Demeyer et al., 2000; Sunesen et al., 2001; Spaziani et al., 2009). Estas reacciones pueden explicar la presencia de la mayoría de los compuestos detectados, ya que la hidrólisis y oxidación de lípidos genera un elenco de sustancias volátiles, muchas de ellas comunes a las generadas por la fermentación de carbohidratos, como son los ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, alcoholes e hidrocarburos.

Además de los compuestos químicos pertenecientes a las familias de los ácidos, alcoholes y cetonas, comentados anteriormente, en las muestras de Chorizo Riojano analizadas también se encontraron hidrocarburos alifáticos como el octeno (0,67) e hidrocarburos aromáticos como el 1,3-dimetil benceno (3,58) (Tabla 5.13).

En cuanto a los aldehídos, la bibliografía consultada refiere al hexanal (aldehído) como el producto más abundante de la oxidación lipídica en productos cárnicos y se ha propuesto como índice del nivel de oxidación lipídica y marcador de la degradación de las grasas durante el almacenamiento de embutidos crudos (Brunton et al., 2000; Calkins y Hodgen, 2007).

El hexanal se ha detectado en otros estudios sobre los compuestos volátiles de embutidos fermentados (Campos et al., 2007; Di Cagno et al., 2008; Summo et al., 2010a). Algunos autores (Marcos Cedrán, 2007; Fernández Diez, 2013), estudiando la fracción volátil de chorizos, encontraron valores apreciables de este compuesto, a diferencia de lo que ocurre en el presente trabajo en el que se ha detectado la presencia de hexanal pero con unos valores bastante reducidos (0,72). Esta diferencia se podría atribuir a que en esos estudios el chorizo analizado presentaba periodos de curado (105 y 60 días, respectivamente) muy superiores al Chorizo Riojano (21 días). Los niveles de hexanal encontrados en este trabajo concuerdan con los obtenidos por otros autores (Ruiz et al., 2001; Muriel et al., 2004) que apuntan que la auto-oxidación lipídica no suele estar muy avanzada en embutidos crudos de pocos días de curación.

Por otro lado, en el siguiente capítulo referente al estudio de ácidos grasos se analizará si es posible establecer una relación entre los compuestos volátiles derivados de la autooxidación lipídica y los ácidos grasos presentes en la formulación de las propias muestras.

Se considera que los compuestos volátiles procedentes de la auto-oxidación lipídica son esenciales en el aroma característico de los productos cárnicos. Los hidrocarburos alifáticos poseen umbrales de percepción aromática relativamente altos (desde 100 a 2000 ppm; López et al., 1992) de modo que su influencia sobre el aroma del chorizo podría considerarse escasa. Sin embargo, los aldehídos de cadena lineal de entre 6 y 10 átomos de carbono tienen umbrales de detección muy bajos, de modo que su implicación en el aroma del chorizo sería importante (Muriel et al., 2004). Muchos de los compuestos de este grupo (aldehídos y cetonas) tienen una gran variedad de notas aromáticas y sus olores han sido descritos como dulces, florales, mantequilla, herbáceos, aceitoso, seboso, refrito, verde, metálico, pepino, champiñón y afrutado (Stahnke, 1995b; Muriel et al., 2004; Campos et al., 2007; di Cagno et al., 2008; Summo et al., 2010).

Los fenómenos proteolíticos que se producen en el embutido durante la maduración contribuyen de forma importante a la calidad sensorial de los embutidos. A partir de los mismos se producen péptidos de pequeño tamaño, aminoácidos y aminos, que son promotores del aroma y sabor y precursores de otras sustancias aromáticas (Stahnke, 2003). Los aminoácidos ramificados (Val, Leu e Ile) generan aldehídos, alcoholes y ácidos de gran importancia en el aroma de los embutidos. De los aminoácidos azufrados (Met y Cis) se originan compuestos sulfurados y los aminoácidos aromáticos derivan en furanos, las pirazinas y los pirroles (Stahnke, 1995b; Casaburi et al., 2008; Roseiro et al., 2008).

Entre los compuestos sulfurados identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano, destacan el tiorano metil (23,51) y el disulfido di 2-propenil (11,24). Mientras que los furanos, pirazinas y pirroles presentaron áreas en torno al 1,5 – 2% % (Tabla 5.13).

Los ésteres son compuestos químicos producidos por la actividad esterásica de los microorganismos fermentadores. Estos microorganismos actúan esterificando los ácidos y alcoholes presentes en su entorno. Los ésteres son compuestos muy fragantes, que tienen un bajo umbral de detección sensorial y dan notas frutales al aroma del embutido (Stahnke, 1994; Montel et al., 1996).

La familia de los ésteres fue la que presentó el mayor número de compuestos, ya que se determinaron 13 compuestos distintos, siendo el ácido acético etil éster (4,37), el ácido hexanoico etil éster (2,35) y el 1,2,3, propanetriol triacetato (2,98) los ésteres mayoritarios.

5.3.5.2. Contribución de las distintas familias químicas a la fracción volátil del Chorizo Riojano estándar

Además de identificar y cuantificar los compuestos químicos que componen la fracción volátil del Chorizo Riojano, también interesaba conocer la contribución de las distintas familias químicas a la fracción volátil del Chorizo Riojano. Para ello se ha calculado el porcentaje que cada una de estas familias representaba de dicha fracción (Figura 5.27).

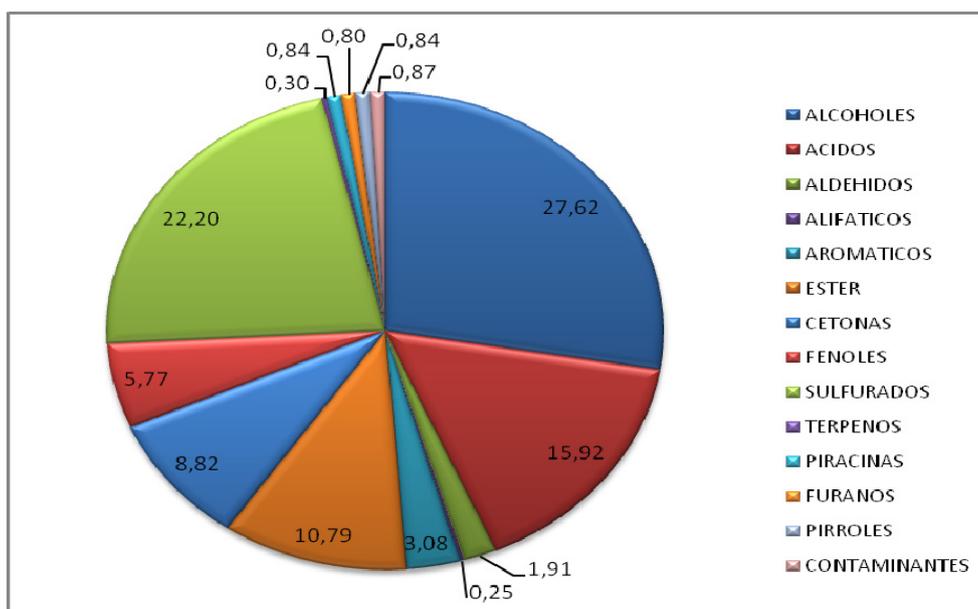


Figura 5.27. Contribución de las distintas familias químicas identificadas a la fracción volátil del Chorizo Riojano ($n=48$) (expresado en %).

Las diferentes familias químicas se clasificaron en cuatro grupos, en función de su porcentaje de participación en la fracción volátil del Chorizo Riojano:

1º.- Grupo de las familias mayoritarias, aquellas que contribuyeron con porcentajes superiores al 15%: los alcoholes (27,62%), los compuestos sulfurados (22,20%) y los ácidos (15,92%). Sólo estas tres familias ya justificaron casi el 66% de la fracción volátil del Chorizo Riojano.

2º.- Grupo formado por las familias que contribuyeron con porcentajes entre el 5% y el 15%: los ésteres (10,79%), las cetonas (8,82%) y los fenoles (5,77%).

3º.- Grupo representado por las familias responsables del 1% al 5%: los hidrocarburos aromáticos (3,08%) y los aldehídos (1,91%).

4º.- Grupo de familias minoritarias, cuyos porcentajes de participación fueron inferiores al 1%: los furanos (0,80%), las pirazinas y pirroles (ambos con un 0,84%), los terpenos (0,30%) y los hidrocarburos alifáticos (0,25%).

También interesaba conocer la contribución, a la fracción volátil del Chorizo Riojano, de cada uno de los compuestos químicos identificados. Para ello se calcularon los porcentajes que cada uno de estos compuestos representaba, de forma independiente, respecto a la fracción volátil del chorizo (Tablas 5.14-5.24) y respecto a la familia química a la que pertenecía (Figuras 5.28-5.37).

➤ **ALCOHOLES**

En la Tabla 5.14 se detallan los porcentajes que cada uno de los alcoholes identificados representó de la fracción volátil y la Figura 5.28 muestra los porcentajes de esos compuestos respecto a su familia química.

Entre las familias mayoritarias, los alcoholes participaron en la fracción volátil del Chorizo Riojano con un 27,62% (Tabla 5.15).

ALCOHOLES	FRACCIÓN VOLÁTIL (%)
Etanol	14,98
2,3-Butanediol	7,49
1-Hexanol	0,35
3-metil-1-butanol	0,85
2-(2-Etoxi etoxi) etanol	3,01
Benceno metanol	0,64
Benceno etanol	0,36
TOTAL	27,62

Tabla 5.14. Distribución porcentual de los diferentes alcoholes identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.

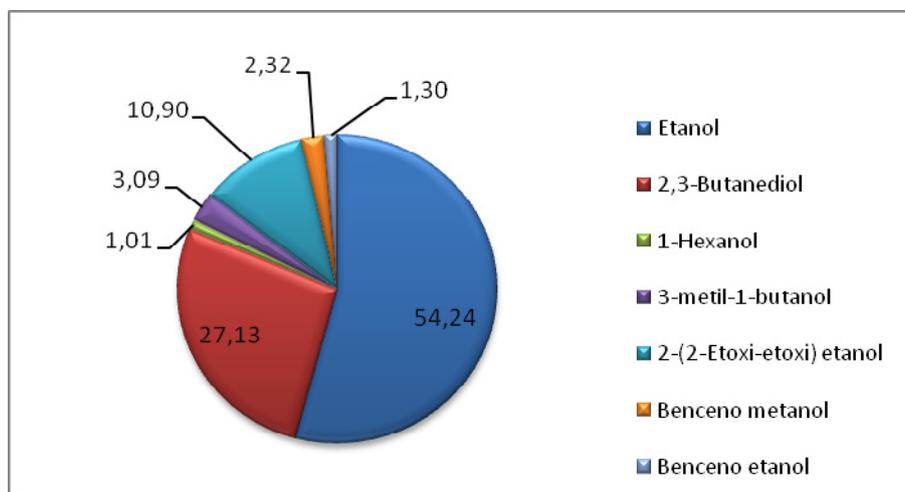


Figura 5.28. Distribución porcentual de los diferentes alcoholes identificados respecto a su familia química.

Aunque el etanol fue el alcohol predominante, ya que supuso el 54,24% de su familia (Figura 5.28), solo contribuyó en un 14,98% a la fracción volátil del Chorizo Riojano (Tabla 5.14). El 2,3-Butanediol representó un 27,13% de la familia de alcoholes, pero sólo un 7,49% de la fracción volátil total del Chorizo Riojano.

➤ **COMPUESTOS SULFURADOS**

En la Tabla 5.15 se muestran los porcentajes con los que cada uno de los compuestos sulfurados contribuyó a la fracción volátil del Chorizo Riojano, y la Figura 5.28 recoge los porcentajes de esos compuestos respecto a su familia química.

Como se observa en la Tabla 5.15, la familia de los compuestos sulfurados representó un 22,20% del perfil volátil del Chorizo Riojano.

COMPUESTOS SULFURADOS	FRACCIÓN VOLÁTIL (%)
3-metiltio-1-propeno (allil metil sulfido)	2,20
3,3-tiobis-1-propeno (diallil sulfido)	0,73
Di-2-propenil disulfido (diallil disulfido)	5,48
Disulfido metil 2-propenil	1,90
Thiirano metil	10,95
Disulfuro de carbono	0,93
TOTAL	22,20

Tabla 5.15. Distribución porcentual de los diferentes compuestos sulfurados identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.

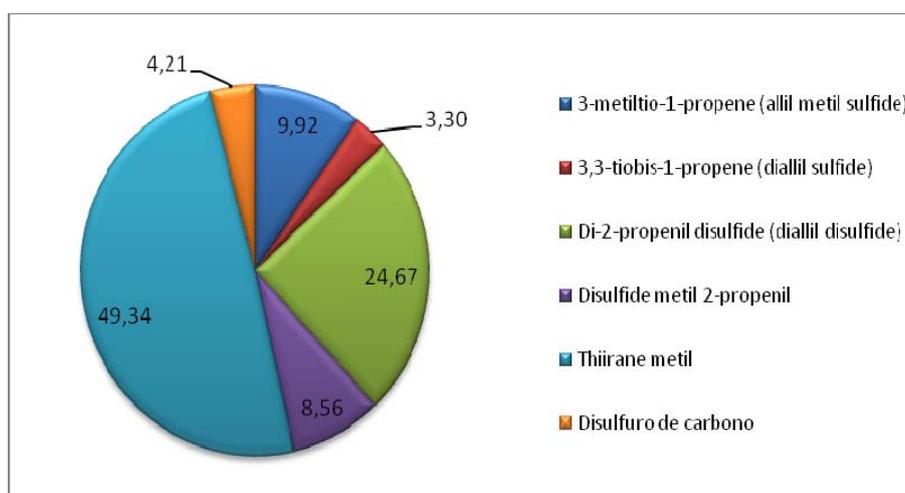


Figura 5.29. Distribución porcentual de los diferentes compuestos sulfurados identificados respecto a su familia química.

El compuesto thiirano metil supuso prácticamente la mitad (49,34%) de la familia de los compuestos sulfurados (Figura 5.30) y contribuyó al 10,95% de la fracción volátil del Chorizo Riojano (Tabla 5.15). El resto de los compuestos de esta familia presentaron porcentajes variables entre el 24,67% del di-2-propenil disulfido, que supuso el 5,48% del perfil volátil del Chorizo Riojano, y el 3,3-tiobis-1-propeno que representó sólo 3,30% de su familia y únicamente el 0,73% de la fracción volátil del chorizo.

➤ **ÁCIDOS CARBOXÍLICOS**

El 15,92% del perfil volátil del Chorizo Riojano se debió a los compuestos pertenecientes a la familia de los ácidos carboxílicos, última del grupo de las familias mayoritarias (Tabla 5.16). Los compuestos químicos pertenecientes a esta familia y sus porcentajes de distribución se muestran en la Figura 5.30.

ÁCIDOS	FRACCIÓN VOLÁTIL (%)
Ácido acético	11,73
Ácido hexanoico	0,57
Ácido pentanoico	1,58
Ácido 3-metil butanoico	1,81
Ácido 2-metil-1(1,1-dimetil etil) propanoico	0,22
TOTAL	15,92

Tabla 5.16. Distribución porcentual de los diferentes ácidos identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.

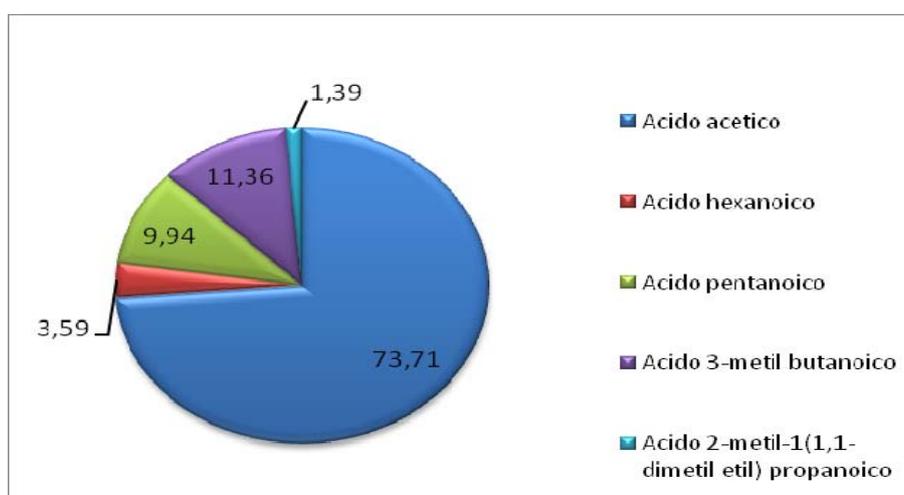


Figura 5.30. Distribución porcentual de los diferentes ácidos identificados respecto a su familia química.

El ácido carboxílico mayoritario fue el ácido acético, que supuso el 73,71% de esta familia (Figura 5.31), pero únicamente contribuyó al 11,73% de la fracción volátil del Chorizo Riojano (Tabla 5.16). Detrás se encontró el ácido 3-metil butanoico y el ácido pentanoico que representaron el 11,36% y un 9,94%, respectivamente, de esta familia química, pero sólo el 1,81% y el 1,58%, respectivamente, de la fracción volátil total.

➤ ÉSTERES

Se comentan a continuación los resultados correspondientes a las familias químicas que fueron responsables del 5 al 15 % de la fracción volátil del Chorizo Riojano.

La familia de los ésteres fue la que presentó mayor diversidad, con 13 compuestos químicos diferentes, y contribuyó al 10,79% del perfil volátil del chorizo. Sin embargo, ninguno de los compuestos de esta familia química supuso más de un 2% de la fracción volátil del Chorizo Riojano (Tabla 5.17).

ÉSTERES	FRACCIÓN VOLÁTIL (%)
Etil 2-hidroxi propanoato	0,35
Ácido acético etil éster	1,92
Ácido propanoico 2-metil etil éster	0,26
Ácido butanoico etil éster	1,30
Ácido butanoico 2-metil etil éster	0,81
Ácido butanoico 3-metil etil éster	0,80
Ácido hexanoico metil éster	0,39
Ácido hexanoico etil éster	1,52
Ácido octanoico etil éster	0,87
3-metil-1-butanol acetato	0,20
1,2,3-propanetriol triacetato	1,34
Ácido 1,2-benceno dicarboxílico bis 2-metil propil éster (diisobutil ftalato)	0,60
Ácido decanoico etil éster	0,42
TOTAL	10,79

Tabla 5.17. Distribución porcentual de los diferentes ésteres identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.

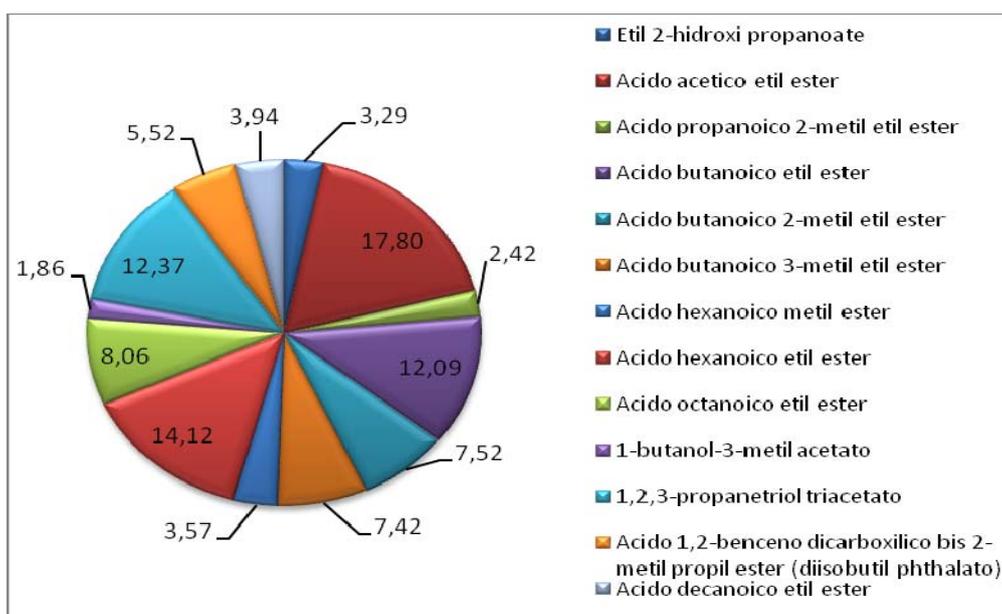


Figura 5.31. Distribución porcentual de los diferentes ésteres identificados respecto a su familia química.

Los ésteres presentes en el Chorizo Riojano se formaron en la etapa de curado mediante reacciones de esterificación. En la Figura 5.31 se aprecia que el ácido acético etil éster fue el compuesto más abundante, constituyendo el 17,80% de su familia, pero únicamente representó el 1,92% de la fracción volátil del Chorizo Riojano (Tabla 5.17). Los siguientes compuestos mayoritarios fueron el ácido hexanoico etil éster (14,12%), el 1,2,3, propanetriol acetato (12,37%) y el ácido butanoico etil éster (12,09%) (Figura 5.31).

➤ **CETONAS**

La siguiente familia de compuestos que se describe es la familia de las cetonas que representó el 8,82% de la fracción volátil total del chorizo. En la Tabla 5.18, se detallan los porcentajes que cada una de las cetonas identificadas representó de la fracción volátil de los Chorizos Riojanos analizados y en la Figura 5.32 se muestran los porcentajes de distribución de las distintas cetonas identificadas.

CETONAS	FRACCIÓN VOLÁTIL (%)
Acetoína (3-Hidroxi-2-butanona)	8,36
6-metil-5-hepten-2-ona	0,14
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	0,18
2-heptanona	0,14
TOTAL	8,82

Tabla 5.18. Distribución porcentual de las diferentes cetonas identificadas en la fracción volátil del Chorizo Riojano.

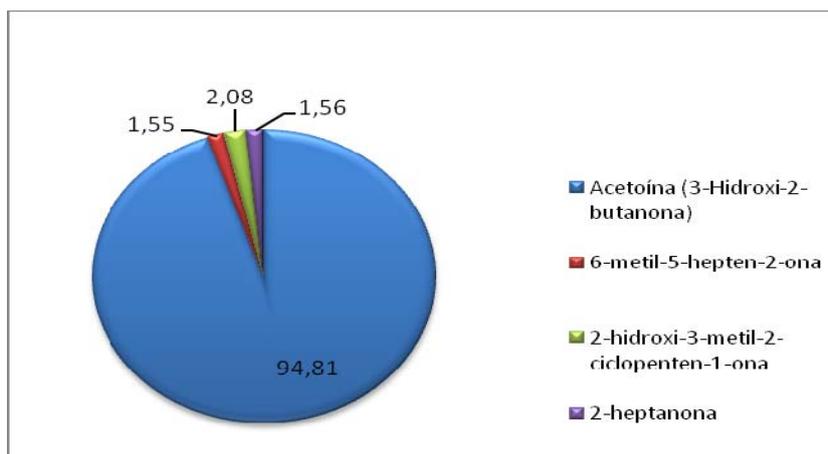


Figura 5.32. Distribución porcentual de las diferentes cetonas identificadas respecto a su familia química.

La acetoína, por sí sola, supuso el 94,81% de la familia de cetonas, pero sólo representó el 8,36% de la fracción volátil del Chorizo Riojano (Tabla 5.18). El resto de cetonas se cuantificaron en valores muy reducidos, y su contribución a la fracción volátil del Chorizo Riojano no superó en ningún caso el 0,2%.

➤ **FENOLES**

Los compuestos integrantes de la familia de los fenoles provienen principalmente de las especias pimentón y ajo. Después de los ésteres, los fenoles fue la familia con mayor número de compuestos (10), sin embargo, su aportación a la fracción volátil del Chorizo Riojano sólo fue de un 5,72% (Tabla 5.19).

FENOLES	FRACCIÓN VOLÁTIL (%)
Fenol	1,33
p-Cresol (4-metil-Fenol)	0,35
2-metoxi Fenol	1,24
2-metil Fenol	0,32
3-metil Fenol	0,84
3,5-dimetil Fenol	0,14
p-Creosol (2-metoxi-4-metil-Fenol)	0,36
2-metoxi-4-etil-Fenol	0,22
Carvacrol (2-metil-5-(1-metil etil) Fenol)	0,42
2,6-dimetoxi-Fenol	0,54
TOTAL	5,77

Tabla 5.19. Distribución porcentual de los diferentes fenoles identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.

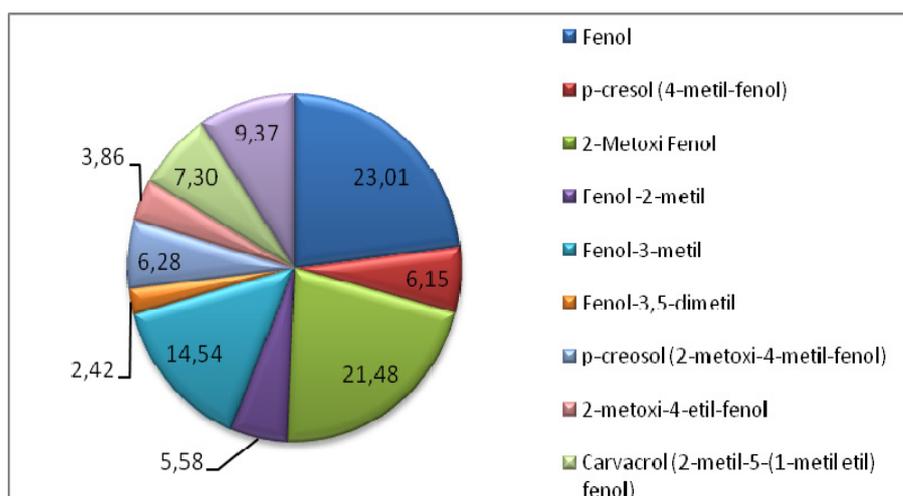


Figura 5.33. Distribución porcentual de los diferentes fenoles identificados respecto a su familia química.

Los compuestos fenólicos mayoritarios fueron el fenol y el 2-metoxi fenol que representaron un 1,33% y 1,24%, respectivamente, de la fracción volátil del Chorizo Riojano (Tabla 5.19), aunque cada uno de ellos supuso el 23,01% y el 21,48%, respectivamente, de su familia química (Figura 5.33). Los demás compuestos fenólicos no contribuyeron en más del 1% al perfil volátil del chorizo.

➤ HIDROCARBUROS AROMÁTICOS

Las dos familias químicas que fueron responsables del 1 al 5% de la fracción volátil del Chorizo Riojano fueron los hidrocarburos aromáticos y los terpenos.

En la familia de los hidrocarburos aromáticos sólo se identificaron 3 compuestos con radicales de cadena corta. Esta familia tuvo una contribución limitada en el perfil volátil del Chorizo Riojano con sólo un 3,08% (Tabla 5.20).

HIDROCARBUROS AROMÁTICOS	FRACCIÓN VOLÁTIL (%)
Etil benceno	0,49
1,3-dimetil benceno	2,18
1,4-dimetil benceno	0,41
TOTAL	3,08

Tabla 5.20. Distribución porcentual de los diferentes hidrocarburos aromáticos identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.

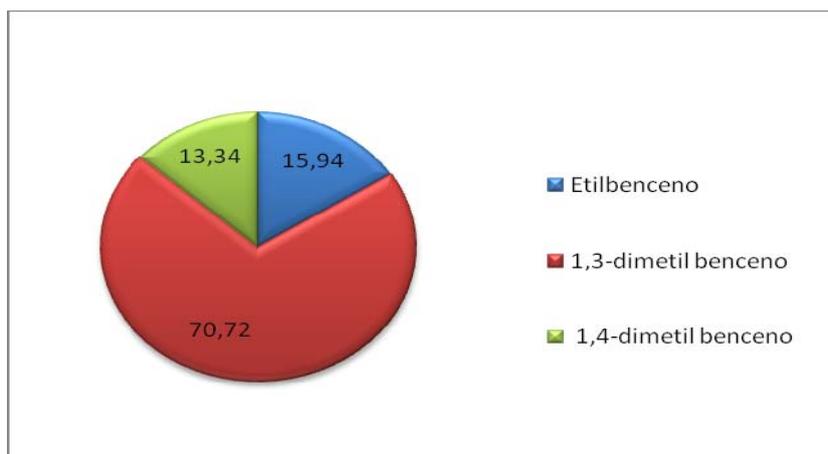


Figura 5.34. Distribución porcentual de los diferentes hidrocarburos aromáticos identificados respecto a su familia química.

Como sólo se identificaron 3 hidrocarburos aromáticos, el porcentaje de participación de cada uno de ellos a su familia química fue elevado, pero su aportación a la fracción volátil del Chorizo Riojano fue limitada. El 1,3-dimetil benceno aportó un 2,18%, el etilbenceno con un 0,49% y 1,4-dimetil benceno con un 0,41% (Tabla 5.20).

➤ ALDEHÍDOS

Los aldehídos contribuyeron a la fracción volátil del Chorizo Riojano en un 1,91% (Tabla 5.21). En la Figura 5.35 se expresan los resultados obtenidos de esta familia.

ALDEHÍDOS	FRACCIÓN VOLATIL (%)
3-Metil butanal	0,46
Benceno acetaldehído	0,86
Hexanal	0,25
Nonanal	0,34
TOTAL	1,91

Tabla 5.21. Distribución porcentual de los diferentes aldehídos identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.

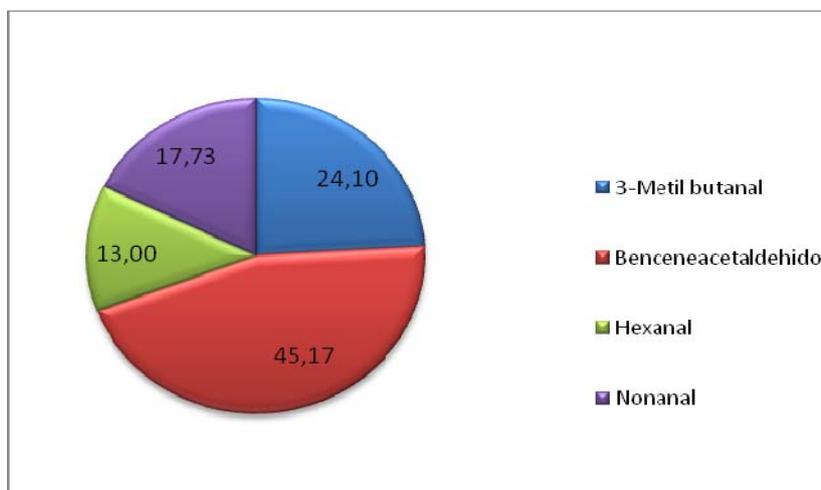


Figura 5.35. Distribución porcentual de los diferentes aldehídos identificados respecto a su familia química.

El compuesto mayoritario fue el benceno acetaldehído, que supuso el 41,17% de la familia de aldehídos (Figura 5.35), pero sólo participó en el 0,86% de la fracción volátil del Chorizo Riojano (Tabla 5.21). Detrás estuvo el 3-metil butanal con un 0,46%. Ambos aldehídos se forman a partir de la degradación de aminoácidos en el proceso de maduración del propio chorizo.

En cambio, el resto de aldehídos tuvieron una limitada aportación a la fracción volátil del Chorizo Riojano, 0,34% el nonanal y el 0,25% el hexanal (Tabla 5.21).

➤ TERPENOS

Finalmente se muestran los resultados correspondientes a las familias minoritarias, aquellas cuya contribución a la fracción volátil fue inferior al 1%.

Únicamente se obtuvieron 2 compuestos pertenecientes a la familia de los terpenos. Dichos compuestos provienen de las especias que se utilizaron en la elaboración del Chorizo Riojano, pimentón y ajo y representaron un 0,30% de su fracción volátil (Tabla 5.22).

TERPENOS	FRACCIÓN VOLATIL (%)
α- pineno	0,16
Limoneno	0,14
TOTAL	0,30

Tabla 5.22. Distribución porcentual de los diferentes terpenos identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.

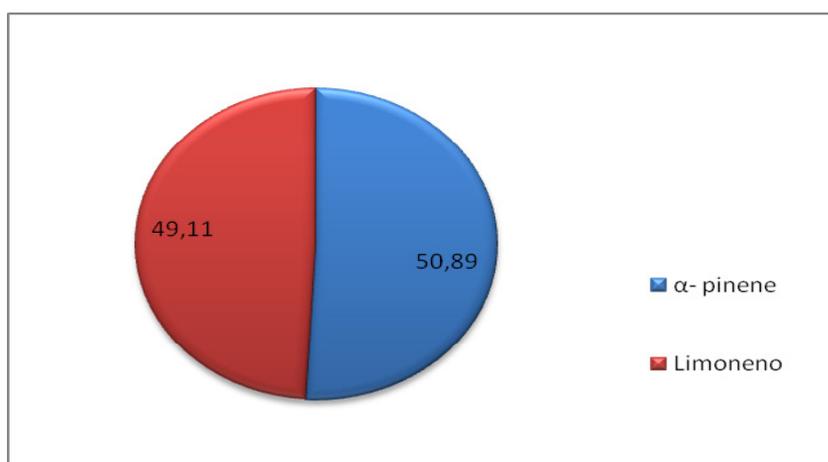


Figura 5.36. Distribución porcentual de los diferentes terpenos identificados respecto a su familia química.

Los resultados obtenidos para los compuestos de la familia de los terpenos indican que ambos compuestos tuvieron una aportación muy similar en el perfil volátil del Chorizo Riojano, de 0,14% el α - pineno y 0,16% el limoneno.

➤ **FURANOS**

La Tabla 5.23 y la Figura 5.37 recogen los datos correspondientes a los compuestos de la familia de los furanos, los cuales representaron solamente un 0,80% de la fracción volátil del Chorizo Riojano.

FURANOS	FRACCIÓN VOLÁTIL (%)
2-Pentil-furano	0,21
2-metanol furano (alcohol furfural)	0,59
TOTAL	0,80

Tabla 5.23. Distribución porcentual de los diferentes furanos identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.

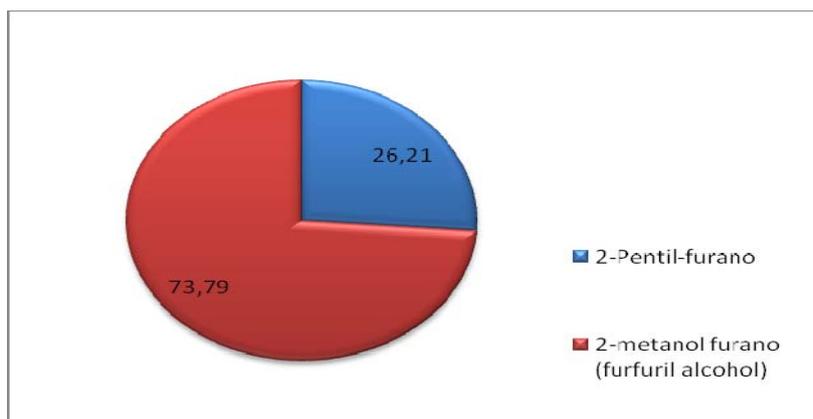


Figura 5.37. Distribución porcentual de los diferentes furanos identificados respecto a su familia química.

De los dos compuestos volátiles obtenidos en esta familia, el 2-metanol furano fue el que supuso las tres cuartas partes del total (73,79%), mientras que únicamente contribuyó en un 0,59% al perfil volátil del chorizo. El otro furano, 2-pentil furano, supuso el 0,21% de dicha fracción volátil.

➤ **HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS, PIRAZINAS Y PIRROLES**

Para concluir, el último grupo de familias que se analizó fue la de los hidrocarburos alifáticos, pirazinas, y pirroles. Para cada una de estas tres familias químicas solamente se identificó un compuesto químico.

En la Tabla 5.24 se muestran los resultados obtenidos para los hidrocarburos alifáticos, las pirazinas y los pirroles.

HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS	FRACCIÓN VOLÁTIL (%)
Octano	0,25
PIRAZINAS	FRACCIÓN VOLÁTIL (%)
Tetrametil pirazina	0,84
PIRROLES	FRACCIÓN VOLÁTIL (%)
1-metil-1H-Pirrol	0,84

Tabla 5.24. Distribución porcentual de los diferentes hidrocarburos alifáticos, pirazinas y pirroles identificados en la fracción volátil del Chorizo Riojano.

5.3.5.2. Conclusiones de la fracción volátil del Chorizo Riojano

Las familias químicas con mayor representación en la fracción volátil del Chorizo Riojano, por la cantidad en la que estaban presentes sus compuestos fueron los alcoholes (27,62%), los compuestos sulfurados (22,20%) y los ácidos (15,92%), seguido de los ésteres (10,79%), las cetonas (8,82%) y los fenoles (5,77%).

Considerando toda la información mostrada hasta el momento se puede concluir que las familias químicas que mostraron una mayor diversidad, por el número de compuestos identificados en cada una de ellas, fueron los ésteres (13), los fenoles (10), los alcoholes (7), los compuestos sulfurados (6) y los ácidos (5).

Los compuestos químicos que mostraron mayor aportación a la fracción volátil del Chorizo Riojano fueron el etanol (14,98%), el ácido acético (11,73%), el compuesto sulfurado thirano metil (10,95%), la acetoína (8,36%) y el hidrocarburo aromático 1,3-dimetil benceno (2,18%). El resto de los compuestos químicos presentaron una aportación a la fracción volátil del Chorizo Riojano que no superó, en ningún caso, el 2%.

Todos estos compuestos provienen de las materias primas y/o de las reacciones metabólicas que tienen lugar durante la maduración del chorizo. Dichas reacciones son: auto-oxidación lipídica, fermentación de carbohidratos, degradación de aminoácidos y los fenómenos de esterificación.

Con todos estos resultados se ha intentado caracterizar la fracción volátil del Chorizo Riojano. La caracterización y evaluación de estas fracciones volátiles se ha realizado desde un punto de vista cualitativo y cuantitativo.

Desde el punto de vista cualitativo se ha considerado:

- La identificación de cada uno de los compuestos detectados en las muestras de cada chorizo
- La familia química a la que pertenece cada compuesto químico identificado
- La procedencia de cada uno de los compuestos químicos, que puede ser bien a partir de las materias primas (incluidas las especias) o generados en la etapa de curado
- Los umbrales de detección sensorial de algunos compuestos en particular o de las familias químicas.

Desde un punto de vista cuantitativo se ha tenido en cuenta:

- El número total de compuestos químicos que componen la fracción volátil de cada tipo de chorizo
- La distribución de cada compuesto en función de la familia química a la que pertenece
- Las cantidades de cada compuesto que se determinaron en cada tipo de chorizo
- Las proporciones que cada compuesto químico representaba en su familia química
- La contribución de cada compuesto a la fracción volátil del chorizo en el que se detectó.

Para concluir, y a pesar de la gran variabilidad y heterogeneidad que presenta la fracción volátil del Chorizo Riojano, los principales compuestos volátiles que se han detectado en dicho producto crudo curado son: tiirano metil, allil metil sulfido, 1-metil -1H- pirrol, tetrametil pirazina, fenol, 2-metoxi fenol, ácido butanoico 3-metil etil éster, acetoína, 3-metil butanal y 2,3-butanediol.

Es necesario señalar, que no se debe confundir fracción volátil con fracción aromática. La fracción volátil está formada por el conjunto de compuestos químicos que se volatilizan en una determinada matriz alimentaria cuando se someten a una determinada temperatura. Sin embargo, la fracción aromática está formada sólo por aquellos compuestos químicos de la fracción volátil que son capaces de estimular determinados receptores olfativos y gustativos en el consumidor. Cuando el consumidor detecta estos compuestos volátiles, percibe sensaciones olfativas y gustativas que constituyen el sabor y el olor de un matriz alimentaria.

Cabe resaltar, que la detección sensorial de un determinado compuesto químico depende de su umbral de percepción, tanto olfativo como gustativo, y que no existe una correlación entre la cantidad de un compuesto químico en la fracción volátil de un determinado alimento y la intensidad con la que ese mismo compuesto puede ser o no percibido sensorialmente. Por tanto, cuando en el texto se indica que un compuesto químico contribuye a la fracción volátil de un determinado chorizo en mayor o menor porcentaje, no significa que vaya a ser percibido con mayor o menor intensidad por el consumidor.

Por esta razón, los resultados obtenidos en el presente estudio deben ser completados y complementados con los resultados de la evaluación sensorial de los chorizos analizados que se reflejará en el capítulo VII de la presente memoria. De este modo se podrá establecer la influencia, de cada uno de los compuestos químicos que componen la fracción volátil del chorizo, en el análisis sensorial de este producto.

5.4. BIBLIOGRAFIA

Aguirrezabal, M. (2000). The effect of paprika, garlic and salt on rancidity in dry sausages. *Meat Science*, 54, 77-81.

Arthur, C.L. y Pawliszyn, J. (1990). Solid phase microextraction with thermal. Desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry*, 62, 2145.

Blank, I., Devaud, S., Fay, L. B., Cerny, C., Steiner, M., Zurbriggen, B. (2001). Odor-active compounds of dry-cured meat: Italian-type salami and Parma ham. En: *Aroma-active compound in foods. Chemistry and sensory properties*. Eds. Takeoka, G. R., Güntert, M., Engel, K. H. American Society, Washington, 794. 9-20.

Berger, L.A., Hammes, W.P. Knauf, H.J. (1994). Starters in the processing of meat product. *Meat Science*, 36, 155-168.

Berger, R.G. y Schmidt, S. (1998a). Conjugated linoleic acid in meat and meat products. *Meat Science*, 73, 29-41.

Berger, R.G. y Schmidt, S. (1998b). Aroma compounds in fermented sausages of different origins. *Meat Science*, 31, 559-567.

Bruna, J.M., Hierro, E.M., de la Hoz, L., Mottram, D.S., Fernández, M., Ordóñez, J.A. (2001a). The contribution of *Penicillium aurantiogriseum* to the volatile composition and sensory quality of dry fermented sausages. *Meat Science*, 59, 97-107.

Bruna, J.M., de la Hoz, L., Fernández, M., Ordóñez, J.A. (2001b) Microbial and physico-chemical changes during the ripening of dry fermented sausages superficially inoculated with or having added an intracellular cell-free extract of *Penicillium aurantiogriseum*. *Meat Science*, 59, 87-96.

Brunton, N. P., Cronin, D. A., Monahan, F. J. y Durcan, R. (2000). A comparison of solid-phase microextraction (SPME) fibres for measurement of hexanal and pentanal in cooked turkey. *Food Chemistry*, 68 (3), 339-345.

Calkins, C.R. y Hodgen J. (2007). A fresh look a meat flavor. *Meat Science*, 77, 63-80.

Campos, M.M. Alonso, V., Beltrán, J.A (2007). Effect of crossbreeding and gender on meat quality and fatty acid composition in pork. *Meat Science*, 81, 209-217.

Casaburi, A., di Monaco, R., Cavella, S., Toldrá, F., Ercolini, D., Villani, F. (2008). Proteolytic and lipolytic starter cultures and their effect on traditional fermented sausages ripening and sensory traits. *Food Microbiology*, 25, 335– 347.

Demeyer, M., Raemakers, A., Rizzo, A., Holck, A., de Smedt, B., Brink, B., Hagen, C., Montel, E., Zanardi, E., Murbrek, F., Leroy, F., Vandendressche, K., Lorentsen, K., Venema, K., Sunesen, L., Stahnke, L., de Vuyst, L., Talon, R., Chizzolini, R., Eerola, S. (2000). Control of bioflavour and safety in fermented sausages: first results of a European project. *Food Research International*, 33, 171-180.

Di Cagno, R., Chaves, C., Gobbetti, M. (2008). Comparison of the compositional, microbiological, biochemical and volatile profile characteristics of three Italian PDO fermented sausages. *Meat Science*, 79, 224-235.

Durá, M.A., Flores, M., Toldrá, F. (2004). Effect of *Debaromyces* spp. on aroma formation and sensory quality of dry-fermented sausages. *Meat Science*, 68, 439-446.

Edwards, R. A., Ordoñez, J. A., Dainty, R. H., Hierro, E. M., y De la Hoz, L. (1999). Characterization of the headspace volatiles compounds of selected Spanish dry fermented sausages. *Food Chemistry*, 64, 461–465.

Elmore, J. S., Mottram, D. S., Hierro, E. (2001). Two-fibre solid-phase microextraction combined with gas chromatography–mass spectrometry for the analysis of volatile aroma compounds in cooked pork. *Journal of Chromatography A*, 905, 233–240.

Fernández Diez, A. (2013). Estudio del efecto de diversos factores tecnológicos sobre las características de calidad del charqui, el chorizo y un embutido crudo-curado bajo en grasa, con especial interés en los compuestos volátiles. Tesis Doctoral, Universidad de León.

Flores, J., Bermell, S. (1995). Curado de embutidos. Consecuencias de la acidificación y factores que afectan. *Fleischwirtsch, Español*, 2, 22-26.

Flores, M., Navarro, J.L., Marco, A. (2004). Volatile compounds of dry-fermented sausages as affected by solid-phase microextraction (SPME). *Food Chemistry*, 84, 633–641.

Flores M. (2010). Sensory acceptability of slow fermented sausages based on fat content and ripening time. *Meat Science*, 86, 251-257.

Gianelli, M.P. Flores, M. Toldrá F. (2002). Headspace concentration of selected dry-cured aroma compounds in model systems as affected by curing agents. *Meat Science*, 102, 488-493.

Kovats, E. S. (1965). Gas chromatographic characterization of organic substances in the retention index system. In J. C. Giddings, & R. A. Keller (Eds.), *Advances in chromatography* (pp. 229–247). New York: Marcel Dekker, Inc.

López, M., de la Hoz, L., Ordoñez, J.A. (1992). Volatile compound of dry hams from Iberian pigs. *Meat science*, 31, 267-277.

Marco Celdrán, A. (2007). Caracterización de los compuestos aromáticos en embutidos crudos curados y estudio de los factores que afectan a su generación. Tesis Doctoral, Universidad de Valencia.

Marco, A., Navarro, J.L., Flores, M. (2004). Volatile compounds of dry-fermented sausages as affected by solid-phase microextraction (SPME). *Food Chemistry*. 633–641.

Marco, A., Navarro, J.L., Flores, M. (2006). The influence of nitrite and nitrate on microbial, chemical and sensory parameters of slow dry fermented sausage. *Meat Science*, 73, 660-673.

Marco, A., Navarro, J.L., Flores, M. (2008). The quality of dry fermented sausages as affected by fermentation stage and curing agents. *European Food Research and Technology*, 226, 449-458.

Martínez, L., Djenane, D., Cilla, I., Beltrán, J. A., Roncales, P. (2006). Effect of varying oxygen concentrations on the shelf-life of fresh pork sausages packaged in modified atmosphere. *Food Chemistry*, 94, 219-225.

Mateo, J. (1996). Volatile Compounds in Chorizo and Their Changes During Ripening. *Meat Science*, 44, 4, 255-213.

Meynier, A., Meynier, E., Novelli, R., Chizzolini, E., Zanardi, G., Gandemer (1999). Volatile compounds of commercial milano salami. *Meat Science*, 51, 175–183.

Montel, M. C., Reitz, J., Talón, R., Berdagué, J. L. y Rousset, A. S. (1996). Biochemical activities of *Micrococcaceae* and their effects on the aromatic profiles and odours of a dry sausage model. *Food Microbiology*, 13, 489-499.

Muriel, M.E., Ruiz, L.J., Petronm, M.J., Antequera-Rojas, M.T. (2002a). Características de calidad en carne fresca de cerdo Ibérico. *Mundo Ganadero*, 10, 55-59

Muriel, E., Antequera, T., Ruiz, J. (2002b). Efecto del tipo de músculo sobre parámetros de calidad en carne fresca de cerdo ibérico. *Ciencia y Tecnología Alimentaria*, (3), 4, 241-247

Muriel, E., Antequera, T., Petro, M.J., Andrés, A.I., Ruiz, J. (2004). Volatile compounds in Iberian dry-cured loin. *Meat Science* 68, 391–400.

Olesen, P.T., Meyer, A.S., Stahnke, L.H. (2004). Generation of flavour compounds in fermented sausages the influence of curing ingredients, *Staphylococcus* starter culture and ripening time. *Meat Science*, 66, 675-687.

Olivares, A., Navarro, J.L., Flores, M. (2009). Distribution of volatile compounds in lean and subcutaneous fat tissues during processing of dry fermented sausages. *Food Research International*, 42, 1303-1308.

Orden 6080/1980 (1980). Norma de calidad para los productos cárnicos embutidos crudos-curados en el mercado interior. B.O.E. núm. 70 de 21/03/1980.

Ordóñez, J.A. (1999). *Tecnología de los alimentos, Volumen II. Alimentos de origen animal*. Madrid: Editorial Síntesis.

Pawliszyn, J. (1999). A comparison of solid-phase microextraction (SPME) fibres for measurement of hexanal and pentanal in cooked turkey. *Meat Science*, 68, 339-345.

Roseiro, L.C., Santos, C., Sol, M., Borges, M.J., Anjos, M., Gonçalves, H., Carvalho, A.S. (2008). Proteolysis in Painho de Portalegre dry fermented sausage in relation to ripening time and salt content. *Meat Science*, 79, 784- 794.

Ruiz, J., Ventanas, J., Cava, R. (2001). New Device for Direct Extraction of Volatiles in Solid Samples Using SPME. *J. Agric. Food Chem.* 49, 5115-5121.

Spaziani, M., del Torre, M., Stecchini, M.L. (2009). Changes of physicochemical, microbiological, and textural properties during ripening of Italian low-acid sausages. Proteolysis, sensory and volatile profiles. *Meat Science*, 81, 77-85.

Stahnke, L.H. (1994). Aroma components from dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus*. *Meat Science*, 38, 39–53.

Stahnke, L.H. (1995a). Dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus* at different temperatures and with different ingredient levels. Part II. Volatile components. *Meat Sciences*, 41(2), 193–209.

Stahnke, L.H. (1995b). Dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus* at different temperatures and with different ingredient levels. Part III. Sensory evaluation. *Meat Science*, 41(2), 211–223.

Stahnke, L.H. (1999). Volatiles produced by *Stafilococcus carnosus* during growth in sausage minces. Part II. The influence of growth parameters. *Meat Science*, 32, 365-371.

Stahnke, L.H. (2003). Flavor formation in fermented sausages – the influence of bacteria., 49th International Congress of Meat Science and Technology. *Brazilian Journal of Food Technology*, 6, 112-118.

Summo, C., Caponio, F., Paradiso, V.M., Pasqualone, A., Gomes, T. (2010). Vacuum-packed ripened sausages: Evolution of oxidative and hydrolytic degradation of lipid fraction during long-term storage and influence on the sensory properties. *Meat Science*, 84, 147-151.

Sunesen, L.O., Dorigoni, V., Zanardi, E., Stahnke, L. (2001). Volatile compounds released during ripening in Italian dried sausage. *Meat Science*, 58, 93-97.

Ventanas, S., Ventanas, J., Cava, R., Ramírez, R., Estévez, M. (2003). Deterioro de la carne fresca de cerdo durante la refrigeración cambios en el perfil de ácidos grasos y generación de compuestos volátiles. *Alimentaria: Revista de tecnología e higiene de los alimentos*, 346, 47-54

Ventanas, S., Ventanas, J., Estévez, M. (2007). Estudio del perfil de compuestos volátiles en lomo curado de cerdo ibérico: influencia de la alimentación y del procesado. *Eurocarne*, Nº 160, octubre 2007.

Viallon, C., Young, O.A., Berdagué J.L., Rousset-Akrim, S., Theriez, M. (1997). Fat-borne volatiles and sheepmeat odour. *Meat Science*, 45, 183–200.

Weiss, J., Gibis, M., Schuh, V., Salminen, H. (2010). Advances in ingredient and processing systems for meat and meat products. *Meat Science*, 86, 196-213.

Páginas web:

www.acenologia.com

<http://mazinger.sisib.uchile.cl>

CAPÍTULO VI:

ANÁLISIS DE ÁCIDOS GRASOS

ÍNDICE:

6.1. INTRODUCCIÓN	247
6.1.1. Triglicéridos.....	247
6.1.2. Ácidos grasos.....	249
6.1.3. Perfil nutricional de la carne de cerdo	250
6.1.4. Principales ácidos grasos en la carne de cerdo	251
6.1.5. Factores que influyen en el contenido y en la composición de la grasa	253
6.1.6. Métodos de análisis	254
6.1.6.1 Extracción de la grasa.....	255
6.1.6.2. Saponificación y formación de los ésteres metílicos	256
6.1.6.3. Separación de los ésteres metílicos	257
6.2 MATERIAL Y MÉTODOS.....	258
6.2.1. Metodología para el análisis de ácidos grasos (Descripción y preparación de las muestras de análisis).....	258
6.2.2. Cuantificación de los ácidos grasos en las muestras de análisis	259
6.2.3. Muestras de materias primas.....	265
6.2.4. Muestras de Chorizo Riojano.....	265
6.2.5. Análisis estadístico.....	265
6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	266
6.3.1. Materias primas	267
6.3.1.2. Conclusiones de los ácidos grasos en las materias primas	273
6.3.2 Chorizo Riojano.....	274
6.3.2.1 Conclusiones de los ácidos grasos en el Chorizo Riojano	283

6.3.2.2. Parámetros de ácidos grasos para Chorizo Riojano Estándar	284
6.4. BIBLIOGRAFIA	285

ÍNDICE DE TABLAS:

Tabla 6.1. Nomenclatura de los triglicéridos.....	248
Tabla 6.2. Porcentajes típicos de triglicéridos en grasa de cerdo.	248
Tabla 6.3. Tabla de composición nutricional por 100 gramos de porción comestible	251
Tabla 6.4. Composición de los 37 componentes FAME Mix	260
Tabla 6.5. Las concentraciones de la disolución estándar (% MIX) y las concentraciones de diclorometano (%Cl ₂ H ₂) en la preparación de la recta patrón para la determinación de los ácidos grasos en materias primas.....	261
Tabla 6.6. Tabla Anova de un factor de los ácidos grasos presentes en las diferentes materias primas analizadas.	268
Tabla 6.7. Análisis cualitativo de los ácidos grasos minoritarios encontrados en las diferentes materias primas analizadas	269
Tabla 6.16. Materias primas utilizadas en la elaboración de las diferentes muestras de Chorizo Riojano analizadas	275
Tabla 6.17. Tabla Anova de un factor de los ácidos grasos presentes en los diferentes Chorizos Riojanos analizados.	276
Tabla 6.18. Análisis cualitativo de los ácidos grasos minoritarios encontrados en los Chorizos Riojanos analizados	277
Tabla 6.19. Descriptivo de los datos medios obtenidos del análisis de ácidos grasos de los Chorizos Riojanos analizados	284

ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura 6.1. Ejemplo de la estructura química de un ácido graso (ácido palmítico) 249

Figura 6.2. Clasificación de los ácidos grasos más importantes 249

Figura 6.3. Cromatografo de GC-MS utilizado en el análisis de ácidos grasos en materias primas y Chorizo Riojano 259

Figura 6.4. Cromatogramas superpuestos de todas las concentraciones de la disolución estándar..... 261

Figura 6.5. Recta de calibrado del ácido mirístico 262

Figura 6.6. Recta de calibrado del ácido palmítico 262

Figura 6.7. Recta de calibrado del ácido palmitoleico..... 262

Figura 6.8. Recta de calibrado del ácido esteárico 263

Figura 6.9. Recta de calibrado del ácido oleico 263

Figura 6.10. Recta de calibrado del ácido linoleico..... 263

Figura 6.11. Cromatograma obtenido de la disolución estándar, que incluye los ácidos grasos estudiados 264

Figura 6.12. Cromatograma obtenido del análisis de una muestra de magro primera..... 266

Figura 6.13. Cromatograma obtenido del análisis de ácidos grasos de un Chorizo Riojano estándar analizado por GC-MS..... 274

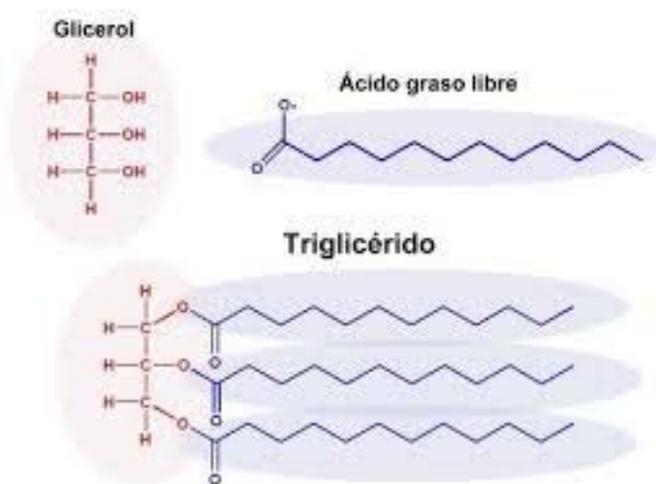
6.1. INTRODUCCIÓN

Los cerdos son animales monogástricos y muchos componentes de su dieta se transfieren desde el pienso a los tejidos muscular y adiposo. Por lo tanto, la alimentación de los cerdos tiene influencia sobre ciertos atributos de la calidad de la carne determinando, en parte, la composición de la grasa y su textura, el contenido de antioxidantes del músculo y la estabilidad a la oxidación. Además, si la materia prima se destina a la fabricación de productos curados, los procesos de evolución de la grasa dan lugar a compuestos que afectan al aroma del producto curado (García Rey et al., 2004).

Por lo tanto, el análisis de ácidos grasos es de gran interés para la industria cárnica por las implicaciones tecnológicas, nutricionales y sensoriales que se derivan de su composición (Nicolau y Kokotos, 2004; Sédébio y Christie, 1998; Livisay et al., 2000).

6.1.1. Triglicéridos

Los triglicéridos constituyen la fracción mayoritaria de los lípidos neutros y se encuentran principalmente en el tejido subcutáneo y en la grasa intermuscular. Están formados por moléculas de glicerol esterificadas con ácidos grasos. En general, en la posición 1 del glicerol se encuentran los ácidos grasos saturados, en el carbono 2 los ácidos grasos insaturados de cadena corta, y la posición 3 está ocupada por los ácidos grasos insaturados de cadena larga. Como excepción cabe señalar el comportamiento que presenta el ácido palmítico que ocupa la posición 2 del glicerol.



Nomenclatura de Triglicéridos	
Número de Carbono	Abreviatura
50	PPO
50	PSS
52	POS
52	POO
52	POL
52	PLL
54	SSS
54	SSO
54	SOO
54	OOO
54	OOL
54	OLL
54	LLL

P, Palmítico, S, esteárico, O, oleico, L, Linoleico
 Nota: La nomenclatura abreviada no indica la posición del ácido graso en la molécula de triglicérido

Tabla 6.1. Nomenclatura de los triglicéridos. Fuente: García Regueiro, 1997

Los triglicéridos mayoritarios en la grasa de cerdo tanto blanco como ibérico son: PPO, POS, POO, POL, SOO, OOO y OOL (ver Tabla 6.1 para nomenclatura). En el caso del cerdo ibérico el porcentaje de OOO es mayor que en el cerdo blanco que presenta un mayor porcentaje de POS (García Regueiro, 1997)

En la siguiente tabla (Tabla 6.2.) se muestran los porcentajes típicos de triglicéridos en muestras de cerdo blanco y cerdo ibérico con distintos tipos de alimentación (montanera sin pienso, recebo y pienso).

Porcentajes típicos de triglicéridos en grasa de cerdo				
Triglicérido	Cerdo blanco (*)	Cerdo ibérico (a)	Cerdo Iberico (b)	Cerdo Iberico (c)
PPO	8-10	3-4	5-7	7-10
POS	15-18	8-10	12-16	18-20
POO	31-35	30-35	30-35	29-34
POL	14-17	12-17	15-18	16-19
SOO	3-5	6-8	6-8	7-9
OOO	6-9	15-19	10-13	6-8
OOL	5-7	8-10	5-7	3-4
OOO/POS	0,4-0,5	1,9	0,8	0,4-0,3

Nomenclatura ver tabla 2. a) montanera sin pienso, b) recebo y c) pienso

Tabla 6.2. Porcentajes típicos de triglicéridos en grasa de cerdo. Fuente: García Regueiro, 1997

6.1.2. Ácidos grasos

Los ácidos grasos son compuestos orgánicos que poseen un grupo funcional carboxilo y una cadena hidrocarbonada larga que puede tener entre 4 y 36 átomos de carbono (Figura 6.1). La mayoría de los ácidos grasos naturales tiene un número par de átomos de carbono que oscila entre 12 y 24, siendo especialmente abundantes los de 16 y 18.

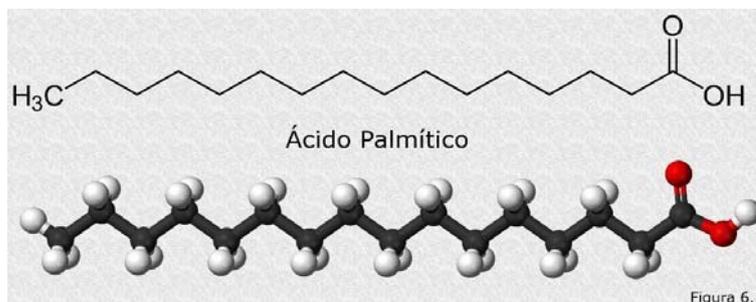


Figura 6.1. Ejemplo de la estructura química de un ácido graso (ácido palmítico)

Existen dos tipos principales de ácidos grasos: los saturados, que no poseen dobles enlaces, y los insaturados, que poseen uno o más dobles enlaces a lo largo de su cadena hidrocarbonada. Entre los insaturados los más abundantes son monoinsaturados, con un solo doble enlace entre los carbonos 9 y 10. Los ácidos grasos poliinsaturados suelen tener un doble enlace entre los carbonos 9 y 10 y los dobles enlaces 3 adicionales situados entre éste y el extremo metilo terminal de la cadena hidrocarbonada (Figura 6.2).

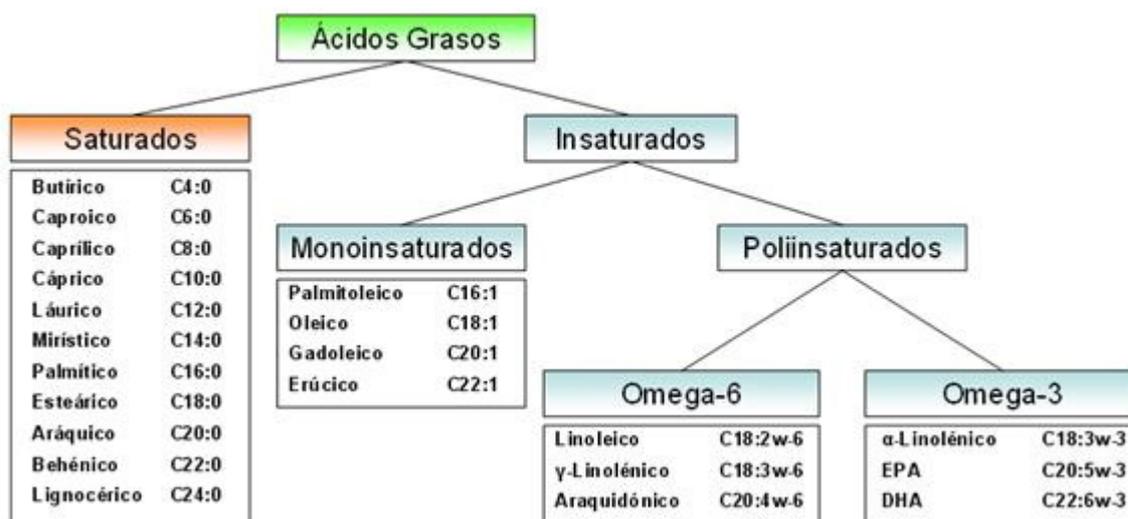


Figura 6.2. Clasificación de los ácidos grasos más importantes

La grasa es uno de los componentes mayoritarios de los embutidos crudo-curados. La naturaleza de los ácidos grasos constitutivos de la grasa incide sobre características importantes de la propia grasa y de los productos de los que forma parte, tales como la consistencia y facilidad para sufrir enranciamiento autooxidativo (Franco et al., 2004).

La consistencia de la grasa depende fundamentalmente de la proporción de triglicéridos que se encuentran en forma líquida o sólida a una determinada temperatura, es decir, del número de insaturaciones de las cadenas de ácidos grasos que constituyen los triglicéridos (López Bote, 2004).

De todos los ácidos grasos, el que muestra una correlación más elevada con la consistencia de la grasa del cerdo es el C18:0 (ácido esteárico), seguido del C18:2 (ácido linoleico) (López Bote, 2004).

Por consiguiente, las grasas ricas en ácidos grasos saturados (fundamentalmente mirístico, palmítico y esteárico) poseen un punto de fusión superior y, por tanto, son de consistencia más dura y son más resistentes a los procesos autooxidativos que las grasas más ricas en ácidos grasos insaturados (sobre todo oleico, linoleico y linolénico), que presentan un punto de fusión inferior y, por tanto, menor consistencia (Franco et al., 2004).

En el caso de productos cárnicos crudos madurados, una baja consistencia de la grasa produce problemas de manipulación de la carne (picado, perfilado, embutido, etc), oxidación excesiva con aparición de olores y sabores anómalos y coloraciones amarillentas e incluso anaranjadas (López Bote, 2004).

6.1.3. Perfil nutricional de la carne de cerdo

Aunque la carne de cerdo contiene ácidos grasos saturados, poco saludables al estar implicados directamente en el aumento del colesterol en sangre, también contiene ácidos grasos monoinsaturados (grasa buena) y en proporción superior al resto de carnes.

Cada vez más, el perfil nutricional de la carne de cerdo se va mejorando, ya que por la alimentación de los animales se está consiguiendo que cada vez tenga menos grasa y que sea más insaturada (López Novoa, 2007).

Entorno al 48% de la grasa porcina son ácidos grasos monoinsaturados del tipo ácido oleico; característico del aceite de oliva. La ingesta de este tipo de grasa contribuye a reducir los niveles de colesterol total en sangre a expensas del llamado *colesterol malo* o colesterol LDL y a aumentar los niveles del llamado *colesterol bueno* o colesterol HDL.

Lo cierto es que los ácidos grasos saturados, que consumidos en exceso resultan perjudiciales para el corazón, representan un porcentaje inferior con respecto a otras carnes. Por este motivo el cerdo constituye, junto con las aves sin piel o el conejo, una buena alternativa de consumo de carne que no implica una ingesta elevada de grasa y que tampoco incide de modo negativo en los niveles de colesterol en sangre.

En cuanto al colesterol, las piezas más magras aportan entre 60 y 80 miligramos por cada 100 gramos, una cantidad inferior a la que presentan el cordero o el vacuno.

<i>Pieza de carne</i>	<i>Calorías</i>	<i>Proteínas (g)</i>	<i>Grasa total (g)</i>	<i>Ácidos grasos saturados (g)</i>	<i>Ácidos grasos monoinsaturados (g)</i>	<i>Ácidos grasos poliinsaturados (g)</i>
Cerdo magro	155	20,0	8,3	2,9	3,3	0,6
Cerdo semigraso	273	16,6	23,0	8,0	9,0	1,6
Cerdo graso	327	15,4	29,5	11,3	11,6	2,0
Panceta	469	12,5	46,6	17,4	19,1	3,1
Tocino	673	8,4	71,0	26,3	29,2	4,8

*Tabla 6.3. Tabla de composición nutricional por 100 gramos de porción comestible
Fuente: Anon. Revista consumer.es (2004)*

Las cantidades recomendadas en cuanto a la ingesta de grasa se basan en indicadores como la relación entre el contenido en ácidos grasos poliinsaturados y saturados y el tipo de ácidos grasos poliinsaturados, es decir, la relación entre ω -3 (por ejemplo, el ácido α -linolénico) y ω -6 (por ejemplo, los ácidos grasos linoleico y γ -linolénico). Los ácidos grasos ω -3 tienen un efecto positivo sobre el organismo ya que reducen la incidencia de enfermedades como la arterosclerosis y aquéllas relacionadas con el funcionamiento del corazón. Sin embargo, los ácidos grasos ω -6 se relacionan con la formación de coágulos en la sangre por lo que es deseable que el producto en cuestión presente una relación ω -6: ω -3 lo más baja posible.

6.1.4. Principales ácidos grasos en la carne de cerdo

Tal como se ha mencionado anteriormente, la mayoría de los ácidos grasos naturales tiene un número par de átomos de carbono que oscila entre 12 y 24, siendo especialmente abundantes los de 16 y 18. Aun así, la determinación de la composición de los ácidos grasos ha sufrido notables cambios desde los últimos quince años. En un principio los datos se

reducían a los ácidos grasos mayoritarios: mirístico, palmítico, palmitoleico, esteárico, oleico, linoleico, linolénico y araquidónico. Esto se debía a las dificultades analíticas para obtener más información y a las limitaciones de las columnas de separación con fases estacionarias polares que suelen ser inestables térmicamente.

Actualmente se ha extendido el número de ácidos grasos que se determinan y que ayudan a comprender mejor las características de los productos cárnicos y los fenómenos fisiológicos que ocurren en la deposición y metabolismo de los ácidos grasos en el animal vivo.

En estudios realizados sobre los ácidos grasos presentes en el tejido adiposo del cerdo ibérico, el más importante, tanto desde el punto de vista cuantitativo como cualitativo, es el ácido oleico (Vázquez et al., 1996). Los elevados niveles de ácido oleico son responsables de la fluidez de la grasa, así como el sustrato para la formación mediante reacciones de oxidación de sustancias volátiles como el octanal y el nonanal, responsables en gran parte del aroma característico de los productos curados de cerdo (Ventanas et al., 1997). Tradicionalmente, se asocia a piezas nobles curadas de alta calidad con un elevado contenido en ácido oleico (Muriel et al., 2002).

El ácido linoleico es importante en los procesos de enranciamiento a lo largo de la fase de maduración de los productos curados (Vázquez et al. 1996). A diferencia del ácido oleico, se ha comprobado experimentalmente que los productos derivados de la oxidación del ácido linoleico (hexanal, 2,4-decadienal, pentanal...) aportan aromas desagradables descritos como rancio (Grosch, 1987).

Asimismo, el ácido linoleico también se utiliza actualmente por algunas denominaciones de origen como indicador de la alimentación recibida durante la montanera (Vázquez et al., 1996).

Por otro lado, el contenido en ácidos grasos libres es indicativo del grado de lipólisis sufrido por los embutidos en el curso de la maduración. Durante los procesos lipolíticos se generan ácidos grasos libres que influyen de un modo marcado en el flavor del producto final. Los ácidos grasos de cadena corta (más volátiles) intervienen directamente en el aroma de los productos madurados.

Los ácidos grasos insaturados intervienen en el flavor de los productos a través de compuestos que se forman a partir de ellos vía reacciones de autooxidación. Aunque una autooxidación lipídica intensa conduce a modificaciones desfavorables en los productos cárnicos crudo-curados, este proceso en niveles moderados conlleva la aparición de compuestos de bajo peso molecular (fundamentalmente carbonilos: aldehídos y cetonas) con un umbral de percepción muy bajo, por lo que pequeñas cantidades de los mismos suponen una gran aportación al aroma y sabor de los productos en los que se encuentran (Franco et al., 2004).

6.1.5. Factores que influyen en el contenido y en la composición de la grasa

La grasa es el componente de la carne de cerdo más variable, pues depende de la especie, raza, sexo, edad, corte de la carne, pieza que se consume y de la alimentación que ha tenido el animal.

La alimentación de los animales es uno de los factores más importantes que afectan al contenido y a la composición de la grasa y, por tanto, a la calidad de la carne, debido a que el cerdo es incapaz de sintetizar ácidos grasos con más de un doble enlace. En general, aquellas dietas que contienen ácidos grasos con mayor insaturación originan un aumento de éstos en los lípidos del tejido adiposo.

También se ha observado en trabajos realizados sobre la alimentación, que las dietas con bajo contenido energético dan lugar a una grasa más blanda en comparación con la de aquellos otros animales alimentados con una dieta energética completa, debido a la disminución del contenido en palmítico y el incremento del linoleico (García Rey et al., 2004).

Tal como se ha mencionado anteriormente, la alimentación suministrada al animal afecta de forma significativa tanto a las características finales de la canal y la carne como a la composición de ácidos grasos del tejido adiposo subcutáneo (García Rey et al., 2004). En diversos estudios, la grasa de los cerdos ibéricos cebados en montanera se caracteriza por tener elevados niveles de ácido oleico (alrededor un 55%) y concentraciones relativamente bajas de ácido linoleico y palmítico tanto en su tejido adiposo subcutáneo como en grasa intramuscular (Cava et al., 1997; García Regueiro y Díaz, 1997, Ruiz et al., 1998) comparándolos con los cerdos blancos cebados con piensos compuestos (García Regueiro y Díaz, 1997, López Bote, 2002, Muriel et al., 2002). La alimentación durante la montanera se basa fundamentalmente en las bellotas, que se caracteriza por poseer una concentración muy baja de proteína y un contenido elevado de ácido oleico (más del 60% del total de ácidos grasos) y de baja de ácido linoleico y ácidos grasos saturados (Rey et al., 1997).

Por otro lado, el porcentaje total de ácidos grasos saturados (láurico, mirístico, palmítico, esteárico y araquídico) y monoinsaturados (palmitoleico, oleico y gadoleico) es menor en la grasa de los cerdos alimentados con piensos de composición exclusivamente vegetal, mientras que la proporción de ácidos grasos poliinsaturados (linoleico, α -linolénico y γ -linolénico) es la mayor.

Asimismo, los animales alimentados con pienso vegetal proporcionan materia prima con gran probabilidad de sufrir procesos de oxidación que conllevan gusto y olor desagradables asociados con el enranciamiento debido a la rotura oxidativa de los dobles enlaces de ácidos grasos insaturados que produce aldehídos (hexanal, heptanal, etc., que tienen aromas rancios, a hierba y amargos) y ácidos carboxílicos de cadena más corta. El ácido linoleico (ácido

poliinsaturado) está asociado con el porcentaje en magro. La grasa de los animales alimentados con el pienso habitualmente usado por los ganaderos en los que la grasa aportada es de origen animal, es la que presenta mayor contenido en este ácido y son estos animales los que proporcionan canales más magras (García Rey et al., 2004).

Por lo tanto, en cuanto a la composición en ácidos grasos, se observa un incremento significativo en el porcentaje de ácidos grasos poliinsaturados en la grasa procedente de los animales alimentados con piensos cuya grasa es de origen vegetal con respecto a los animales alimentados con piensos de origen animal (García Rey et al., 2004).

6.1.6. Métodos de análisis

En general, la forma más adecuada para separar ácidos grasos es convertirlos en ésteres metílicos pero esta reacción debe evitar la formación de artefactos. En medio ácido se pueden producir isomerizaciones por lo que se deberían recurrir a reacciones en medio básico para evitar este fenómeno.

Los derivados FAMES (Fatty Acid Methyl Esters) no son los más apropiados para el análisis mediante GC-MS (Cromatografía de Gases–Espectrometría de Masas) en el modo de impacto electrónico, dado el grado importante de fragmentación que se produce. Para evitar esta dificultad se pueden obtener otros derivados como los picolinil que permiten obtener espectros donde el ión de masa molecular es más fácil de determinar. Otra opción es la aplicación de modos de ionización más suaves como la ionización química que evita la fragmentación pero produce una pérdida de información estructural.

La forma más extendida de cálculo de la composición de ácidos grasos es la de los porcentajes normalizados. Sin embargo, cada vez es más importante el cálculo de las concentraciones de ácidos grasos lo que requiere la validación del método de modo más complejo.

Los diferentes métodos de extracción pueden producir concentraciones diferentes. Por ello, la elección del método de extracción es un aspecto a considerar como previo a cualquier estudio. El método de extracción más extendido, sin considerar el método oficial para la determinación de grasa total, es el descrito por Folch et al. 1957. Este método ha sido modificado con variantes pero que mantienen el mismo principio de extracción basado en la mezcla de cloroformo y metanol para poder extraer tanto lípidos neutros como polares. Para evitar el uso de cloroformo se han propuesto otras soluciones de extracción como el hexano: 2-propanol, pero que no han sido aplicadas de modo importante.

Una vez extraídos los lípidos, se han de saponificar para liberar los ácidos grasos y a continuación formar los ácidos grasos ésteres metílicos (FAMES) que se separaran mediante cromatografía de gases.

Para producir los ésteres metílicos de los ácidos grasos existen varios métodos que ofrecen resultados comparables pero no completamente similares. Por lo cual este es otro elemento a considerar, sobre todo si se desea identificar ácidos grasos mediante cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS).

Muchos métodos diferentes de metilación se describen en la literatura y cuatro de ellos son de uso común: el ácido o base-catalizada metilación, metilación con trifluoruro de boro, metilación con diazometano y silanización (ISO 5509, 2000).

6.1.6.1 Extracción de la grasa

➤ *Método ISO-1443:*

Este método se basa en la digestión de la muestra con ácido clorhídrico 3N y la posterior extracción de la grasa en un Soxhlet con éter de petróleo o éter dietílico, previa desecación del residuo de grasa obtenido durante la acción del ácido. Con este extracto sería posible analizar los ácidos grasos liberados en la digestión.

➤ *B) Método de Folch et al. (1957):*

La muestra se extrae con una solución de cloroformo:metanol 2:1, la cual, sobre todo en el caso de carne o productos cárnicos, se debe tratar para eliminar el agua extraída en un embudo de decantación para separar la fase orgánica que se recoge, se lava con una solución salina y a continuación se evapora para proceder a calcular el contenido total de grasa y, con una alícuota, determinar los ácidos grasos.

➤ *Método de Bligh y Dyer (1959):*

Es una variante del método de Folch et al. (1957) en la que la proporción de cloroformo:metanol se modifica a 1:1 y en algunos casos a 1:2. El tratamiento posterior consiste en aislar la fase orgánica exenta de agua y tratar el residuo como en el método B.

➤ *Métodos de extracción acelerados:*

Esta extracción se puede aplicar con un equipo desarrollado por Dionex denominado ASE (Accelerated Solvent Extraction) o con equipos que aplican microondas. Una solución tipo en ambos casos puede ser: acetato de etilo:ciclohexano (54:46 v/v).

➤ *Extracción con una solución de hexano:2-propanol 2:1.*

Esta técnica se aplicó como un sustituto de la de Folch et al. (1957) y la de Bligh y Dyer (1959) para evitar el uso de cloroformo. Sin embargo, su utilización es muy limitada.

Los métodos de extracción más utilizados son las mezclas de cloroformo: metanol en sus distintas proporciones. Los resultados cuantitativos de estos métodos respecto del método ISO-1443 no suelen diferir de modo importante por lo que se puede concluir que se extraen cantidades similares de lípidos. La digestión en caliente y medio ácido puede provocar la formación de artefactos, la degradación de algunos ácidos grasos y la isomerización de enlaces cis. Estos efectos no son críticos para determinar la cantidad total de grasa de un alimento, pero si pueden afectar a la composición de los ácidos grasos. Si en el disolvente, o mezcla de extracción, no hay un disolvente polar como el metanol resulta difícil extraer los lípidos más polares, algunos de los cuales incluso en presencia de metanol pueden presentar recuperaciones bajas.

En un análisis bibliográfico extenso se puede observar que para determinar los ácidos grasos de la grasa o del tejido muscular, los métodos más usados son los de Folch et al (1957) y el de Bligh y Dyer (1959); se ha de resaltar la antigüedad de estos métodos y por tanto la dificultad para encontrar soluciones equivalentes en rendimiento, en los últimos 50 años. En estos métodos la relación del disolvente de extracción es importante pero también la del agua que forma parte de la muestra y que interacciona con los disolventes orgánicos.

6.1.6.2. Saponificación y formación de los ésteres metílicos

Una vez extraída la grasa se procede a su saponificación para liberar los ácidos grasos. Esto se consigue con una solución de una base, generalmente NaOH o KOH, en concentraciones en el intervalo 0,3 a 1 N en metanol. En estas condiciones se puede proceder a la formación de los ésteres metílicos añadiendo BF_3 en metanol.

Existen otras técnicas de formación de los ésteres metílicos que se basan en una transesterificación en medio básico con metóxido sódico, o también en aislar los ácidos grasos a partir del material saponificado mediante acidificación y posteriormente derivatizar el residuo recuperado con hexano con soluciones ácidas en metanol: 3N HCl en metanol o 1-2 % de H_2SO_4 (95%) en metanol.

6.1.6.3. Separación de los ésteres metílicos

El procedimiento de separación se basa en la aplicación de la cromatografía de gases acoplada a diferentes detectores, básicamente el de ionización de llama (FID) o la espectrometría de masas que permite la identificación de ácidos grasos minoritarios y asegurar la asignación correcta de picos a ácidos grasos específicos.

Las columnas empleadas son de fases estacionarias polares (cianopropilsilicona y polietilenglicol), estas fases permiten la separación por número de dobles enlaces dentro de un grupo de ácidos grasos con el mismo número de átomos de carbono. Las longitudes de las columnas pueden oscilar entre los 30 y los 120 metros en función de los ácidos grasos que se desean determinar y con qué resolución.



El modo de inyección más aplicado es el denominado con partición (split) dado que, en general, los ácidos grasos están presentes en concentraciones elevadas. Sin embargo, esta inyección puede provocar cierto grado de discriminación al realizarse en caliente, así los ácidos grasos menos volátiles pueden volatilizarse más lentamente que los de mayor volatilidad y dar lugar a respuestas inferiores a las teóricas. Un modo de evitar esta situación es la aplicación de inyecciones en frío con inyectores on-column y PTV (inyector de temperatura programada).

6.2 MATERIAL Y MÉTODOS

6.2.1. Metodología para el análisis de ácidos grasos (Descripción y preparación de las muestras de análisis)

La metodología desarrollada para la identificación y cuantificación de ácidos grasos en las muestras de materias primas cárnicas y Chorizo Riojano, se detalla a continuación:

➤ *Extracción de los lípidos*

La grasa de las muestras, para su posterior análisis, se extrajo siguiendo el procedimiento descrito por Folch et al., (1957), partiendo de 10 g de muestra problema que se trituraron y homogeneizaron con 100 ml de una mezcla de cloroformo:metanol [2:1, (v/v)].

➤ *Preparación de ácidos grasos ésteres metílicos (FAMEs)*

La preparación de FAMEs se ha realizado por trans-esterificación con hidróxido de potasio (ISO 5509, 2000). Para ello, primeramente se atemperó la grasa a 25 °C durante una hora. A continuación se homogenizó la grasa agitando lo mejor posible. Aproximadamente se pesaron 60 mg de grasa en un vial de 7 ml con tapa roscada y se añadieron 5 ml de hexano 96% calidad HPLC. A continuación se agitó la solución durante 30 segundos utilizando un vortex y se añadieron 200 µl de KOH/MeOH 2M. La solución se agitó vigorosamente durante 1 minuto, y se neutralizó por la adición de 1g aproximadamente de NaHSO₄. Del sobrenadante se tomó 0.5 ml y se diluyó con 0.5 ml de CH₂Cl₂, colocando después la disolución en viales para su posterior inyección en el cromatógrafo de gases para ser analizado. Como patrón interno se utilizó el reactivo Metil nonadecanoato.

➤ *Análisis GC-MS*

Las muestras a analizar se introdujeron en el cromatógrafo de gases Agilent (mod. 7890A) mediante un inyector automático ALS Agilent (G4513A) (Figura 6.3). El volumen de inyección fue de 1 µL y la temperatura del inyector se mantuvo a 250°C durante todo el análisis con la relación de split de 100:1.

La separación de los ácidos grasos se llevo a cabo en una columna capilar SBL-111 de 100 m x 0.25 mm I.D., 0.20 µm (SUPELCO) y la temperatura de la columna 168°C, se mantuvo isocrática en todo el análisis. El helio se utilizó como gas portador con un flujo de 1ml/min. La detección se llevó a cabo mediante un detector de masas 5975C. Se adquieren las muestras en un rango de masas de 40 hasta 500 u.m.a registrando la señal completa (full scan). El tiempo de análisis de las muestras analizadas fue de 50 minutos.

El software de control del instrumento es el MSD Chemstation E.02.01.1177. El software de tratamiento de datos DataAnalysis.



Figura 6.3. Cromatógrafo de GC-MS utilizado en el análisis de ácidos grasos en materias primas y Chorizo Riojano

Para asegurar la repetibilidad del método todas las muestras y patrones se inyectaron por duplicado.

6.2.2. Cuantificación de los ácidos grasos en las muestras de análisis

Para la cuantificación de dichos ácidos grasos en las muestras de materias primas y Chorizos Riojanos, se han preparado las curvas de calibrado empleando distintas concentraciones de cada éster metílico a partir de una disolución estándar (Sigma-Aldrich 37 Component FAME Mix, 1 mL, 10 mg/mL FAMES en diclorometano. 47885-U.). Esta disolución de referencia contiene 37 ácidos grasos con concentraciones que van de 2% hasta el 6% con una concentración total de 10 miligramos/L. (Tabla 6.4).

Los 37 ácidos grasos que contiene la disolución de referencia, han servido para realizar un análisis cuantitativo en las muestras de materias primas y Chorizo Riojano de los ácidos grasos más relevantes y mayoritarios en este tipo de productos y un análisis cuantitativo de los ácidos grasos minoritarios.

Component (acid methyl esters)
C4:0 (Butyric)
C6:0 (Caproic)
C8:0 (Caprylic)
C10:0 (Capric)
C11:0 (Undecanoic)
C12:0 (Lauric)
C13:0 (Tridecanoic)
C14:0 (Myristic)
C14:1 (Myristoleic)
C15:0 (Pentadecanoic)
C15:1 (<i>cis</i> -10-Pentadecenoic)
C16:0 (Palmitic)
C16:1 (Palmitoleic)
C17:0 (Heptadecanoic)
C17:1 (<i>cis</i> -10-Heptadecenoic)
C18:0 (Stearic)
C18:1n9c (Oleic)
C18:1n9t (Elaidic)
C18:2n6c (Linoleic)
C18:2n6t (Linolelaidic)
C18:3n6 (γ -Linolenic)
C18:3n3 (α -Linolenic)
C20:0 (Arachidic)
C20:1n9 (<i>cis</i> -11-Eicosenoic)
C20:2 (<i>cis</i> -11,14-Eicosadienoic)
C20:3n6 (<i>cis</i> -8,11,14-Eicosatrienoic)
C20:3n3 (<i>cis</i> -11,14,17-Eicosatrienoic)
C20:4n6 (Arachidonic)
C20:5n3 (<i>cis</i> -5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic)
C21:0 (Henicosanoic)
C22:0 (Behenic)
C22:1n9 (Erucic)
C22:2 (<i>cis</i> -13,16-Docosadienoic)
C22:6n3 (<i>cis</i> -4,7,10,13,16,19-Docosahexaenoic)
C23:0 (Tricosanoic)
C24:0 (Lignoceric)
C24:1n9 (Nervonic)

Tabla 6.4. Composición de los 37 componentes FAME Mix, (Sigma-Aldrich)

En la bibliografía consultada, los ácidos grasos de C₁₄ a C₁₈ son mayoritarios en el tejido adiposo del cerdo y pueden representar hasta el 98% del total de los ácidos grasos (Lizardo et al., 2006).

De esta manera, el análisis cuantitativo se ha realizado para los siguientes ácidos grasos:

➤ *Ácidos Grasos Saturados:*

Mirístico (C_{14:0}), Palmítico (C_{16:0}) y Esteárico (C_{18:0})

➤ *Ácidos Grasos Monoinsaturados:*

Palmitoleico (C_{16:1}) y Oleico (C_{18:1}),

➤ *Ácidos Grasos Poliinsaturados:*

Linoleico (C_{18:2})

La recta patrón que se ha elaborado para cada ácido graso contiene 5 puntos y se ha preparado diluyendo la concentración inicial del MIX en 0, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ partes con diclorometano, como se muestra en la tabla siguiente (Tabla 6.5).

% MIX	%Cl ₂ H ₂	Punto recta
100	0	5
75	25	4
50	50	3
25	75	2
0	100	1

Tabla 6.5. Las concentraciones de la disolución estándar (% MIX) y las concentraciones de diclorometano (%Cl₂H₂) en la preparación de la recta patrón para la determinación de los ácidos grasos en materias primas.

A continuación, se muestra en un solo cromatograma las diferentes concentraciones de la disolución estándar que se han utilizado para la preparación de la recta patrón (Figura 6.3).

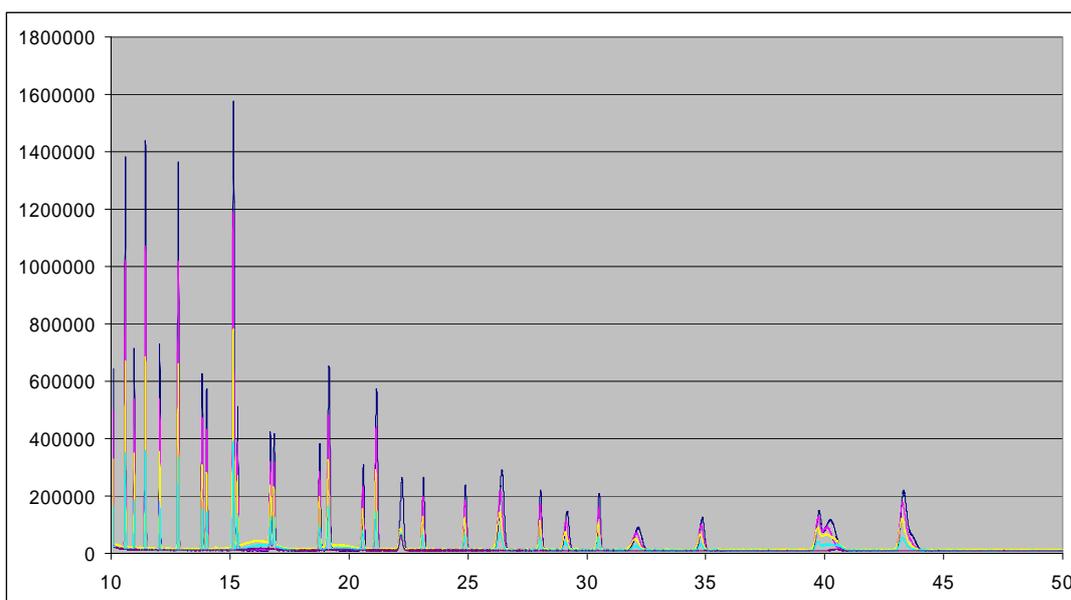


Figura 6.4. Cromatogramas superpuestos de todas las concentraciones de la disolución estándar.

También se incluyen las rectas de calibrado que se han obtenido para los ácidos grasos más relevantes (Figura 6.5-6.10). En todos los ácidos grasos estudiados, la recta se ha comportado linealmente en todo el rango de concentraciones obteniéndose un coeficiente de correlación > 0.999.

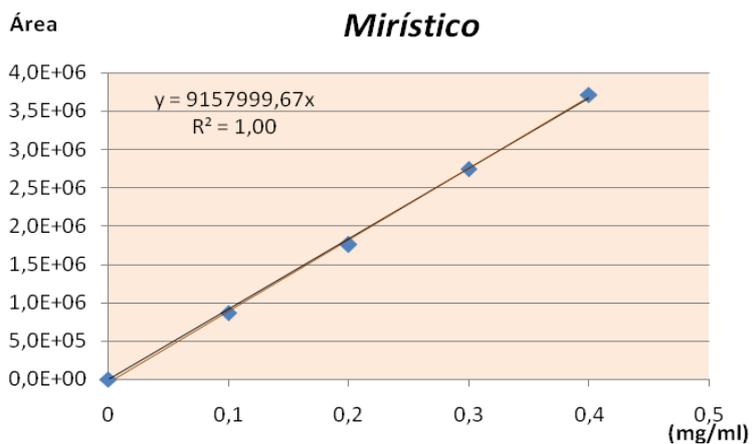


Figura 6.5. Recta de calibrado del ácido mirístico

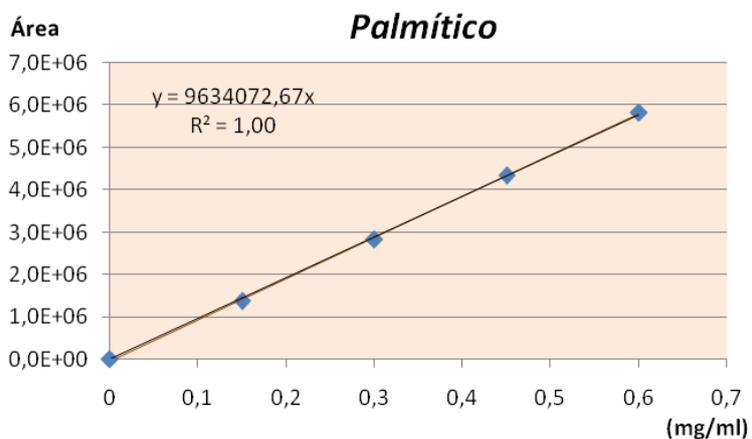


Figura 6.6. Recta de calibrado del ácido palmítico

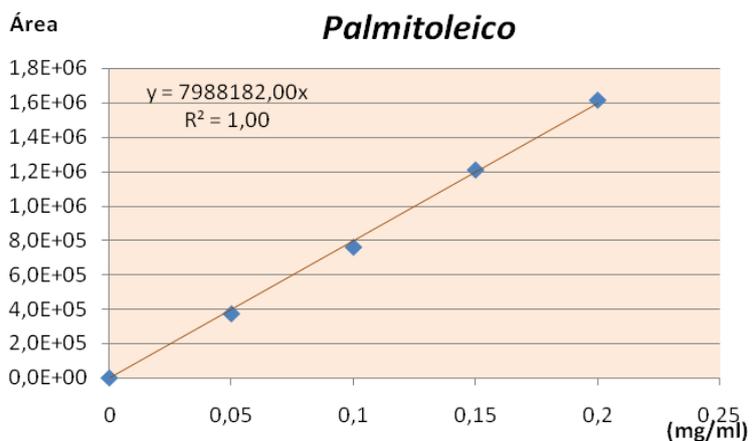


Figura 6.7. Recta de calibrado del ácido palmitoleico

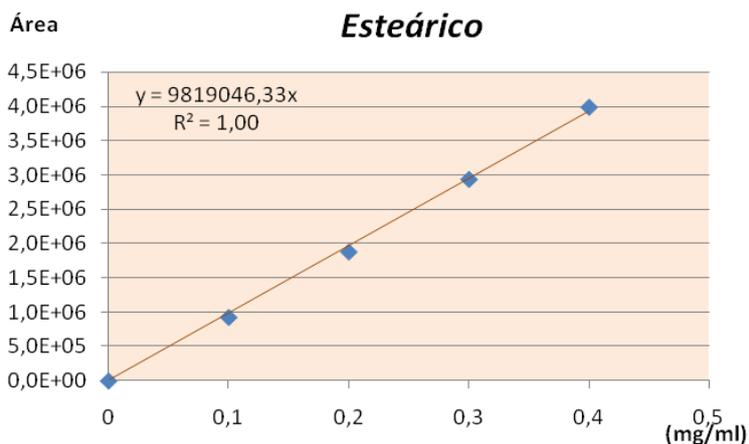


Figura 6.8. Recta de calibrado del ácido esteárico

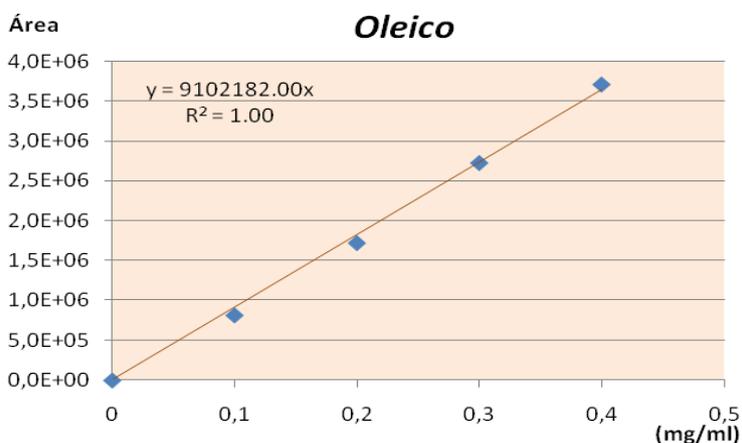


Figura 6.9. Recta de calibrado del ácido oleico

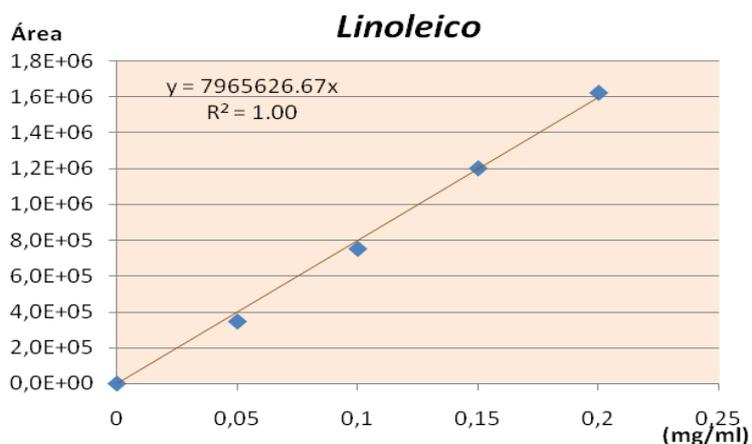


Figura 6.10. Recta de calibrado del ácido linoleico

Se muestra, a continuación, un cromatograma que se ha obtenido a partir de las disoluciones estándar utilizadas en la elaboración de las rectas de calibrado de los diferentes ácidos grasos más relevantes (Figura 6.11).

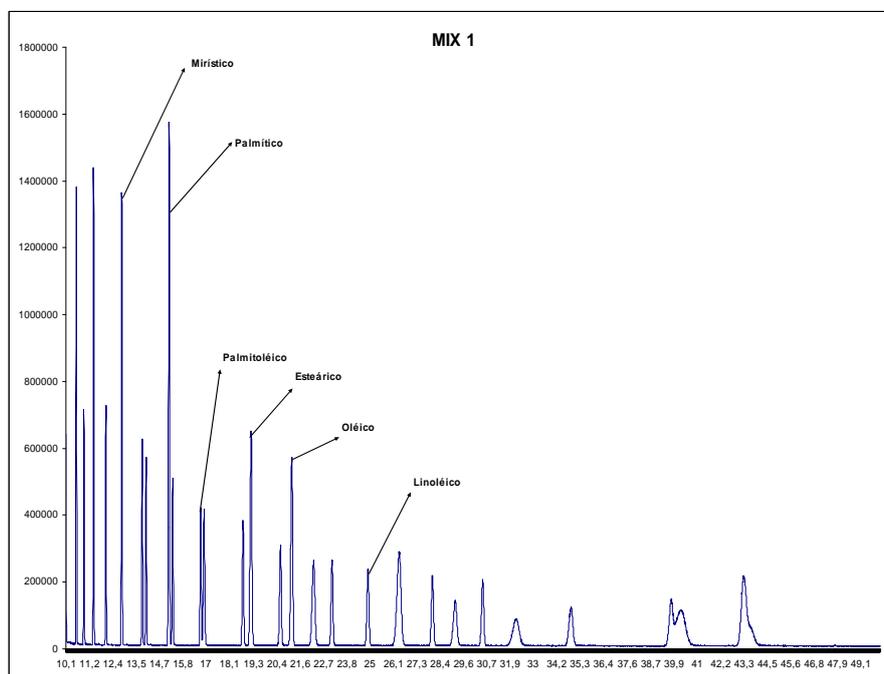


Figura 6.11. Cromatograma obtenido de la disolución estándar, que incluye los ácidos grasos estudiados

La determinación de la concentración de ácido graso que contienen las muestras de análisis y el % ($\text{mg ácido graso/mg muestra} \times 100$), se ha realizado por interpolación de los resultados obtenidos en las muestras sobre las rectas de calibrado utilizadas a partir de la disolución estándar.

Aparte del análisis cuantitativo, se ha realizado un análisis cualitativo de los siguientes ácidos grasos: Cáprico ($C_{10:0}$), Undecanoico ($C_{11:0}$), Laúrico ($C_{12:0}$), Tridecanoico ($C_{13:0}$), Pentadecanoico ($C_{15:0}$), Miristoleico ($C_{14:1}$), *cis*-10-Pentadecanoico ($C_{15:1}$), Heptadecanoico ($C_{17:0}$), *cis*-10-Heptadecanoico ($C_{17:1}$), Elaídico ($C_{18:1}$), Linolelaídico ($C_{18:2}$), Arachídico ($C_{20:0}$), γ -linoleico ($C_{18:3}$), *cis*-11-Eicosenoico ($C_{20:1}$), Linoléico ($C_{18:3}$), Heneicosanoico ($C_{21:0}$) y *cis*-11,14-Eicosadienoico ($C_{20:2}$). La identificación de estos ácidos grasos en las muestras problema se ha realizado por comparación de los tiempos de retención de los picos cromatográficos de la disolución estándar de referencia (MIX) con los obtenidos en las muestras reales. Para completar la información se realiza una comparativa con la espectroteca del instrumento (NIST75) para garantizar la asignación.

6.2.3. Muestras de materias primas

Uno de los objetivos de este trabajo es realizar elaboraciones en la planta piloto seleccionando aquellas materias primas que nos aporten los niveles más óptimos y más saludables desde el punto de vista de composición de ácidos grasos tanto monoinsaturados: palmitoleico ($C_{16:1}$) y oleico ($C_{18:1}$), como poliinsaturados: linoleico ($C_{18:2}$) y linolénico ($C_{18:3}$).

Se ha estudiado el perfil lipídico de todas las materias primas que utilizan los productores de Chorizo Riojano en la elaboración de su producto. Estas materias primas son: magro primera, magro segunda, paleta, papada, panceta, magro tercera, magro 70/30 y magro 50/50. El análisis de dichas materias primas se ha realizado por duplicado.

De cada muestra se han pesado 60 mg de grasa obtenida de la extracción de la misma, a partir de la muestra homogeneizada, mediante el método oficial normalizado.

6.2.4. Muestras de Chorizo Riojano

Al igual que el resto de análisis realizados en esta memoria, para el estudio del perfil lipídico del Chorizo Riojano, se ha colaborado con 7 productores de La Rioja.

Las muestras analizadas pertenecen al mismo lote que las que se han usado para en las demás determinaciones de esta memoria: análisis físico-químico, análisis de textura, análisis de volátiles y sensorial.

6.2.5. Análisis estadístico

Para evaluar los datos obtenidos del perfil lipídico de las materias primas y de los Chorizos Riojanos, se ha realizado un tratamiento estadístico de los resultados con el programa estadístico SPSS versión 15.

Inicialmente se ha realizado un test descriptivo para conocer los valores aberrantes así como las medias de los datos y sus desviaciones típicas.

Seguidamente se ha realizado un análisis de varianza unifactorial (ANOVA) con intervalos de confianza del 95% para comprobar la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes ácidos grasos obtenidos en las muestras de materias primas y Chorizos Riojanos analizados, y así poder estudiar su homogeneidad.

6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis del perfil de ácidos grasos de las diferentes materias primas y muestras de Chorizo Riojano estudiadas, ha correspondido a un análisis cuantitativo de los ácidos más importantes y un análisis cualitativo de los ácidos grasos minoritarios presentes en dichos productos. Los ácidos grasos analizados son los mencionados en el apartado 6.2.2 (Cuantificación de los ácidos grasos en las muestras de análisis) de la presente memoria.

A modo de ejemplo, se muestra un cromatograma que se ha obtenido del análisis del perfil lipídico correspondiente a una muestra de la materia prima magro primera (Figura 6.12).

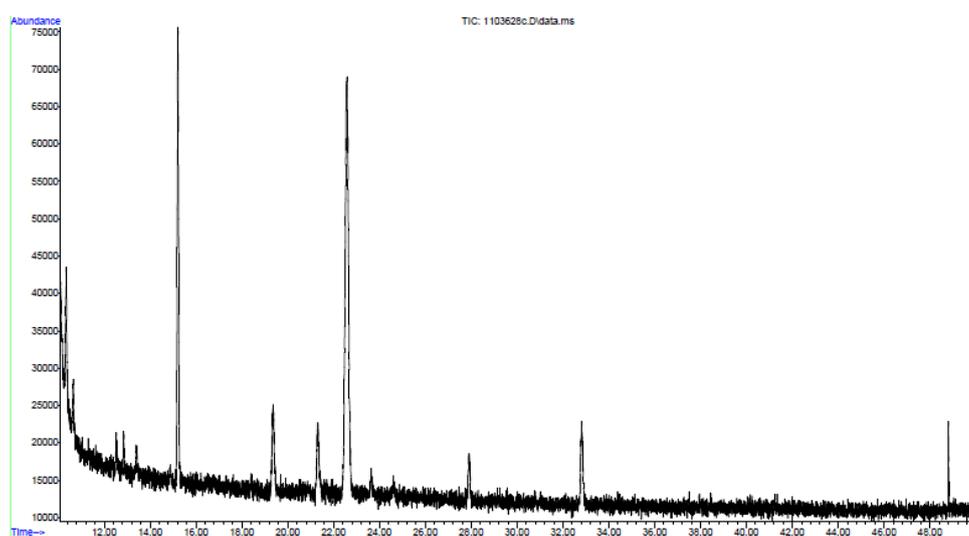


Figura 6.12. Cromatograma obtenido del análisis de una muestra de magro primera

A continuación, se detallan en tablas los resultados que se han obtenido del análisis de los diferentes ácidos grasos para cada una de las materias primas (Tablas 6.6 y 6.7) y muestras de Chorizo Riojano estudiadas en esta investigación (Tablas 6.17 y 6.18).

6.3.1. Materias primas

En la siguiente tabla (Tabla 6.6) se detallan los porcentajes medios obtenidos de cada ácido graso para cada una de las materias primas estudiadas. Asimismo, en dicha tabla se refleja los porcentajes totales correspondientes a los ácidos grasos saturados e insaturados y la relación de ácidos grasos saturados e insaturados. Además, se ha realizado el análisis de varianza unifactorial (ANOVA) con intervalos de confianza del 95% para establecer si existen diferencias significativas entre los diferentes ácidos grasos, especificando una clasificación, en superíndices, de los datos obtenidos para las diferentes materias primas analizadas, basada en el grado de similitud existente entre sus medias.

En la tabla 6.7 se indican los resultados obtenidos del análisis cualitativo de las diferentes materias primas que se han estudiado en la presente memoria.

ÁCIDOS GRASOS	MAGRO 1 ^a	MAGRO 2 ^a	MAGRO 3 ^a	MAGRO 70/30	MAGRO 50/50	PALETA	PAPADA	PANCETA
Ácido Mirístico	0,32% ^a	0,51% ^a	0,67% ^a	0,58% ^a	0,27% ^a	0,04% ^a	0,61% ^a	0,61% ^a
Ácido Palmítico	5,17% ^a	8,33% ^a	11,93% ^a	9,86% ^a	4,61% ^a	0,48% ^a	9,70% ^a	10,98% ^a
Ácido Estearico	2,48% ^a	4,05% ^a	5,76% ^a	4,50% ^a	1,99% ^a	0,15% ^a	4,57% ^a	5,65% ^a
Ácido Palmitoleico	0,40% ^a	0,73% ^a	1,10% ^a	0,74% ^a	0,42% ^a	ND	0,95% ^a	0,94% ^a
Ácido Oleico	5,55% ^a	9,94% ^a	13,93% ^a	9,60% ^a	5,10% ^a	0,14% ^a	9,75% ^a	15,71% ^a
Ácido Linoleico	0,37% ^a	1,35% ^b	0,96% ^a	0,21% ^a	0,27% ^a	ND	0,53% ^a	3,26% ^b
Σ Saturados	7,97% ^{ab}	12,89% ^{ab}	18,36% ^b	14,94% ^{ab}	6,87% ^{ab}	0,67% ^a	14,88% ^{ab}	17,24% ^{ab}
Σ Insaturados	6,32% ^a	12,02% ^a	15,99% ^a	10,55% ^a	5,79% ^a	0,14% ^a	11,23% ^a	19,91% ^a
S/I	1,26 ^a	1,07 ^a	1,15 ^a	1,42 ^a	1,19 ^a	4,78 ^b	1,32 ^a	0,87 ^a

Tabla 6.6. Tabla Anova de un factor de los ácidos grasos presentes en las diferentes materias primas analizadas.

Los resultados son las medias, expresadas en % (mg ácidos grasos estudiados/mg muestra*100)

ND: No detectado ese ácido graso en la materia prima estudiada

S/I: relación entre ácidos grasos saturados y ácidos grasos insaturados

^{a,b,c,d} Números con superíndices diferentes indican que entre ellas existen diferencias significativas

ÁCIDOS GRASOS	MAGRO 1ª	MAGRO 2ª	MAGRO 3ª	MAGRO 70/30	MAGRO 50/50	PALETA	PAPADA	PANCETA
Ácido Cáprico	X	X	X	X	X	X	X	X
Ácido Láurico	X	X	X	X	-	-	X	X
Ácido Pentadecanoico	X	X	X	X	-	-	X	X
Ácido Heptadecanoico	X	X	X	X	X	-	X	X
Ácido Undecanoico	-	-	-	-	X	-	-	-
Ácido Arachídico	-	-	-	-	-	-	-	X
Ácido <i>cis</i> -11-Eicosenoico	X	X	X	X	-	-	X	X
Ácido Linolénico	-	-	X	-	-	-	-	X
Ácido <i>cis</i> -11,14-Eicosadienoico	-	-	X	-	-	-	-	X

Tabla 6.7. Análisis cualitativo de los ácidos grasos minoritarios encontrados en las diferentes materias primas analizadas (N=20).

El valor X indica que se ha obtenido ese ácido graso en la muestra de materia prima que se ha analizado.

-: no se ha detectado el ácido graso en la materia prima estudiada con el método analítico utilizado

La grasa en la carne de cerdo, es el componente más variable en cuanto a composición y su perfil de ácidos grasos depende de numerosos factores como el sexo, composición de la grasa de la dieta, peso en el momento del sacrificio, localización anatómica, grosor de la grasa subcutánea, etc. (Wood et al., 1989; Leszczynski et al., 1992; Lluch et al., 1993; Palanska et al., 1993; Pfalzgraf et al., 1995; Scheeder et al., 2000).

En esta investigación, tal como muestran los resultados de la tabla 6.6, se han obtenido ligeras diferencias en el perfil de ácidos grasos de las diferentes materias primas, así como la relación entre los ácidos grasos saturados e insaturados (S/I).

De esta manera, los ácidos grasos mayoritarios identificados y cuantificados en las muestras analizadas fueron los ácidos oleico, palmítico y esteárico. En menor proporción se cuantificaron los ácidos palmitoleico, linoleico y mirístico. Este perfil coincide básicamente con el encontrado por otros autores en la grasa del cerdo (Cava et al., 1997, Franco et al., 2004).

Por otro lado, hay que destacar que los porcentajes que se han obtenido de los ácidos grasos mirístico, palmítico, palmitoleico, esteárico y oleico no difieren significativamente ($p < 0,05$) en las materias primas analizadas. Sin embargo, el ácido linoleico cuantificado en las muestras de magro 2ª y panceta no difieren significativamente entre ellas pero sí con el resto de muestras estudiadas.

Sobre los porcentajes totales de ácidos grasos saturados e insaturados obtenidos y su relación (S/I), se observa que el magro 3ª es la materia prima que contiene más porcentaje de ácidos grasos saturados (18,36%) e insaturados (15,99%), obteniéndose así una relación de 1,15.

Por el contrario, las muestras de magro 50/50 son las que se han cuantificado menores cantidades (6,87% y 5,79%). A pesar de las diferencias encontradas entre ambas materias primas, se ha obtenido la misma relación entre los ácidos grasos saturados e insaturados (1,19).

Las muestras de magro 2ª se han identificado cantidades muy similares de ácidos grasos saturados (12,89%) e insaturados (12,02%), de allí que la relación establecida entre los dos tipos de ácidos sea aproximadamente 1.

En el resto de magros (magro 1ª y magro 70/30) la relación entre ácidos grasos saturados e insaturados ha sido de 1,26 y 1,42 respectivamente.

La panceta ha sido la única materia prima analizada que contiene más porcentaje de ácidos grasos insaturados que saturados, debido al alto porcentaje de ácido oleico que presenta en su composición. Por eso, la relación entre los ácidos grasos saturados frente a los insaturados es menor que 1.

La paleta ha sido la materia prima que ha obtenido menor porcentaje de ácidos grasos. De hecho, no se han detectado los ácidos grasos insaturados palmitoleico y linoleico, a diferencia del resto de materias primas estudiadas. Por consiguiente, se ha obtenido la mayor relación entre los ácidos grasos saturados e insaturados de todas las muestras analizadas (4,78).

A pesar de los resultados obtenidos, el porcentaje total de ácidos grasos insaturados no difieren significativamente ($p < 0,05$) en las diferentes materias primas estudiadas. No obstante, con el porcentaje total de ácidos grasos saturados no ocurre lo mismo. De hecho, en las muestras de paleta se han encontrado diferencias significativas con las muestras de magro 3ª, pero no con el resto de materias primas estudiadas.

Respecto a la relación de ácidos grasos saturados e insaturados, se ha obtenido que las materias primas estudiadas no difieren significativamente ($p < 0,05$) excepto en el caso de la paleta, la cual sí se ha encontrado diferencias significativas con el resto de muestras analizadas.

La consistencia de la grasa tiene una gran importancia en la carne fresca, porque determina la apariencia y facilidad de manipulación. En el caso de productos cárnicos crudos madurados una baja consistencia de la grasa produce problemas de manipulación de la carne (picado, perfilado, embutido, etc), oxidación excesiva con aparición de olores y sabores anómalos y coloraciones amarillentas e incluso anaranjadas (López Bote, 2004).

Tal como se ha mencionado con anterioridad, la consistencia de las grasas viene determinada por la relación cuantitativa entre los ácidos grasos saturados e insaturados. Es decir, las grasas menos consistentes (más blandas) presentan un contenido en ácido oleico mayor que las grasas más duras, que habitualmente presentan un contenido superior en ácido esteárico. Esta relación entre los ácidos grasos saturados e insaturados también determina la sensibilidad de la grasa al enranciamiento autooxidativo, que es mayor cuanto mayor es el grado de insaturación de la grasa (Franco et al., 2004).

Por tanto, comparando la relación de ácidos grasos saturados e insaturados de los magros estudiados, cabe esperar que la paleta que presenta mayor relación (4,78) sea de consistencia dura y en cambio las muestras de panceta con menor relación (0,87) sean las materias primas de consistencia más blanda. En el análisis de TPA (capítulo IV, tabla 4.10), los resultados revelan que las muestras con mayor dureza son efectivamente la paleta (44,47 N). Sin embargo, en la panceta no se han obtenido tan claramente esta relación.

Respecto la sensibilidad de la grasa al enranciamiento autooxidativo, cabe esperar que las muestras de panceta sean más susceptibles porque es mayor el grado la insaturación de la grasa. En cambio, las muestras de paleta son las que menor porcentaje de ácidos insaturados presenta y por tanto menor tendencia al enranciamiento debido a los bajos niveles de ácido

oleico y a la inexistencia de los ácidos palmítico y linoleico en su perfil lipídico. A pesar de estos resultados, el análisis físico-químico (capítulo III, tabla 3.2) nos indican que las muestras con mayor índice de peróxidos es la paleta (468,75 meq O₂/kg grasa). En cambio, en la panceta solamente se obtuvieron valores de índices de peróxidos de 298,54 meq O₂/kg grasa. Por tanto, no se cumple esta relación y posiblemente influyan otros factores externos en el enranciamiento autooxidativo como la luz, el oxígeno, la temperatura, el tiempo...

Uno de los principales ácidos grasos que forman parte del perfil lipídico de la carne de cerdo es el ácido oleico. Los niveles de ácido oleico son responsables de la fluidez de la grasa, así como el sustrato para la formación mediante reacciones de oxidación, de sustancias volátiles como el octanal y el nonanal (Ventanas et al., 1997). Por otro lado, el ácido graso poliinsaturado linoleico es importante en los procesos de enranciamiento a lo largo de la fase de maduración de los productos curados. Además aporta aromas desagradables (hexanal, 2,4-decadienal, pentanal...) derivados de la oxidación del propio ácido graso.

Cabría esperar que la panceta, por su elevado porcentaje en ácido oleico frente al resto de materias primas, presentase en su perfil aromático porcentajes elevados de aldehídos de cadena larga. Sin embargo los porcentajes obtenidos en el análisis de volátiles han sido muy similares al resto de materias primas estudiadas (Capítulo V, Tabla 5.8).

Por otro lado, la paleta al ser la única materia prima que no contiene ácido linoleico en su perfil lipídico cabría esperar que no presente aromas desagradables derivados del enranciamiento oxidativo de la grasa. Sin embargo, en el análisis de volátiles de dicha materia prima (capítulo V, Tabla 5.5), se obtuvo que el compuesto volátil predominante era el hexanal (55,01%).

En relación al análisis cualitativo, los resultados de la tabla 6.15 nos indican que las muestras de magro 1^a, magro 2^a magro 70/30 y papada presentan el mismo perfil lipídico.

Por otro lado, en la panceta se han identificado todos los ácidos grasos minoritarios excepto el ácido undecanoico, el cual únicamente está presente en las muestras de magro 50/50.

La paleta ha sido la materia prima con menor número de ácidos grasos minoritarios en su estudio cualitativo, de hecho solamente se ha identificado el ácido cáprico.

6.3.1.2. Conclusiones de los ácidos grasos en las materias primas

El estudio del perfil lipídico de las diferentes materias primas que se utilizan en la elaboración del Chorizo Riojano, se ha realizado mediante un análisis cuantitativo de los ácidos grasos más relevantes en este tipo de productos cárnicos y un análisis cualitativo de los ácidos grasos minoritarios.

En el análisis cuantitativo, a pesar de que no se han obtenido diferencias significativas ($p < 0,05$) en las medias de los ácidos grasos estudiados, excepto en el linoleico, se ha observado que los ácidos grasos con mayor porcentaje son el oleico, palmítico y esteárico y los ácidos con menor proporción son el palmitoleico, linoleico y mirístico.

Referente a los porcentajes totales de las materias primas analizadas y a la relación entre los ácidos grasos saturados e insaturados, la panceta ha sido la única materia prima que ha mostrado mayores porcentajes de ácidos grasos insaturados frente a los saturados, debido en parte a las elevadas concentraciones de ácido oleico presentes en su composición. Asimismo se ha obtenido la menor relación entre los dos tipos de ácidos grasos. Por tanto, este perfil lipídico le confiere a la panceta una menor consistencia y más sensibilidad al enranciamiento autooxidativo de la grasa.

Al otro extremo, encontramos la paleta, donde sus porcentajes de ácidos grasos saturados e insaturados son muy bajos, identificándose únicamente el ácido oleico como ácido graso insaturado. Asimismo, ha sido la materia prima con mayor relación entre los 2 tipos de ácidos. Por tanto, cabe esperar que la paleta presente mayor consistencia y no sea tan sensible al enranciamiento.

En cuanto al análisis cualitativo hay que destacar que las muestras de la panceta y el magro 3ª son las materias primas con mayor número de ácidos grasos. También se ha observado que el ácido undecanoico únicamente se ha identificado en las muestras de magro 50/50. Sin embargo, la paleta ha sido la materia prima con menor número de ácidos grasos minoritarios, solamente se ha obtenido un ácido graso cáprico.

Por tanto, desde el punto de vista de análisis de ácidos grasos de las materias primas, los resultados cuantitativos y cualitativos de la paleta, han sido decisivos para desestimar dicha materia prima como ingrediente en la elaboración de los chorizos optimizados.

6.3.2 Chorizo Riojano

Para el estudio del perfil lipídico del Chorizo Riojano se analizaron siete tipos de dicho producto crudo-curado, todos ellos de curación de 21 días siguiendo la metodología establecida que está descrita en el apartado 6.2.2 (Descripción y preparación de las muestras de análisis).

A modo de ejemplo, se muestra un cromatograma que se ha obtenido del análisis de ácidos grasos de un Chorizo Riojano analizado (Figura 6.13).

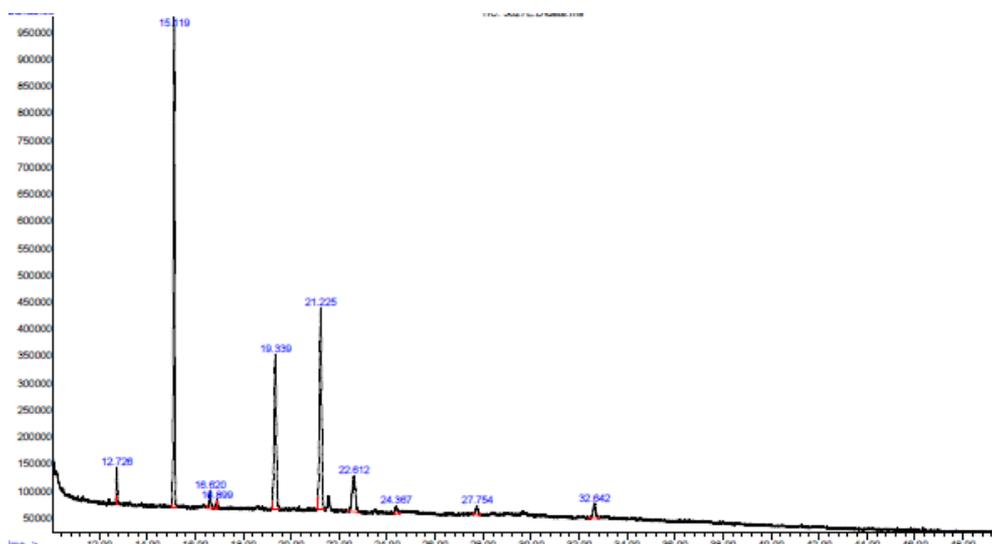


Figura 6.13. Cromatograma obtenido del análisis de ácidos grasos de un Chorizo Riojano estándar analizado por GC-MS.

Los Chorizos Riojanos analizados, tal como se ha mencionado anteriormente, pertenecen al mismo lote que los analizados en los otros parámetros químicos. Estos chorizos, que presentan el mismo tiempo de curación, pertenecen a diferentes productores de chorizo y están elaborados con diferentes materias primas.

Para estudiar el posible origen de las diferencias significativas entre las medias de los ácidos grasos que forman el perfil lipídico del producto, se ha especificado qué materia prima han utilizado en la elaboración de los 7 Chorizos Riojanos analizados (Tabla 6.16).

MUESTRA	MATERIAS PRIMAS
Chorizo Riojano 1	Magro 1ª y Papada
Chorizo Riojano 2	Magro 1ª, Magro 2ª y Paleta
Chorizo Riojano 3	Magro 70/30
Chorizo Riojano 4	Magro 1ª y Magro 3ª
Chorizo Riojano 5	Magro 1ª y recorte de panceta
Chorizo Riojano 6	Magro 50/50, Magro 3ª y Panceta
Chorizo Riojano 7	Magro 1ª y Panceta

Tabla 6.16. Materias primas utilizadas en la elaboración de las diferentes muestras de Chorizo Riojano analizadas

Una vez analizadas todas las muestras de Chorizo Riojano, se han realizado varios tratamientos estadísticos a los resultados obtenidos con el programa SPSS. Inicialmente, un test descriptivo de los datos para eliminar los posibles datos aberrantes, y a continuación el test estadístico unifactorial ANOVA para comprobar si existen diferencias significativas en los resultados obtenidos de los ácidos grasos en los distintos productos finales analizados.

A continuación se especifica en la tabla ANOVA (Tabla 6.17) los resultados obtenidos (medias y desviaciones típicas estándar) de los diferentes chorizos analizados para los ácidos grasos más relevantes, y si existen diferencias significativas ($p < 0,05$) en sus medias. El superíndice nos revela si las medias difieren significativamente en un 95%. Asimismo se recogen los ácidos grasos agrupados en función de las insaturaciones (ácidos grasos saturados e insaturados) y la relación entre ellos.

Además se detalla en la tabla 6.18, los diferentes ácidos grasos identificados en el análisis cualitativo de las distintas muestras de Chorizo Riojano analizados en la presente memoria.

ÁCIDOS GRASOS	CHORIZO 1	CHORIZO 2	CHORIZO 3	CHORIZO 4	CHORIZO 5	CHORIZO 6	CHORIZO 7
Ácido Mirístico	0,48% ^a ±0,11	0,32% ^a ±0,06	0,43% ^a ±0,06	0,36% ^a ±0,08	0,42% ^a ±0,03	0,18% ^a ±0,07	0,41% ^a ±0,14
Ácido Palmítico	7,69% ^a ±1,76	5,58% ^a ±1,10	6,93% ^a ±0,87	6,13% ^a ±1,64	7,64% ^a ±0,43	3,04% ^a ±1,46	7,14% ^a ±2,48
Ácido Esteárico	3,78% ^a ±0,92	2,62% ^a ±0,65	3,48% ^a ±0,36	3,00% ^a ±0,67	4,18% ^a ±0,08	1,53% ^a ±0,77	3,37% ^a ±1,04
Ácido Palmitoleico	0,56% ^a ±0,14	0,38% ^a ±0,09	0,60% ^a ±0,06	0,43% ^a ±0,11	0,47% ^a ±0,02	0,21% ^a ±0,11	0,65% ^a ±0,23
Ácido Oleico	7,89% ^a ±1,86	5,35% ^a ±1,38	9,65% ^a ±1,01	6,66% ^a ±1,46	8,47% ^a ±0,12	3,72% ^a ±1,86	8,41% ^a ±2,52
Ácido Linoleico	0,33% ^a ±0,11	0,26% ^a ±0,08	2,03% ^b ±0,23	0,86% ^a ±0,21	0,98% ^a ±0,02	0,75% ^a ±0,41	0,50% ^a ±0,02
Σ Saturados	11,95% ^a	8,52% ^a	10,84% ^a	9,49% ^a	12,24% ^a	4,75% ^a	10,92% ^a
Σ Insaturados	8,78% ^{ab}	5,99% ^{ab}	12,28% ^b	7,95% ^{ab}	9,92% ^{ab}	4,68% ^a	9,56% ^{ab}
S/I	1,36 ^{de}	1,42 ^e	0,88 ^a	1,19 ^c	1,23 ^{cd}	1,01 ^{ab}	1,14 ^{bc}

Tabla 6.17. Tabla Anova de un factor de los ácidos grasos presentes en los diferentes Chorizos Riojanos analizados.

Los resultados son las medias, expresadas en % (mg ácidos grasos estudiados/mg muestra*100)

S/I: relación entre ácidos grasos saturados y ácidos grasos insaturados

^{a,b,c,d} Números con superíndices diferentes indican que entre ellas existen diferencias significativas

ÁCIDOS GRASOS	CHORIZO 1	CHORIZO 2	CHORIZO 3	CHORIZO 4	CHORIZO 5	CHORIZO 6	CHORIZO 7
Ácido Cáprico	X	X	X	X	X	X	X
Ácido Láurico	X	X	X	X	-	X	X
Ácido Pentadecanoico	X	X	X	X	-	X	X
Ácido Miristoleico	-	-	-	-	-	-	X
Ácido Heptadecanoico	X	X	X	X	X	X	X
Ácido Arachídico	-	-	-	-	-	X	X
Ácido <i>cis</i> -11-Eicosenoico	X	X	X	X	-	X	X
Ácido Linolénico	X	X	-	X	-	X	X
Ácido <i>cis</i> -11,14-Eicosadienoico	-	X	-	X	-	-	X

Tabla 6.18. Análisis cualitativo de los ácidos grasos minoritarios encontrados en los Chorizos Riojanos analizados (N=14).

El valor X indica que se ha obtenido ese ácido graso en las muestras de Chorizo Riojano que se ha analizado.

-: no se ha detectado el ácido graso con el método analítico utilizado

En esta investigación se establece un paralelismo entre los ácidos grasos que presentan mayor y menor porcentaje en las materias primas y en las muestras de Chorizo Riojano. De esta manera, los resultados referenciados en la tabla 6.17, indican que los ácidos grasos mayoritarios obtenidos en las muestras analizadas de Chorizo Riojano, son el ácido oleico, palmítico y esteárico, y los ácidos grasos minoritarios el linoleico, palmitoleico y mirístico.

Este perfil de ácidos grasos coincide con el encontrado por otros autores en otros embutidos crudo-curados como Chorizo gallego, Chorizo de Cebolla, Androlla y Botillo (Franco et al., 2004), salchichón (Rubio et al., 2007), Chorizo de Pamplona (Muguerza et al., 2001) y Chorizo Mexicano (González Tenorio et al., 2013).

Referente al análisis ANOVA, se ha observado que no hay diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los ácidos grasos saturados (mirístico, palmítico y esteárico) e insaturados (palmitoleico y oleico). En cambio el ácido graso poliinsaturado linoleico correspondiente a los chorizos elaborados con Magro 70/30 (Chorizo 3), difiere significativamente del resto.

En relación a los resultados globales de los ácidos grasos analizados de cada muestra de Chorizo Riojano, se observa que el porcentaje total de los ácidos saturados es mayor que los ácidos insaturados. La excepción se presenta en el chorizo 3, elaborado con magro 70/30, en el que el porcentaje total de insaturados es superior al de los ácidos grasos saturados por su elevado contenido en ácido oleico y linoleico en su composición.

Por otro lado, cabe destacar que no se han encontrado diferencias significativas en los porcentajes totales de los ácidos grasos saturados en las muestras analizadas. En cambio, en los ácidos insaturados se ha observado que el chorizo 6, elaborado con magro 50/50, magro 3^a y panceta, difiere significativamente con las muestras de chorizo 3, elaborado con magro 70/30, y no con el resto de chorizos analizados.

Respecto a la relación entre los ácidos grasos saturados e insaturados, los valores más bajos se han obtenido en el chorizo 3 (0,88). Además dicha muestra no se ha encontrado diferencias significativas con los resultados obtenidos del chorizo 6. En cambio, los valores más elevados se han obtenido en el chorizo 2 (1,42), el cual no difiere significativamente con el chorizo 1.

Al igual que en las materias primas, las muestras que presenten un mayor grado de insaturación de la grasa son más sensibles al enranciamiento autooxidativo de ésta y tienen menor consistencia (Franco et al., 2004).

En esta investigación, y según los resultados obtenidos del análisis de ácidos grasos, cabe esperar que el chorizo 3, elaborado con magro 70/30, sea la muestra que presente mayor enranciamiento oxidativo y menor consistencia. En cambio, el chorizo 2, elaborado con magro 1^a, magro 2^a y paleta, sea la muestra que presente menor enranciamiento y mayor

consistencia. Sin embargo, al analizar los valores de índice de peróxidos de ambas muestras (Capítulo III, tabla 3.5), nos indican que el chorizo 3 tiene menor tendencia a oxidarse (213,65 meq O₂/kg grasa) frente al chorizo 2 (326,27 meq O₂/kg grasa), a pesar de los porcentajes similares de grasa total que presentan en su formulación. Al igual que las materias primas, el enranciamiento autooxidativo pueda verse afectado por factores externos (luz, oxígeno, temperatura, tiempo...).

Tal como se ha mencionado anteriormente, cabría esperar que el chorizo 3 presentase menor consistencia que el chorizo 2 por su baja relación entre los ácidos grasos saturados e insaturados. Además, en el análisis físico-químico (Capítulo III, Tabla 3.5) se ha obtenido que la actividad de agua correspondiente al chorizo 3 es mayor que la del chorizo 2 (0,86 y 0,94 respectivamente). Sin embargo, en el análisis de perfil de textura las durezas instrumentales de ambas muestras (Capítulo IV, tabla 4.13), revelan que chorizo 3 presenta mayor dureza (326,51 N) que el chorizo 2 (150,58 N).

En referencia al análisis cualitativo de los ácidos grasos minoritarios, se ha observado que el perfil lipídico de los Chorizos Riojanos analizados es diferente en función de la materia prima con la que han sido elaborados. Sin embargo, los ácidos grasos cáprico y heptadecanoico han sido comunes en todas las elaboraciones.

El chorizo 2, elaborado con magro 1^a, magro 2^a y paleta, y el chorizo 4, elaborado con magro 1^a y magro 3^a, han presentado el mismo perfil lipídico. En cambio, el chorizo 6, elaborado con magro 50/50, magro 3^a y panceta, a pesar que tiene el mismo número de ácidos grasos que los chorizos 2 y 4, no presentan el mismo perfil lipídico, contiene el ácido Arachídico pero no el ácido cis-11,14-Eicosadienoico.

Los Chorizos Riojanos 1 y 3 presentan menor número de ácidos grasos que los mencionados anteriormente. Así se ha observado que el chorizo 1, elaborado con magro 1^a y papada, contiene el ácido linolenico a diferencia del chorizo 3, elaborado con Magro 70/30, que no presenta dicho ácido graso en su perfil lipídico.

En esta investigación, a pesar de que las muestras de chorizo 5 y 7 han sido elaborados con el mismo tipo de materia prima, magro 1^a y panceta, se han obtenido el mayor y menor número de ácidos grasos estudiados. Estos resultados pueden atribuirse a la diferencia en la alimentación recibida de los cerdos, de los cuales procedían las materias primas con las que se han elaborado los respectivos chorizos.

Es decir, la grasa en la carne de cerdo, es el componente más variable en cuanto a composición y su perfil de ácidos grasos depende de numerosos factores como el sexo, composición de la grasa de la dieta, peso en el momento del sacrificio, localización anatómica, grosor de la grasa subcutánea, etc. (Wood et al., 1989; Leszczynski et al., 1992; Lluch et al., 1993; Palanska et al., 1993; Pfallzgraf et al., 1995; Scheeder et al., 2000).

Por otro lado, en el proceso de curación de los embutidos intervienen fenómenos físico-químicos, bioquímicos y microbiológicos que afectan a las propiedades de los compuestos lipídicos. En general, la generación de compuestos volátiles en los productos cárnicos es principalmente una consecuencia de reacciones de la autooxidación de los lípidos durante el proceso de curación y maduración. Así por ejemplo el ácido oleico, uno de los importantes ácidos grasos monoinsaturados porque influye en la fluidez de la grasa, es el precursor de sustancias volátiles como el octanal y nonanal responsables de notas aromáticas muy agradables en los embutidos crudo-curados. En cambio, la oxidación del ácido linoleico genera volátiles como el hexanal o pentanal aportando aromas desagradables descritos como rancio.

En nuestra investigación se ha obtenido que el nonanal y el hexanal han contribuido en la fracción volátil del Chorizo Riojano en un 0,34% y 0,25% respectivamente (Capítulo V, tabla 5.21). Estos resultados concuerdan con los porcentajes medios de ácido oleico y linoleico obtenidos en las muestras de Chorizo Riojano, en los cuales el ácido oleico es muy superior al linoleico (Tabla 6.19).

En estudios en otros tipos de embutidos como el salchichón, salami o chorizo, Chasco et al., (1993) no encontraron una correlación significativa entre la concentración de hexanal y la oxidación lipídica, a pesar de que el hexanal juega un papel importante en la fase de curación y maduración.

Por otro lado, la concentración de nitratos posiblemente influye en la formación de aldehídos, además de la acción conjunta de ascorbato de sodio y polifosfatos, que reducen en gran medida la formación de hexanal por encima de ciertos niveles (Chasco et al., 1993). En nuestra investigación se ha observado que el chorizo elaborado con magro 1ª y panceta es el que contiene mayores concentraciones de nitratos (140 ppm NaNO_3) y sin embargo no se ha cuantificado hexanal en su perfil volátil.

En la bibliografía consultada hay varios artículos enfocados a la reducción o sustitución parcial de la grasa en embutidos crudos-curados (Liaros et al., 2009, Mendoza et al., 2001, Muguerza et al., 2003b, Muguerza et al., 2002 y Olivares et al., 2010). El contenido elevado de grasa en este tipo de embutidos (40-50%) es esencial para las propiedades sensoriales, como la dureza, jugosidad y flavor, y las funciones tecnológicas (Wirth, 1988).

De esta manera Olivares et al., (2011) estudiaron en embutidos crudos curados, el efecto de estos productos elaborados con diferentes cantidades de grasa (10%, 20% y 30%) y los aromas generados. De sus investigaciones se obtuvieron relaciones significantes entre lipólisis, oxidación lipídica y cantidad de grasa, siendo los embutidos más grasos los que presentaban las mayores lipólisis y oxidaciones. Estas reacciones están relacionadas con la formación de flavor en embutidos crudo-curados debido a la generación precursores del flavor como son los ácidos grasos libres.

Además Olivares et al., (2011) en relación a la autooxidación lipídica, establecieron que el área cromatográfica obtenida de los compuestos volátiles (aldehídos, hidrocarburos, alcoholes, ácidos y cetonas) fue mayor en los embutidos con mayor grasa. Además, se obtuvo una relación positiva entre los ácidos grasos libres y el área total de los compuestos derivados de la autooxidación lipídica. Sin embargo, esta tendencia no se ha observado en nuestros resultados.

Olivares et al., (2011) también observaron que el contenido de grasa influía en la abundancia de los compuestos volátiles producidos por la β -oxidación de los lípidos, como el 2,3-pentanediona, 2-heptanona, 1-octen-3-ol, 2-nonanona and 2-undecanona ($p < 0.05$). En este trabajo, se ha identificado el compuesto 2-heptanona en los chorizos 1 y 2 (Capítulo V, tabla 5.12). A pesar de que el chorizo 1 tenía mayor porcentaje de grasa (63,70%) que el chorizo 2 (46,70%), las áreas cromatográficas obtenidas han sido mayores en el chorizo 2 que en el 1 (0,47 y 0,39 respectivamente). El compuesto 1-octen-3-ol únicamente se ha identificado en las materias primas. Se ha observado que el área cromatográfica de este volátil (capítulo V, tabla 5.9) es mayor en las materias primas más grasas, excepto la paleta que presenta mayor área cromatográfica y su porcentaje de grasa total no es muy elevado. Bovolenta et al., (2008) detectó flavor a moho, el cual se atribuyó al 1-octen-3-ol, en embutidos con elevada grasa. Sin embargo, otros compuestos derivados de la β -oxidación lipídica han presentado mayor abundancia en embutidos con baja grasa. Estos resultados probablemente significan que la β -oxidación no depende solamente de la cantidad de sustrato, y que las condiciones para el crecimiento bacteriano, han sido más favorables en embutidos con baja grasa con un contenido de agua elevado (Olivares et al., 2010).

En el trabajo de Olivares et al., (2011), el área de los compuestos volátiles procedentes de la fermentación de carbohidratos también se vio afectada por la reducción de grasa ($p < 0,01$), excepto el compuesto 3-hidroxi-2-butanona que no le influyó el contenido en grasa. Otro volátil es el etanol que obtuvo la mayor abundancia en los embutidos con mayor porcentaje en grasa. En nuestra investigación, el etanol fue el volátil de la familia de los alcoholes con mayor área cromatográfica en los chorizos 3 y 4 con un porcentaje de grasa de 64,40% y 59,60% respectivamente. En cambio en los chorizos 1 y 2 con un 63,70% y 46,70% de grasa respectivamente, fue el 2,3-butanediol el volátil con mayor abundancia seguida del etanol. Cabe resaltar, que la fermentación de carbohidratos por microorganismos tiene lugar durante los primeros días del procesado causando la disminución del pH y la generación de compuestos volátiles.

Por último, Olivares et al., (2011) obtuvieron una relación entre los compuestos volátiles derivados de la degradación de aminoácidos y la cantidad de grasa ($p < 0.05$) excepto para 2-metilpirazina, 2,6- dimetilpirazina, dimetil trisulfide, benzeno acetaldehído y etil fenil alcohol. Durante la curación de los embutidos, las proteínas del tejido magro son sometidas a la hidrólisis produciéndose aminoácidos libres los cuales son transformados en compuestos

volátiles. En los resultados obtenidos en este trabajo, se identificó el benceno acetaldehído en todas las muestras excepto en el chorizo 4. De los resultados obtenidos se deduce que el área cromatográfica de cada muestra no establece relación con el porcentaje de grasa presente en su composición.

En investigaciones como las realizadas por Olivares et al., (2011) se ha observado que la reducción de grasa en embutidos crudo-curados y la generación de volátiles durante la maduración, consta de dos partes. La primera, una baja generación de compuestos volátiles derivados de las reacciones de oxidación lipídica durante todo el proceso de maduración, y en segundo lugar, una mayor generación de compuestos volátiles derivados de β -oxidación lipídica, fermentación de carbohidratos y degradación de aminoácidos durante las etapas de fermentación. Así, al final del proceso, la reducción de grasa no afecta a la abundancia de los compuestos volátiles producidos por el metabolismo microbiano.

Por otro lado, actualmente la utilización de aceites vegetales como sustitución parcial de la grasa de cerdo es una interesante vía para cambiar el perfil de ácidos grasos en los productos crudo-curados (Muguerza et al., 2001, Muguerza et al., 2003a). Concretamente en el Chorizo de Pamplona se ha estudiado la posibilidad de sustituir (sobre un 25%) la grasa utilizada en la elaboración del producto por un aceite de oliva pre-emulsionado. Como resultado, la sustitución mejoró las ventajas nutricionales en relación a la reducción del colesterol y aumentó las fracciones de ácidos grasos monoinsaturados y poliinsaturados. Además las propiedades sensoriales no se vieron afectadas y no se detectaron problemas de rancidez (Muguerza et al., 2001). También se sustituyó, con el mismo tipo de embutido, la grasa por aceite de soja pre-emulsionada, obteniéndose una reducción de la fracción de los ácidos grasos saturados. A pesar del aumento de la fracción de los ácidos grasos poliinsaturados, no se detectaron problemas de oxidación al final del proceso de maduración (Muguerza et al., 2003a).

6.3.2.1 Conclusiones de los ácidos grasos en el Chorizo Riojano

En conclusión, el perfil lipídico correspondiente a los ácidos más relevantes es muy similar en los Chorizos Riojanos analizados, obteniéndose los ácidos oleico, palmítico y esteárico en mayor proporción, y linoleico, palmitoleico y mirístico en menor porcentaje.

A pesar de que no hay diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los ácidos grasos estudiados, excepto con el linoleico, las muestras elaboradas con magro 70/30 han presentado mayores proporciones de ácidos grasos insaturados respecto a los saturados, y por consiguiente una relación entre ellos menor que 1, haciendo que sea la muestra con mas susceptibilidad a la rancidez. En cambio, las muestras elaboradas con magro 1^a, magro 2^a y paleta han presentado una mayor relación entre los dos tipos de ácidos grasos lo que le confiere al producto una baja rancidez autooxidativa de la grasa.

En referencia al análisis cualitativo de los ácidos grasos minoritarios, se ha obtenido los ácidos cáprico y heptadecanoico comunes en todas las elaboraciones. Aun así, las posibles diferencias observadas en el perfil lipídico son debidas a las distintas materias primas que utilizan los proveedores en la elaboración del producto.

Así se ha obtenido que dos muestras de chorizo diferentes (5 y 7) elaboradas ambas con el mismo tipo de materia prima, magro 1^a y panceta, han presentado la menor y mayor variación de ácidos grasos minoritarios respectivamente. Estos resultados evidencian que son muchos los factores que influyen en el perfil lipídico de los chorizos.

6.3.2.2. Parámetros de ácidos grasos para Chorizo Riojano Estándar

En la tabla siguiente (Tabla 6.19) se recogen los datos medios obtenidos de los ácidos grasos más relevantes correspondientes a los Chorizos Riojanos analizados.

Estos datos posteriormente se utilizarán para compararlos con los chorizos optimizados.

ÁCIDOS GRASOS	Media ± Desviación Estándar
Ácido Mirístico	0,37%±0,01
Ácido Palmítico	6,31%±0,02
Ácido Estearico	3,14%±0,01
Ácido Palmitoleico	0,47%±0,01
Ácido Oleico	7,16%±0,02
Ácido Linoleico	0,82%±0,01
Σ Saturados	9,82%
Σ Insaturados	8,45%
S / I	1,16

Tabla 6.19. Descriptivo de los datos medios obtenidos del análisis de ácidos grasos de los Chorizos Riojanos analizados (N=14)

S/I: relación entre ácidos grasos saturados y ácidos grasos insaturados

A partir de los datos medios recogidos en la tabla anterior (Tabla 6.19) se observa que a pesar que el total de ácidos grasos saturados es mayor que los insaturados, el ácido oleico es el ácido graso más abundante en el Chorizo Riojano estándar.

Como ya se ha comentado el ácido oleico es uno de los principales ácidos grasos porque son responsables de la fluidez de la grasa y generan sustancias volátiles muy apreciables para el consumidor.

En el capítulo siguiente se estudiará si el panel de cata experto en Chorizo Riojano valora el aroma característico de estos embutidos crudo-curados responsables en parte de los ácidos grasos insaturados.

6.4. BIBLIOGRAFIA

- Anon (2004). Carne de cerdo tan sana como otras carnes. Revista consumer.es
- Bligh, E. G., Dyer, W. J. (1959) A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, 37: 911-917
- Bovolenta, S., Boscolo, D., Dovier, S., Morgante, M., Pallotti, A., y Piasenter, E. (2008). Effect of pork lard content on the chemical, microbiological and sensory properties of a typical fermented meat product (Pitina) obtained from Alpagota sheep. *Meat Science*, 80, 771–779.
- Cava, R., Ruiz, J., López-Bote, C., Martín, L., García, C., Ventanas, J. y Antequera, T. (1997). Influence of finishing diet on fatty acid profiles of intramuscular lipids, tryglicerides and phospholipids in muscle of Iberian pig. *Meat Science*. 45, 263-270.
- Chasco, J., Beriain, M. J., y Bello, J. (1993). A study of changes in the fat content of some varieties of dry sausage during the curing process. *Meat Science*, 34, 191–204.
- Folch, J., Lees, M., Sloane-Stanley, G. H. (1957) A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.*, 193: 265-275.
- Franco, I., Iglesias, S., Prieto, B., Carvalho, J., (2004). Perfiles de ácidos grasos totales y libres en embutidos crudo-curados tradicionales de Galicia. *Grasas y Aceites*. Vol. 55. Fasc. 3, 273-281.
- García Regueiro, J.A., Díaz, I. (1997). Consideraciones sobre la aplicación del análisis de triglicéridos para determinar la alimentación del cerdo ibérico. *Eurocarne*, 56, 1-5.
- García-Rey, R.M., Quiles-Zafra, R., Luque de Castro, M.D. (2004). Efecto de la alimentación en las características de la canal y de la grasa de cerdo blanco. *Eurocarne*, 129, 1-9.
- González-Tenorio. R., Totosaus. A., Caro. I., Mateo. J., (2013). Caracterización de Propiedades Químicas y Físicoquímicas de Chorizos Comercializados en la Zona Centro de México. *Información Tecnológica* Vol. 24 N° 2.
- Grosch, W. (1987). Reactions of hydroperoxides-products of low molecular weight. En: *Autoxidation of unsaturated lipids*. Ed.: Chan, H.W.S. Academic Press. London. pp.95-145.
- ISO 5509. (2000). Animal and vegetable fats and oils – Preparation of methyl esters of fatty acids.

Leszczynski, D.E., Pikul, J., Easter, R.A., McKeith, F.K., McLaren, D.G., Novakofski, J., Bechtel, P.J. y Jewell, D.E. (1992). Characterization of lipid in loin and bacon from finishing pigs fed full-fat soybeans or tallow. *J. Anim. Sci.*, 70, 2175-2181.

Liaros, N. G., Katsanidis, E., y Bloukas, J. G. (2009). Effect of ripening time under vacuum and packaging film permeability on processing and quality characteristics of low fat fermented sausages. *Meat Science*, 83, 589–598.

Livisay, S. A., Zhou, S, Ip, C., Decker, E. A. (2000) Impact of dietary conjugated linoleic acid on the oxidative stability of rat liver microsomes and skeletal muscle homogenates. *J. Agric. Food Chem.*, 48: 4162-4167.

Lizardo, R., van Milgen J., Mourot J., Noblet J.; (2006). Utilización de la modelización en el estudio de la influencia de la alimentación sobre la calidad nutricional y tecnológica de la grasa del cerdo. *Irta*.

Lluch, M.C., Pascual, J., Parcerisa, J., Guardiola, F., Codony, R., Rafecas, M. y Boatella, J. (1993). Trans isomers contents of the fatty acids in meat products. II. Adipose tissue and intramuscular fat from pork. *Grasas y Aceites*, 44, 97-100.

López Bote, C.J. (2002). Características de la grasa de cerdo Ibérico. *Eurocarne*. 105. Abril 2002.

López Bote, C.J. (2004). Control mediante la alimentación animal de la composición de la carne. *Real academia de ciencias veterinarias* 17-03-2004.

López Novoa, J.M. (2007). Carne de cerdo y colesterol. *Confecarne* nº9 Abril 2007.

Mendoza, E., García, M. L., Casas, C., y Selgas, M. D. (2001). Inulin as fat substitute in low fat, dry fermented sausages. *Meat Science*, 57, 387–393.

Muguerza, E., Gimeno, O., Ansorena, D., Bloukas, J.G., Astiasarán, I. (2001). Effect of replacing pork backfat with pre-emulsified olive oil on lipid fraction and sensory quality of Chorizo de Pamplona — a traditional Spanish fermented sausage. *Meat Science* 59, 251–258.

Muguerza, E., Fista, G., Ansorena, D., Astiasarán, I., y Bloukas, J. G. (2002). Effect of fat level and partial replacement of pork backfat with olive oil on processing and quality characteristics of fermented sausages. *Meat Science*, 61, 397–404.

Muguerza, E., Ansorena, D., Astiasarán, I. (2003a). Improvement of nutritional properties of Chorizo de Pamplona by replacement of pork backfat with soy oil. *Meat Science* 65, 1361–1367.

Muguerza, E., Ansorena, D., Bloukas, J. G., y Astiasarán, I. (2003b). Effect of fat level and partial replacement of pork backfat with olive oil on the lipid oxidation and volatile compounds of Greek dry fermented sausages. *Journal of Food Science*, 68(4), 1531–1536.

Muriel E; Antequera T; Díaz J (2002). Utilización de piensos con elevado contenido en ácido oleico. Influencia en la composición de la grasa intramuscular de cerdos ibéricos. *Eurocarne*, 103, Enero-Febrero 029A.

Olivares, A., Navarro, J. L., Salvador, A., y Flores, M. (2010). Sensory acceptability of slow fermented sausages based on fat content and ripening time. *Meat Science*, 86(2), 251–257.

Olivares, A., Navarro, J. L., Salvador, A., y Flores, M. (2011). Effect of fat content on aroma generation during processing of dry fermented sausages *Meat Science*, 87, 264–273.

Palanska, O., Hetenyi, L., Ondrejicka, R., Mojto, J. y Kmet'ova, E. (1993). Fatty acid composition of intramuscular fat of the longissimus lumborum et thoracis in pigs of various slaughter weights. *Zivocisna Vyrova*, 38, 377-384.

Pfalzgraf, A., Frigg, M., Steinhart, H., Kirchgessner, M. y Roth, F.X. (1995). Influence of dietary fat and vitamin E on the lipids in pork meat. *Fett Wissens. Technol.*, 97(1), 13-20.

Rey, A.I., López Bote, C.J. y Sanz Arias, R. (1997). *Animal Science* 65, 515-520.

Rubio B., Martínez, B., Sánchez, M.J., García-Cachán, M.D., Rovira, J., Jaime, I., (2007). Study of the shelf life of a dry fermented sausage “salchichon” made from raw material enriched in monounsaturated and polyunsaturated fatty acids and stored under modified atmospheres. *Meat Science*. 76,128–137.

Ruiz, J., Cava, R., Antequera, T., Martín, L., Ventanas, J., y López- Bote, C.J. (1998). Prediction of the feeding background of Iberian pigs using the fatty acid profile of subcutaneous, muscle and hepatic fat. *Meat Science*. 49, 155-165.

Scheeder, M.R.L., Glaeser, K.R., Eichenberger, B. y Wenk, C. (2000). Influence of different fats in pig feed on fatty acid composition of phospholipids and physical meat quality characteristics. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 102, 391-401.

Sébédio, J.L., Christie, W.W. (1998). *Trans fatty acids in human nutrition*. The Oily Press. Dundee.

Vázquez, C.; Menaya, C.; Benito, J.; Ferrera, J.L.; Fallola, A.; García-Casco, J.M. (1996). Perfil de ácidos grasos en distintas localizaciones del tejido adiposo del cerdo Ibérico. Eurocarne, 52, 1-5.

Ventanas, J., Ruiz, J., Antequera, T. Martín, L, García, C, Tejeda, J.F. y Cava, R. (1997). Características de la materia prima y del producto que determinan la calidad del jamón Ibérico. Eurocarne. 62, 35-41.

Wood, J.D., Enser, M., Whittington, F.M., Moncrieff, C.B. y Kempster, A.J. (1989). Backfat composition in pigs: differences between fat thickness groups and sexes. Livestock Product. Sci., 22, 351-362.

Wirth, F. (1988). Technologies for making fat-reduced meat products. Fleischwirtsch, 68 (9), 1153-1156.

CAPÍTULO VII:
ANÁLISIS SENSORIAL

ÍNDICE:

7.1. INTRODUCCIÓN.....	295
7.1.1. Tipos de tests sensoriales	297
7.1.2. Condiciones del análisis sensorial	303
7.2 MATERIAL Y MÉTODOS	305
7.2.1. Metodología de las muestras (descripción y preparación de las muestras)	308
7.2.2. Perfil descriptivo del Chorizo Riojano	310
7.2.3. Muestras de Chorizo Riojano.....	312
7.2.4. Análisis estadístico.....	312
7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	314
7.3.1. Reclutamiento.....	314
7.3.2. Entrenamiento básico.....	314
7.3.3. Entrenamiento específico.....	315
7.3.4. Verificación del panel	315
7.3.5. Valoración organoléptica de las muestras de Chorizo Riojano	318
7.3.5.1. Atributos sensoriales del análisis táctil en el Chorizo Riojano	322
7.3.5.2. Atributos sensoriales del análisis visual en el Chorizo Riojano	323
7.3.5.3. Atributos sensoriales del análisis olfativo en el Chorizo Riojano	325
7.3.5.4. Atributos sensoriales del análisis de sabor en el Chorizo Riojano	326
7.3.5.5. Atributos sensoriales del análisis de textura en el Chorizo Riojano	329
7.3.6. Conclusiones del análisis sensorial del Chorizo Riojano	333
7.4 BIBLIOGRAFIA.....	334

ÍNDICE DE TABLAS:

Tabla 7.1. Los 23 atributos seleccionados en los que se basa el entrenamiento específico de los catadores..... 311

Tabla 7.2: Materias primas utilizadas en la elaboración de las diferentes muestras de Chorizo Riojano analizadas..... 319

Tabla 7.3. Tabla Anova de un factor para los atributos sensoriales que describen el perfil descriptivo del Chorizo Riojano..... 320

ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura 7.1. Sala ubicada en el CTIC-CITA con los jueces internos donde se realizaron todas las sesiones del entrenamiento excepto la verificación..... 305

Figura 7.2. Cabina de sala de cata para la verificación del panel 307

Figura 7.3. Catador en una de las sesiones de verificación 307

Figura 7.4. Catadores en la sala de cata ubicada en el CTIC-CITA durante una de las sesiones de verificación..... 307

Figura 7.5. Sala de catas con cabinas ubicada en las instalaciones del CTIC-CITA donde se realizaron la verificación del panel experto. 308

Figura 7.6. Metodología de cómo se eliminan cada extremo de las muestras de Chorizo Riojano para analizar los 23 atributos del perfil descriptivo 309

Figura 7.7. Forma de presentación de las muestras de Chorizo Riojano para analizar los 23 atributos del perfil descriptivo..... 309

Figura 7.8. Muestra de chorizo cortada longitudinalmente para la realización del análisis visual y olfativo. 310

ÍNDICE DE GRÁFICAS:

Gráfica 7.1. Análisis de Componentes Principales de las distintas muestras analizadas por los catadores..... 315

Gráfica 7.2. Repetibilidad individual de uno de los catadores que forma parte del panel experto 316

Gráfica 7.3. Resultados de los catadores para el atributo sensorial cohesividad 316

Gráfica 7.4. Efecto catador Gráfica 7.5. Efecto muestra 317

Gráfica 7.6. Efecto muestra-catador 317

Gráfica 7.7. Atributos sensoriales del análisis táctil de la pieza entera y cortada en rodajas .. 322

Gráfica 7.8. Atributos sensoriales del análisis visual de la pieza cortada en una sección longitudinal 323

Gráfica 7.9. Atributos sensoriales del análisis olfativo de la pieza cortada en una sección longitudinal 325

Gráfica 7.10. Atributos sensoriales del análisis de sabor de la pieza cortada en rodajas..... 327

Gráfica 7.11. Atributos sensoriales de textura de la pieza cortada en rodajas..... 329

7.1. INTRODUCCIÓN

En general, las características físicas de un producto como el Chorizo Riojano se evalúan instrumentalmente, pero los resultados no tienen ningún valor si no han sido corroboradas por una evaluación sensorial. En sentido literal, el análisis sensorial es aquel que utiliza como instrumentos de medida los sentidos humanos (Guàrdia, 1997).

La evaluación sensorial fue definida en 1975 por la División Sensorial del Instituto de Tecnólogos en Alimentos y aceptada mundialmente como una disciplina científica usada para evocar, medir, analizar e interpretar características de los alimentos y materiales tal y como son percibidos por los sentidos del gusto, tacto, olfato y oído. Es, en definitiva, un método experimental mediante el cual los jueces perciben y califican, caracterizando y/o midiendo, las características sensoriales de muestras adecuadamente presentadas, bajo condiciones ambientales preestablecidas y bajo un patrón de evaluación acorde al posterior análisis estadístico (Frontela et al., 2006).

De forma general, se diferencian distintos tipos de paneles de análisis sensorial en función de su ámbito de aplicación. Uno de ellos es el denominado *panel de consumidor o preferencia* en el cual se determina la aceptación o preferencia de un producto por parte de los consumidores.

Este tipo de panel de análisis es bastante común en la industria alimentaria, que lo incorpora como una parte fundamental en el desarrollo de la optimización de nuevos productos, en la mejora de productos o procesos de fabricación ya existentes y/o en el programa de control de calidad. Este tipo de paneles no requiere ninguna etapa de selección ni entrenamiento de los catadores.

Otro tipo de panel es el denominado *panel experto*, basado en analizar la calidad intrínseca del alimento. Su ámbito de aplicación es la caracterización de un producto y los estudios de relación entre variables físico-químicas y características sensoriales. En esta memoria se describe la puesta a punto y el funcionamiento de un panel experto en Chorizo Riojano.

Un panel experto requiere la formación de sus catadores. Para ello, los candidatos han de someterse a un proceso de formación que consta de cuatro etapas: preselección o reclutamiento, selección, entrenamiento y verificación. Las tres primeras etapas tienen por objetivo conseguir el grado de sensibilidad, precisión y exactitud necesario, y la cuarta etapa la de controlar y mantener la eficacia del panel de catadores (Guerrero, 1994; Sánchez-Rodríguez y García, 1996; Soriano et al., 2001).

De un modo general, la preselección la realiza el jefe de panel mediante una entrevista o encuesta en donde recaba el interés por el tema, la disponibilidad y el trabajo.

La selección consiste en determinar la capacidad de los candidatos con mayor sensibilidad y capacidad discriminatoria en los productos alimenticios según su aspecto, color, flavor, textura y también de su agudeza gustativa y descriptiva, además de una idea de su comportamiento general. Hay que distinguir entre la capacidad del candidato para percibir y la capacidad para expresar lo que percibe con los sentidos.

El entrenamiento tiene como fin familiarizar a los catadores con las numerosas variantes olfato-gustativas-táctiles, así como la metodología sensorial específica, y aumentar la habilidad individual para reconocer, identificar y cuantificar los atributos sensoriales.

Por último la etapa de verificación tiene como objeto conocer el estado de funcionamiento de los catadores individualmente y del panel en conjunto aplicando programas estadísticos a los resultados obtenidos en las hojas de cata. No hay que olvidar que los catadores son comparables a instrumentos de medida y que por tanto, precisan de una calibración y de una puesta a punto antes de ser funcionales, así como de una comprobación periódica y un reajuste durante su funcionamiento si se quiere que sus resultados sean objetivos y reproducibles.

En general, para formar parte de un panel de cata se requiere continuidad en el tiempo por parte del catador para someterse a sesiones de entrenamiento continuadas, habilidades, conocimiento del producto, y sobre todo, interés.

A lo largo de los años se han realizado varios estudios donde se ha trabajado en evaluación sensorial sobre todo con productos cárnicos como el jamón curado (Soriano et al., 2001), jamón de Guijuelo (Sánchez-Rodríguez y García, 1996), carne de vacuno (Olivan y Guerrero, 2002), jamón cocido (Frontela et al., 2006) y en productos cárnicos curados (Ruiz et al., 2003). En todos ellos se ha obtenido con éxito jueces que formaban parte de un panel de análisis sensorial especializado para la evaluación de los atributos de los productos entrenados con resultados comparables a un instrumento de medida.

Sin embargo hay muy poca información sobre propiedades sensoriales de productos con carácter tradicional como el chorizo (Soriano et al., 2001; Guàrdia, 1997; Ruiz Pérez et al., 2005; Guerrero, 2002).

7.1.1. Tipos de tests sensoriales

Basándonos en la norma UNE 87-008-92 (1997) existen tres tipos fundamentales de pruebas en el análisis sensorial:

- Las pruebas de preferencia y aceptación.

Se apoyan en el grado de preferencia o en una medida que permita determinar la preferencia relativa (Test hedónicos). Estas pruebas se realizan con consumidores.

- Las pruebas de discriminación o diferencia

Permiten discriminar adecuadamente las muestras entre sí (test triangular, test de comparación pareada, ranking). Sirve para el proceso de selección de los catadores.

- Las pruebas descriptivas

Están destinadas a determinar la naturaleza y la intensidad de las diferencias (test con escalas, perfiles descriptivos). Son utilizadas en el análisis descriptivo cuantitativo.

A continuación se detalla ampliamente las distintas pruebas aplicadas en análisis sensorial.

- Pruebas de discriminación o diferencias

Este tipo de pruebas se basa en que los catadores deben comparar varias muestras y reconocer las que son iguales (proceden del mismo producto) y las que son diferentes (proceden de diferentes productos). Es decir, deben de identificar si dos o más productos se perciben como diferentes.

Las áreas de aplicación de este tipo de pruebas son: control de calidad, desarrollo de productos y estudios de vida útil de productos.

Los test que engloban las pruebas de discriminación o diferencias son:

Comparación pareada o prueba de comparación por parejas

En este tipo de test se presentan dos muestras y se pregunta si hay diferencias entre ellas. La ventaja de esta prueba sobre otras pruebas de diferenciación son su simplicidad y menor fatiga sensorial. Por el contrario la desventaja es que, cuando el número de muestras a comparar aumenta, el número de intercomparaciones necesarias se hace impracticable.

La prueba de comparación por parejas se recomienda para determinar si hay alguna diferencia entre dos muestras y si la hay, cual es su sentido, para establecer si hay preferencia, y para la selección y entrenamiento de catadores.

Prueba triangular

La prueba triangular es una de las pruebas de diferenciación en la que se presentan tres muestras codificadas, dos de las cuales son iguales y una de ellas diferente. Se trata de que se seleccione la muestra que considera distinta.

Se recomienda solo para detectar pequeñas diferencias entre muestras con un número limitado de catadores.

Algunos de los inconvenientes es que produce más fatiga sensorial que la prueba de comparación por parejas si las muestras tienen unas propiedades olfato-gustativas bastante pronunciadas, a veces puede ser difícil asegurar que dos muestras son idénticas.

Prueba dúo-trío

Prueba de diferenciación en la que se presenta una muestra de referencia, a continuación se presentan dos muestras, una de ellas es la de referencia, el catador debe identificar ésta.

Esta prueba se utiliza para determinar si hay alguna diferencia sensorial entre una muestra dada y una de referencia (testigo). Se recomienda especialmente cuando los jueces conocen bien la muestra de referencia, por ejemplo una muestra de producción diaria. Si las muestras poseen un dejo pronunciado o regusto, esta prueba es menos aconsejable que la prueba de comparación por parejas o la prueba "A/no A".

Prueba "dos de cinco"

Prueba de diferenciación en la que se presentan cinco muestras, dos de ellas pertenecen a una serie y tres a otra. El catador debe agrupar los dos juegos de muestras.

Se recomienda la prueba dos de cinco cuando se dispone solamente de un número pequeño de catadores (por ejemplo 10) y para establecer una diferencia de forma más económica que por medio de otras pruebas.

Los inconvenientes que presenta esta prueba son los mismos que los de la prueba triangular aparte de que el catador se ve afectado más intensamente por la fatiga sensorial y los efectos de memorización. Se utiliza principalmente en selecciones táctiles, auditivas o visuales.

Prueba A / no A

Se presentan las muestras agrupadas en parejas, con objeto de compararlas bajo criterios definidos de antemano. Se presentan las muestras una por una. Previamente, se les ofrece varias veces la de referencia "A" hasta que sea capaz de reconocerla. Se le presentan a continuación varias muestras elegidas al azar, que pueden ser "A" o "no A" y deben determinar aquellas que lo son. Debe dejarse transcurrir un intervalo de tiempo entre la recepción de las distintas muestras (de 2 a 5 minutos es suficiente) y solamente se pueden examinar unas pocas muestras en cada sesión.

Esta prueba se puede utilizar para la evaluación de muestras que presentan variaciones en su aspecto o que tengan un regusto persistente. Es particularmente útil cuando no se pueden conseguir muestras repetidas idénticas.

➤ Pruebas descriptivas

Este tipo de pruebas se basa en que los catadores deben describir las diferencias entre muestras y cuantificar dichas diferencias utilizando terminología sensorial y escalas sensoriales.

Las diferentes pruebas descriptivas son:

Prueba de ordenación

Permiten establecer no sólo si hay diferencias entre muestras, sino el sentido o magnitud de las mismas. Este tipo de prueba tiene un amplio campo de aplicación pero es poco discriminante. Se recomienda para una evaluación previa, que permite realizar a continuación una evaluación más exacta, para la selección de productos, para determinar aceptación y orden de preferencia de los consumidores.

Prueba de clasificación

Las muestras se distribuyen en categorías previamente definidas (nominales). Cada sujeto las examina y clasifica en cada una de estas categorías. Los catadores deben definir y comprender claramente las categorías que se van a utilizar.

Se recomienda este tipo de test para evaluar los defectos de un producto.

Prueba de puntuación

Las muestras se clasifican ordenadas siguiendo la escala numérica (intervalos o escala de progresión geométrica)

Se recomienda este tipo de prueba para evaluar la intensidad de una o varias propiedades.

El tipo de escala que se va a utilizar debe estar claramente definido. Puede tratarse de una escala de intervalos, de una escala de relación o de una combinación de ambas. Existen dos tipos principales de situaciones. En una de ellas, el catador atribuye a cada muestra un valor sobre la escala (por ejemplo, posición a lo largo de una línea, descripción a partir de una escala descriptiva); en la otra, el catador examina la muestra, asignándole una puntuación, pero el organizador de la prueba es quien las clasifica en función de reglas fijadas de antemano.

Prueba de clasificación en grados de calidad

En la prueba de clasificación en grados de calidad se selecciona un producto de acuerdo con su calidad, basándose en una o varias propiedades. De manera que esta prueba precisa una elección previa de las propiedades, una definición de la escala para cada una de las propiedades, una ponderación para cada propiedad y una definición de los grados. Solo es valorado por un panel experto.

Prueba de clasificación con ayuda de una escala

Prueba en la que las muestras se clasifican en categorías; el conjunto de categorías constituye una escala ordinal.

Este tipo de prueba permite dar más información que la ordenación, ya que permite estimar la importancia de las propiedades o la preferencia.

La clasificación que se va a utilizar debe ser claramente definida y comprendida por los jueces. La escala puede ser gráfica, descriptiva o una combinación de ambas. Si las categorías se representan numéricamente, debe quedar claro que no se trata de una puntuación.

Se recomienda esta prueba para valorar la intensidad de una o varias propiedades, el grado de preferencia.

Prueba descriptivas o analíticas

Estas pruebas se utilizan para caracterizar cualitativa y cuantitativamente uno o más atributos sensoriales y pueden realizarse con una o más muestras. Pueden clasificarse en:

Pruebas descriptivas simples

La prueba puede usarse para identificar y describir los atributos de una o varias muestras, establecer la secuencia en que se perciben dichos atributos, es decir, obtener la

descripción cualitativa de los atributos individuales que inciden en la calidad global de la muestra.

La prueba puede realizarse con una o más muestras. Cuando se evalúa más de una muestra por sesión, el orden de presentación de las mismas puede influir en los resultados. La importancia del orden de presentación puede valorarse repitiendo la prueba con diferentes secuencias de presentación.

Cada muestra se evalúa independientemente por cada juez y se registran los resultados. Se puede proporcionar una lista de atributos. Después del análisis sensorial se puede llevar a cabo una discusión moderada por el responsable del grupo.

Esta prueba se recomienda para describir diferencias previamente comprobadas. Es también útil para entrenar jueces.

Pruebas descriptivas cuantitativas y perfiles sensoriales

Pruebas o métodos teóricos de evaluación de propiedades organolépticas de un producto, de forma reproducible, usando términos seleccionados de un glosario previamente establecido mediante pruebas descriptivas simples.

Los diferentes atributos que contribuyen a la impresión global de la muestra se califican con una escala de intensidad y los resultados se utilizan para establecer el perfil sensorial del producto. El método puede utilizarse para evaluar el olor, el sabor, el aspecto y la textura, por separado o simultáneamente.

Estas pruebas se recomiendan para el desarrollo de nuevos productos, para fijar la naturaleza de las diferencias entre productos, para el control de calidad y para la obtención de datos sensoriales para correlacionarlos con datos instrumentales.

Se realizan unas pruebas preliminares en las que se consideran una serie de características del producto que se va a evaluar para fijar sus propiedades organolépticas más importantes. Los resultados de estas pruebas sirven para desarrollar el glosario de términos descriptivos que se van a utilizar y establecer el procedimiento experimental para presentar las muestras. El grupo se entrena en la metodología y particularmente en el uso del glosario.

En las sesiones de cata, los jueces van cotejando las muestras con el glosario de términos y puntúan cada atributo presente en una escala de intensidad.

➤ Test hedónicos

Los sujetos deben indicar cuánto les gustan los productos, o cuál de ellos prefieren. Es decir, este tipo de test permite conocer la aceptabilidad por los consumidores de un conjunto de productos. Las áreas de aplicación son para el desarrollo de productos (selección de prototipos de productos que más gustan), y la investigación de mercado (comparar con productos de la competencia que existen en el mercado).

En este trabajo, para la formación del jurado de catadores y el entrenamiento del panel se basaron en las normas UNE 87-024-2 (1997) (criterios para la selección, entrenamiento y control de jueces en el análisis sensorial) y la norma UNE 87-008-92 (1997) (metodología del análisis sensorial de alimentos).

Estas normas diferencian entre los distintos tipos de jueces que componen la etapa de reclutamiento, basado en el tipo de panel de cata que se quiere formar:

- Juez sensorial: cualquier persona que toma parte en una prueba sensorial
- Catador: juez seleccionado por su capacidad y gran entrenamiento, pero no específico del producto.
- Juez Experto: Catador con un grado elevado de sensibilidad y experiencia en su metodología, que es capaz de efectuar un juicio fiable de diversos productos por medio del análisis sensorial.
- Juez experto especializado: Juez experto que tiene además experiencia probada como especialista en el producto

7.1.2. Condiciones del análisis sensorial

Para crear un panel fiable y reproducible al realizar el análisis sensorial se han de establecer unas condiciones idóneas.

➤ *Horario de las catas*

La hora de realización de las pruebas es un gran condicionante del correcto desarrollo de la cata, pues el hambre o el estado de saciedad influyen el rendimiento de los catadores. Los mejores resultados se obtienen en horarios aproximadamente equidistantes de las diversas comidas del día, a media mañana y a media tarde (Fortin y Desplancke, 2001).

Algunas de las recomendaciones importantes para los catadores es que no deben fumar desde al menos 2 horas antes, no se debe consumir bebidas de gusto persistente, alimentos especiados, caramelos o goma de mascar, y deben abstenerse de usar cosméticos o perfumes porque pueden modificar la percepción de las muestras (Fortin y Desplancke, 2001)

Los catadores deben proceder de idéntica manera en la evaluación de las muestras a lo largo de todas las pruebas. Entre muestra y muestra deben neutralizar su boca con agua a temperatura ambiente y con tostadas de pan.

➤ *Sala de cata*

La experiencia ha demostrado que, con independencia de los catadores, las condiciones externas que los rodean (iluminación, olores, ruidos, etc) influyen mucho sobre los resultados obtenidos. Por ello es necesario estandarizar al máximo todas estas condiciones para obtener resultados reproducibles.

Actualmente existen normativas tanto internacionales como nacionales (Normas UNE 87-004-79, 1997) que fijan las condiciones mínimas que deben reunir los locales donde se realiza el análisis sensorial, los utensilios, etc

A grandes rasgos, las principales características que debe reunir un local de cata son:

- ❖ El área de preparación de las muestras debe estar separada del área de pruebas, y nunca deben ver los catadores al director de la prueba preparando las muestras que serán evaluadas.
- ❖ El local debe ser agradable y estar convenientemente iluminado, conservando un carácter neutro, por ello se recomiendan los colores lisos y claros en las paredes. La iluminación debe ser uniforme, regulable y de luz difusa.
- ❖ El local, además, debe ser de fácil limpieza y estará aislado de fuentes de ruido y de olores, por lo que debe tener un dispositivo eficaz de ventilación.

- ❖ El área de preparación de las muestras debe contar con todos los equipos y utensilios necesarios: menaje, estufa, plancha, fregadero, etc.
- ❖ La sala debe mantener unas condiciones térmicas e higrométricas agradables y constantes. Se recomienda una temperatura entre 20-22°C y un 60-70% de humedad relativa.
- ❖ Las dimensiones de las cabinas para la evaluación sensorial también vienen fijadas en la norma. Serán idénticas entre sí y se situarán unas al lado de otras, aisladas por mamparas suficientemente altas y anchas como para que los catadores no puedan interactuar entre ellos. Es importante que tengan una superficie lo suficientemente amplia para que el juez pueda realizar cómodamente la prueba. Sobre la mesa se colocarán las muestras, el cuestionario, cubiertos, servilleta, y vaso para el enjuague de la boca entre muestras (UNE 87-004-79, 1997).

7.2 MATERIAL Y MÉTODOS

Un panel de análisis sensorial es comparable a un instrumento de medida cuyos resultados, sensibilidad, precisión y reproducibilidad dependerán de los miembros que lo formen y de las condiciones en las que se obtengan las valoraciones de los jueces (Guerrero, 1994; Soriano et al., 2001).

Basándonos en las definiciones establecidas en las normas UNE 87-024-2 y UNE 87-008-92 las personas integrantes de nuestro panel de cata se definen como jueces expertos.

Para su formación se utilizaron las pruebas descriptivas cuantitativas y perfiles sensoriales.

Las condiciones que se establecieron para la formación de jueces expertos y minimizar el efecto sesión fue que todas las catas se realizasen a media mañana, siempre a la misma hora.

También quedó definido el lugar donde se realizaban las catas. Todas las etapas que incluye la evaluación sensorial, a excepción de la verificación del mismo, se realizaron en salas no provistas de cabinas para la discusión de los resultados obtenidos en cada sesión (Figura 7.1). En cambio, en la etapa de verificación se realizó en salas de cata provistas de cabinas según las especificaciones de la norma UNE 87-004-79 (Figura 7.2).



Figura 7.1. Sala ubicada en el CTIC-CITA con los jueces internos donde se realizaron todas las sesiones del entrenamiento excepto la verificación

La verificación del panel es la última etapa de la formación de un grupo de catadores, la cual consiste en poder valorar de forma objetiva la fiabilidad del panel de cata.

Es importante verificar que el entrenamiento ha sido correcto, que no se producen confusiones en el vocabulario, que se han memorizado los términos utilizados y por último, que las valoraciones emitidas por los catadores son reproducibles. Este control permite detectar las carencias individuales y diseñar un programa de entrenamiento específico adaptado a cada catador según presente o no alguno de los problemas citados anteriormente (Guàrdia, 1997).

Si se tuviese que definir la fiabilidad de una forma breve y sencilla se podría decir que es el parámetro que nos indica qué proporción de varianza de una puntuación es una varianza de error, es decir que concordancia existe entre los catadores y su repetibilidad individual. De esta manera, un catador será tanto más fiable cuanto menor sea su error, es decir, cuanto mayor sea su repetibilidad individual y su concordancia en el grupo. Por tanto, el catador ideal sería aquel que fuera capaz de encontrar diferencias significativas entre todas las muestras para todos los atributos, en el mismo sentido que el resto del panel y que tuviera un efecto de la sesión no significativo (Guerrero y Guàrdia, 1998).

Habitualmente en un análisis sensorial se estiman tres fuentes de variaciones importantes: las muestras, los catadores y las sesiones o replicas. Para minimizar sus efectos todas las sesiones se realizan en las mismas condiciones ambientales (mismo lugar, día y hora), los catadores valoran las mismas muestras en cada sesión y se les presenta en el mismo orden para poder valorar su repetibilidad y su reproducibilidad.

Nuestro panel sensorial de cata estaba formado por tres grupos, uno de ellos personal técnico reclutado del CTIC-CITA, el otro compuesto por personal docente de la Universidad de la Rioja de varios departamentos relacionados con los alimentos y personal de diversas empresas del sector cárnico.

Las verificaciones se realizaron en las salas de catas dotadas con cabinas individuales para cada catador (Figura 7.2, Figura 7.3, Figura 7.4 y Figura 7.5).



Figura 7.2. Cabina de sala de cata para la verificación del panel

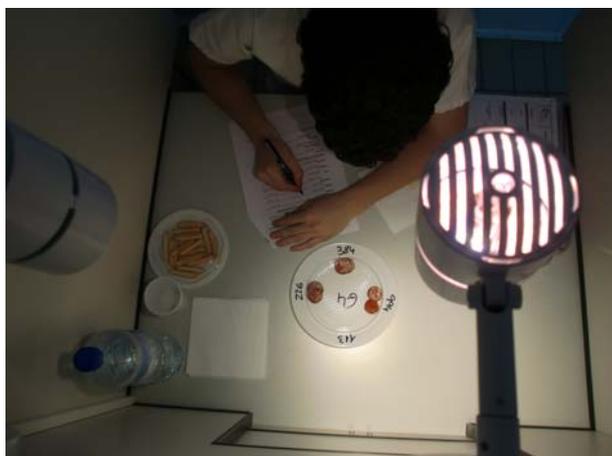


Figura 7.3. Catador en una de las sesiones de verificación



Figura 7.4. Catadores en la sala de cata ubicada en el CTIC-CITA durante una de las sesiones de verificación



Figura 7.5. Sala de catas con cabinas ubicada en las instalaciones del CTIC-CITA donde se realizaron la verificación del panel experto.

7.2.1. Metodología de las muestras (descripción y preparación de las muestras)

El Chorizo Riojano es un producto muy heterogéneo por lo que presenta una gran variabilidad dentro de la misma pieza debido a los trozos de carne y grasa que son muy evidentes en el tipo de picado que le caracteriza. Además existen diferencias entre los chorizos elaborados por las distintas empresas o entre lotes de la misma empresa.

Para realizar una valoración idéntica de todas las muestras se ha establecido que éstas permanezcan en refrigeración (4-7°C) y envasadas según se reciban; si las muestras no se reciben envasadas se procede a su envasado a vacío, previo a refrigeración. Se mantendrán a temperatura ambiente (20°C) 24 horas antes de cada sesión de cata y fuera del envase al menos 3 horas antes.

La sarta de Chorizo Riojano se caracteriza por su forma de herradura cilíndrica con un calibre entre 30-40 mm, y un peso mínimo de 200 grs. Para la obtención de muestras representativas y poder valorar estos atributos, se toma la sarta entera y se eliminan 3 cm desde cada uno de los extremos, así como la parte de la herradura (zona de la curvatura), (Figura 7.6) quedando dos brazos de aproximadamente 10-20 cm cada uno, dependiendo del peso de cada pieza; uno de los brazos se abre longitudinalmente de arriba abajo y el otro que queda se secciona en rodajas de 0.5 cm, de forma de cada catador tenga la misma pieza para realizar tanto la valoración visual como oral (Figura 7.7). A cada catador se le proporcionarán dos rodajas para que realice con una de ellas la valoración de la textura táctil (cohesividad) y sabor, y con la otra los atributos de textura en boca. Las rodajas se evaluarán sin quitarles la piel (Figura 7.8).



Figura 7.6. Metodología de cómo se eliminan cada extremo de las muestras de Chorizo Riojano para analizar los 23 atributos del perfil descriptivo



Figura 7.7. Forma de presentación de las muestras de Chorizo Riojano para analizar los 23 atributos del perfil descriptivo.



Figura 7.8. Muestra de chorizo cortada longitudinalmente para la realización del análisis visual y olfativo. En el plato, las dos rodajas de 0,5 cm enumeradas con tres dígitos aleatorios para el análisis de textura táctil, textura en boca y sabor.

7.2.2. Perfil descriptivo del Chorizo Riojano

De todas las pruebas comentadas en el apartado de “tipo de test sensorial” se han utilizado las pruebas descriptivas cuantitativas y perfiles sensoriales. Este tipo de pruebas nos permite la evaluación de propiedades organolépticas de un producto, de forma reproducible, a partir de una serie de atributos que contribuyen a la impresión global de la muestra y que se califican con una escala de intensidad. Los resultados se utilizan para establecer el perfil sensorial del producto. El método puede utilizarse para evaluar el olor, el sabor, el aspecto y la textura, por separado o simultáneamente.

Estas pruebas se recomiendan para el desarrollo de nuevos productos, para fijar la naturaleza de las diferencias entre productos, para el control de calidad y para la obtención de datos sensoriales para correlacionarlos con datos instrumentales.

Para la elaboración de dicho test se realizaron unas pruebas preliminares en las que se consideran una serie de características del producto que se va a evaluar para fijar sus propiedades organolépticas más importantes. Para ello se presentaron a los catadores chorizos riojanos para que realizasen una descripción individual libre no guiada para buscar los atributos que mejor describían sus percepciones. Se generó un número elevado de atributos que fueron discutidos conjuntamente por los integrantes del panel de cata. Se eliminaron los atributos que no llegaron a consenso y finalmente se confeccionó una lista con los 23 atributos sensoriales seleccionados del Chorizo Riojano. Los resultados de estas pruebas sirvieron para desarrollar

el glosario de términos descriptivos que se iban a utilizar y establecer el procedimiento experimental para presentar las muestras. El grupo de catadores se entrenaron en la metodología establecida y particularmente en el uso del glosario (Tabla 6).

PARÁMETRO	ANÁLISIS
COLOR	VISUAL DE LA PIEZA ENTERA
DUREZA	TÁCTIL DE LA PIEZA ENTERA
HOMOGENEIDAD DE DISTRIBUCIÓN HOMOGENEIDAD DE TAMAÑO TAMAÑO DEL PICADO BRILLO COLOR DEL PIMENTÓN COLOR DE LA GRASA	VISUAL DE LA PIEZA CORTADA EN UNA SECCIÓN LONGITUDINAL A LO LARGO DE UN BRAZO
OLOR A { AJO PIMENTÓN CURADO AHUMADO	OLFATIVO DE LA PIEZA CORTADA LONGITUDINALMENTE A LO LARGO DE UN BRAZO
SABOR A { DULCE SALADO ACIDO AHUMADO AJO CURADO PICANTE	SABOR DE LA PIEZA CORTADA EN RODAJAS CON PIEL
COHESIVIDAD	TÁCTIL EN PIEZA CORTADA EN RODAJAS
DUREZA MASTICABILIDAD JUGOSIDAD	TEXTURA DE LA PIEZA CORTADA EN RODAJAS

Tabla 7.1. Los 23 atributos seleccionados en los que se basa el entrenamiento específico de los catadores.

La escala es el instrumento que se utiliza para medir las respuestas sensoriales de los catadores. Existen múltiples escalas para evaluar los atributos (escala ordinal, de intervalos, proporcional, hedónicas...) en función de lo que se desee puntuar.

La escala que se utiliza para la cuantificación de los descriptores es una escala de intensidad estructurada de 120mm de longitud con dos puntos de anclaje (ausencia de sensación y máxima sensación percibida).

En las sesiones de cata, los jueces van cotejando las muestras con el glosario de términos y puntúan cada atributo presente en una escala de intensidad. Midiendo la distancia en milímetros entre la señal hecha por el catador y el extremo izquierdo de la recta, se obtiene un valor numérico (0-10) que posteriormente se valorará con el programa estadístico. Ver Anexo II

7.2.3. Muestras de Chorizo Riojano

El panel experto en Chorizo Riojano está formado por 33 catadores, entre personal técnico del CTIC-CITA, personal de varias empresas cárnicas y de la Universidad de La Rioja. Para la valoración sensorial, cada catador ha evaluado 7 muestras de Chorizo Riojano, que son las mismas muestras empleadas en los demás ensayos de este trabajo (textura, ensayos físico-químicos, de ácidos grasos y análisis de volátiles).

En cada sesión de cata se valoraron un número máximo de cuatro muestras, y se realizaron 3 sesiones de cata para valorar el total de los productos disponibles.

7.2.4. Análisis estadístico

El análisis estadístico de este estudio se ha llevado a cabo en dos fases. En la primera de ellas se ha realizado un tratamiento de los datos obtenidos para la verificación del panel sensorial. Posteriormente se ha efectuado el correspondiente estudio estadístico con los datos obtenidos del panel al realizar la medición de los diferentes atributos sensoriales de los chorizos riojanos.

Para la evaluación de los datos de la verificación del panel de cata se ha utilizado como herramienta estadística el programa PanelCheck versión 1.3.2. Con dicho programa estadístico, que tiene integrados diferentes test, se ha establecido la evaluación del rendimiento del panel sensorial. Algunos de los test que incorpora PanelCheck son el ANOVA (permite evaluar el efecto muestra, el efecto catador y la interacción entre muestra-catador con sus significaciones correspondientes), el PCA (proporciona información sobre diferentes tipos de consensos), graficas tipo Tucker (permite valorar la concordancia que existe entre catadores dentro del panel), gráficos tipo columnas (mostrando las medias y desviaciones), gráficos de

araña (permite visualizar las diferencias de los valores de los catadores para cada atributo)...etc.

Se ha utilizado el programa estadístico SPSS versión 15 para el tratamiento estadístico de los datos correspondientes a los 23 atributos sensoriales obtenidos del panel experto. Inicialmente se ha realizado un test descriptivo para conocer los valores aberrantes así como las medias de los datos y sus desviaciones típicas. Después se ha realizado un análisis de varianza unifactorial (ANOVA) con intervalos de confianza del 95% para conocer la homogeneidad del Chorizo Riojano.

7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tal como se ha mencionado anteriormente, nuestro panel de expertos está formado por 33 personas, reclutadas entre el personal técnico del CTIC-CITA, personal docente de la Universidad de La Rioja de varios departamentos relacionados con los alimentos y personal de diversas empresas del sector cárnico, todos ellos conocedores del producto que se va a evaluar.

Para la formación de nuestro panel de cata, se realizaron una serie de pruebas en cada una de las cuatro etapas: reclutamiento, entrenamiento básico, entrenamiento específico y validación.

7.3.1. Reclutamiento

En la etapa de reclutamiento se pretende formar a un grupo de catadores potencialmente aptos o que presenten, al menos, ciertas aptitudes para la degustación de alimentos (Fortin y Desplancke, 2001). En la literatura especializada se encuentran numerosas pruebas sencillas para su uso en el reclutamiento de los futuros expertos (Fortin y Desplancke, 2001). De todas ellas se optaron por la realización de los siguientes test: test de color pseudo-isocromático de Ishihara (para conocer si hay problemas de visión de los colores), prueba de reconocimiento de olores y sabores básicos y la prueba del PROP (6-n-propiltiuracilo).

7.3.2. Entrenamiento básico

La siguiente etapa de formación fue el entrenamiento básico. El objetivo principal de esta etapa es determinar la capacidad sensorial de los candidatos, así como sus aptitudes para reconocer, discriminar, ordenar y memorizar sensaciones olfato/gustativas. Durante este proceso debe desarrollarse la memoria sensorial de los individuos, la cual les permitirá la evaluación de las muestras de forma fiable y precisa (Olivan y Guerrero, 2002; Guerrero y Guàrdia, 1999). Brevemente, las diferentes pruebas que se realizaron a los catadores y en las que se ha basado el entrenamiento básico han sido: umbrales de percepción e identificación de sabores de salado, dulce, metálico y ácido, pruebas de ordenación, atributos de textura (dureza, cohesividad, viscosidad, elasticidad, masticabilidad, adherencia, fragilidad y gomosidad) y atributos organolépticos (humedad, sabor graso, sabor, granulosidad, rancidez). Igualmente se entrenaron en los dos ingredientes básicos del Chorizo Riojano, ajo y pimentón.

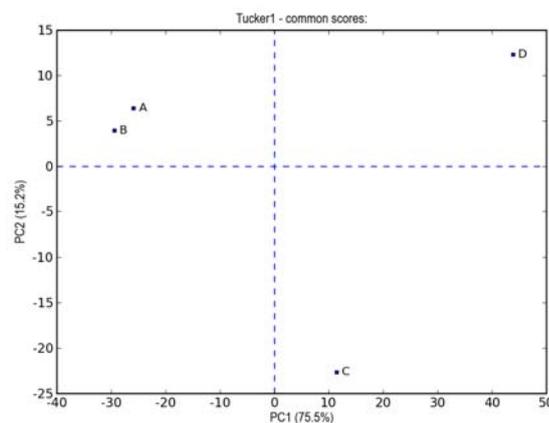
7.3.3. Entrenamiento específico

La finalidad de la siguiente etapa de formación, entrenamiento específico, es familiarizar a los catadores con las diversas técnicas de análisis sensorial, reconocer e identificar los atributos del perfil descriptivo que caracterizan al Chorizo Riojano con las escalas de medida, así como mejorar la sensibilidad y memoria sensorial de los catadores para conseguir medidas sensoriales estandarizadas y reproducibles (Olivan y Guerrero, 2002; Soriano et al., 2001).

7.3.4. Verificación del panel

Para finalizar la formación, se ha verificado el panel formado por los catadores. Es decir, la verificación del panel consiste en valorar de forma objetiva la fiabilidad del panel de cata. De esta manera, un catador será tanto más fiable cuanto menor sea su error, es decir, cuanto mayor sea su repetibilidad individual y su concordancia en el grupo.

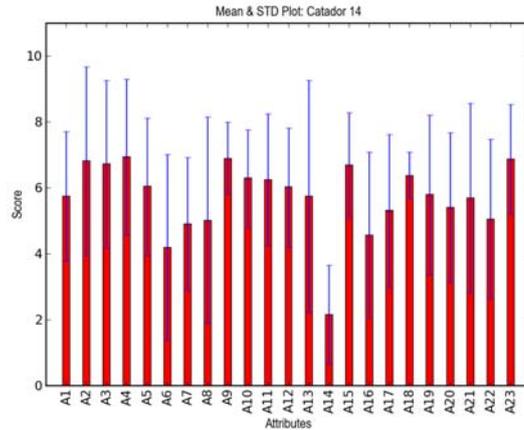
Por tanto, en la etapa de verificación se ha evaluado si los catadores diferenciaban entre cuatro muestras distintas, dos de ellas con una cierta similitud. Para evaluar si los catadores establecían las diferencias se ha realizado un análisis de componentes principales (PCA) (Gráfico 7.1).



Gráfica 7.1. Análisis de Componentes Principales de las distintas muestras analizadas por los catadores

Tal como se observa en la gráfica 7.1, el entrenamiento de los catadores había sido satisfactorio dado la concordancia entre sus miembros de establecer diferencias entre las 4 muestras y además diferenciar las muestras A y B a pesar de que eran muestras organolépticamente muy similares.

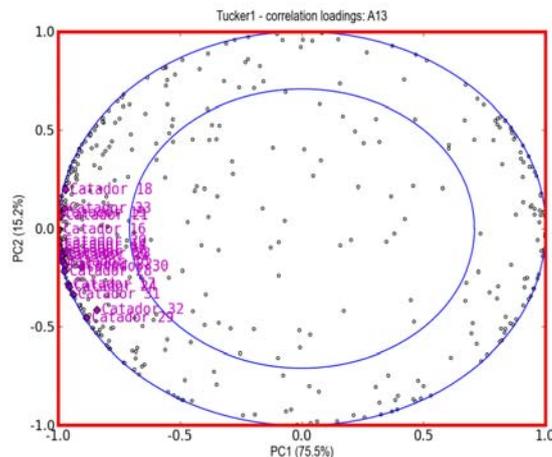
En la grafica siguiente (Gráfica 7.2), se ha evaluado la repetibilidad individual del catador (habilidad para evaluar el mismo producto de forma consistente en las distintas sesiones de cata). En ella se representan las medias de cada atributo y su desviación obtenida a partir de las diferentes puntuaciones correspondientes a las tres replicas (raya azul). De todos los catadores que forman parte del panel, se expone un ejemplo de uno de ellos.



Gráfica 7.2. Repetibilidad individual de uno de los catadores que forma parte del panel experto

En general, los resultados obtenidos de las repetibilidades individuales de todos los catadores, demostraron que éstos tenían una capacidad adecuada para realizar valoraciones sensoriales reproducibles del Chorizo Riojano.

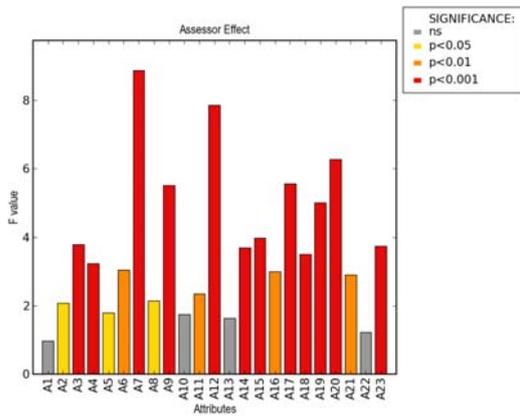
También se ha evaluado la concordancia entre los resultados de los catadores con el resto del panel para los diferentes atributos sensoriales (Gráfica 7.3). En este tipo de gráficos tipo Tucker se informa si las puntuaciones de los catadores difieren entre sí para un determinado atributo sensorial.



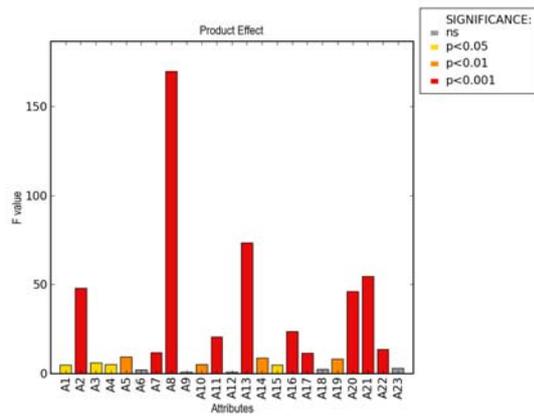
Gráfica 7.3. Resultados de los catadores para el atributo sensorial cohesividad

Tal como se observa en la gráfica 7.3, se refleja homogeneidad en los resultados obtenidos de todos los catadores para el atributo cohesividad, tomado como ejemplo.

Además se ha evaluado el efecto catador y el efecto muestra. La evaluación del efecto catador para cada atributo valorado (A_1, \dots, A_{23}), con la muestra y la sesión de cata como efectos fijos, se recoge en la gráfica 7.4 y la evaluación del efecto muestra se representa en la gráfica 7.5 con sus significaciones correspondientes.



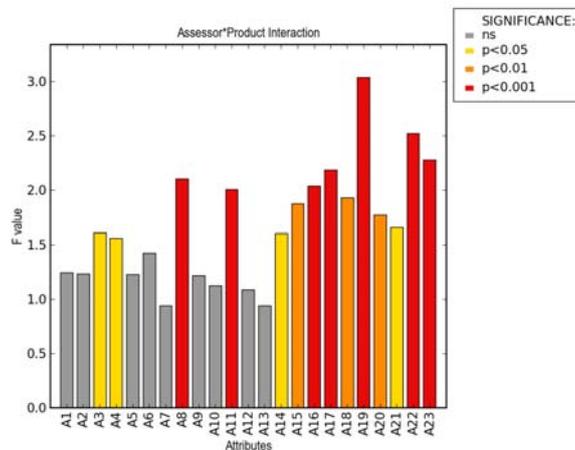
Gráfica 7.4. Efecto catador



Gráfica 7.5. Efecto muestra

A partir de los resultados obtenidos anteriormente, se observa que mayoritariamente, tanto la gráfica correspondiente a la interacción entre los catadores (Gráfica 7.4) como la gráfica correspondiente a la interacción entre las muestras (gráfica 7.5), presentan efectos con significaciones del $p < 0,001$ (columna roja). Es decir, en la mayoría de atributos evaluados sensorialmente el efecto catador y muestra es mínimo, solamente un 0,1% presenta interacción.

Por último se muestra en el gráfico de columnas, la interacción entre las muestras y catadores para cada atributo con su significación (Gráfica 7.6).



Gráfica 7.6. Efecto muestra-catador

Tal como se observa en la representación gráfica 7.6, hay una serie de atributos con significaciones $p < 0,001$, en las cuales las puntuaciones obtenidas de los catadores en los diferentes días son similares indicando su repetibilidad y reproducibilidad. En cambio hay otros atributos donde los resultados obtenidos no son significativos (columna gris) y por tanto presenta interacción muestra y catador.

Resumiendo, en la etapa de verificación se concluye que los resultados obtenidos de los catadores son fiables por su buena repetibilidad individual en la valoración de cada atributo, su buena concordancia de resultados con el resto del panel y por su buena reproducibilidad para todos los catadores y los 23 atributos sensoriales definidos por el perfil descriptivo.

Los catadores que por sus puntuaciones en los distintos atributos se desviaron del resto del panel, se les realizaron una serie de sesiones de re-entrenamiento en las mismas condiciones que la verificación (las mismas muestras de Chorizo Riojano, las mismas escalas) para ajustar su percepción sensorial.

De forma regular se han realizado sesiones de cata en las que se presentan a los catadores muestras de Chorizo Riojano, con el fin de comprobar la reproducibilidad de las evaluaciones y poder detectar de esta forma si algún catador o varios de ellos se desvían en la valoración de alguno de los atributos, y requieren por tanto un entrenamiento o reorientación de sus puntuaciones.

7.3.5. Valoración organoléptica de las muestras de Chorizo Riojano

Después de verificar nuestro panel experto en Chorizo Riojano, se ha procedido a las valoraciones organolépticas de las 7 muestras de Chorizo Riojano pertenecientes a este trabajo.

Únicamente se han valorado los productos finales debido a que las materias primas, al tratarse de un producto fresco, no se puede realizar su valoración por parte de los catadores, salvo si se procesan o cocinan.

Todas las muestras de Chorizo Riojano analizadas presentaban el mismo tiempo de curación, pero sus materias primas provenían de diferentes proveedores. Para explicar las diferencias significativas entre las medias de los atributos sensoriales que describen del perfil descriptivo del Chorizo Riojano, se detallan en la tabla 7.2 las materias primas que utilizaron cada proveedor en la elaboración de su producto.

MUESTRA	MATERIAS PRIMAS
Chorizo Riojano 1	Magro 1ª y Papada
Chorizo Riojano 2	Magro 1ª, Magro 2ª y Paleta
Chorizo Riojano 3	Magro 70/30
Chorizo Riojano 4	Magro 1ª y Magro 3ª
Chorizo Riojano 5	Magro 1ª y recorte de panceta
Chorizo Riojano 6	Magro 50/50, Magro 3ª y Panceta
Chorizo Riojano 7	Magro 1ª y Panceta

Tabla 7.2: Materias primas utilizadas en la elaboración de las diferentes muestras de Chorizo Riojano analizadas

Para comprobar la existencia de diferencias estadísticamente significativas, con intervalos de confianza del 95%, entre los resultados obtenidos por los 33 catadores que han evaluado los diferentes atributos sensoriales de las muestras de chorizos riojanos, se ha realizado un análisis de varianza unifactorial (ANOVA) (Tabla 7.3). Los atributos correspondientes al color de la sarta, el color del pimentón y el color de la grasa no se ha especificado su valor numérico, porque los catadores puntúan estos atributos en función del color que predomina en una escala que incluye tonalidades marrones o anaranjados para el color de la sarta y del pimentón, y tonalidades blancas o amarillentas en el caso de la evaluación del color de la grasa.

ATRIBUTOS SENSORIALES	CHORIZO 1	CHORIZO 2	CHORIZO 3	CHORIZO 4	CHORIZO 5	CHORIZO 6	CHORIZO 7
DUREZA PIEZA ENTERA	4,52 ^b ±1,66	4,08 ^b ±1,94	3,90 ^b ±1,97	6,98 ^c ±1,58	2,21 ^a ±1,57	6,70 ^c ±1,71	4,68 ^b ±1,74
HOMOGENEIDAD DE DISTRIBUCIÓN	5,95 ^{ab} ±2,01	5,28 ^{ab} ±2,85	4,75 ^a ±2,16	5,89 ^{ab} ±2,21	6,91 ^{bc} ±1,67	4,31 ^a ±1,91	8,06 ^c ±0,93
HOMOGENEIDAD DE TAMAÑO	4,52 ^a ±1,79	4,58 ^a ±2,38	4,67 ^a ±2,27	5,54 ^a ±1,90	7,32 ^b ±1,36	4,96 ^a ±2,23	7,43 ^b ±1,35
TAMAÑO DE PICADO	6,08 ^c ±1,44	5,77 ^c ±1,80	4,08 ^b ±1,82	3,74 ^b ±1,40	3,30 ^{ab} ±1,32	5,56 ^c ±1,36	2,00 ^a ±0,76
BRILLO	5,26 ^{de} ±1,70	6,37 ^e ±1,62	1,79 ^a ±1,07	2,25 ^{ab} ±1,74	2,51 ^{abc} ±1,77	4,14 ^{cd} ±2,22	3,74 ^{bcd} ±2,25
OLOR A AJO	4,41 ^a ±2,18	4,28 ^a ±2,20	4,22 ^a ±2,31	5,44 ^a ±2,03	4,92 ^a ±2,45	4,80 ^a ±2,20	4,85 ^a ±2,09
OLOR A PIMENTÓN	5,07 ^a ±2,22	4,87 ^a ±1,88	4,67 ^a ±1,50	4,31 ^a ±1,99	3,94 ^a ±2,10	4,43 ^a ±2,05	5,16 ^a ±2,22
OLOR A CURADO	4,23 ^{bc} ±2,11	5,07 ^{bc} ±1,48	3,57 ^{ab} ±1,84	4,83 ^{bc} ±2,15	2,49 ^a ±1,07	5,43 ^c ±1,52	4,74 ^{bc} ±2,10
OLOR A AHUMADO	2,81 ^b ±0,78	2,36 ^{ab} ±0,70	1,43 ^{ab} ±0,67	1,73 ^{ab} ±0,73	0,93 ^a ±0,25	0,95 ^a ±0,42	1,81 ^{ab} ±0,25
COHESIVIDAD	4,75 ^b ±2,34	8,15 ^d ±1,41	4,29 ^b ±2,56	5,25 ^{bc} ±2,42	6,90 ^{cd} ±2,08	1,99 ^a ±0,86	8,24 ^d ±1,22
SABOR DULCE	1,92 ^a ±1,06	2,86 ^a ±1,35	2,85 ^a ±2,21	2,35 ^a ±2,01	2,05 ^a ±1,08	1,00 ^a ±0,84	1,93 ^a ±0,48

Tabla 7.3. Tabla Anova de un factor para los atributos sensoriales que describen el perfil descriptivo del Chorizo Riojano
^{a,b,c,d} Superíndices, para un determinado atributo sensorial se especifica que media difiere de otra

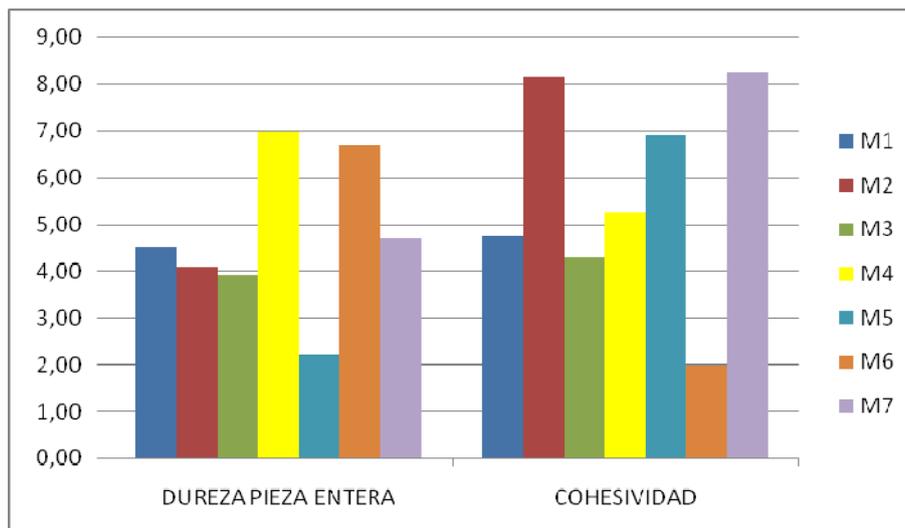
ATRIBUTOS SENSORIALES	CHORIZO 1	CHORIZO 2	CHORIZO 3	CHORIZO 4	CHORIZO 5	CHORIZO 6	CHORIZO 7
SABOR SALADO	2,97 ^a ±1,62	3,32 ^a ±2,56	3,33 ^a ±1,87	3,88 ^a ±1,54	2,62 ^a ±1,77	3,81 ^a ±1,81	3,13 ^a ±0,56
SABOR ÁCIDO	1,89 ^a ±1,59	1,36 ^a ±1,01	1,70 ^a ±1,34	4,68 ^b ±2,65	1,47 ^a ±0,50	3,84 ^b ±2,35	2,01 ^a ±1,58
SABOR AHUMADO	3,21 ^b ±2,77	2,00 ^b ±1,50	1,51 ^a ±0,50	1,07 ^a ±0,14	0,62 ^a ±0,42	1,11 ^a ±0,42	1,05 ^a ±0,84
SABOR A AJO	3,10 ^a ±1,84	3,16 ^a ±1,77	3,52 ^a ±1,82	4,15 ^a ±2,01	3,52 ^a ±2,55	3,97 ^a ±2,24	3,33 ^a ±1,78
SABOR CURADO	3,53 ^b ±2,05	3,79 ^{bc} ±1,82	3,25 ^{ab} ±1,53	5,37 ^c ±2,24	1,73 ^a ±1,17	4,90 ^{bc} ±1,91	3,87 ^{bc} ±1,50
SABOR PICANTE	2,33 ^a ±1,24	0,88 ^a ±0,26	4,44 ^b ±2,84	1,58 ^a ±1,19	1,04 ^a ±0,35	2,28 ^a ±1,17	5,89 ^b ±1,03
DUREZA EN BOCA	2,65 ^{ab} ±1,64	3,92 ^{bc} ±2,06	2,40 ^{ab} ±1,63	5,06 ^c ±2,27	1,86 ^a ±0,99	4,65 ^c ±2,10	4,60 ^c ±1,58
MASTICABILIDAD	4,60 ^{ab} ±2,00	5,12 ^{ab} ±2,04	3,81 ^a ±2,02	5,35 ^{ab} ±2,00	4,03 ^a ±2,34	5,97 ^b ±2,02	6,07 ^b ±1,65
JUGOSIDAD	5,92 ^c ±1,78	6,04 ^c ±1,45	5,76 ^{bc} ±1,65	3,68 ^a ±1,58	5,39 ^{bc} ±1,44	3,30 ^a ±1,90	4,43 ^{ab} ±1,36

Tabla 7.3 (cont.) Tabla Anova de un factor para los atributos sensoriales que describen el perfil descriptivo del Chorizo Riojano
^{a,b,c,d} Números con superíndices diferentes indican que entre ellas existen diferencias significativas

Después de analizar el comportamiento sensorial que presentan las diferentes muestras estudiadas, tal como se refleja en la tabla anterior (Tabla 7.3), se deduce que el Chorizo Riojano es un producto crudo curado de gran complejidad organoléptica, por los diferentes ingredientes que utilizan los productores en su elaboración, por sus procesos de curación, etc.,,. Esta heterogeneidad que presenta el producto del estudio, se detalla gráficamente con las medias de todos los Chorizos Riojanos analizados. Para ello se han clasificado los atributos sensoriales que describen el perfil descriptivo, en función si el análisis es visual, táctil, olfativo, sabor o de textura, para todas las muestras analizadas.

7.3.5.1. Atributos sensoriales del análisis táctil en el Chorizo Riojano

Para los diferentes Chorizos Riojanos analizados, se representa gráficamente (Gráfica 7.7) los atributos sensoriales correspondientes al análisis táctil, tanto de la pieza entera como la pieza cortada en rodajas. Dichos atributos son dureza de la pieza entera y cohesividad.



Gráfica 7.7. Atributos sensoriales del análisis táctil de la pieza entera y cortada en rodajas

La valoración de la dureza en pieza entera ha comprendido valores que han oscilado entre 2,21 y 6,98. El valor mínimo se ha obtenido en el chorizo 5, elaborado con magro 1ª y recorte de panceta, y el valor máximo en el chorizo 4, elaborado con magro 1ª y magro 3ª.

Asimismo, en la muestra 4 se han cuantificado los valores más bajos en porcentaje de humedad, actividad de agua, pH y proteína (Capítulo III, tabla 3.5). En cambio la muestra 5, con valoraciones más bajas en dureza, es la que ha presentado mayores porcentajes en humedad y proteína aunque menor cantidad de grasa.

Por otro lado, el test estadístico del coeficiente de correlación de Pearson revela que existe una correlación negativa entre la dureza de la pieza entera y la cohesividad instrumental TPA con $p < 0,01$.

En relación al atributo sensorial cohesividad, los catadores lo han valorado con valores que han oscilado entre 1,99 y 8,24 correspondiendo al chorizo 6 (magro 50/50, magro 3ª y panceta) y chorizo 7 (magro 1ª y panceta) respectivamente.

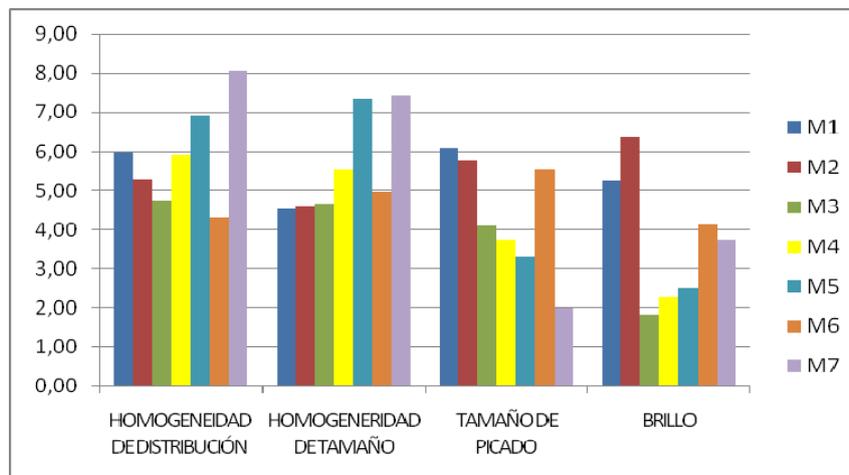
Además se ha observado que las muestras con valores más elevados, chorizos 2 y 7, han mostrado mayores porcentajes de grasa total en su formulación (Capítulo III, tabla 3.5).

Por otro lado, el test estadístico de correlación de Pearson, refleja que la cohesividad sensorial se correlaciona negativamente con la dureza instrumental TPA ($p < 0,05$) y masticabilidad TPA ($p < 0,05$).

De esta manera, nos encontramos con el hecho de que los atributos sensoriales son difícilmente correlacionables con un único parámetro analítico. En el caso de la cohesividad, aspectos como el porcentaje de grasa, el tipo y calidad de la grasa, la humedad..., pueden afectar a su relación con la dureza instrumental.

7.3.5.2. Atributos sensoriales del análisis visual en el Chorizo Riojano

A continuación se representa gráficamente los atributos sensoriales correspondientes al análisis visual de la pieza cortada en una sección longitudinal.



Gráfica 7.8. Atributos sensoriales del análisis visual de la pieza cortada en una sección longitudinal

En la grafica 7.8 se ha obtenido que el atributo sensorial homogeneidad de distribución de los ingredientes de la masa ha sido valorada por el panel experto entre 4,31 correspondiente al chorizo 6, elaborado con magro 50/50, magro 3ª y panceta, y 8,06 correspondiente al chorizo 7, elaborado con magro 1ª y panceta.

Además, los resultados más bajos y por tanto menos homogéneo en el tamaño de los ingredientes que forman la masa han sido para el chorizo 1, elaborado con magro 1ª y papada. Por el contrario el chorizo 7, elaborado con magro 1ª y panceta, ha sido la muestra más homogénea de tamaño.

En referencia al atributo tamaño de picado, se han obtenido valores comprendidos entre 2,00 y 6,08 correspondientes al chorizo 7 (magro 1ª y panceta) y 1 (magro 1ª y papada) respectivamente.

Por tanto, los resultados obtenidos reflejan que el chorizo 7, elaborado con magro 1ª y panceta, ha sido la muestra que ha presentado mayores valores en homogeneidad de distribución y de tamaño de los ingredientes de la masa y menor tamaño de picado de todos los chorizos analizados. Asimismo, ha sido la muestra con menor dureza instrumental TPA (Capítulo IV, Tabla 4.13).

De esta manera, y según los resultados obtenidos, se puede establecer un paralelismo entre la homogeneidad de distribución de los ingredientes de la masa y homogeneidad de tamaño de los ingredientes de la masa. Por el contrario, estos dos atributos sensoriales se relacionan inversamente con el tamaño de picado y la dureza instrumental.

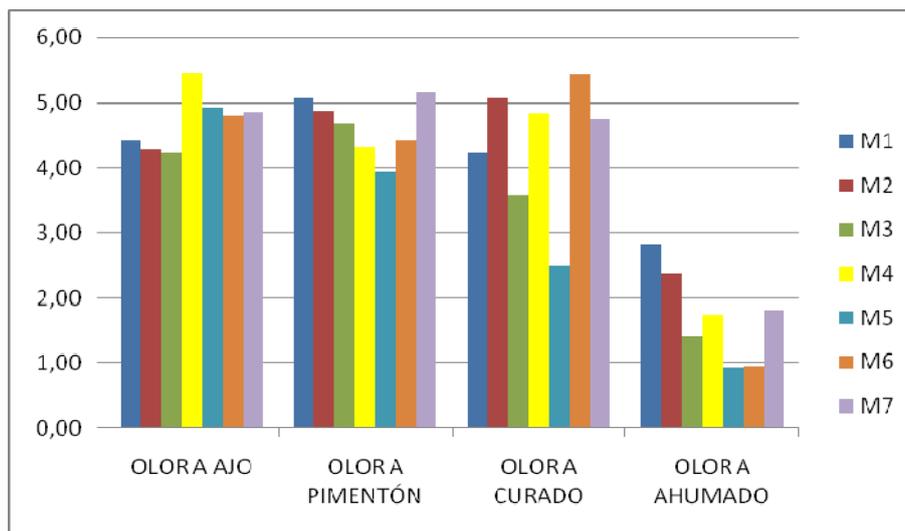
El siguiente atributo visual valorado por los catadores ha sido el brillo. Según los resultados obtenidos la muestra menos brillante para los catadores ha sido el chorizo 3, elaborado con magro 70/30. En cambio el chorizo 2, elaborado con magro 1ª, magro 2ª y paleta, ha sido la muestra más brillante obteniendo las mayores puntuaciones por parte del panel experto.

El atributo sensorial brillo que presenta la superficie de corte, está muy relacionado con la fluidez de la grasa, que depende tanto de la composición de los lípidos intramusculares como de la composición de los triacilglicéridos, siendo más fluida la grasa con mayor contenido de ácidos grasos insaturados. Así en estudios con cerdo ibérico se ha obtenido una correlación positiva entre el contenido de grasa intramuscular y los niveles de ácido oleico, y entre este último y la fluidez y el brillo de los productos curados. Por otro lado, entre los ácidos grasos presentes en los tejidos grasos del cerdo, los ácidos esteárico y linoleico son los más relacionados con la consistencia de la grasa. Aunque desde el punto de vista práctico, es el ácido linoleico el determinante de la fluidez de la grasa (Muriel et al., 2003).

Sin embargo, los resultados del presente trabajo no son coincidentes con los descritos en estudios previos, en lo que se refiere a la composición lipídica de la grasa y el atributo sensorial brillo.

7.3.5.3. Atributos sensoriales del análisis olfativo en el Chorizo Riojano

La intensidad del olor es uno de los atributos de calidad que influyen sobre la aceptabilidad de un producto. El olor depende de compuestos volátiles de bajo peso molecular. En la gráfica 7.9 se representa gráficamente los resultados obtenidos de los diferentes atributos sensoriales correspondientes al análisis olfativo de la pieza cortada en una sección longitudinal.



Gráfica 7.9. Atributos sensoriales del análisis olfativo de la pieza cortada en una sección longitudinal

De todos los atributos sensoriales olfativos analizados, los catadores percibieron con mayor intensidad el olor a ajo y pimentón, seguido del olor a curado. En cambio el olor a ahumado fue el atributo olfativo con menor valor numérico respecto al resto de atributos de esta familia.

Las especies, como el ajo y el pimentón, poseen umbrales de percepción olfativos bajos, de manera que influyen de forma importante en el aroma de los embutidos crudos-curados aportando notas aromáticas características. Los compuestos derivados del ajo, principalmente compuestos azufrados se han descrito como cebolla, a gas o a carne asada, mientras que los compuestos procedentes del pimentón, mayoritariamente compuestos terpénicos se han descrito como floral, afrutado y fresco.

Aunque la tabla 7.3 refleje que para los atributos olfativos olor a ajo y olor a pimentón las medias de los chorizos analizados no difieren significativamente entre sí, se ha obtenido en el chorizo elaborado con magro 1ª y recorte de panceta las mayores puntuaciones en la

valoración del atributo olor a ajo por parte de los catadores y además las mayores áreas cromatográficas de compuestos sulfurados (alilil metil sulfide, diallil sulfide, diallil disulfide y disulfide metil 2-propenil), tal como muestra en su perfil volátil (Capítulo V, Tabla 5.12). De igual manera, las menores áreas cromatográficas de compuestos sulfurados y menores puntuaciones para dicho atributo ha sido para el chorizo elaborado con magro 1^a, magro 2^a y paleta.

En el caso del pimentón, al igual que el ajo, hay una relación entre el perfil volátil de los compuestos característicos del pimentón y sus valoraciones olfativas. De esta manera, se ha obtenido que las mayores áreas cromatográficas de los compuestos del pimentón (fenol, 2-metoxi fenol, 2,6-dimetoxi fenol) y las puntuaciones máximas para el atributo sensorial olor a pimentón se han identificado en los chorizos 1 (magro 1^a y papada) y chorizo 7 (magro 1^a y panceta). Asimismo las menores áreas cromatográficas y valoraciones de dicho atributo han sido para el chorizo 5 elaborado con magro 1^a y recorte de panceta.

En relación al olor a curado, los catadores han puntuado dicho atributo entre 2,49 y 5,43 correspondientes al chorizo 5 (magro 1^a y recorte) y chorizo 6 (magro 50/50, magro 3^a y panceta) respectivamente.

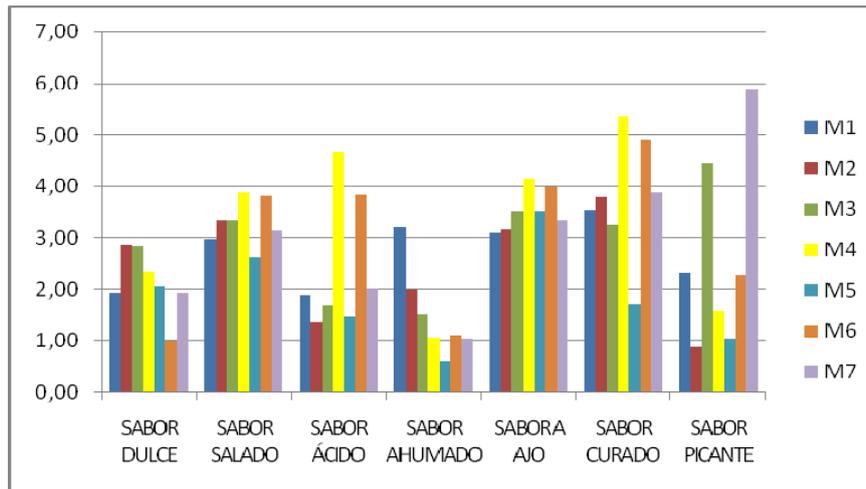
Tradicionalmente se relaciona la dureza con el grado de curado que presenta un embutido. Esta relación se cumple en nuestro estudio y efectivamente los chorizos con menor olor a curado se corresponden con los de menor dureza sensorial.

El proceso de ahumado da origen a la generación de compuestos característicos como los fenoles, hidrocarburos aromáticos, pirazinas, pirroles, furanos...

En esta investigación se ha obtenido que las mayores intensidades olfativas en ahumado ha sido el chorizo 1, el cual ha presentado las mayores áreas cromatográficas en los compuestos pertenecientes a la familia de los fenoles, furanos y pirazinas (Capítulo V, Tabla 5.12). En cambio, las menores intensidades de olor ahumado percibida por los catadores ha sido en la muestra de chorizo 5, la cual ha presentado menores áreas cromatográficas en la familia de los fenoles, pirazinas y pirroles.

7.3.5.4. Atributos sensoriales del análisis de sabor en el Chorizo Riojano

El sabor es una de las propiedades sensoriales decisivas en la selección de un alimento por parte de los consumidores (Frontela et al., 2000). Los atributos sensoriales correspondientes al análisis de sabor del Chorizo Riojano se representan gráficamente en la siguiente gráfica (Gráfica 7.10).



Gráfica 7.10. Atributos sensoriales del análisis de sabor de la pieza cortada en rodajas

En general, de todos los atributos sensoriales de sabor analizados en las muestras de esta investigación, el sabor curado, ajo y salado son los que presentaron mayores puntuaciones. En cambio el sabor dulce y ahumado fueron los atributos sensoriales con menor valoración por parte de los catadores.

El sabor salado está relacionado fundamentalmente con el contenido en cloruro sódico del alimento. En esta memoria, no se ha establecido ninguna relación entre el porcentaje de cloruros y las valoraciones del atributo sensorial sabor salado.

Por otro lado, la percepción de este sabor está influida por la presencia de grasa en el alimento, puesto que ésta disminuye la sensibilidad de las papilas gustativas (Muriel et al., 2003).

En otro tipo de embutidos, como el jamón cocido, Frontela et al., (2006) observaron una elevada correlación positiva entre el sabor salado percibido por el panel entrenado y la dureza instrumental, lo cual podría ser debida al efecto inhibitorio que ejerce la sal sobre las proteasas, lo cual explicaría la menor dureza que presenta la carne con un bajo contenido en sal; no obstante esta menor dureza no fue percibida por el panel de catadores.

Sin embargo, en el Chorizo Riojano, el panel experto sí que valoró las muestras con mayor intensidad a sabor salado (chorizo 4) como la muestra con mayor dureza en pieza entera y en boca. De igual modo, las muestras menos saladas (chorizo 5) fueron las muestras con menor dureza en boca y en el análisis táctil.

Otro de los atributos sensoriales que valoraron los catadores fue el sabor dulce. El sabor dulce es consecuencia de las reacciones de maduración de los productos curados, durante las cuales se generan compuestos como aminoácidos, ésteres y cetonas (Martin,

1996, Ruiz et al., 1999). Este sabor se enmascara por concentraciones de sal elevadas que además inhiben las enzimas responsables de la formación de estos compuestos (Martin et al., 1998).

Efectivamente en este trabajo, el chorizo 2 que se ha cuantificado con menor porcentaje de cloruros (capítulo III, tabla 3.5) es el que ha obtenido mayores puntuaciones en el atributo sensorial sabor dulce. Asimismo, el chorizo 6 ha sido la muestra que ha presentado los mayores porcentajes de cloruros y menores puntuaciones en el sabor dulce.

Al igual que en el atributo sensorial olor a ajo, las mayores intensidades en el sabor a ajo se han obtenido en el chorizo 5 (magro 1ª y recorte de panceta) que ha presentado mayores áreas cromatográficas de compuestos sulfurados (Capítulo V, Tabla 5.12).

El sabor ácido se debe probablemente, al crecimiento microbiano en superficie. Este crecimiento se vería favorecido por la presencia de los azúcares del pimentón y el ajo, que serían transformados por la población microbiana en ácidos, aportando notas ácidas al sabor del producto.

Al igual que en otros productos crudos-curados, como el lomo curado (Muriel et al., 2003), el ácido acético fue el segundo compuesto más abundante en el perfil de compuestos volátiles del Chorizo Riojano con un 11,73%.

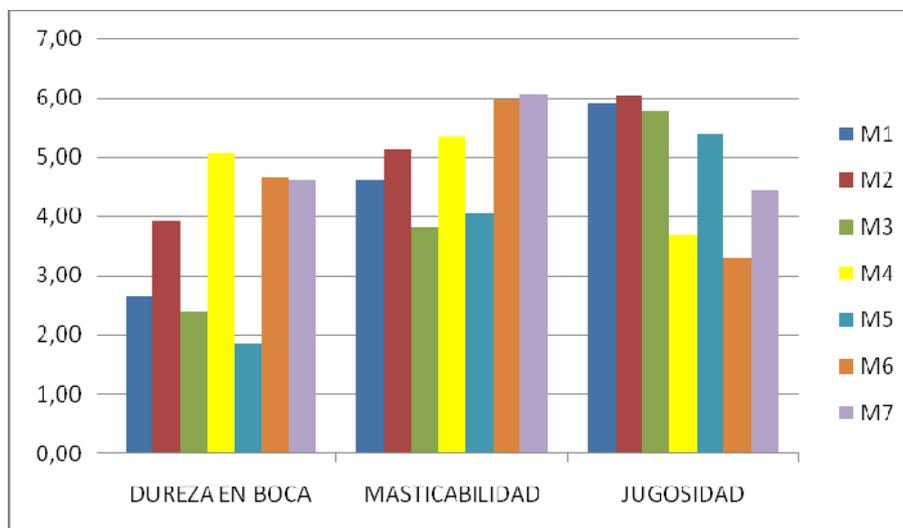
En relación al atributo sensorial sabor curado, se ha obtenido que la muestra que mayores intensidades a curado han percibido los catadores (chorizo 4) ha sido la muestra que ha presentado mayor dureza sensorial, menor porcentaje de humedad, pH y proteína. En cambio, el chorizo 5, con mayor porcentaje de humedad y proteína, ha sido la muestra con menor sabor a curado para el panel experto.

Respecto al atributo sensorial sabor ahumado, los resultados obtenidos por las valoraciones de los catadores para dicho atributo reflejan que existe una relación con el olor a ahumado. Es decir, las mayores y menores intensidades han correspondido al chorizo 1 y 5 respectivamente, al igual que en el olor ahumado. En dichas muestras también se han obtenido las mayores y menores áreas cromatográficas en los compuestos pertenecientes a la familia de los fenoles, furanos y pirazinas (Capítulo V, Tabla 5.12).

Por último, el panel experto ha percibido el chorizo 2 como la muestra menos picante otorgándole un valor de 0,88. En cambio, el chorizo 7 ha sido valorada como la muestra más picante obteniendo una puntuación media por parte de los catadores de 5,89.

7.3.5.5. Atributos sensoriales del análisis de textura en el Chorizo Riojano

En la gráfica siguiente (Gráfica 7.11) se representa los atributos sensoriales correspondientes al análisis de textura de la pieza cortada en rodajas.



Gráfica 7.11. Atributos sensoriales de textura de la pieza cortada en rodajas

En general, el panel ha evaluado los atributos sensoriales de jugosidad y masticabilidad con mayores puntuaciones que el atributo dureza en boca.

De este modo, para el atributo sensorial de dureza en boca, los catadores han percibido el chorizo 5, elaborado con magro 1ª y recorte de panceta, como la muestra más blanda en boca obteniéndose los menores valores. En cambio, el chorizo 4, elaborado con magro 1ª y magro 3ª, ha sido valorado por el panel como la muestra más dura.

A partir de los resultados obtenidos por el panel experto en Chorizo Riojano, se ha observado que el atributo sensorial dureza en boca está relacionada con el atributo dureza de la pieza entera. De este modo, las mayores durezas tanto en boca como en pieza entera se han obtenido en el chorizo 4 (magro 1ª y magro 3ª). Dicha muestra es la que ha presentado porcentajes más bajos en los parámetros físico-químicos de humedad, actividad de agua, pH y proteína (Capítulo III, tabla 3.5). Por otro lado, el chorizo 5 (magro 1ª y recorte de panceta) ha obtenido las menores puntuaciones en dureza en boca y en pieza entera y además es la muestra que ha presentado mayores porcentajes en humedad y proteína aunque menor cantidad de grasa.

En estudios con jamón cocido, Frontela et al., (2006) obtuvieron una elevada correlación negativa entre la dureza y el contenido en grasa, que estuvo probablemente debido a la mayor blandura que la grasa le otorga al producto.

Sin embargo, en otro tipo de productos como la carne de vacuno, Olivan y Guerrero (2002) obtuvieron altas correlaciones positivas entre la dureza sensorial estimadas por el panel y la dureza instrumental.

En relación a la valoración del atributo sensorial de masticabilidad, el chorizo 3, elaborado con magro 70/30, ha sido la muestra con menor puntuación y menos masticable. Por el contrario, el chorizo 7, elaborado con magro 1ª y panceta, ha sido la muestra más masticable.

Estos resultados son concordantes con los obtenidos en el atributo sensorial de dureza en boca. Así, tal como se ha comentado anteriormente, el chorizo 3 ha sido percibido por los catadores como una muestra mucho más blanda frente al chorizo 7 que le han puntuado como más dura.

Por otro lado, Olivan y Guerrero (2002) obtuvieron en sus investigaciones con carne de vacuno una elevada correlación positiva entre la masticabilidad y la dureza obtenido por el equipo. Sin embargo, en esta investigación con muestras de Chorizo Riojano no se ha observado este comportamiento.

El último atributo sensorial valorado por los catadores ha sido la jugosidad. El panel experto ha valorado el chorizo 3, elaborado con magro 70/30, como la muestra menos jugosa y el chorizo 2, elaborado con magro 1ª, magro 2ª y paleta, como la muestra más jugosa.

La jugosidad es una propiedad de superficie que indica la cantidad de agua liberada o absorbida por el alimento. No depende sólo de la cantidad total en agua sino del tipo, la velocidad y el modo de liberación o absorción de la humedad. El chorizo no es un alimento que libere o absorba agua, pero en cambio la grasa que compone el chorizo es untuosa. De manera que la jugosidad está relacionada con la sensación grasa o el carácter graso.

El contenido en grasa es una característica positivamente apreciada por los consumidores en los productos cárnicos, probablemente debida a que otorga una mayor blandura y jugosidad al producto (Frontela et al., 2006).

En esta investigación el chorizo 2 (magro 1ª, magro 2ª y paleta) ha sido la muestra más jugosa y la que mayor porcentaje de grasa total contenía en su formulación (Capítulo III, Tabla 3.5). Además es la muestra que ha presentado mayor relación entre los ácidos grasos saturados e insaturados (Capítulo VI, Tabla 6.17).

En los trabajos de Frontela et al., (2006) con el jamón cocido no se observó un incremento de la jugosidad, pero sí una correlación positiva entre la humedad y el pH, debido al aumento en la capacidad de retención de agua que se produce como consecuencia de un incremento del pH de la carne.

En otro tipo de embutidos como el jamón curado, un mayor contenido de grasa, como ocurre con el Ibérico, la jugosidad parece estar más relacionada con el contenido graso mientras que en los jamones de menor contenido de grasa, como los jamones curados de cerdo blanco, parece estar más relacionada con el contenido acuoso (García-Esteban et al., 2005).

En el análisis del Chorizo Riojano, se ha observado que el chorizo 4 (magro 1ª y magro 3ª) ha sido valorada como la muestra menos jugosa y es la que ha mostrado menor porcentaje de humedad y pH (Capítulo III, Tabla 3.5). Por otro lado, el chorizo 2 (magro 1ª, magro 2ª y paleta) ha sido valorada por los catadores como la muestra más jugosa y ha presentado valores de humedad y pH elevados.

En estudios con otro tipo de productos como la carne de toro cocida, De Huidobro et al., (2005), concluyeron que las variables instrumentales de TPA, como la dureza, elasticidad y masticabilidad, se correlacionaban positivamente con las variables sensoriales de dureza, elasticidad y masticabilidad, y negativamente con la jugosidad y untuosidad.

Sin embargo, en este trabajo se obtuvo que la jugosidad se correlacionaba positivamente con la cohesividad instrumental ($p < 0,05$), elasticidad instrumental ($p < 0,01$) y masticabilidad instrumental ($p < 0,01$).

A pesar de la heterogeneidad que presenta el producto estudiado por su carácter tradicional de elaboración y la amplia diversidad de fabricantes, se ha englobado en una tabla general (Tabla 7.4) todos los resultados obtenidos de las valoraciones de los atributos sensoriales que forman el perfil descriptivo del Chorizo Riojano, evaluado por el panel experto, con la finalidad de obtener unos datos generales y característicos del perfil sensorial del Chorizo Riojano, que posteriormente serán comparados con los resultados obtenidos en las valoraciones de los productos optimizados (Capítulo VIII).

ATRIBUTOS SENSORIALES	Media ± Desviación Estándar
DUREZA PIEZA ENTERA	4,59±1,57
HOMOGENEIDAD DE DISTRIBUCIÓN	6,04±1,27
HOMOGENEIDAD DE TAMAÑO	5,67±1,21
TAMAÑO DE PICADO	4,02±1,68
BRILLO	3,70±1,55
OLOR A AJO	4,68±0,40
OLOR A PIMENTÓN	4,69±0,44
OLOR A CURADO	4,38±0,94
OLOR A AHUMADO	1,91±0,85
COHESIVIDAD	5,55±2,11
SABOR DULCE	2,00±0,70
SABOR SALADO	3,22±0,45
SABOR ÁCIDO	2,37±1,20
SABOR AHUMADO	1,71±0,99
SABOR A AJO	3,45±0,43
SABOR CURADO	3,75±1,09
SABOR PICANTE	2,46±1,78
DUREZA EN BOCA	3,42±1,26
MASTICABILIDAD	4,94±0,83
JUGOSIDAD	4,99±1,05

Tabla 7.4. Descriptivo de los datos para los atributos sensoriales (media ± desviación estándar)
N=175

7.3.6. Conclusiones del análisis sensorial del Chorizo Riojano

A pesar de la heterogeneidad que presenta el Chorizo Riojano como producto crudo-curado se ha podido crear el primer Panel Sensorial Experto en Chorizo Riojano en La Rioja, que funcionase como instrumento de medida sensorial fiable para dicho producto. Se pudo llevar a cabo este objetivo estableciendo una serie de sesiones de reclutamiento, entrenamiento básico, entrenamiento específico y verificación de los catadores mediante escalas de evaluación de los atributos.

El éxito de este panel de catadores se vio reflejado en la etapa de verificación del mismo, donde se obtuvo una homogeneidad en diferentes puntuaciones de los catadores para los 23 atributos sensoriales que definen el perfil descriptivo del Chorizo Riojano.

En conclusión, los resultados obtenidos primer Panel Sensorial Experto en Chorizo Riojano han sido precisos, exactos y reproducibles, y han permitido definir las características sensoriales del Chorizo Riojano estándar utilizadas en dicho trabajo.

Asimismo, los resultados obtenidos del panel sensorial reflejan una concordancia y paralelismo con los datos obtenidos del análisis físico-químicos, análisis de textura instrumental, análisis de volátiles y análisis de ácidos grasos.

Por tanto, se ha realizado un descriptivo de los diferentes atributos de un producto como es el Chorizo Riojano estándar.

7.4 BIBLIOGRAFIA

De Huidobro, F.R, Miguel, E., Blázquez, B., Onega, E. (2005). A comparison between two methods (Warner-Bratzler and Texture profile analysis) for testing either raw meat or cooked meat. *Meat Science* 69, 527-536.

Fortin, J. y Desplancke, C. (2001). Guía de selección y entrenamiento de un panel de catadores. Zaragoza, Ed. Acribia.

Frontela, C., López G., Ros, G., Martínez, C. (2006). Relación entre los parámetros sensoriales, físico-químicos e instrumentales en el jamón cocido. *An. Vet (Murcia)* 22: 67-78.

Guàrdia, M. D. (1997). La evaluación sensorial: una metodología fundamental para el control de calidad de los productos cárnicos. *Eurocarne* Nº 57. Junio 97.

Guerrero, L. (1994). Servicios de análisis sensorial. *Eurocarne*. Nº 30. Octubre de 1994.

Guerrero, L., Guàrdia MD (1998). Evaluación de la fiabilidad de un panel de cata. III. Jornadas de Análisis Sensorial. Valdediós, Villaviosa (Asturias).

Guerrero, L. (2002). Análisis sensorial. Problemática de los perfiles descriptivos en productos poco homogéneos: la carne y algunos derivados cárnicos. Ponencias CS2002

Martín, L. (1996). Influencia de las condiciones del procesado sobre los cambios madurativos en el jamón ibérico. Tesis doctoral. Universidad de Extremadura.

Martín, L. Córdoba, J.J., Antequera, T., Timón, M.L. y Ventanas, J. (1998). Influence of processing conditions of iberian ham on proteolysis during ripening. *Food Science and Technology International*, 4, 17-22.

Muriel, E., Ruiz, J., Petró, M.J, Andrés, A., Antequera, T. (2003). Influencia de la alimentación sobre parámetros físico-químicos y sensoriales del lomo curado de cerdo ibérico. *Eurocarne* nº121 Noviembre 2003.

Olivan, M., Guerrero, L. (2002). Formalización de un panel de cata especializado en carne de vacuno: selección de catadores y entrenamiento del grupo. *Eurocarne* nº106 Mayo 2002.

Ruiz, Ramírez. J., Gou, P., Arnau, J. (2003). Textura en productos cárnicos crudos curados: medidas instrumentales y sensoriales. *Eurocarne* nº 116.

Ruiz-Pérez, M. P., Galán, H., León, F., Molina, G. (2005). Determination of sensory attributes of a Spanish dry-cured sausage. *Meat Science* 71, 620-633.

Ruiz, J., Ventanas, J., Cava, R., Andrés, A. y García, C. (1999). Volatile compounds of dry-cured Iberian ham as affected by the length of the curing process. *Meat Science*, 52, 19-27.

Sánchez-Rodríguez, M. E., García, M. D. (1996). Selección de catadores para la formación de un panel analítico de jamón de Guijuelo en la E.T.C. *Eurocarne* nº 46. Mayo 96.

Soriano, A., Quiles, R., García, R. (2001). Selección, entrenamiento y control de un panel de análisis sensorial especializado en jamón curado. *Eurocarne* nº 99. Septiembre 01.

UNE 87-024-2 (1997): Análisis sensorial. Guía general para la selección, entrenamiento y control de jueces. Parte 2: Expertos. Tomo 1- Alimentación. AENOR. P.241-253.

UNE 87-008-92 (1997). Análisis sensorial de alimentos. Metodología. Guía general (ISO 6658:1985). Tomo 1- Alimentación. AENOR. P.92-111.

UNE 87-004-79 (1997). Análisis sensorial. Guía para la instalación de una sala de cata. Tomo 1- Alimentación. AENOR. P.57-62.

ANEXOS

Hoja de cata (Anexo II)

CAPÍTULO VIII:

***ELABORACIÓN DE LOS CHORIZOS
OPTIMIZADOS MODIFICANDO SUS
INGREDIENTES***

ÍNDICE

8.1. DISEÑO EXPERIMENTAL. SELECCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.....	345
8.2. ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DE LOS CHORIZOS OPTIMIZADOS.....	349
8.2.1. Metodología de las muestras	349
8.2.2. Análisis estadístico.....	349
8.2.3. Resultados y discusión	349
8.2.3.1. Estudio de los parámetros físico-químicos de la materia prima cabezada.....	349
8.2.3.2. Estudio comparativo entre los parámetros físico-químicos de los chorizos optimizados.	350
8.2.4. Conclusiones del análisis físico-químico.....	354
8.2.4.1. Conclusiones del análisis físico-químico de los chorizos optimizados	354
8.2.4.2. Conclusiones de la comparativa entre los chorizos optimizados y los Chorizos Riojanos.....	354
8.3. ANÁLISIS DE PERFIL DE TEXTURA DE LOS CHORIZOS OPTIMIZADOS.....	355
8.3.1. Metodología de las muestras	355
8.3.2. Análisis estadístico.....	355
8.3.3. Resultados y discusión	355
8.3.3.1. Estudio comparativo entre los parámetros instrumentales de TPA de los chorizos optimizados.	355
8.3.4. Conclusiones del análisis de perfil de textura	359
8.3.4.1. Conclusiones del análisis de perfil de textura de los chorizos optimizados	359
8.3.4.2. Conclusiones de la comparativa entre los chorizos optimizados y los Chorizos Riojanos.....	359

8.4. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS QUÍMICOS QUE FORMAN LA FRACCIÓN VOLÁTIL DE LOS CHORIZOS OPTIMIZADOS.....	361
8.4.1. Metodología de las muestras	361
8.4.2. Muestras analizadas	361
8.4.3. Análisis estadístico.....	362
8.4.4. Resultados y discusión	363
8.4.4.1. Identificación y cuantificación de los compuestos químicos que forman la fracción volátil de la materia prima cabezada.....	363
8.4.4.2. Identificación y cuantificación de los compuestos químicos que forman la fracción volátil de los Chorizos Optimizados	366
8.4.4.3. Contribución de las distintas familias químicas a la fracción volátil de los Chorizos Optimizados.....	372
8.4.4.4. Estudio comparativo entre las fracciones volátiles de los Chorizos Riojanos y de los chorizos optimizados	384
8.4.5. Conclusiones del análisis de perfil de volátiles.....	393
8.4.5.1. Conclusiones del análisis de la fracción volátil de las materias primas con las que se elaboran los chorizos optimizados	393
8.4.5.2. Conclusiones del análisis de la fracción volátil de los chorizos optimizados.....	393
8.4.5.3. Conclusiones del estudio comparativo entre las fracciones volátiles de los Chorizos Riojanos y de los chorizos optimizados	394
8.5. ANÁLISIS DE ÁCIDOS GRASOS DE LOS CHORIZOS OPTIMIZADOS	395
8.5.1. Metodología de las muestras	395
8.5.2. Muestras analizadas	396
8.5.3. Análisis estadístico.....	396
8.5.4. Resultados y discusión	396
8.5.4.1. Análisis de ácidos grasos de las materias primas	396

8.5.4.2. Análisis de ácidos grasos de los Chorizos Optimizados.....	399
8.5.5. Conclusiones del análisis de perfil de ácidos grasos.....	405
8.5.5.1. Conclusiones del análisis de perfil de ácidos grasos de las materias primas con las que se elaboran los chorizos optimizados	405
8.5.5.2. Conclusiones del análisis de perfil de ácidos grasos de los chorizos optimizados	405
8.5.5.3 Conclusiones del análisis comparativo entre el perfil de ácidos grasos de los chorizos optimizados y Chorizo Riojano estándar	406
8.6. ANÁLISIS SENSORIAL DE LOS CHORIZOS OPTIMIZADOS.....	408
8.6.1. Metodología de las muestras.....	408
8.6.2. Análisis estadístico.....	408
8.6.3. Resultados y discusión	408
8.6. 4. Conclusiones del análisis sensorial	414
8.6.4.1. Conclusiones del análisis sensorial de los chorizos optimizados.....	414
8.6.4.2. Conclusiones del análisis comparativo entre la valoración organoléptica de los chorizos optimizados y los Chorizos Riojanos estándar	414
8.7. CONCLUSIONES FINALES.....	415

ÍNDICE DE TABLAS:

Tabla 8.1.1. Materias primas utilizadas en la elaboración de las diferentes muestras de chorizo optimizado analizadas.....	346
Tabla 8.2.1. Datos físico-químicos correspondientes a las muestras de cabezada.....	349
Tabla 8.2.2. Datos físico-químicos correspondientes a los chorizos optimizados.....	351
Tabla 8.3.1: Tabla Anova de un factor de los datos obtenidos en los parámetros instrumentales TPA (Media \pm Desviación estándar) para los chorizos optimizados.....	356
Tabla 8.4.1. Compuestos volátiles de la materia prima cabezada.	363
Tabla 8.4.2. Valores medios (\pm desviación estándar) de las 3 repeticiones efectuadas para cada materia prima.....	365
Tabla 8.4.3. Compuestos químicos identificados en las fracciones volátiles de los chorizos optimizados	368
Tabla 8.4.4. Contribución de las distintas familias químicas identificadas a la fracción volátil de cada chorizo optimizado (expresada en %).	372
Tabla 8.4.5. Distribución porcentual de los diferentes compuestos sulfurados identificados en la fracción volátil de cada uno de los chorizos optimizados.	373
Tabla 8.4.6. Distribución porcentual de los diferentes alcoholes identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.	375
Tabla 8.4.7. Distribución porcentual de los diferentes ácidos identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.....	376
Tabla 8.4.8. Distribución porcentual de los diferentes fenoles identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.....	377
Tabla 8.4.9. Distribución porcentual de las diferentes cetonas identificadas en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.....	378
Tabla 8.4.10. Distribución porcentual de los diferentes ésteres identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.....	379
Tabla 8.4.11. Distribución porcentual de los diferentes aldehídos identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.	380

Tabla 8.4.12. Distribución porcentual de los diferentes hidrocarburos alifáticos identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.....	381
Tabla 8.4.13. Distribución porcentual de los diferentes hidrocarburos aromáticos alifáticos identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.....	382
Tabla 8.4.14. Distribución porcentual de los diferentes furanos, pirazinas y terpenos identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.....	383
Tabla 8.5.1. Tabla Anova de un factor de los datos medios obtenidos en los ácidos grasos para las materias primas que se han utilizado en la elaboración de los chorizos optimizados.....	397
Tabla 8.5.2. Análisis cualitativo de los ácidos grasos minoritarios encontrados en las materias primas.....	398
Tabla 8.5.3. Tabla Anova de un factor de los datos obtenidos en el análisis de ácidos grasos para los chorizos optimizados.....	400
Tabla 8.5.4. Análisis cualitativo de los ácidos grasos minoritarios encontrados en los chorizos optimizados analizados.....	403
Tabla 8.6.1: Tabla Anova de un factor de los datos obtenidos en los atributos sensoriales que definen el perfil descriptivo del Chorizo Riojano (Media \pm Desviación estándar) para los chorizos optimizados	409

ÍNDICE DE FIGURAS:

Figura 8.1. Magro primera de cerdo (80/20).	345
Figura 8.2. Magro Segunda de cerdo (50/50)	Figura 8.3. Cabezada de lomo 345
Figura 8.4.2. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de chorizo optimizado obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.....	366
Figura 8.4.3. Distribución porcentual de los diferentes compuestos sulfurados identificados respecto a su familia química.....	374
Figura 8.4.4. Distribución porcentual de los diferentes alcoholes identificados respecto a su familia química.....	375
Figura 8.4.5. Distribución porcentual de los diferentes ácidos carboxílicos identificados respecto a su familia química.....	376
Figura 8.4.6. Distribución porcentual de los diferentes fenoles identificados respecto a su familia química.	377
Figura 8.4.7. Distribución porcentual de las diferentes cetonas identificadas respecto a su familia química.....	378
Figura 8.4.8. Distribución porcentual de los diferentes ésteres identificados respecto a su familia química.....	379
Figura 8.4.9. Distribución porcentual de los diferentes aldehídos identificados respecto a su familia química.....	380
Figura 8.4.10. Distribución porcentual de los diferentes hidrocarburos alifáticos identificados respecto a su familia química.....	381
Figura 8.4.11. Distribución porcentual de los diferentes hidrocarburos aromáticos identificados respecto a su familia química.....	382

8.1. DISEÑO EXPERIMENTAL. SELECCIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS

El objetivo de la segunda parte de la memoria se basa en optimizar la formulación de Chorizo Riojano sustituyendo o incrementando aquellas materias primas que mejoren la calidad del producto final en cuanto a su composición química, su textura, su perfil aromático y de ácidos grasos. Esta modificación debe tener en cuenta que la valoración organoléptica de los productos sea acorde a los estándares sensoriales definidos por el panel de expertos.

En la primera parte de este trabajo, se han obtenido los resultados de los diferentes análisis que se han realizado a las materias primas, y cómo éstas influían en los parámetros de calidad global del Chorizo Riojano. A partir de las conclusiones obtenidas, se han seleccionado aquellas materias primas para la elaboración de los chorizos optimizados que pueden aportar al producto final propiedades instrumentales, perfiles aromáticos, perfiles lipídicos y propiedades organolépticas mejoradas. Dichas materias primas son magro primera y magro segunda. Por otro lado también se va a utilizar como ingrediente en la elaboración de estos chorizos cabezada de lomo, como sustituto de la grasa que aporta otro tipo de materias primas como la paleta, panceta o papada. (Figura 8.1, Figura 8.2 y Figura 8.3)



Figura 8.1. Magro primera de cerdo (80/20).



Figura 8.2. Magro Segunda de cerdo (50/50)



Figura 8.3. Cabezada de lomo

Cabe destacar que ningún productor de Chorizo Riojano que ha colaborado en esta investigación ha utilizado (durante la duración de este trabajo y para las muestras que se nos facilitaron, como materia prima cabezada de lomo de cerdo en la elaboración de Chorizo Riojano, Entendemos que quizá los motivos para no usarla es que económicamente implicaría un valor añadido al producto final. Es decir, la cabezada de lomo es una pieza noble, de calidad, con una relación de magro y grasa similar al magro segunda. A su vez, el magro segunda y la cabezada de lomo presentan una relación de magro y grasa menor que el magro primera.

Hay que mencionar que no se ha realizado el análisis de textura instrumental de la materia prima cabezada de lomo porque los datos que nos aportaban este tipo de análisis no eran concluyentes. En cambio, sí se tienen datos de su análisis físico-químico, datos del perfil aromático y de ácidos grasos los cuales nos van a dar las diferencias entre las materias primas utilizadas, y son los datos críticos en los que se ha basado el diseño de las elaboraciones piloto de los Chorizos Riojanos optimizados.

Por tanto, con las nuevas elaboraciones realizadas se quiere estudiar cómo influye en las propiedades analíticas la relación magro y grasa (lotes elaborados con diferentes proporciones de magro primera y magro segunda), y además, aun presentando proporciones similares de magro y grasa (lotes elaborados con magro segunda y cabezada de lomo), se quiere estudiar cómo influye el origen de las piezas de cerdo.

De esta manera, se han elaborado cuatro formulaciones diferentes modificando las proporciones e ingredientes de materias primas en la planta piloto de las instalaciones del CTIC-CITA. Para ello se han codificado con una numeración del 1 al 4. A continuación se detalla la composición que presenta cada formulación estudiada en función de la proporción de materia prima que presenta.

MUESTRA	MATERIAS PRIMAS
Chorizo Optimizado 1	100% Magro 2 ^a
Chorizo Optimizado 2	100% Cabezada
Chorizo Optimizado 3	80% Magro 2 ^a y 20% Magro 1 ^a
Chorizo Optimizado 4	66% Magro 2 ^a y 33% Magro 1 ^a

Tabla 8.1.1. Materias primas utilizadas en la elaboración de las diferentes muestras de chorizo optimizado analizadas

Estos chorizos optimizados han sido analizados en los mismos parámetros instrumentales que los Chorizos Riojanos estándar, y posteriormente se ha establecido una comparativa entre ellos.

El proceso de elaboración de los chorizos optimizados ha sido el mismo para los diferentes lotes. Cada lote de fabricación se ha elaborado de 25 Kg. Las materias primas se han picado en placa 10, mantenidas a 0-1°C, se les han adicionado el resto de ingredientes y se han mantenido 24 horas en maceración antes de su embutición. La embutición se ha realizado a 3-4 °C, con tripa natural conservada en salmuera, la cual se ha rehidratado 24 horas antes de su uso en agua templada; y una vez embutido se ha conservado a 2 °C.

En todas las elaboraciones se ha utilizado ajo en polvo en una proporción de 0.75 gr/100 Kilos, pimentón de la DOP de la Vera 70 g/100 Kilos y un 2% de sal.

El producto se ha curado en un secadero estándar con las condiciones óptimas para este tipo de productos durante 21 días; una vez finalizado el secado, los chorizos se han envasado y conservado a 2 °C hasta el momento de su análisis.

8.2. ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO DE LOS CHORIZOS OPTIMIZADOS

8.2.1. Metodología de las muestras

El análisis físico-químico de los 4 lotes de chorizo elaborados con diferentes proporciones de materias primas, ha sido analizado en el presente capítulo siguiendo la misma metodología descrita que en el Chorizo Riojano estándar (Capítulo III, apartado 3.2.1).

Aparte se ha analizado la materia prima cabezada, ingrediente principal en la elaboración del chorizo optimizado 2, con el fin de conocer su composición físico-química. Para ello se ha utilizado la misma metodología descrita en el capítulo III, apartado 3.2.1.

8.2.2. Análisis estadístico

Se ha realizado un tratamiento estadístico de los datos obtenidos de los diferentes parámetros analíticos con el programa SPSS versión 15. Para ello se ha realizado un test descriptivo para eliminar los posibles valores aberrantes.

8.2.3. Resultados y discusión

8.2.3.1. Estudio de los parámetros físico-químicos de la materia prima cabezada.

En la tabla siguiente (Tabla 8.2.1) se detallan los resultados obtenidos del análisis físico-químico correspondientes a las muestras de cabezada.

PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	CABEZADA
HUMEDAD (%)	64,27
ACTIVIDAD DE AGUA	0,97
CENIZAS (%)	2,62
pH	5,85
GRASA TOTAL (%)	53,63
ÍNDICE DE PERÓXIDOS (meq O₂/Kg grasa)	125,52
HIDROXIPROLINA (%)	0,34
PROTEINA BRUTA (%)	46,28
FÓSFORO (ppm P₂O₅)	4044,47

Tabla 8.2.1. Datos físico-químicos correspondientes a las muestras de cabezada

Los datos físico-químicos correspondientes a las muestras de cabezada revelan diferencias con los principales ingredientes de los chorizos optimizados, magro 1ª y magro 2ª. De esta manera, se han obtenido valores intermedios en las muestras de cabezada en los porcentajes de grasa total, proteína y cenizas. En cambio, el índice de peróxidos ha sido muy inferior que las muestras de magro 1ª y 2ª. Por otro lado, la cabezada es una materia prima con porcentajes de humedad y pH superiores respecto al resto de ingredientes de los chorizos optimizados.

Por tanto, y desde el punto de vista composicional, la cabezada puede ser una materia prima idónea en la elaboración de chorizos optimizados, por presentar diferencias, principalmente en la grasa total, con las muestras que van a ser utilizadas en la fabricación de los productos crudos curados modificados.

8.2.3.2. Estudio comparativo entre los parámetros físico-químicos de los chorizos optimizados.

Los resultados obtenidos del análisis composicional de cada chorizo optimizado se especifican en la siguiente tabla (Tabla 8.2.2). Asimismo, se adjunta los datos medios obtenidos del análisis de los Chorizos Riojanos estándar con el objetivo de establecer diferencias con ambos tipos de productos crudo-curados.

Hay que resaltar, que al igual que las muestras analizadas en el capítulo III de la presente memoria, todos los chorizos optimizados cumplen las especificaciones de los parámetros físico-químicos reflejados en la normativa de calidad vigente.

PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	CHORIZO 1	CHORIZO 2	CHORIZO 3	CHORIZO 4	CHORIZO RIOJANO ESTÁNDAR¹
HUMEDAD (%)	26,94	39,26	25,81	28,71	26,73
ACTIVIDAD DE AGUA	0,88	0,91	0,89	0,89	0,87
CENIZAS (%)	5,50	8,33	5,32	6,74	6,47
pH	5,34	5,52	5,25	5,28	5,21
GRASA TOTAL (%)	66,50	42,20	65,40	59,10	61,06
ÍNDICE DE PERÓXIDOS (meq O₂/Kg grasa)	42,19	16,35	43,22	70,22	290,15
HIDROXIPROLINA (%)	0,25	0,31	0,31	0,28	0,40
PROTEINA BRUTA (%)	26,31	40,90	27,18	30,50	29,39
HIDRATOS DE CARBONO SOLUBLES (% glucosa)	1,43	1,50	1,35	1,38	2,43
NITRATOS (ppm NaNO₃)	61,03	47,81	47,29	42,08	74,28
NITRITOS(ppm NaNO₂)	2,66	2,93	2,71	3,29	4,39
CLORUROS (% NaCl)	3,12	3,63	3,25	3,65	3,86
FÓSFORO (ppm P₂O₅)	4631,86	6601,87	4702,55	5260,58	5252,92

Tabla 8.2.2. Datos físico-químicos correspondientes a los chorizos optimizados 1 (100% Magro 2^a), chorizos optimizados 2 (100% cabezada), chorizos optimizados 3 (80% Magro 2^a y 20% Magro 1^a) y chorizos optimizados 4 (66% Magro 2^a y 33% Magro 1^a). Chorizo Riojano Estándar¹: Media de los 7 Chorizos Riojanos analizados en esta memoria.

A partir de los resultados obtenidos en los diferentes parámetros físico-químicos, se observa un comportamiento diferente en función del tipo de materia prima y las proporciones utilizadas en la elaboración de los embutidos.

De esta manera se ha obtenido que los valores de humedad, actividad de agua, porcentaje de cenizas y pH han sido superiores en los chorizos elaborados con 100% cabezada (chorizo optimizado 2) respecto al resto de muestras. Por otro lado, los resultados obtenidos de las otras muestras analizadas han sido muy similares al Chorizo Riojano estándar.

En relación a la grasa total, se ha obtenido que las muestras con menor porcentaje han sido las elaboradas con 100% cabezada (chorizo optimizado 2). Además, se ha observado una relación entre el porcentaje de grasa total y el porcentaje de magro 2ª en la elaboración de los productos finales. Así se ha obtenido mayores porcentajes de grasa en los chorizos elaborados con 100% magro 2ª (chorizo optimizado 1): En cambio, los chorizos elaborados con 66% de magro 2ª y 33% de magro 1ª (chorizo optimizado 4) son los que han presentado menor cantidad de grasa. Con estos resultados, cabe esperar que sensorialmente los chorizos elaborados con 100% cabezada presenten mayores durezas y menores jugosidades que el resto de muestras. A pesar de estas diferencias, los porcentajes de grasa de las muestras elaboradas con magro 2ª han sido muy similares a los obtenidos en el Chorizo Riojano estándar.

Respecto al índice de peróxidos, se ha obtenido los valores más bajos en las muestras que contienen 100% cabezada. En cambio, se han cuantificado los mayores resultados en las muestras que presentaban menor porcentaje de magro 2ª en su formulación (chorizo optimizado 4). De esta manera, cabe esperar que el chorizo 4, elaborado con 66% magro 2ª y 33% magro 1ª, sea más susceptible a los procesos de oxidación de la grasa a pesar de que contenga menor porcentaje. En cambio, el chorizo 1, elaborado con 100% magro 2ª, presente menos grado de oxidación a pesar de tener mayor porcentaje de grasa.

Por otro lado, cabe resaltar la gran diferencia que existe entre los resultados obtenidos de índice de peróxidos para el Chorizo Riojano estándar (290,15 meq O₂/ Kg grasa) y los chorizos optimizados (16,35 meq O₂/ Kg grasa -70,22 meq O₂/ Kg grasa).

Asimismo, también cabe destacar que se han obtenido porcentajes algo más elevados de hidroxiprolina en las muestras de Chorizo Riojano estándar respecto a los chorizos optimizados. Probablemente, cabe esperar que los resultados de dureza, tanto en el análisis de dureza instrumental TPA como en la dureza sensorial, sean mayores en los Chorizos Riojanos debido en parte a la cantidad de colágeno y tejido conjuntivo que haya en las muestras analizadas.

En relación a la proteína bruta, las muestras con mayor porcentaje han sido las elaboradas con 100% cabezada (chorizo optimizado 2). Del resto de muestras analizadas, se ha observado una relación inversa entre el porcentaje de proteína bruta y la cantidad de magro 2ª en la formulación. A pesar de esta relación, las muestras han presentado valores similares con los Chorizos Riojanos estándar.

En cuanto al porcentaje de hidratos de carbono solubles y cloruros, se ha observado que los valores de estos dos parámetros físico-químicos han sido muy similares en todos los chorizos optimizados analizados y ligeramente superiores en los Chorizos Riojanos estándar.

Las concentraciones de nitratos y nitritos han sido superiores en los Chorizos Riojanos estándar respecto a los chorizos optimizados. Entre estos últimos, el chorizo 1, elaborado con 100% magro 2ª, es el que se han cuantificado mayores concentraciones de nitratos y nitritos. El resto de muestras han presentado valores muy similares entre ellos.

Por último, la concentración de fósforo ha sido superior en las muestras elaboradas con 100% cabezada (chorizo optimizado 2). El resto de muestras se ha observado una relación inversa entre el contenido de magro 2ª en la formulación del embutido y su concentración en fósforo.

8.2.4. Conclusiones del análisis físico-químico

8.2.4.1. Conclusiones del análisis físico-químico de los chorizos optimizados

Las conclusiones generales que se han obtenido al comparar los cuatro lotes de chorizos optimizados, es que las diferentes materias primas y proporciones utilizadas en su elaboración influyen en los distintos parámetros físico-químicos.

De esta manera, se ha obtenido que las muestras que han sido elaboradas con 100% cabezada y por tanto con diferente materia prima respecto al resto, han presentado valores más elevados de humedad, actividad de agua, cenizas, pH, hidroxiprolina, proteína, hidratos de carbono y fósforo. En cambio, se han obtenido las concentraciones menores en los parámetros de grasa total e índice de peróxidos.

Respecto al resto de muestras analizadas en las que las proporciones de magro 2^a han variado en su formulación, se ha obtenido una relación inversa entre parámetros como el índice de peróxidos, la proteína y el fósforo y el porcentaje de magro 2^a en su composición. En cambio, se ha obtenido una relación directa entre la grasa total y el porcentaje de magro 2^a.

8.2.4.2. Conclusiones de la comparativa entre los chorizos optimizados y los Chorizos Riojanos

Al comparar los resultados de los diferentes parámetros físico-químicos obtenidos de los chorizos optimizados y los riojanos, se ha observado una serie de parámetros analíticos como la hidroxiprolina, índice de peróxidos, hidratos de carbono solubles, nitratos y nitritos donde la concentración en los Chorizos Riojanos es superior a la obtenida en los chorizos optimizados. Siendo el índice de peróxidos el parámetro analítico donde se ha observado más diferencia entre los dos tipos de productos.

Por otro lado, los porcentajes de grasa cuantificados en los chorizos optimizados 1, 3 y 4 han sido superiores que en los Chorizos Riojanos. Sin embargo, el chorizo 2, elaborado con 100% cabezada ha presentado menores cantidades de grasa respecto al Chorizo Riojano.

El resto de parámetros analizados se han cuantificado con concentraciones muy similares en los dos tipos de chorizos estudiados.

8.3. ANÁLISIS DE PERFIL DE TEXTURA DE LOS CHORIZOS OPTIMIZADOS

8.3.1. Metodología de las muestras

Para la realización de las medidas de textura de los 4 lotes elaborados, se ha utilizado la misma metodología establecida para el análisis de Chorizo Riojano (Capítulo IV, apartado 4.2.3).

De cada chorizo optimizado se han realizado 3 réplicas, y de cada replica se han realizado seis medidas, es decir, se llevaron a cabo de cada muestra de chorizo dieciocho medidas instrumentales.

8.3.2. Análisis estadístico

Para evaluar los distintos parámetros obtenidos de textura en los chorizos que se han elaborado con diferentes formulaciones, se ha realizado un tratamiento estadístico de los datos con el programa estadístico SPSS versión 15. Primeramente, se ha tratado los datos obtenidos con un test descriptivo para conocer los valores aberrantes así como las medias de los datos y sus desviaciones típicas. Después se ha realizado un análisis de varianza unifactorial ANOVA con intervalos de confianza del 95% para estudiar si existen diferencias significativas entre los diferentes parámetros instrumentales de TPA de los chorizos optimizados.

8.3.3. Resultados y discusión

8.3.3.1. Estudio comparativo entre los parámetros instrumentales de TPA de los chorizos optimizados.

Los resultados obtenidos de los diferentes parámetros instrumentales de textura, para cada tipo de chorizo formulado, se han detallado en la tabla siguiente (Tabla 8.3.1). En ella se han recopilado las medias y desviaciones típicas para cada parámetro de TPA en los cuatro lotes de chorizos optimizados elaborados en la planta piloto. Además, se ha estudiado si existen diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las diferentes muestras analizadas.

También se ha adjuntado a la tabla los valores medios de los Chorizos Riojanos analizados en la primera parte de esta investigación, con la finalidad de establecer una comparativa con los chorizos optimizados, así como su nivel de significación.

PARAMETROS TPA	CHORIZO OPTIMIZADO 1	CHORIZO OPTIMIZADO 2	CHORIZO OPTIMIZADO 3	CHORIZO OPTIMIZADO 4	CHORIZO RIOJANO ESTÁNDAR
DUREZA	114,97 ^a ±12,78(***) ¹	125,21 ^{ab} ±18,33(***) ¹	130,81 ^b ±17,41(***) ¹	124,85 ^{ab} ±12,72(***) ¹	216,92±70,25
AREA	234,65 ^a ±28,39(***) ¹	325,44 ^c ±58,71(***) ¹	300,98 ^{bc} ±37,32(***) ¹	285,98 ^b ±25,51(***) ¹	525,55±194,70
COHESIVIDAD	0,26 ^{bc} ±0,02(*) ¹	0,27 ^c ±0,03(**) ¹	0,22 ^a ±0,02(NS) ¹	0,25 ^b ±0,02(NS) ¹	0,23±0,05
ELASTICIDAD	3,12 ^b ±0,19(NS) ¹	2,81 ^a ±0,14(NS) ¹	2,88 ^a ±0,22(NS) ¹	2,93 ^{ab} ±0,26(NS) ¹	2,97±0,45
INDICE DE ELASTICIDAD	0,49 ^b ±0,03(NS) ¹	0,44 ^a ±0,02(NS) ¹	0,44 ^a ±0,03(NS) ¹	0,45 ^a ±0,04(NS) ¹	0,46±0,07
GOMOSIDAD	28,91 ^a ±4,28(***) ¹	33,16 ^b ±3,37(**) ¹	28,97 ^a ±4,37(***) ¹	30,01 ^{ab} ±5,13(***) ¹	48,93±19,13
MASTICABILIDAD	90,02 ^a ±18,27(***) ¹	93,18 ^a ±10,81(**) ¹	84,40 ^a ±17,88(***) ¹	89,10 ^a ±21,33(***) ¹	149,61±66,66
FUERZA DE FRACTURA	1,93 ^a ±0,12(***) ¹	2,12 ^b ±0,33(*) ¹	2,16 ^b ±0,22(*) ¹	2,26 ^b ±0,29(NS) ¹	2,65±0,29
FUERZA ADHESIVA	3,24 ^a ±0,49(NS) ¹	3,48 ^a ±0,92(NS) ¹	4,25 ^b ±0,70(NS) ¹	3,37 ^a ±0,53(NS) ¹	3,75±1,85
ADHESIVIDAD	1,91 ^{bc} ±0,74(NS) ¹	0,83 ^a ±0,63(NS) ¹	2,37 ^c ±0,91(*) ¹	1,30 ^{ab} ±0,56(NS) ¹	1,41±1,35
RIGIDEZ	64515,85 ^a ±16059,16(**) ¹	62775,22 ^a ±24143,71(**) ¹	61028,36 ^a ±21963,64(**) ¹	66982,18 ^a ±17125,03(*) ¹	99679,51±33833,92

Tabla 8.3.1: Tabla Anova de un factor de los datos obtenidos en los parámetros instrumentales TPA (Media ±Desviación estándar) para los chorizos optimizados 1 (100% Magro 2^a), chorizos optimizados 2 (100% cabezada), chorizos optimizados 3 (80% Magro 2^a y 20% Magro 1^a) y chorizos optimizados 4 (66% Magro 2^a y 33% Magro 1^a) (N=72)

^{a,b,c,d} Números con superíndices diferentes indican que entre ellas existen diferencias significativas

¹: Nivel de significación estadística para los parámetros TPA correspondientes a los chorizos optimizados y Chorizo Riojano estándar: NS $p \geq 0,05$; * $p < 0,05$;

** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$.

A continuación se comenta los resultados obtenidos para cada chorizo optimizado frente al resto de muestras analizadas, y además se compara con los datos correspondientes al Chorizo Riojano.

El **chorizo optimizado 1**, elaborado con 100% magro 2ª, presenta los valores más bajos en los parámetros de dureza, área, gomosidad, fuerza de fractura y fuerza adhesiva. En cambio se han obtenido los mayores valores en elasticidad e índice de elasticidad; lo que implica que el producto final se comporte instrumentalmente más blando, menos gomoso y una mayor recuperación al aplicar la primera compresión de TPA.

Este comportamiento instrumental concuerdan con los resultados obtenidos del análisis físico-químico (Capítulo VIII, apartado 8.2, Tabla 8.2.1), los cuales revelan que los chorizos elaborados con 100 % magro 2ª (chorizo 1) contienen el mayor porcentaje de grasa total y menor porcentaje de hidroxiprolina y proteína.

Por otro lado, los parámetros instrumentales de área, índice de elasticidad y fuerza de fractura difieren significativamente con el resto de chorizos optimizados analizados.

Respecto a los Chorizos Riojanos estándar, se ha observado que en general, sus resultados han sido mayores frente a los chorizos optimizados, excepto en la cohesividad, elasticidad, índice de elasticidad y adhesividad. Para estos tres últimos parámetros no se observaron diferencias estadísticamente significativas para los dos tipos de embutidos.

De este modo, los chorizos elaborados con 100% magro 2ª en relación a los estándares, son más cohesivos, recuperan su tamaño más fácilmente cuando se realiza la primera compresión del TPA, y por tanto son más blandos, más gomosos, menos masticables y menos rígidos.

El **chorizo optimizado 2**, elaborado con 100% cabezada, presenta los valores más bajos en los parámetros instrumentales de elasticidad y adhesividad. Por el contrario, se han obtenido valores mayores en cohesividad, gomosidad y masticabilidad lo que indica que es un producto más cohesivo y más gomoso.

Probablemente este comportamiento instrumental esté relacionado con los resultados del análisis físico-químico (Capítulo VIII, apartado 8.2, Tabla 8.2.1), los cuales reflejan que el chorizo elaborado con 100% cabezada, presenta mayor actividad de agua, humedad, pH y porcentaje de proteína, menor porcentaje de grasa.

A pesar de que se han obtenido valores menores y mayores en los parámetros de TPA respecto al resto de chorizos optimizados, las medias de los datos obtenidos para los chorizos elaborados con 100% cabezada no difieren significativamente con el resto de chorizos optimizados analizados.

En relación a la comparativa entre los resultados obtenidos en el Chorizo Riojano estándar y los elaborados con 100% cabezada, se ha observado que todos los parámetros de textura, excepto la cohesividad, son mayores en el estándar. Sin embargo, los resultados de cohesividad no difieren significativamente entre ambos tipos de formulado. Solamente difieren estadísticamente los parámetros de elasticidad, índice de elasticidad, adhesividad y fuerza adhesiva.

El **chorizo optimizado 3**, elaborado con 80% Magro 2ª y 20% Magro 1ª, ha presentado los menores valores de cohesividad y masticabilidad; y los mayores valores en fuerza adhesiva y adhesividad. Por tanto, éste chorizo presenta un comportamiento instrumental inverso al chorizo elaborado con 100% cabezada, es decir, es menos cohesivo y menos masticable. Para este tipo de chorizo, los valores obtenidos de cohesividad y fuerza adhesiva difieren significativamente con el resto de chorizos optimizados analizados, en cambio masticabilidad no difiere significativamente con el resto de muestras analizadas.

Para este tipo de formulación, se han obtenido valores más bajos en todos los parámetros instrumentales de textura, excepto la fuerza adhesiva y la adhesividad, respecto al Chorizo Riojano. Sólo, en la valoración de textura del chorizo optimizado elaborado con 80% de magro 2ª y 20% de magro 1ª, se ha necesitado más fuerza para retirar la sonda de la muestra después de aplicar la primera compresión que en el Chorizo Riojano estándar.

El **chorizo optimizado 4**, elaborado con 66% Magro 2ª y 33% Magro 1ª, solamente presenta valores más altos en los parámetros de fuerza de fractura y rigidez. En el resto de variables instrumentales se sitúa en una posición intermedia respecto al resto de chorizos analizados. Observando los datos reflejados en la tabla 8.3.1 para este tipo de formulado, se concluye que las medias obtenidas de los parámetros instrumentales de TPA no difieren significativamente con el resto de las muestras analizadas.

Comparando los resultados obtenidos en el Chorizo Riojano estándar y los elaborados con 100% cabezada, se observa que todos los parámetros instrumentales de textura para este chorizo optimizado son menores, excepto la cohesividad, frente al Chorizo Riojano estándar. Además, la cohesividad junto con elasticidad, índice de elasticidad, fuerza de fractura, adhesividad y fuerza adhesiva no se han encontrado diferencias significativas entre los dos tipos de formulados.

8.3.4. Conclusiones del análisis de perfil de textura

8.3.4.1. Conclusiones del análisis de perfil de textura de los chorizos optimizados

Las conclusiones que se han obtenido al comparar los 4 lotes de chorizos optimizados han sido que las muestras con mayor porcentaje de grasa en su composición como el chorizo 1, el cual ha sido elaborado 100% magro 2^a, ha presentado menor dureza, área y fuerza de fractura. En cambio, se han obtenido mayores elasticidades e índices de elasticidad.

Por otro lado, el chorizo 2, elaborado con materia prima que no está presente en el resto de muestras analizadas (100% cabezada) y que contiene menor porcentaje de grasa, ha presentado valores más elevados en los parámetros instrumentales de áreas, cohesividad y gomosidad, y menores datos en elasticidad.

Hay que destacar que el chorizo 3, elaborado con 80% magro 2^a y 20% magro 1^a, se ha obtenido mayores durezas, fuerzas adhesiva y adhesividad. Por el contrario, sus cohesividades han sido menores respecto al resto de muestras analizadas.

Asimismo, los resultados de algunos parámetros de textura instrumental como la masticabilidad y la rigidez, no se ha visto influenciado en la modificación de las diferencias en las materias primas y sus proporciones en la fabricación de estos embutidos.

En general, la diferencia entre los parámetros de textura de las muestras analizadas no es significativa. Por tanto, debido a la semejanza en textura en los diferentes embutidos no se puede argumentar un cambio sustancial en el producto de cada elaboración. De manera que estos datos de textura se complementarán con otros análisis como el de ácidos grasos y sensorial.

8.2.4.2. Conclusiones de la comparativa entre los chorizos optimizados y los Chorizos Riojanos

En conclusión, los resultados de las medidas instrumentales de textura presentan valores mayores en el Chorizo Riojano estándar respecto a los chorizos optimizados.

Sin embargo, en función de tipo de materia prima y sus proporciones en la elaboración de los optimizados, se ha observado que algunos parámetros como la cohesividad, elasticidad e índice de elasticidad, fuerza adhesiva y adhesividad presentan valores más elevados en los chorizos optimizados.

A pesar de ello, y a excepción de la cohesividad, no se han encontrado diferencias estadísticamente significativas entre los parámetros de textura de los chorizos optimizados y

los Riojanos. No ocurre lo mismo con la cohesividad, la cual se ha encontrado diferencias en las muestras elaboradas con 100% magro 2ª y 100% cabezada, siendo más cohesivos en las muestras optimizadas frente a los Chorizos Riojanos.

8.4. IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS QUÍMICOS QUE FORMAN LA FRACCIÓN VOLÁTIL DE LOS CHORIZOS OPTIMIZADOS

El Chorizo Riojano presenta un perfil aromático muy característico que le confiere unas propiedades sensoriales únicas y diferentes al resto de productos crudo-curados. Este aroma característico viene modulado por las materias primas y especias con que se elaboran y el proceso de maduración del producto.

En este estudio se han analizado chorizos elaborados con distintas formulaciones con objeto de estudiar cómo influye la fracción volátil al modificar los ingredientes presentes en estos productos (chorizos optimizados).

8.4.1. Metodología de las muestras

El análisis de la fracción volátil de los chorizos optimizados elaborados con distintas formulaciones en la planta piloto del CTIC-CITA, se ha realizado siguiendo la misma metodología establecida que para los Chorizos Riojanos estándar (Capítulo V, apartado 5.2.3 Metodología de la extracción de compuestos volátiles en el chorizo).

8.4.2. Muestras analizadas

Las materias primas utilizadas en la elaboración de los chorizos optimizados han sido magro 1^a, magro 2^a y cabezada. Esta última materia prima no se suele utilizar como ingrediente en la elaboración del Chorizo Riojano, y por tanto en el capítulo V (Análisis de volátiles) no se ha estudiado su fracción volátil, y sí del resto de materias primas como el magro 1^a y magro 2^a. Es por ello que en este capítulo se ha estudiado la fracción volátil de la cabezada, ingrediente principal en la elaboración del chorizo optimizado 2.

El análisis de dicha materia prima se seguirá la misma metodología establecida que para las otras materias primas (Capítulo V, apartado 5.2.2 Metodología de la extracción de compuestos volátiles en materias primas).

En el caso de los chorizos optimizados, se prepararon un total de 6 viales por muestra (uno por cada rodaja aceptada), y se analizaron 2 chorizos de cada una de las 4 formulaciones ensayadas. Al final se analizaron un total de 48 muestras de chorizo optimizado.

8.4.3. Análisis estadístico

Los resultados obtenidos de la fracción volátil para las muestras que se han elaborado con diferentes formulaciones, se han tratado con el programa estadístico SPSS versión 15. Para ello se ha realizado a los datos obtenidos un test descriptivo para conocer los valores aberrantes así como las medias de los datos y sus desviaciones típicas. Posteriormente, un análisis de varianza unifactorial ANOVA con intervalos de confianza del 95% para estudiar si existen diferencias significativas entre los diferentes compuestos químicos que forman la fracción volátil en cada uno de los chorizos optimizados.

8.4.4. Resultados y discusión

8.4.4.1. Identificación y cuantificación de los compuestos químicos que forman la fracción volátil de la materia prima cabezada

El perfil aromático de la materia prima cabezada se muestra en su correspondiente cromatograma (Figura 8.4).

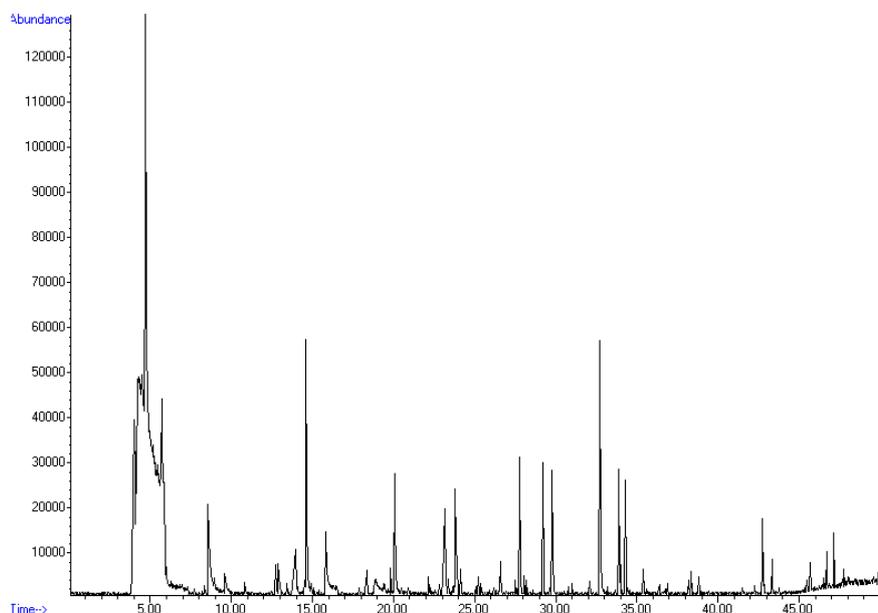


Figura 8.4. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de cabezada obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.

Asimismo se detallan los volátiles obtenidos en la tabla siguiente (Tabla 8.4.1) con sus medias y porcentajes correspondientes a cada compuesto.

COMPUESTOS	Área ^a	% ^b
2- PROPANONA	3,23±0,35	14,30±2,09
ACIDO ACETICO	2,14±1,40	9,31±5,89
ACIDO BUTANOICO	1,99±0,25	8,07±2,24
HEXANAL	1,52±0,48	7,16±1,97
2-BUTOXI ETANOL	1,02±0,05	4,33±0,79
ACIDO HEXANOICO	1,20±0,63	5,29±2,86
NONANAL	0,74±0,14	3,43±1,75
ACIDO NONANOICO	0,58±0,05	6,40±0,98
2-METIL-5-(1-METIL ETIL) FENOL, (CARVACROL)	1,59±0,50	5,01±2,06

Tabla 8.4.1. Compuestos volátiles de la materia prima cabezada.

^a Resultados expresados como media de tres repeticiones en área del cromatograma de iones totales obtenidos por CG-MS.

^b Porcentaje del área

El perfil aromático de la cabezada se compone mayoritariamente de ácidos y aldehídos. En los resultados obtenidos se han encontrado un total de 9 compuestos volátiles que correspondieron a 4 familias químicas diferentes: 4 ácidos, 2 aldehídos, 1 alcohol y 1 cetona.

Las muestras de cabezada fueron las únicas materias primas en las que se han determinado la presencia de la cetona 2-propanona, que además ha resultado ser el compuesto mayoritario en esta materia prima, con un 14,30 %.

La familia química en la que se han detectado mayor número de compuestos fueron los ácidos; los ácidos de cadena corta aparecieron en mayor porcentaje, como el ácido acético (9,31%) y el ácido butanoico (8,07%), mientras que los ácidos de cadena larga se encontraron en menor proporción, el ácido nonanoico (6,40%) y el ácido hexanoico (5,29%). Respecto a los aldehídos, el mayoritario fue el hexanal (7,16%). El alcohol (2 butoxi etanol) y el fenol (carvacrol) mostraron porcentajes muy similares entre sí.

Para poder comparar la cabezada con el resto de materias primas con las que se elaboraron los chorizos optimizados (magro 1ª y magro 2ª), se adjunta en la siguiente tabla (Tabla 8.4.2) los resultados obtenidos de su fracción volátil (Capítulo V, apartado 5.3.3). Asimismo, se establecen si existen diferencias significativas ($p < 0,05$) con los compuestos volátiles obtenidos en casa materia prima.

COMPUESTOS	MAGRO 1 ^a		MAGRO 2 ^a		CABEZADA	
	Área ^a	% ^b	Área ^a	% ^b	Área ^a	% ^b
ÁCIDOS						
ACIDO HEXANOICO	0,71±0,11 ^a	3,17±0,90 ^b	0,76±0,24 ^a	2,84±1,19 ^b	1,20±0,63 ^a	5,29±2,86 ^b
ACIDO NONANOICO	0,75±0,29 ^b	4,45±2,90 ^b	0,51±0,16 ^{ab}	2,58±1,98 ^{ab}	0,58±0,05 ^b	6,40±1,98 ^b
ACIDO ACETICO	-	-	-	-	2,14±1,40 ^a	9,31±7,12 ^a
ACIDO BUTANOICO	-	-	-	-	1,99±0,25 ^a	8,07±2,24 ^b
ALCOHOLES						
2-BUTOXI ETANOL	1,30±0,41 ^a	7,75±3,25 ^a	-	-	1,02±0,35 ^a	4,33±0,79 ^a
1-OCTEN-3-OL	0,48±0,15 ^a	2,14±0,56 ^a	0,60±0,24 ^a	2,80±1,23 ^a	-	-
ALDEHIDOS						
HEXANAL	2,59±1,47 ^a	14,69±13,89 ^a	7,65±0,59 ^b	31,02±3,09 ^b	1,52±0,48 ^a	7,16±6,42 ^a
NONANAL	1,16±0,20 ^b	6,60±1,15 ^d	1,11±0,34 ^b	5,42±0,89 ^d	0,74±0,14 ^a	4,43±0,75 ^b
HEPTANAL	-	-	0,63±0,11	1,81±0,45	-	-
OCTANAL	-	-	0,32±0,15	0,93±0,43	-	-
CETONAS						
2-PROPANONA	-	-	-	-	2,23±0,35	14,30±2,09
FENOLES						
5-METIL-2-(1-METILETIL)FENOL (CARVACROL)	1,17±0,31 ^b	6,55±2,78 ^b	0,80±0,22 ^a	3,89±3,66 ^a	1,59±0,50 ^b	5,01±2,06 ^b

Tabla 8.4.2. Valores medios (\pm desviación estándar) de las 3 repeticiones efectuadas para cada materia prima

Resultados expresados como el área del pico de cada compuesto en los cromatogramas obtenidos por CG-MS.

^{a b} Resultados expresados como porcentaje del área del pico de cada compuestos respecto del área total del cromatograma.

-: Compuesto no identificado en la muestras de análisis con el método utilizado

Los valores de la misma fila con distintos superíndices presentan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$)

Comparando las diferentes materias primas, se observa que hay una serie de compuestos que están presentes en todas las muestras como el ácido hexanoico, ácido nonanoico, hexanal, nonanal y carvacrol. En cambio, el ácido acético, el ácido butanoico y el 2-propanona solamente se han identificado en las muestras de cabeza. Por otro lado, hay compuestos que únicamente se han identificado en las muestras de magro 1^a y/o magro 2^a como el 1-octen-3-ol, heptanal y octanal.

8.4.4.2. Identificación y cuantificación de los compuestos químicos que forman la fracción volátil de los Chorizos Optimizados

Con similitud al análisis de los compuestos volátiles correspondientes al Chorizo Riojano, se ha obtenido un número elevado de compuestos químicos en el análisis de los diferentes chorizos optimizados. Para facilitar la interpretación de los resultados obtenidos de los diferentes cromatogramas pertenecientes a los chorizos optimizados analizados, se presentan en una tabla general las medias y desviaciones típicas obtenidas de cada lote de chorizo optimizado analizado para los diferentes compuestos químicos que forman la fracción volátil.

A modo de ejemplo se adjunta un cromatograma obtenido del análisis de una muestra de chorizo optimizado (Figura 8.4.2).

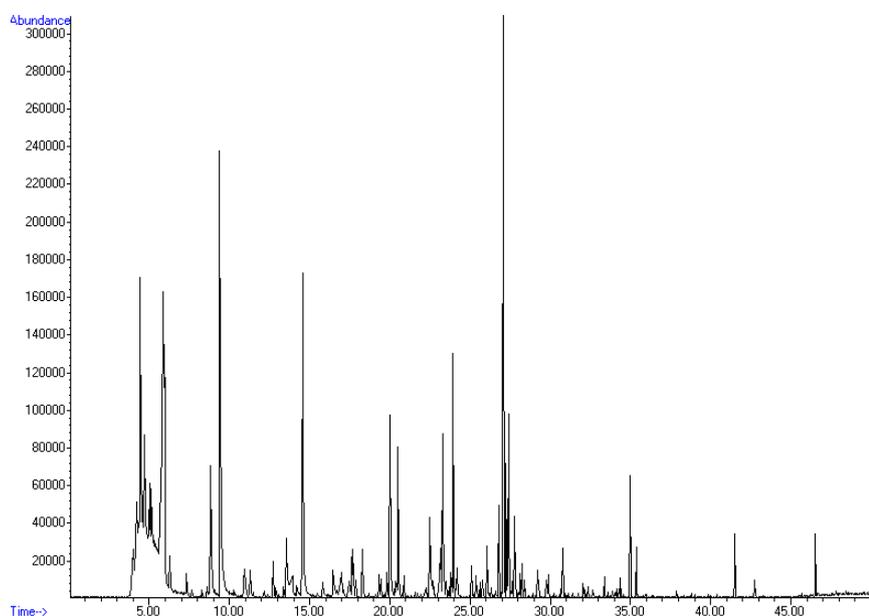


Figura 8.4.2. Cromatograma de los compuestos volátiles de una muestra de chorizo optimizado obtenido por SPME-GC-MS en espacio de cabeza.

En la tabla siguiente (Tabla 8.4.3) se detallan los compuestos químicos identificados en la fracción volátil de los chorizos optimizados.

COMPUESTOS	CHORIZOS OPTIMIZADOS			
	1	2	3	4
ÁCIDOS				
ACIDO ACETICO	5,99 ± 2,88 ^a	10,34 ± 3,81 ^b	6,41 ± 3,54 ^a	4,56 ± 0,66 ^a
ACIDO -3-METIL BUTANOICO	1,41 ± 0,36 ^b	1,49 ± 0,16 ^b	1,32 ± 0,37 ^{ab}	0,96 ± 0,23 ^a
ACIDO PENTANOICO	2,19 ± 1,46 ^a	0,99 ± 0,35 ^a	-	-
ACIDO HEXANOICO	1,53 ± 0,15 ^b	1,40 ± 0,19 ^b	-	1,03 ± 0,23 ^a
ACIDO OCTANOICO	0,53 ± 0,09	-	-	-
ALCOHOLES				
ETANOL	10,88 ± 2,09 ^b	13,33 ± 1,49 ^c	8,36 ± 1,22 ^a	9,34 ± 2,19 ^{ab}
2,3-BUTANEDIOL	2,54 ± 1,16 ^a	1,72 ± 0,40 ^a	1,81 ± 0,38 ^a	1,71 ± 0,89 ^a
2-BUTOXI ETANOL	4,20 ± 0,76 ^a	7,04 ± 0,83 ^b	3,75 ± 1,11 ^a	3,30 ± 0,32 ^a
2,2-ETOXI ETOXI ETANOL	0,96 ± 0,14 ^{ab}	1,15 ± 0,34 ^b	0,80 ± 0,18 ^a	0,90 ± 0,10 ^a
BENCENO METANOL	-	0,55 ± 0,16 ^a	-	0,47 ± 0,07 ^a
BENCENO ETANOL	0,53 ± 0,06 ^a	0,81 ± 0,14 ^b	0,56 ± 0,10 ^a	0,53 ± 0,08 ^a
ALDEHIDOS				
3-METIL BUTANAL	0,51 ± 0,07 ^a	0,56 ± 0,11 ^a	-	-
HEXANAL	0,77 ± 0,18 ^a	0,88 ± 0,22 ^a	3,16 ± 2,51 ^a	0,61 ± 0,11 ^a
BENZALDEHIDO	-	0,56 ± 0,15 ^a	1,05 ± 0,38 ^b	0,44 ± 0,07 ^a
NONANAL	-	1,13 ± 0,18	-	-
CETONAS				
ACETOÍNA (3-Hidroxi-2-butanona)	11,14 ± 1,80 ^b	4,93 ± 0,66 ^a	17,26 ± 6,83 ^b	11,68 ± 2,54 ^b
2-HIDROXI-3-METIL-2-CICLOPENTEN-1-ONA	0,45 ± 0,06 ^a	0,46 ± 0,06 ^a	-	-
COMPUESTOS SULFURADOS				
DISULFURO DE CARBONO	2,77 ± 0,78 ^b	3,48 ± 1,55 ^b	1,06 ± 0,23 ^a	2,41 ± 0,92 ^b
THIIRANO METIL	-	28,17 ± 4,79 ^b	-	22,98 ± 2,38 ^a
1-TIOL-2-PROPENO	25,20 ± 1,31	-	-	-
3-METIL TIO-1-PROPENO (allil metil sulfido)	7,13 ± 0,62 ^a	17,16 ± 2,55 ^b	4,76 ± 1,89 ^a	8,68 ± 1,02 ^a
1-METIL TIO-1-PROPENO	0,56 ± 0,08 ^a	0,99 ± 0,19 ^b	0,50 ± 0,06 ^a	0,61 ± 0,17 ^a
3,3-TIOBIS-1-PROPENO (diallil sulfido)	1,50 ± 0,29 ^a	4,28 ± 1,29 ^c	1,14 ± 0,40 ^a	1,93 ± 0,30 ^b
DISULFIDO METIL 2-PROPENIL	5,28 ± 1,23 ^{ab}	8,70 ± 1,59 ^c	4,66 ± 1,01 ^a	5,95 ± 0,31 ^b
DI-2-PROPENIL DISULFIDO (DIALLIL DISULFIDO)	-	34,45 ± 9,44 ^b	16,90 ± 5,09 ^a	-
ÉSTERES				
ACIDO ACETICO ETIL ÉSTER	0,90 ± 0,07 ^b	1,22 ± 0,34 ^b	0,69 ± 0,18 ^a	0,63 ± 0,07 ^a
ACIDO BUTANOICO ETIL ÉSTER	-	0,57 ± 0,07	-	-
ACIDO HEXANOICO METIL ÉSTER	0,49 ± 0,07 ^a	0,71 ± 0,07 ^b	-	0,41 ± 0,06 ^a
ACIDO OCTANOICO METIL ÉSTER	0,38 ± 0,04 ^b	-	-	0,32 ± 0,03 ^a
1,2,3-PROPANETRIOLTRIACETATO	4,78 ± 3,61 ^b	1,97 ± 1,49 ^{ab}	1,68 ± 1,21 ^{ab}	0,67 ± 0,34 ^a
ACIDO 1,2-BENCENO DICARBOXILICO BIS - 2-METIL PROPIL ÉSTER (diisobutil ftalato)	0,69 ± 0,35 ^a	0,47 ± 0,19 ^a	0,50 ± 0,17 ^a	0,50 ± 0,07 ^a

CHORIZOS OPTIMIZADOS				
COMPUESTOS	1	2	3	4
FENOLES				
FENOL	3,18 ± 0,31 ^a	3,95 ± 0,99 ^a	2,60 ± 0,66 ^a	2,98 ± 0,38 ^a
2-METIL FENOL	0,67 ± 0,06 ^a	1,28 ± 0,20 ^b	0,57 ± 0,15 ^a	0,69 ± 0,13 ^a
3-METIL FENOL	1,59 ± 0,13 ^a	2,56 ± 0,38 ^b	1,36 ± 0,28 ^a	1,56 ± 0,29 ^a
2-METOXI FENOL	3,11 ± 0,46 ^a	5,58 ± 0,86 ^b	2,42 ± 0,60 ^a	3,14 ± 0,71 ^a
3,5-DIMETIL FENOL	-	0,47±0,06	-	-
P-CREOSOL	0,62 ± 0,05 ^a	1,31 ± 0,21 ^b	0,52 ± 0,14 ^a	0,65 ± 0,16 ^a
4-ETIL-2-METOXI FENOL	-	0,52 ± 0,10	-	-
2,6-DIMETOXI FENOL	0,72 ± 0,10 ^a	-	0,58 ± 0,16 ^a	0,63 ± 0,14 ^a
FURANOS				
2-METANOL FURANO (alcohol furfuril)	1,17 ± 0,22 ^a	1,70 ± 0,33 ^b	0,90 ± 0,25 ^a	1,02 ± 0,10 ^a
HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS				
OCTANO	0,42 ± 0,06 ^a	-	0,42 ± 0,08 ^a	0,47 ± 0,06 ^a
DECANO	2,69 ± 0,72 ^b	1,48 ± 0,36 ^a	3,15 ± 0,89 ^b	2,81 ± 0,91 ^b
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS				
TOLUENO (METILBENCENO)	0,77 ± 0,07 ^b	0,77 ± 0,09 ^b	-	0,60 ± 0,09 ^a
1,3-DIMETIL BENCENO	1,47 ± 0,23 ^b	1,53 ± 0,17 ^b	1,22 ± 0,38 ^{ab}	1,02 ± 0,10 ^a
PIRAZINAS				
TETRAMETIL PIRAZINA	1,87 ± 0,29 ^a	2,74 ± 0,50 ^b	1,66 ± 0,27 ^a	1,91 ± 0,37 ^a
PIRROLES				
1-METIL-1H-PIRROL	1,36 ± 0,15 ^b	1,59 ± 0,28 ^b	1,05 ± 0,29 ^a	1,28 ± 0,10 ^{ab}
TERPENOS				
LLINALOL	-	0,78 ± 0,12	-	-
TOTAL	48	38	31	36

Tabla 8.4.3. Compuestos químicos identificados en las fracciones volátiles de los chorizos optimizados

Valores medios (\pm desviación estándar) de las 12 repeticiones efectuadas para cada chorizo optimizado

Resultados expresados como área del pico de cada compuesto en los cromatogramas obtenidos por CG-MS

-: Compuesto no identificado con el método de análisis utilizado

Los valores de la misma fila que presentan diferentes superíndices presentan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

Tal y como se aprecia en la Tabla 8.4.3, el número total de compuestos distintos identificados fue de 48 y su distribución varió entre un mínimo de 31 compuestos en la fracción volátil del chorizo 3 y un máximo de 42 compuestos en la fracción volátil del chorizo 2. En los chorizos optimizados 1, 3 y 4, los compuestos de la fracción volátil correspondieron a 12 familias químicas diferentes, mientras que el chorizo optimizado 2 se distribuyeron en 13 familias. En todos los tipos de chorizos optimizados, las familias con mayor representación fueron los compuestos sulfurados y fenoles (ambos con 8 compuestos), seguidos de los alcoholes y los ésteres (ambos con 6 compuestos) y los ácidos (con 5 compuestos). La cantidad y diversidad de los distintos compuestos químicos determinados fue diferente en función del tipo de chorizo.

En el **chorizo optimizado 1**, elaborado con magro 2^a (100%), se identificaron 38 compuestos volátiles diferentes distribuidos, en función de su estructura química en 12 familias: 6 compuestos sulfurados, 6 fenoles, 5 alcoholes, 5 ácidos, 5 ésteres, 2 hidrocarburos alifáticos, 2 hidrocarburos aromáticos, 2 aldehídos, 2 cetonas, 1 furano, 1 pirazina y 1 pirrol. El compuesto que presentó el área de mayor tamaño fue el compuesto sulfurado 1-tiol-2-propeno (25,20), seguido de la cetona acetoína (11,14), el alcohol etanol (10,88) y, finalmente, el compuesto sulfurado 3-metil tio-1-propeno (7,13). El resto de los compuestos volátiles detectados mostraron áreas con valores inferiores o iguales a 5. La fracción volátil del chorizo 1 fue la única en la que se determinó la presencia de compuestos como el ácido octanoico, ácido octanoico metil éster y 1-tiol-2 propeno. El benzaldehído no se detectó en este chorizo, pero sí en todos los demás.

El **chorizo optimizado 2** fue el único que contenía cabezada en su formulación (cabezada 100 %), y su fracción volátil fue la que presentó mayor diversidad, con un total de 42 pertenecientes a 13 familias químicas: 7 compuestos sulfurados, 7 fenoles, 6 alcoholes, 5 ésteres, 4 aldehídos, 4 ácidos, 2 cetonas, 2 hidrocarburo aromáticos, 1 hidrocarburo alifático, 1 furano, 1 pirazina, 1 pirrol y 1 terpeno. La familia de los compuestos sulfurados fue la que concentró la mayor cantidad de compuestos y los que mostraron mayores áreas como el di-2-propenil disulfido (34,45), thirano metil (28,17), 3-metil tio-1-propeno (17,16) y disulfido metil 2-propenil (8,70). Otros compuestos determinados en cantidades apreciables fueron el ácido acético (10,34) y el etanol (13,33). La fracción volátil del chorizo 2 fue la única en la que se identificaron compuestos como el aldehído nonanal, el éster ácido butanoico etil ester, los fenoles 3,5-dimetil fenol y 4 etil-2 metoxi fenol y el terpeno linalol. Algunos compuestos como 2,6-dimetoxi fenol y octano se determinaron en todos los chorizos menos en este.

En el **chorizo optimizado 3** elaborado con magro 1^a y magro 2^a en proporción 20:80, se identificaron 31 compuestos volátiles diferentes que correspondieron a 12 familias distintas: 6 compuestos sulfurados, 6 fenoles, 5 alcoholes, 3 ésteres, 2 ácidos, 2 aldehídos, 2 hidrocarburos alifáticos, 1 cetona, 1 hidrocarburo aromático, 1 furano, 1 pirazina y 1 pirrol. El

chorizo 3 fue el único que presentó a la acetoina como compuesto mayoritario con un área de 17,26, seguido del compuesto sulfurado di-2-propenil (16,90) y, ya a mayor distancia, el etanol (8,36) y el ácido acético (6,41). En el chorizo 3 no se identificó ningún compuesto en exclusiva, y el ácido hexanoico metil ester, el tolueno y el ácido hexanoico fueron determinados en todos los demás chorizos menos en este.

La fracción volátil del **chorizo optimizado 4**, elaborado con magro 1^a y magro 2^a en proporción 33:66, contó con 36 compuestos químicos distintos que correspondieron a 12 familias: 6 compuestos sulfurados, 6 fenoles, 6 alcoholes, 5 ésteres, 3 aldehídos, 3 ácidos, 2 hidrocarburos alifáticos, 2 hidrocarburos aromáticos, 1 furano, 1 pirazina, y 1 pirrol. Al igual que ocurría en el chorizo 2, en la fracción volátil del chorizo 4, la familia de los compuestos sulfurados fue la más representada y en ella se concentraron los compuestos que aparecieron en mayor cantidad como thirano metil (22,98), 3-metil tio-1-propeno (8,68), disulfido metil 2-propenil (5,95). También el etanol se determinó en cantidades apreciables (9,34). El chorizo 4 no presentó ningún compuesto en exclusiva, pero en su perfil volátil tampoco faltó ningún compuesto presente en todos los demás chorizos.

En el capítulo V (5.3.5.1) se comentaron los resultados obtenidos en la caracterización de la fracción volátil del Chorizo Riojano, ya se indicó cuál era el posible origen de los distintos compuestos volátiles identificados. Se considera que las especias son el origen de los terpenos, los fenoles y algunos compuestos sulfurados. Las reacciones químicas que ocurren en la etapa de curado explicarían la procedencia del resto de los compuestos químicos determinados. La fermentación de carbohidratos y la auto-oxidación lipídica dan origen a los aldehídos, alcoholes, ácidos carboxílicos, hidrocarburos y cetonas. La degradación de proteínas genera aldehídos, alcoholes, ácidos, compuestos sulfurados, furanos, pirazinas y pirroles.

Los compuestos terpénicos y los azufrados tienen bajos umbrales de percepción olfativa, y se detectan fácilmente en el aroma del chorizo. Los ésteres son compuestos fragantes con bajos umbrales de detección sensorial y dan notas frutales al aroma del embutido. Los ácidos de cadena larga presentan altos umbrales de percepción olfativa, pero actúan como precursores de otros compuestos volátiles que influyen en el sabor. Los ácidos de cadena corta, como el ácido acético, contribuyen al aroma y sabor del chorizo aportando el sabor ácido. Los ácidos grasos son importantes por el sabor y aroma que ellos mismos proporcionan y por ser precursores de otras sustancias aromáticas a través de reacciones de auto-oxidación. Los hidrocarburos poseen umbrales de percepción aromática relativamente altos y su influencia sobre el aroma del chorizo podría considerarse escasa. Los aldehídos de cadena corta tienen umbrales de detección muy bajos y aportan notas aromáticas y olores dulces, florales, herbáceos, aceitoso, verde y afrutado.

Al comparar los chorizos optimizados entre sí se encontraron 48 compuestos volátiles diferentes, de los cuales 27 eran comunes a todos ellos (2 ácidos, 5 alcoholes, 1 aldehído, 1 cetona, 5 compuestos sulfurados, 3 ésteres, 5 fenoles, 1 hidrocarburo aromático, 1 hidrocarburo alifático, y los únicos furano, pirazina y pirrol identificados), mientras que los 13 compuestos restantes solo se determinaron en uno o varios de ellos. De los 13 compuestos no comunes, 4 se determinaron solamente en el chorizo 2, que fue el único que contenía cabezada en su formulación, por lo que se podría considerar que derivaban de esta materia prima. Otros 2 fueron exclusivos del chorizo 1, y los 7 restantes aparecieron indistintamente en dos o más chorizos sin seguir un patrón establecido. En cuanto a los 27 compuestos químicos comunes a los 4 chorizos optimizados, 20 presentaron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre ellos.

Hay que tener en cuenta que los chorizos optimizados se elaboraron con las mismas especias, con materias primas suministradas por el mismo proveedor, siguiendo el mismo proceso productivo y con el mismo periodo de secado. Las únicas diferencias entre los distintos tipos de chorizos optimizados radicarón en el tipo de materias primas utilizadas y en la proporción de las mismas.

8.4.4.3. Contribución de las distintas familias químicas a la fracción volátil de los Chorizos Optimizados

Tal y como se hizo para el Chorizo Riojano, también en los chorizos optimizados interesaba cuantificar en qué medida las distintas familias químicas identificadas contribuyeron a la fracción volátil de cada uno de los chorizo elaborados, para ello se calculó el porcentaje que cada una de estas familias representaba de dicha fracción volátil (Tabla 8.4.4).

FAMILIAS	CHORIZOS OPTIMIZADOS			
	1	2	3	4
COMPUESTOS SULFURADOS	29,12	45,62	19,12	31,28
ALCOHOLES	12,33	12,12	12,84	12,19
ÁCIDOS	7,69	7,14	5,45	4,74
FENOLES	6,46	7,59	6,45	7,38
CETONAS	7,43	2,58	13,35	8,67
ÉSTERES	4,59	2,31	2,36	1,77
ALDEHIDOS	0,82	1,65	4,32	0,77
HIDROCARBUROS ALIFATICOS (ALCANOS)	2,01	0,70	2,95	2,47
HIDROCARBUROS AROMATICOS	1,46	1,11	0,97	1,20
PIRAZINAS	1,22	1,29	1,39	1,45
PIRROLES	0,88	0,77	0,73	0,97
FURANOS	0,75	0,83	0,67	0,80
TERPENOS	-	0,37	-	-

Tabla 8.4.4. Contribución de las distintas familias químicas identificadas a la fracción volátil de cada chorizo optimizado (expresada en %).

-: Compuesto no identificado con el método de análisis utilizado

Las diferentes familias químicas se clasificaron en tres grupos, en función de su porcentaje de participación en la fracción volátil de cada uno de los chorizo optimizados:

1º.- Grupo formado por las familias mayoritarias, aquellas que contribuyeron con un porcentaje entre el 10% y el 46%: compuestos sulfurados y alcoholes.

2º.- Grupo formado por las familias químicas responsables del 5% al 10% de la fracción volátil de los chorizos optimizados: ácidos, fenoles y cetonas.

3º.- Grupo formado por las familias minoritarias, aquellas cuyos porcentajes de participación fueron inferiores al 5%: ésteres, aldehídos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, pirazinas, pirroles, furanos y terpenos.

También interesaba conocer la contribución, a la fracción volátil de los chorizos elaborados, de cada uno de los compuestos químicos identificados. Para ello se calcularon los porcentajes que cada uno de estos compuestos representaba respecto a la fracción volátil de los chorizos optimizados (Tablas) y respecto a la familia química a la que pertenecían (Figuras).

Por agilizar la presentación de los resultados, se comentarán, principalmente, los compuestos químicos mayoritarios. Sin embargo, la mayor o menor presencia de un determinado compuesto en la fracción volátil de una matriz alimentaria no condiciona la intensidad con la que dicho compuesto se percibe sensorialmente, ya que eso depende de su umbral de percepción y no de su cantidad. La intensidad con la que se percibe un compuesto químico, que forma parte de la fracción volátil del chorizo, se determina en la evaluación sensorial de dicho producto.

➤ **COMPUESTOS SULFURADOS**

Entre las familias químicas mayoritarias, los compuestos sulfurados contribuyeron a la fracción volátil de los chorizos optimizados con porcentajes muy elevados que oscilaron entre un mínimo de 19,12% en el chorizo 3 y un máximo de 45,62% en el chorizo 2.

COMPUESTOS SULFURADOS	CHORIZOS OPTIMIZADOS			
	1	2	3	4
3-metiltio-1-propeno (allil metil sulfido)	4,65	8,27	3,55	6,23
1-metiltio-1-propeno	0,37	0,48	0,30	0,47
3,3-tiobis-1-propeno (diallil sulfido)	0,98	2,20	0,87	1,44
Di-2-propenil disulfido (diallil disulfido)	-	15,34	10,54	-
Disulfido metil 2-propenil	3,41	4,05	2,92	4,59
Thiirano metil	-	13,65	-	16,74
1-tiol-2-propeno	17,89	-	-	-
Disulfuro de carbono	1,83	1,64	0,96	1,81
TOTAL	29,12	45,62	19,12	31,28

Tabla 8.4.5. Distribución porcentual de los diferentes compuestos sulfurados identificados en la fracción volátil de cada uno de los chorizos optimizados.

-: Compuesto no identificado con el método de análisis utilizado

El compuesto sulfurado que predominó en cada uno de los chorizos optimizados fue distinto en cada caso. El 1-tiol-2-propeno (17,89%) predominó en el chorizo 1, el thiirano metil (16,74%) fue mayoritario en el chorizo 4, y el di-2-propenil disulfido (diallil disulfido) (15,34% y

10,54%) en las fracciones volátiles de los chorizos optimizados 2 y 3, respectivamente (Tabla 8.4.5).

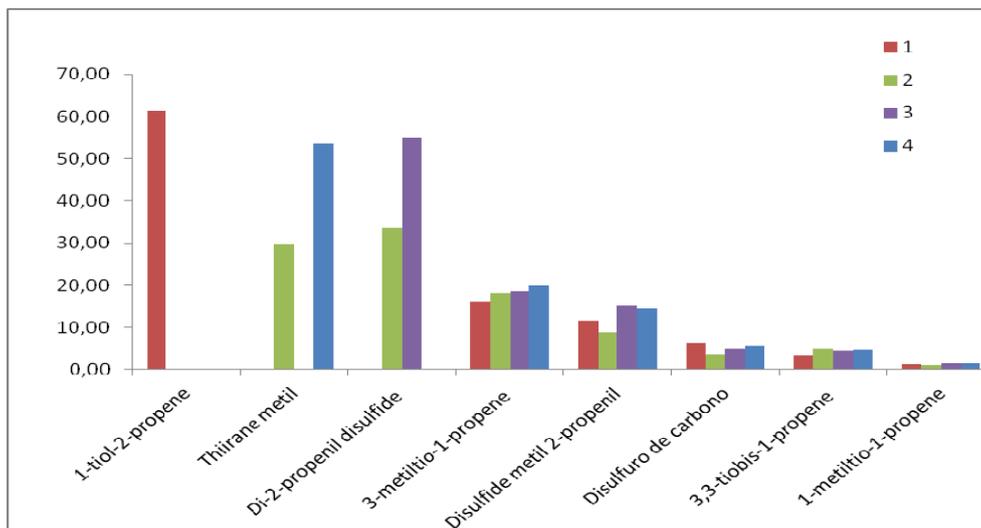


Figura 8.4.3. Distribución porcentual de los diferentes compuestos sulfurados identificados respecto a su familia química.

Como se puede apreciar en la Figura 8.4.3, al considerar la contribución de cada compuesto sulfurado a su familia, el 1-tiol-2-propene representó el 60% de esta familia química en el chorizo 1. El di-2-propenil disulfido supuso el 55,09% en el chorizo 3 y el thiirano metil contribuyó con un 29,91% a su familia química en el chorizo 2.

➤ **ALCOHOLES**

La contribución de la familia de los alcoholes en los distintos chorizos optimizados varió entre un mínimo de 12,12% en el chorizo 2 y un máximo de 12,84% en el chorizo 3 (Tabla 8.4.6).

El etanol fue, con mucha diferencia, el alcohol mayoritario de su familia, donde contribuyó con un porcentaje próximo al 60% en la fracción volátil de todos los chorizos optimizados. El 2-butoxi etanol, supuso en torno al 25% de su familia (Figura 8.4.4).

CHORIZOS OPTIMIZADOS				
ALCOHOLES	1	2	3	4
Etanol	7,04	6,61	7,25	6,91
2,3-Butanediol	1,63	0,81	1,54	1,29
2-butoxi etanol	2,73	3,44	2,99	2,52
2-(2-Etoxi-etoxi) etanol	0,59	0,60	0,65	0,67
Benceno metanol	-	0,27	-	0,40
Benceno etanol	0,34	0,39	0,42	0,40
TOTAL	12,33	12,12	12,84	12,19

Tabla 8.4.6. Distribución porcentual de los diferentes alcoholes identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.

:- Compuesto no identificado con el método de análisis utilizado

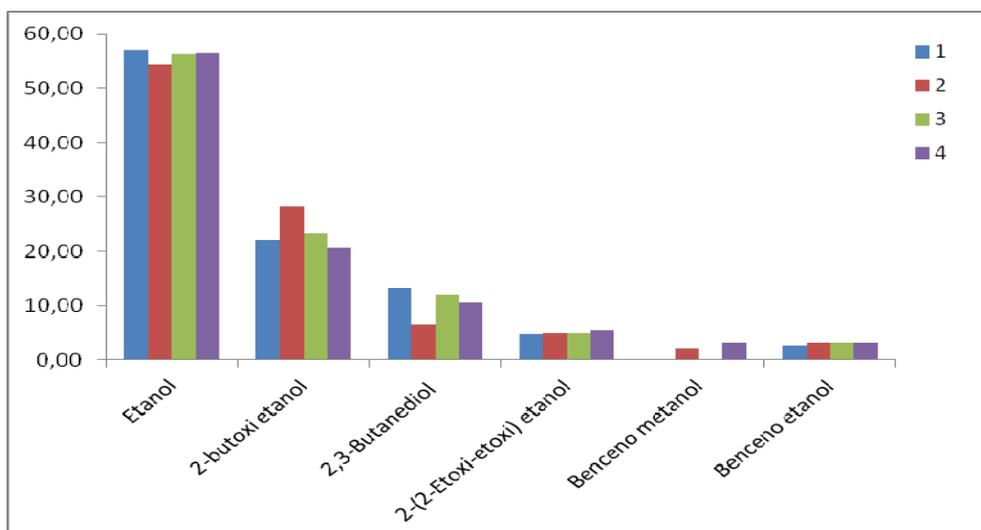


Figura 8.4.4. Distribución porcentual de los diferentes alcoholes identificados respecto a su familia química.

➤ ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

La familia de los ácidos carboxílicos participó en la fracción volátil de los chorizos optimizados entre un mínimo de 4,74% en el chorizo 4 y un máximo de 7,69% en el chorizo 1, Destacó el ácido acético que participó en las fracciones volátiles de los chorizos optimizados con valores entre el 3,35% del chorizo 4 y el 5,18% del chorizo 2 (Tabla 8.4.7).

El ácido acético fue, sin duda, el compuesto predominante en su familia donde alcanzó valores de hasta casi el 90% como ocurrió en el chorizo 3 (Figura 8.4.5).

CHORIZOS OPTIMIZADOS				
ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	1	2	3	4
Ácido acético	3,91	5,18	4,64	3,35
Ácido hexanoico	1,00	0,68	-	0,78
Ácido octanoico	0,34	-	-	-
Ácido pentanoico	1,56	0,46	-	-
Ácido 3-metil butanoico	0,89	0,81	0,80	0,62
TOTAL	7,69	7,14	5,45	4,74

Tabla 8.4.7. Distribución porcentual de los diferentes ácidos identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.

-: Compuesto no identificado con el método de análisis utilizado

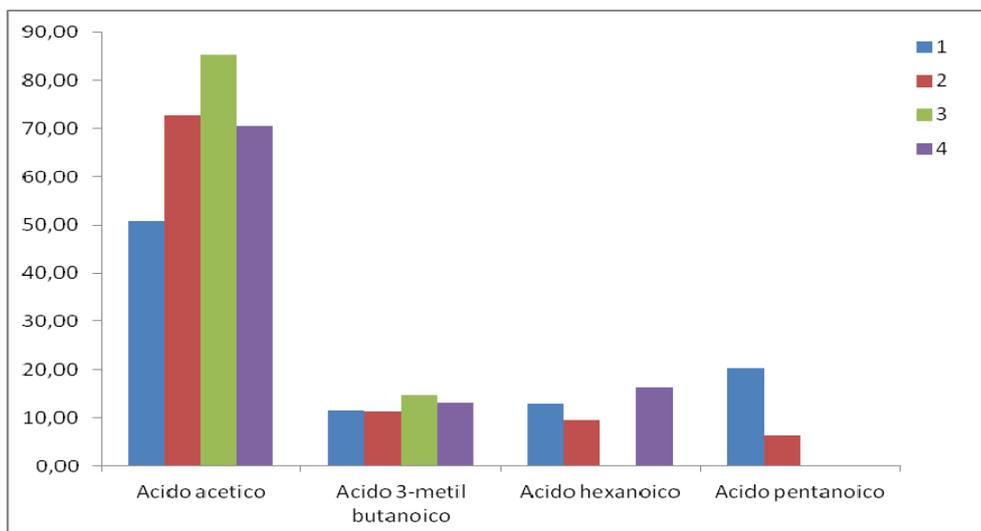


Figura 8.4.5. Distribución porcentual de los diferentes ácidos carboxílicos identificados respecto a su familia química.

➤ FENOLES

La familia de los fenoles representó porcentajes muy similares en la fracción volátil de todos los chorizos optimizados, con valores que oscilaron entre 6,45 % para el chorizo 1 y 10,01% para el chorizo 3 (Tabla 8.4.8).

El 2-metoxi fenol y el fenol, fueron los compuestos fenólicos mayoritarios en su familia alcanzando valores entre el 26% y el 35% (Figura 8.4.6). Sin embargo, su predominio fue distinto en cada tipo de chorizo, ya que el fenol fue mayoritario en el chorizo 2 y 4, mientras que el 2-metoxi fenol predominó en el 1 y 3. A pesar de ser los fenoles mayoritarios, su contribución

a la fracción volátil total de los chorizos fue muy reducida con valores que en ningún momento superaron el 3% (Tabla 8.4.8).

CHORIZOS OPTIMIZADOS				
FENOLES	1	2	3	4
Fenol	2,07	2,03	2,10	2,32
2-metoxi Fenol	2,04	2,63	1,92	2,39
2-metil Fenol	0,43	0,60	0,45	0,53
3-metil Fenol	1,04	1,21	1,12	1,18
3,5-dimetil Fenol	-	0,23	-	-
p-creosol (2-metoxi-4-metil-fenol)	0,41	0,64	0,39	0,50
2-metoxi-4-etil-fenol	-	0,25	-	-
2,6-dimetoxi-fenol	0,47	-	0,46	0,47
TOTAL	6,46	7,59	6,45	7,38

Tabla 8.4.8. Distribución porcentual de los diferentes fenoles identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado

-: Compuesto no identificado con el método de análisis utilizado

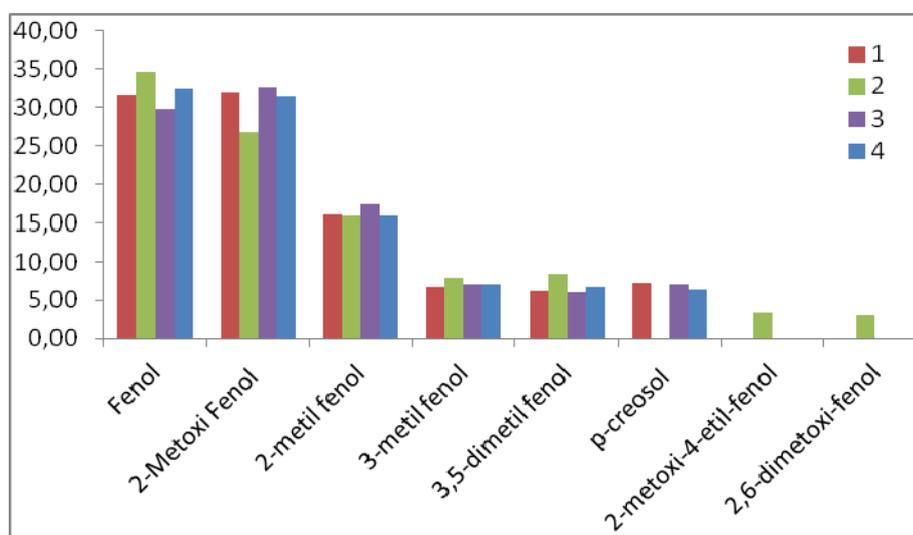


Figura 8.4.6. Distribución porcentual de los diferentes fenoles identificados respecto a su familia química.

➤ CETONAS

La siguiente Tabla 8.4.9 y la Figura 8.4.7 recogen la información referente a los compuestos químicos pertenecientes a la familia de las cetonas.

La familia de las cetonas presentó valores muy dispares entre los distintos chorizos optimizados, representando desde un 2,58% en la fracción volátil del chorizo 2 hasta un 13,35 % en el chorizo 3 (Tabla 8.4.9).

Aunque se identificaron dos compuestos pertenecientes a esta familia, la acetoína fue el único que presentó porcentajes apreciables, suponiendo entre el 95% y el 100% de su familia (Figura 8.4.7). La acetoína contribuyó a la fracción volátil de los chorizos elaborados con valores de 2,36% en el chorizo 2 y 13,35 en el chorizo 3 (Tabla 8.4.9).

CETONAS	CHORIZOS OPTIMIZADOS			
	1	2	3	4
Acetoína (3-Hidroxi-2-butanona)	7,14	2,36	13,35	8,67
2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	0,29	0,22	-	-
TOTAL	7,43	2,58	13,35	8,67

Tabla 8.4.9. Distribución porcentual de las diferentes cetonas identificadas en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.

-: Compuesto no identificado con el método de análisis utilizado

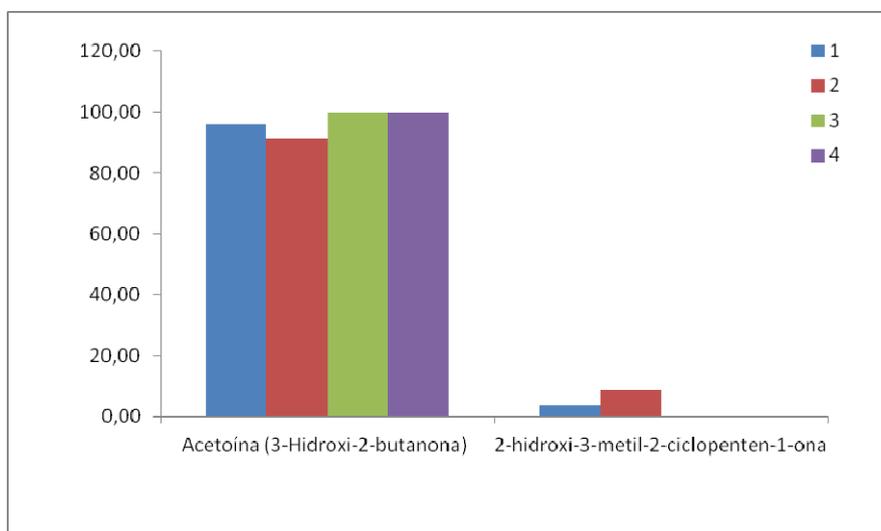


Figura 8.4.7. Distribución porcentual de las diferentes cetonas identificadas respecto a su familia química.

➤ ÉSTERES

El tercer grupo de familias químicas corresponde a las familias minoritarias, aquellas cuya contribución a la fracción volátil de la mayoría de los chorizos optimizados no superaba el 5%. Los resultados correspondientes a la familia de los ésteres se indican en la Tabla 8.4.10 y la Figura 8.4.8.

Esta familia contribuyó a la fracción volátil de los chorizos optimizados con porcentajes que oscilaron entre el 1,77% del chorizo 4 hasta el 4,59% del chorizo 1.

A partir de los resultados obtenidos para la familia de los ésteres, se observó que el 1,2,3-propanetriol triacetato y el ácido acético etil éster fueron los compuestos mayoritarios de esta familia para la mayoría de los chorizos optimizados, aunque su aportación a la fracción volátil de los mismos no superó el 3%.

CHORIZOS OPTIMIZADOS				
ÉSTER	1	2	3	4
Ácido acético etil éster	0,59	0,60	0,56	0,47
Ácido butanoico etil éster	-	0,25	-	-
Ácido hexanoico metil éster	0,31	0,30	-	0,29
Ácido octanoico metil éster	0,25	-	-	0,22
1,2,3-propanetriol triacetato	2,99	0,93	1,34	0,44
Ácido 1,2-benceno dicarboxílico bis 2-metil propil éster (diisobutil ftalato)	0,45	0,23	0,46	0,35
TOTAL	4,59	2,31	2,36	1,77

Tabla 8.4.10. Distribución porcentual de los diferentes ésteres identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.

-: Compuesto no identificado con el método de análisis utilizado

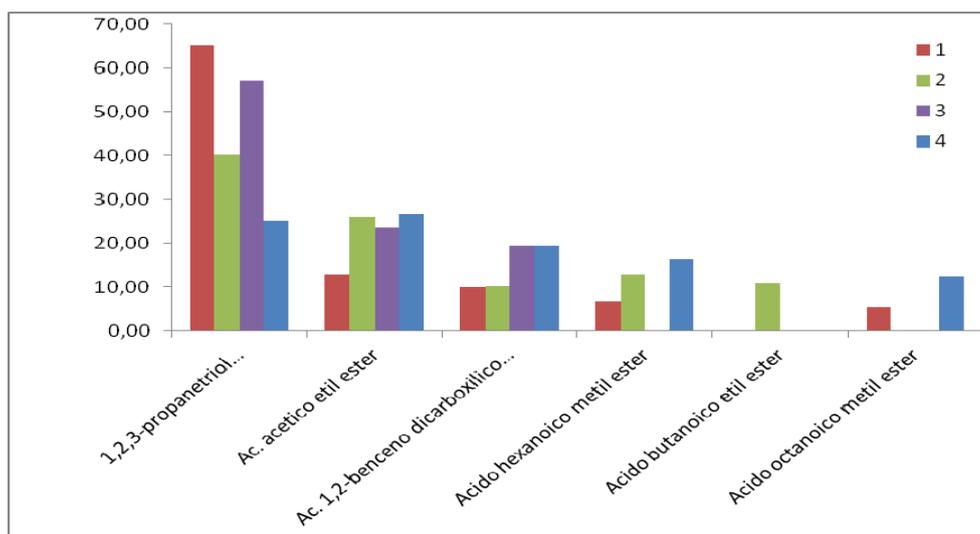


Figura 8.4.8. Distribución porcentual de los diferentes ésteres identificados respecto a su familia química.

➤ **ALDEHÍDOS**

Los resultados correspondientes a los compuestos de la familia de los aldehídos se recogen en la Tabla 8.4.11 y en la Figura 8.4.9.

Los aldehídos presentaron escasos porcentajes de participación en la fracción volátil de los chorizos optimizados que variaron entre un mínimo del 0,77% en el chorizo 4 y un máximo del 4,32% en el chorizo 3.

ALDEHÍDOS	CHORIZOS OPTIMIZADOS			
	1	2	3	4
3-Metil butanal	0,32	0,31	-	-
Benzaldehido	-	0,25	1,11	0,32
Hexanal	0,50	0,42	3,21	0,45
Nonanal	-	0,68	-	-
TOTAL	0,82	1,65	4,32	0,77

Tabla 8.4.11. Distribución porcentual de los diferentes aldehídos identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.

-: Compuesto no identificado con el método de análisis utilizado

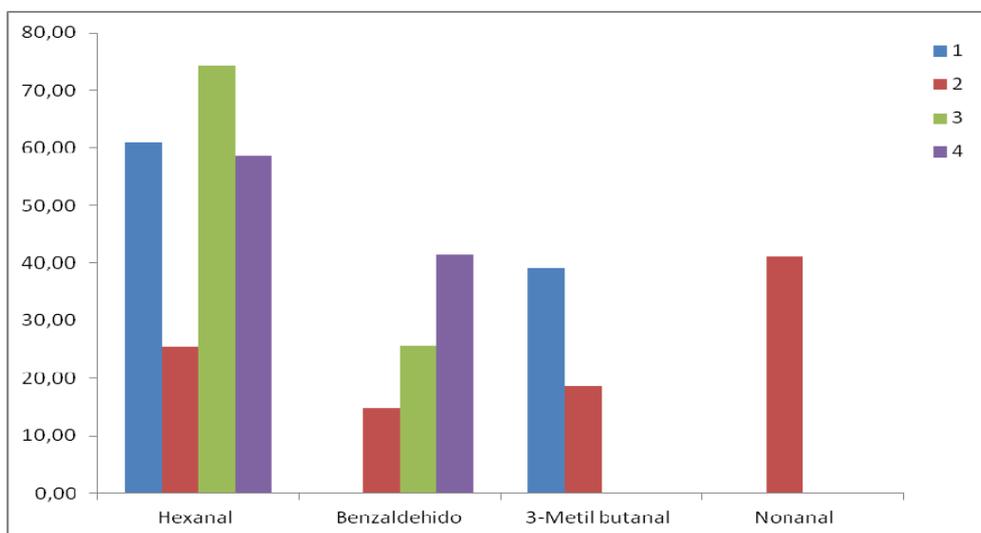


Figura 8.4.9. Distribución porcentual de los diferentes aldehídos identificados respecto a su familia química.

En la fracción volátil de los chorizos optimizados se identificaron 4 aldehídos, pero solamente uno de ellos, el hexanal, estuvo presente en los cuatro tipos de chorizos analizados. Este aldehído presentó porcentajes apreciables en su familia química que oscilaron entre un

25% en el chorizo 2 y un 75% en el chorizo 3. Sin embargo, su contribución a la fracción volátil de los chorizos optimizados no superó ni el 0,50 % en todos los chorizos, salvo en el chorizo 3 en el que contribuyó con un 3,21%.

➤ **HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS**

La familia de los hidrocarburos alifáticos (alcanos) participó en la fracción volátil de los chorizos optimizados con porcentajes variables, entre un mínimo de 0,70% del chorizo 2 y un máximo de 2,95% del chorizo 2 (Tabla 8.4.12).

En esta familia se identificaron dos compuestos, decano y octano, siendo este último el compuesto predominante (Figura 8.4.10).

HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS	CHORIZOS OPTIMIZADOS			
	1	2	3	4
Octano	0,28	-	0,26	0,34
Decano	1,73	0,70	2,69	2,13
TOTAL	2,01	0,70	2,95	2,47

Tabla 8.4.12. Distribución porcentual de los diferentes hidrocarburos alifáticos identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.

-: Compuesto no identificado con el método de análisis utilizado

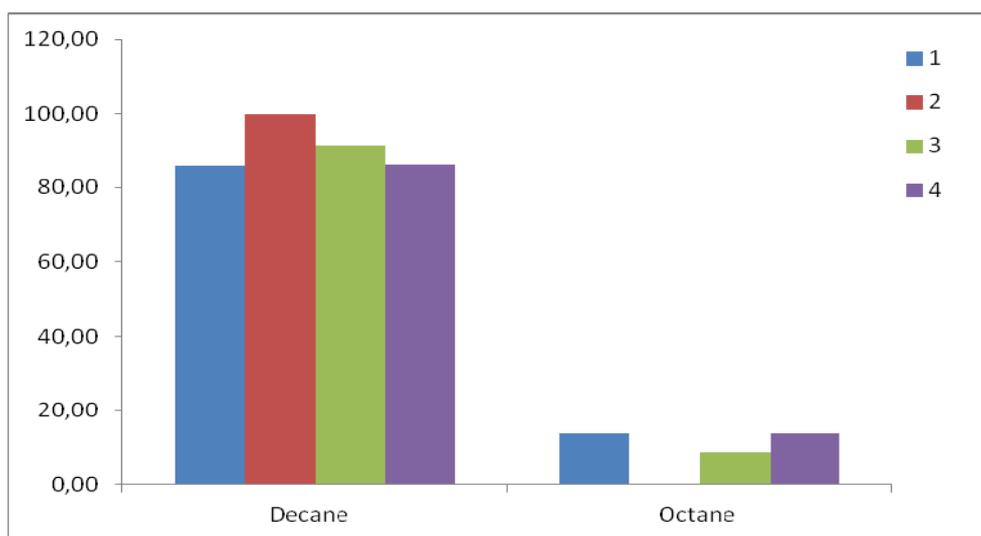


Figura 8.4.10. Distribución porcentual de los diferentes hidrocarburos alifáticos identificados respecto a su familia química.

➤ **HIDROCARBUROS AROMÁTICOS**

En la siguiente Tabla 8.4.13 y en la Figura 8.4.11 se detallan los porcentajes de los compuestos volátiles obtenidos de la familia de hidrocarburos aromáticos en las muestras de chorizo optimizado analizadas.

Los hidrocarburos aromáticos contribuyeron a la fracción volátil de los chorizos optimizados con porcentajes que estuvieron en torno al 1-2%.

También en esta familia se identificaron únicamente dos compuestos volátiles, el tolueno (metilbenceno) y el 1,3-dimetil benceno, cuya aportación al perfil volátil de los chorizos elaborados no superó el 1%.

CHORIZOS OPTIMIZADOS				
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS	1	2	3	4
Tolueno (metilbenceno)	0,50	0,38	-	0,44
1,3-dimetil benceno	0,96	0,73	0,97	0,76
TOTAL	1,46	1,11	0,97	1,20

Tabla 8.4.13. Distribución porcentual de los diferentes hidrocarburos aromáticos alifáticos identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.
 -: Compuesto no identificado con el método de análisis utilizado

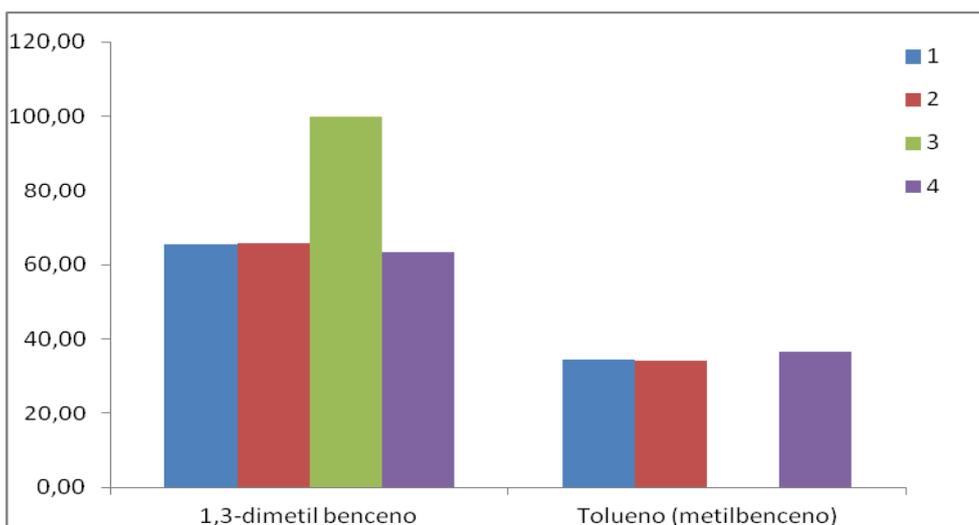


Figura 8.4.11. Distribución porcentual de los diferentes hidrocarburos aromáticos identificados respecto a su familia química.

➤ **FURANOS, PIRAZINAS, PIRROLES Y TERPENOS**

Para finalizar, se comentan los resultados de aquellas familias químicas en las que sólo se identificó un compuesto, éstas fueron los furanos, las pirazinas, los pirroles y los terpenos. Los volátiles correspondientes a cada familia se especifican en la tabla siguiente (Tabla 8.4.14).

CHORIZOS OPTIMIZADOS				
FURANOS	1	2	3	4
2 metanol furano	0,75	0,83	0,67	0,80
PIRAZINAS	1	2	3	4
Tetrametil piracina	1,22	1,29	1,39	1,45
PIRROLES	1	2	3	4
1-metil-1H-Pirrol	0,88	0,77	0,73	0,97
TERPENOS	1	2	3	4
Linalol	-	0,37	-	-

Tabla 8.4.14. Distribución porcentual de los diferentes furanos, pirazinas y terpenos identificados en la fracción volátil de cada chorizo optimizado.

-: Compuesto no identificado con el método de análisis utilizado

Las familias de los furanos, pirazinas y pirroles se encontraron en todas las muestras de chorizos optimizados analizadas y en concentraciones similares. Sin embargo, la familia de terpenos únicamente estuvo presente en el chorizo optimizado 2 elaborado con cabezada (100%).

Resumiendo la información mostrada hasta el momento se puede señalar que las familias químicas que mostraron una mayor diversidad, por el número de compuestos identificados en cada una de ellas, fueron los compuestos sulfurados (8), los fenoles (8), los alcoholes (6), los ésteres (6), y los ácidos (5).

Las familias químicas con mayor representación en la fracción volátil de los chorizos optimizados, por la cantidad en la que estaban presentes sus compuestos fueron los compuestos sulfurados con porcentajes de 45,52%, 31,28%, 29,12% y 19,12%, en el chorizo 2, 4, 1, y 3, respectivamente. Los alcoholes con un porcentaje medio de 12,37%. Los ácidos con porcentajes de 7,69%, 7,14% 5,45% y 4,74% en los chorizos 1, 2, 3 y 4, respectivamente, seguidos de fenoles y cetonas.

Los compuestos químicos que mostraron mayor aportación a la fracción volátil de los chorizos optimizados fueron los compuestos sulfurados 1-tiol-2-propeno (17,89%) en el chorizo 1, el tiirano metil (16,74%) en el chorizo 4, y el di-2-propenil disulfido (15,34%) en el chorizo 2, y la acetoína (13,35%) en el chorizo 3.

8.4.4.4. Estudio comparativo entre las fracciones volátiles de los Chorizos Riojanos y de los chorizos optimizados

Los resultados desarrollados hasta el momento han permitido realizar una caracterización de la fracción volátil de cada uno de los chorizos analizados de forma independiente.

En este apartado se pretende establecer un estudio comparativo entre las fracciones volátiles de los Chorizos Riojanos presentes en el mercado y las fracciones volátiles de los chorizos optimizados. Sus resultados se reflejan en la siguiente tabla (Tabla 8.4.15).

COMPUESTOS	CHORIZO RIOJANO	CHORIZOS OPTIMIZADOS			
		1	2	3	4
ÁCIDOS					
ACIDO ACETICO	23,13±13,31 ^b	5,99 ± 2,88 ^a	10,34 ± 3,81 ^b	6,41 ± 3,54 ^a	4,56 ± 0,66 ^a
ACIDO 3-METIL BUTANOICO	4,20±1,53 ^c	1,41 ± 0,36 ^b	1,49 ± 0,16 ^b	1,32 ± 0,37 ^{ab}	0,96 ± 0,23 ^a
ACIDO PENTANOICO	3,49±1,22 ^b	2,19 ± 1,46 ^a	0,99 ± 0,35 ^a	-	-
ACIDO HEXANOICO	0,75±0,38 ^a	1,53 ± 0,15 ^b	1,40 ± 0,19 ^b	-	1,03 ± 0,23 ^a
ACIDO OCTANOICO	-	0,53 ± 0,09	-	-	-
ACIDO 2 METIL 1(1,1,DIMETILETIL) PROPANOICO	0,55±0,35	-	-	-	-
ALCOHOLES					
ETANOL	22,54±12,05 ^b	10,88 ± 2,09 ^b	13,33 ± 1,49 ^c	8,36 ± 1,22 ^a	9,34 ± 2,19 ^{ab}
2,3-BUTANEDIOL	15,61±5,69 ^b	2,54 ± 1.16 ^a	1.72 ± 0,40 ^a	1,81 ± 0,38 ^a	1,71 ± 0,89 ^a
2-BUTOXI ETANOL	-	4,20 ± 0,76 ^a	7,04 ± 0,83 ^b	3,75 ± 1,11 ^a	3,30 ± 0,32 ^a
2,2-ETOXI ETOXI ETANOL	5,02±1,14 ^c	0,96 ± 0,14 ^{ab}	1,15 ± 0,34 ^b	0,80 ± 0,18 ^a	0,90 ± 0,10 ^a
BENCENO METANOL	1,44±0,37 ^b	-	0,55 ± 0,16 ^a	-	0,47 ± 0,07 ^a
BENCENO ETANOL	0,68±0,24 ^a	0,53 ± 0,06 ^a	0,81 ± 0,14 ^b	0,56 ± 0,10 ^a	0,53 ± 0,08 ^a
3-METIL 1-BUTANOL	1,58±0,61	-	-	-	-
1 HEXANOL	0,85±0,18	-	-	-	-
ALDEHIDOS					
3-METIL BUTANAL	1,01±0,60 ^a	0,51 ± 0,07 ^a	0,56 ± 0,11 ^a	-	-

Tabla 8.4.15. Valores medios (\pm desviación estándar) de las 48 repeticiones realizadas en el Chorizo Riojano y de las 12 repeticiones realizadas en los chorizos optimizados

Tabla 8.4.15. (Cont.) Valores medios (\pm desviación estándar) de las 48 repeticiones realizadas en el Chorizo Riojano y de las 12 repeticiones realizadas en los chorizos optimizados

COMPUESTOS	CHORIZO RIOJANO	CHORIZOS OPTIMIZADOS			
		1	2	3	4
HEXANAL	0,72 \pm 0,40 ^a	0,77 \pm 0,18 ^a	0,88 \pm 0,22 ^a	3,16 \pm 2,51 ^a	0,61 \pm 0,11 ^a
BENZALDEHIDO	-	-	0,56 \pm 0,15 ^a	1,05 \pm 0,38 ^b	0,44 \pm 0,07 ^a
NONANAL	0,54 \pm 0,23 ^a	-	1,13 \pm 0,18 ^b	-	-
BENCENO ACETALDEHIDO	1,80 \pm 0,22	-	-	-	-
CETONAS					
ACETOÍNA (3-Hidroxi-2-butanona)	17,00 \pm 6,29 ^b	11,14 \pm 1,80 ^b	4,93 \pm 0,66 ^a	17,26 \pm 6,83 ^b	11,68 \pm 2,54 ^b
2-HIDROXI-3-METIL-2-CICLOPENTEN-1-ONA	0,38 \pm 0,11 ^a	0,45 \pm 0,06 ^a	0,46 \pm 0,06 ^a	-	-
2 HEPTANONA	0,42 \pm 0,05	-	-	-	-
6 METIL 5 HEPTEN 2-ONA	0,42 \pm 0,06	-	-	-	-
COMPUESTOS SULFURADOS					
DISULFURO DE CARBONO	1,94 \pm 0,97 ^{ab}	2,77 \pm 0,78 ^b	3,48 \pm 1,55 ^b	1,06 \pm 0,23 ^a	2,41 \pm 0,92 ^b
THIIRANO METIL	23,51 \pm 15,11 ^a	-	28,17 \pm 4,79 ^b	-	22,98 \pm 2,38 ^a
1-METIL TIO-1-PROPENO	-	0,56 \pm 0,08 ^a	0,99 \pm 0,19 ^b	0,50 \pm 0,06 ^a	0,61 \pm 0,17 ^a
1-TIOL-2-PROPENO	-	25,20 \pm 1,31	-	-	-
3-METIL TIO-1-PROPENO (alil metil sulfido)	3,81 \pm 2,30 ^a	7,13 \pm 0,62 ^a	17,16 \pm 2,55 ^b	4,76 \pm 1,89 ^a	8,68 \pm 1,02 ^a
3,3-TIOBIS-1-PROPENO (dialil sulfido)	1,99 \pm 1,32 ^b	1,50 \pm 0,29 ^a	4,28 \pm 1,29 ^c	1,14 \pm 0,40 ^a	1,93 \pm 0,30 ^b
DISULFIDO METIL 2-PROPENIL	5,24 \pm 3,21 ^a	5,28 \pm 1,23 ^{ab}	8,70 \pm 1,59 ^c	4,66 \pm 1,01 ^a	5,95 \pm 0,31 ^b
DI-2-PROPENIL DISULFIDO (dialil disulfido)	11,24 \pm 1,90 ^a	-	34,45 \pm 9,44 ^b	16,90 \pm 5,09 ^a	-

Tabla 8.4.15. (Cont.) Valores medios (\pm desviación estándar) de las 48 repeticiones realizadas en el Chorizo Riojano y de las 12 repeticiones realizadas en los chorizos optimizados

COMPUESTOS	CHORIZO RIOJANO	CHORIZOS OPTIMIZADOS			
		1	2	3	4
ÉSTERES					
ACETICO ETIL ÉSTER	4,37 \pm 3,43 ^b	0,90 \pm 0,07 ^b	1,22 \pm 0,34 ^b	0,69 \pm 0,18 ^a	0,63 \pm 0,07 ^a
ACIDO BUTANOICO ETIL ÉSTER	1,74 \pm 0,43 ^b	-	0,57 \pm 0,07 ^a	-	-
ACIDO HEXANOICO METIL ÉSTER	0,51 \pm 0,06 ^a	0,49 \pm 0,07 ^a	0,71 \pm 0,07 ^b	-	0,41 \pm 0,06 ^a
ACIDO OCTANOICO METIL ÉSTER	-	0,38 \pm 0,04 ^b	-	-	0,32 \pm 0,03 ^a
ACIDO 1,2-BENCENO DICARBOXILICO BIS -2-METIL PROPIL ÉSTER (diisobutil ftalato)	0,85 \pm 0,30 ^a	0,69 \pm 0,35 ^a	0,47 \pm 0,19 ^a	0,50 \pm 0,17 ^a	0,50 \pm 0,07 ^a
ACIDO PROPANOICO 2-METIL ETIL ÉSTER	0,48 \pm 0,03	-	-	-	-
ACIDO BUTANOICO 2-METIL ETIL ÉSTER	1,33 \pm 0,25	-	-	-	-
ACIDO BUTANOICO 3-METIL ETIL ÉSTER	1,30 \pm 0,96	-	-	-	-
ACIDO HEXANOICO ETIL ÉSTER	2,35 \pm 1,36	-	-	-	-
ACIDO OCTANOICO ETIL ÉSTER	1,43 \pm 0,25	-	-	-	-
ACIDO DECANOICO ETIL ÉSTER	0,67 \pm 0,15	-	-	-	-
1,2,3-PROPANOTRIOLTRIACETATE	2,98 \pm 1,86 ^b	4,78 \pm 3,61 ^b	1,97 \pm 1,49 ^{ab}	1,68 \pm 1,21 ^{ab}	0,67 \pm 0,34 ^a
ETIL 2-HIDROXI PROPANOATO	0,63 \pm 0,14	-	-	-	-
3 METIL 1 BUTANOL ACETATO	0,50 \pm 0,08	-	-	-	-
FENOLES					
FENOL	2,33 \pm 0,92 ^a	3,18 \pm 0,31 ^b	3,95 \pm 0,99 ^b	2,60 \pm 0,66 ^a	2,98 \pm 0,38 ^{ab}
2-METIL FENOL	0,60 \pm 0,15 ^a	0,67 \pm 0,06 ^a	1,28 \pm 0,20 ^b	0,57 \pm 0,15 ^a	0,69 \pm 0,13 ^a

Tabla 8.4.15. (Cont.) Valores medios (\pm desviación estándar) de las 48 repeticiones realizadas en el Chorizo Riojano y de las 12 repeticiones realizadas en los chorizos optimizados

COMPUESTOS	CHORIZO RIOJANO	CHORIZOS OPTIMIZADOS			
		1	2	3	4
3-METIL FENOL	0,96 \pm 0,56 ^a	1,59 \pm 0,13 ^a	2,56 \pm 0,38 ^b	1,36 \pm 0,28 ^a	1,56 \pm 0,29 ^a
2-METOXI FENOL	2,07 \pm 0,72 ^a	3,11 \pm 0,46 ^a	5,58 \pm 0,86 ^b	2,42 \pm 0,60 ^a	3,14 \pm 0,71 ^a
3,5-DIMETIL FENOL	0,29 \pm 0,10 ^a	-	0,47 \pm 0,06 ^b	-	-
P-CREOSOL	0,66 \pm 0,21 ^a	0,62 \pm 0,05 ^a	1,31 \pm 0,21 ^b	0,52 \pm 0,14 ^a	0,65 \pm 0,16 ^a
4-ETIL-2-METOXI FENOL	0,36 \pm 0,05 ^a	-	0,52 \pm 0,10	-	-
2,6-DIMETOXI FENOL	0,86 \pm 0,27 ^a	0,72 \pm 0,10 ^a	-	0,58 \pm 0,16 ^a	0,63 \pm 0,14 ^a
4 METIL FENOL	1,09 \pm 0,02	-	-	-	-
CARVACROL	0,73 \pm 0,67	-	-	-	-
FURANOS					
2-METANOL FURANO (alcohol furfuril)	1,14 \pm 0,71 ^a	1,17 \pm 0,22 ^a	1,70 \pm 0,33 ^b	0,90 \pm 0,25 ^a	1,02 \pm 0,10 ^a
2 PENTIL FURANO	0,63 \pm 0,08	-	-	-	-
HIDROCARBUROS ALIFÁTICOS					
OCTANO	0,67 \pm 0,10 ^b	0,42 \pm 0,06 ^a	-	0,42 \pm 0,08 ^a	0,47 \pm 0,06 ^a
DECANO	-	2,69 \pm 0,72 ^b	1,48 \pm 0,36 ^a	3,15 \pm 0,89 ^b	2,81 \pm 0,91 ^b
HIDROCARBUROS AROMÁTICOS					
TOLUENO (METILBENCENO)	-	0,77 \pm 0,07 ^b	0,77 \pm 0,09 ^b	-	0,60 \pm 0,09 ^a
1,3-DIMETIL BENCENO	3,58 \pm 0,51 ^d	1,47 \pm 0,23 ^b	1,53 \pm 0,17 ^b	1,22 \pm 0,38 ^{ab}	1,02 \pm 0,10 ^a
ETIL BENCENO	0,81 \pm 0,12	-	-	-	-
1,4- DIMETIL BENCENO	0,69 \pm 0,10	-	-	-	-

COMPUESTOS	CHORIZOS OPTIMIZADOS					
	CHORIZO RIOJANO	1	2	3	4	
PIRAZINAS						
TETRAMETIL PIRAZINA	1,64±0,89 ^a	1,87 ± 0,29 ^a	2,74 ± 0,50 ^b	1,66 ± 0,27 ^a	1,91 ± 0,37 ^a	
PIRROLES						
1-METIL-1H-PIRROL	1,38±0,42 ^{ab}	1,36 ± 0,15 ^b	1,59 ± 0,28 ^b	1,05 ± 0,29 ^a	1,28 ± 0,10 ^{ab}	
TERPENOS						
LLINALOL	-	-	0,78 ± 0,12	-	-	
α-PINENO	0,46±0,05	-	-	-	-	
LIMONENO	0,44±0,04	-	-	-	-	
TOTAL	68	59	38	42	31	36

Tabla 8.4.15 (Cont.) Valores medios (\pm desviación estándar) de las 48 repeticiones realizadas en el Chorizo Riojano y de las 12 repeticiones realizadas en los chorizos optimizados.

Resultados expresados como área del pico de cada compuesto en los cromatogramas obtenidos por CG-MS

Los valores de la misma fila con distintos superíndices presentan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$)

-: Compuesto no identificado con el método de análisis utilizado

Entre todas las fracciones volátiles estudiadas se identificaron un total de 68 compuestos volátiles distintos que, tanto en el Chorizo Riojano como en los chorizos optimizados, correspondieron a 13 familias químicas (Tabla 8.4.15).

También se comprobó que en las fracciones volátiles de todos los chorizos evaluados, las familias de los alcoholes, los ésteres, los fenoles y los compuestos sulfurados fueron las que presentaron mayor número de compuestos. Sin embargo, el orden de prioridad fue distinto para cada tipo de chorizo. Así, para el Chorizo Riojano, la familia de los ésteres ocupó el primer lugar con 13 compuestos químicos diferentes, seguida de los fenoles (10), los alcoholes (7) y, finalmente, los compuestos sulfurados (6); mientras que en todos los chorizos optimizados, la familia de los compuestos sulfurados y de los fenoles fueron las predominantes con 8 compuestos distintos, seguida de los ésteres y alcoholes con 6 compuestos volátiles diferentes.

Sin embargo, también se apreciaron ciertas diferencias. Se comprobó que la fracción volátil del Chorizo Riojano presentó una mayor diversidad (con un total de 59 compuestos diferentes) como reflejo de la heterogeneidad de este producto. En las fracciones volátiles de los chorizos optimizados se encontraron menor número de compuestos: 38 compuestos en el chorizo 1, 42 compuestos en el chorizo 2, 31 compuestos en el chorizo 3 y, finalmente, 36 compuestos en el chorizo 4 (Tabla 8.4.15).

20 compuestos químicos estuvieron presentes únicamente en el Chorizo Riojano: 1 ácido (*ácido 2- metil 1(1,1 dimetil etil) propanoico*), 2 alcoholes (*3-metil-1-butanol*, *1-hexanol*, *el aldehído benceno acetaldehído*), 2 cetonas (*2-heptanona*, *6-metil-5-hepten-2-ona*), 8 ésteres (*etil 2-hidroxi propanoato*, *ácido propanoico 2-metil etil éster*, *ácido butanoico 2-metil etil éster*, *ácido butanoico 3-metil etil ester*, *ácido hexanoico etil éster*, *ácido octanoico etil éster*, *ácido decanoico etil éster*, *3 metil 1 butanol acetato*), 2 fenoles (*4-metil fenol*, *carvacrol*) 1 furano (*2-pentil furano*), 2 hidrocarburos aromáticos (*etil benceno*, *1,4- dimetil benceno*), y 2 terpenos (*α -pinene*, *limoneno* y *1,2 –dimetil hidracina*).

También se detectaron 3 compuestos volátiles que estuvieron presentes en las fracciones volátiles de todos los chorizos optimizados, independientemente de su formulación, pero no en el Chorizo Riojano, 1 alcohol (*2-butoxi etanol*), 1 compuesto sulfurado (*1-metil tio 1-propeno*) y 1 hidrocarburo alifático (*decane*).

De los 59 compuestos totales identificados en el Chorizo Riojano, 24 compuestos (41% del total) estuvieron también presentes en la fracción volátil de todos los chorizos optimizados, encontrándose diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) para 22 de ellos.

Las cantidades determinadas de algunos compuestos químicos fueron similares en las fracciones volátiles de ambos tipos de chorizo: aldehídos, cetonas, furanos, pirazinas, pirroles y terpenos. Otros compuestos presentaron valores superiores en el Chorizo Riojano: los ácidos, los alcoholes, los ésteres y los hidrocarburos aromáticos. Mientras que en otros casos las

cantidades fueron mayores en las fracciones volátiles de los chorizos optimizados: los compuestos sulfurados, los fenoles y los alcanos (Tabla 8.4.15).

Además de las diferencias de carácter general comentadas hasta el momento, se apreciaron otras diferencias más concretas y particulares entre el Chorizo Riojano y cada uno de los chorizos optimizados, que se especifican a continuación.

En el **chorizo optimizado 1**, elaborado con 100% magro 2ª, se detectaron 4 compuestos químicos que no estuvieron presentes en el Chorizo Riojano: ácido octanoico, 1-tiol 2-propene, ácido octanoico metil ester y tolueno.

Se han obtenido una serie de volátiles que únicamente estuvieron presentes en los Chorizos Riojanos y no en el chorizo optimizado 1: benceno metanol, nonanal, tiirano metil, di 2-propenil disulfido, 3,5-dimetil fenol y 4-etil 2-metoxi-fenol.

El perfil volátil del **chorizo optimizado 2**, elaborado con 100% cabezada, se identificaron 3 compuestos volátiles que no se encontraron en el Chorizo Riojano: benzaldehido, tolueno y linalol. Sin embargo el chorizo 2 careció de 2,6-dimetoxi fenol que sí fue detectado en el Chorizo Riojano.

En el **chorizo optimizado 3** (80% magro 2ª y 20% magro 1ª) no se determinó la presencia de ciertos compuestos químicos que sí estuvieron presentes en el Chorizo Riojano: ácido pentanoico, ácido hexanoico, benceno metanol, 3-metil butanal, nonanal, 2-hidroxi 3 metil 2 ciclopenten-1-ona, tiirano metil, ácido butanoico etil éster, ácido hexanoico metil éster, 3,5-dimetil fenol y 4 etil 2-metoxi fenol. Este chorizo optimizado 3 no presentó ningún compuesto que hubiera sido ya detectado en el Chorizo Riojano.

En la fracción volátil del **chorizo optimizado 4**, elaborado con 66% magro 2ª y 33% magro 1ª, se detectó la presencia de ácido octanoico metil éster, benzaldehído y tolueno, que no se identificaron en el Chorizo Riojano.

Por otra parte, se han obtenido una serie de compuestos volátiles que únicamente estuvieron presentes en los Chorizos Riojanos y no en el chorizo 4. Estos compuestos fueron: ácido pentanoico, 3-metil butanal, nonanal, 2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona, di 2-propenil disulfido, ácido butanoico etil éster, 3,5-dimetil fenol y 4 etil 2-metoxi fenol.

Las diferencias encontradas en las fracciones volátiles de ambos tipos de chorizo podrían ser atribuidas principalmente a las materias primas utilizadas en su elaboración. En principio, se podría considerar que los compuestos químicos que se determinaron exclusivamente en el Chorizo Riojano procederían de aquellas materias primas que no se emplearon en la elaboración de los chorizos optimizados, la paleta y la panceta (Tabla 8.4.15).

El objeto del presente estudio fue elaborar chorizos optimizados mediante la sustitución de la grasa que aporta la paleta y la panceta por grasa de otro origen (magro 1ª, magro 2ª y cabezada). Al comparar la fracción volátil del Chorizo Riojano y de los chorizos optimizados se comprobó que el tipo de grasa empleado en los chorizos optimizados influyó en su perfil volátil, modificando las familias químicas con mayor representatividad (diversidad) y las familias químicas que presentaron una mayor contribución, así como los compuestos químicos predominantes.

Las principales diferencias entre las fracciones volátiles del Chorizo Riojano y de los chorizos optimizados fueron:

1º.- En cuanto a las familias mayoritarias (diversidad), se produjo un cambio de las familias predominantes en el Chorizo Riojano: ésteres (13 compuestos), fenoles (10), alcoholes (7), compuestos sulfurados (6) y ácidos carboxílicos (5); por las familias químicas mayoritarias en los chorizos optimizados: compuestos sulfurados y fenoles (8 compuestos), ésteres y alcoholes (6) y ácidos (5).

2º.- En cuanto a la participación de las distintas familias químicas en la fracción volátil de los chorizos (cantidad), tuvo lugar la sustitución de las familias con mayor contribución a la fracción volátil del Chorizo Riojano: alcoholes (27,62%), compuestos sulfurados (22,20%), ácidos (15,92%), ésteres (10,79%) y cetonas (8,82%) y fenoles (5,77%); por las familias predominantes en la fracción volátil de los chorizos optimizados: compuestos sulfurados con porcentajes de 45,52% en el chorizo 2, 31,28% en el chorizo 4, 29,12% en el chorizo 1 y 19,12% en el chorizo 3. Seguidos de los alcoholes con un porcentaje medio de 12,31%, cetonas (8,00%), los fenoles (6,97%) y ácidos (6,25%).

3º.- Respecto a los compuestos químicos predominantes se comprobó que los compuestos mayoritarios en el Chorizo Riojano: el etanol (14,98%), el ácido acético (11,73%), el compuesto sulfurado tiorano metil (10,95%), la acetoína (8,36%); fueron sustituidos por otros compuestos químicos mayoritarios diferentes para cada chorizo optimizado considerado: los compuestos sulfurados 1-tiol-2-propeno (17,89%) en el chorizo 1, el tiorano metil (16,74%) en el chorizo 4, y el di-2-propenil disulfido (15,34%) en el chorizo 2, y la acetoína (13,35%) en el chorizo 3. El etanol presentó un valor medio de 6,95%.

8.4.5. Conclusiones del análisis de perfil de volátiles

8.4.5.1. Conclusiones del análisis de la fracción volátil de las materias primas con las que se elaboran los chorizos optimizados

Los ácidos, los alcoholes y los aldehídos fueron las familias químicas predominantes en la fracción volátil de las materias primas.

A excepción de la cabezada, donde el compuesto predominante fue una cetona, en el resto de las materias primas el compuesto mayoritario fue el aldehído hexanal.

Se observó una relación entre la cantidad de grasa presente en cada materia prima y la complejidad de su fracción volátil. Las materias primas con menor contenido en grasa presentaron fracciones volátiles más reducidas: 7 compuestos en magro 1^a, 8 compuestos en magro 2^a y 9 compuestos químicos diferentes en la cabezada.

8.4.5.2. Conclusiones del análisis de la fracción volátil de los chorizos optimizados

En las fracciones volátiles de los chorizos optimizados se identificaron un total de 48 compuestos volátiles distintos clasificados, en función de su estructura molecular, en 13 familias químicas. Los compuestos químicos de las fracciones volátiles de los chorizos 1, 3 y 4 correspondieron a 12 familias químicas diferentes, mientras que en el chorizo optimizado 2 se distribuyeron en 13 familias diferentes.

El número de compuestos químicos que formó parte del perfil volátil de cada chorizo optimizado fue: 38 compuestos en el chorizo 1, 42 compuestos en el chorizo 2, 31 compuestos en el chorizo 3 y 36 compuestos en el chorizo 4.

Las familias químicas que mostraron una mayor diversidad, por el número de compuestos identificados en cada una de ellas, fueron los compuestos sulfurados (8), los fenoles (8), los alcoholes (6), los ésteres (6), y los ácidos (5).

Las familias químicas con mayor representación en la fracción volátil de los chorizos optimizados, por la cantidad en la que estaban presentes sus compuestos, fueron los compuestos sulfurados con porcentajes de 45,52% en el chorizo 2, 31,28% en el chorizo 4, 29,12% en el chorizo 1 y 19,12% en el chorizo 3. Después los alcoholes, con un porcentaje medio de 12,31%, las cetonas (8,00%), los fenoles (6,97%) y los ácidos (6,25%).

Los compuestos químicos que mostraron mayor aportación a la fracción volátil de los chorizos optimizados fueron los compuestos sulfurados 1-tiol-2-propeno (17,89%) en el chorizo

1, el tiirano metil (16,74%) en el chorizo 4, y el di-2-propenil disulfido (15,34%) en el chorizo 2, y la acetoína (13,35%) en el chorizo 3.

8.4.5.3. Conclusiones del estudio comparativo entre las fracciones volátiles de los Chorizos Riojanos y de los chorizos optimizados

La sustitución de la grasa procedente de la paleta y la panceta por grasa de otro origen (magro 1^a, magro 2^a y cabezada) provocó cambios importantes en la fracción volátil del chorizo que afectaron a:

- Las familias químicas con mayor representación (diversidad)
- La participación de las distintas familias químicas en la fracción volátil de los chorizos (cantidad)
- Los compuestos químicos predominantes.

Todos los resultados mostrados en este trabajo adquirirán su verdadera dimensión cuando se comparen con los resultados del análisis sensorial de cada uno de los chorizos estudiados.

8.5. ANÁLISIS DE ÁCIDOS GRASOS DE LOS CHORIZOS OPTIMIZADOS

De todos los análisis que se han realizado en esta investigación, el análisis de ácidos grasos es uno de los más importantes y críticos en la selección de materias primas para la elaboración de los chorizos optimizados.

Es por ello que se decide analizar las materias primas magro 1ª, magro 2ª y cabezada, las cuales se utilizarán posteriormente en la elaboración de los chorizos optimizados.

8.5.1. Metodología de las muestras

La valoración del perfil lipídico de las diferentes muestras analizadas, se ha realizado siguiendo la misma metodología establecida que utilizaron para la evaluación de la fracción lipídica de las materias primas y del Chorizo Riojano (Capítulo VI, apartado 6.2.1 y 6.2.2.)

Se ha realizado un análisis cuantitativo de los ácidos grasos más importantes en los productos cárnicos: ácido mirístico (C₁₄), ácido palmítico (C₁₆), ácido palmitoleico (C_{16:1}), ácido esteárico (C₁₈), ácido oleico (C_{18:1}) y ácido linoleico (C_{18:2}). La determinación de la concentración y el % de ácido graso que contienen las muestras de análisis, se ha realizado por interpolación de los resultados obtenidos en las muestras sobre las rectas de calibrado utilizadas a partir de la disolución estándar (Sigma-Aldrich 37 Component FAME Mix, 1 mL, 10 mg/mL FAMEs en methylene chloride. 47885-U.)

Aparte del análisis cuantitativo, se ha realizado un análisis cualitativo de los siguientes ácidos grasos: Cáprico (C₁₀), Undecanoico (C₁₁), Laúrico (C₁₂), Tridecanoico (C₁₃), Pentadecanoico (C₁₅), Miristoleico (C_{14:1}), cis-10-pentadecanoico (C_{15:1}), Heptadecanoico (C₁₇), cis-10-heptadecanoico (C_{17:1}), Elaídico (C_{18:1}), Linolelaídico (C_{18:2}), Arachídico (C₂₀), gamma-linoleico (C_{18:3}), cis-11-eicosenoico (C_{20:1}), Linolénico (C_{18:3}), heneicosanoico (C₂₁) y cis-11,14-eicosadienoico (C_{20:2}). La identificación de estos ácidos grasos en las muestras problema se ha realizado por comparación de los tiempos de retención de los picos cromatograficos de la disolución estándar de referencia (MIX) con los obtenidos en las muestras reales. Para completar la información se realiza una comparativa con la espectroteca del instrumento (NIST75) para garantizar la asignación.

Se han analizado dos muestras de los patrones, cada materia prima y de cada chorizo optimizado.

8.5.2. Muestras analizadas

Tal como se ha mencionado anteriormente, el análisis de ácidos grasos se ha llevado a cabo en dos fases.

En la primera de ellas se ha realizado el análisis de ácidos grasos de las materias primas magro primera, magro segunda y cabezada. Estas materias son las que posteriormente se utilizarán para la elaboración de los chorizos optimizados en la planta piloto del CTIC-CITA.

La segunda parte del análisis de ácidos grasos hace referencia a los chorizos optimizados. Para ello se han analizado dos sartas de chorizo de cada lote elaborado. En total 14 muestras de chorizos optimizados.

8.5.3. Análisis estadístico

Los resultados obtenidos del perfil de ácidos grasos para las muestras que se han elaborado con diferentes formulaciones, se han tratado con el programa estadístico SPSS versión 15. Para ello se ha realizado a los datos obtenidos un test descriptivo para conocer los valores aberrantes así como las medias de los datos y sus desviaciones típicas. Posteriormente, un análisis de varianza unifactorial ANOVA con intervalos de confianza del 95% para estudiar si existen diferencias significativas entre los diferentes ácidos grasos que se han obtenido en los chorizos optimizados.

8.5.4. Resultados y discusión

8.5.4.1. Análisis de ácidos grasos de las materias primas

A continuación se detalla en la tabla 8.5.1, los ácidos grasos obtenidos del análisis cuantitativo realizado a las diferentes materias primas que se han utilizado para la elaboración de los chorizos optimizados. Los resultados son expresados en % (mg ácidos grasos estudiados/mg muestra *100).

Asimismo, se realiza el análisis ANOVA a los ácidos grasos más relevantes de las materias primas, para estudiar si existen diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las medias obtenidas.

ÁCIDOS GRASOS	Magro 1 ^a	Magro 2 ^a	Cabezada
Ácido Mirístico	0,31% ^a	0,73% ^b	0,58% ^{ab}
Ácido Palmítico	4,99% ^a	11,24% ^b	9,58% ^{ab}
Ácido Esteárico	2,28% ^a	5,15% ^b	5,71% ^b
Ácido Palmitoleico	0,52% ^a	1,22% ^b	0,71% ^a
Ácido Oleico	7,34% ^a	15,83% ^b	11,51% ^{ab}
Ácido Linoleico	0,70% ^a	2,70% ^b	1,18% ^a
Σ Saturados	7,58% ^a	17,12% ^b	15,87% ^b
Σ Insaturados	8,56% ^a	19,75% ^b	13,40% ^a
S / I	0,88 ^a	0,87 ^a	1,18 ^b

Tabla 8.5.1. Tabla Anova de un factor de los datos medios obtenidos en los ácidos grasos para las materias primas que se han utilizado en la elaboración de los chorizos optimizados (Magro 1^a N=2, Magro 2^a N=3 y Cabezada N=5)

^{a,b,c,d} Números con superíndices diferentes indican que entre ellas existen diferencias significativas

S/I: relación entre ácidos grasos saturados y ácidos grasos insaturados

Los resultados de ácidos grasos reflejados en la tabla anterior, revelan que existen diferencias estadísticamente significativas entre los ácidos grasos estudiados para cada materia prima.

Sin embargo, no se ha encontrado diferencias significativas ($p < 0,05$) en las materias primas de magro 1^a y cabezada en todos los ácidos estudiados a excepción del ácido esteárico.

Por otro lado, los resultados obtenidos de la materia prima magro 2^a, no difieren significativamente ($p < 0,05$) con los datos de la cabezada en todos los ácidos grasos, excepto en los insaturados palmitoleico y linoelico.

Asimismo, en las materias primas estudiadas se ha obtenido que los ácidos grasos ordenados en función de su concentración siguen el mismo orden. Es decir, en las tres muestras analizadas (magro primera, magro segunda y cabezada) los ácidos grasos que presentan mayores concentraciones son el oleico, palmítico y esteárico; en cambio los que presentan menores concentraciones son el linoleico, palmitoleico y mirístico.

En relación al porcentaje total de ácidos grasos saturados se han obtenido que las muestras con mayores porcentajes hayan sido magro segunda y cabezada, aunque sus medias no difieren significativamente entre sí. En cambio, el porcentaje total de ácidos grasos

insaturados no se han encontrado diferencias significativas en las muestras de magro primera y cabezada, siendo éstas de menor concentración respecto a las muestras de magro segunda.

Tal como se ha visto en el capítulo referente a los ácidos grasos (Capítulo VI), los que tienen mayor importancia desde el punto de vista nutricional y sensorial son los ácidos grasos insaturados. Por otro lado, la relación entre ácidos grasos saturados e insaturados revelan la consistencia de las grasas, así como el grado de sensibilidad al enranciamiento autooxidativo.

En este estudio, como ya se ha comentado, se ha encontrado diferencias en el perfil lipídico de los ácidos grasos insaturados correspondientes a magro segunda. Además, la relación entre los ácidos grasos saturados e insaturados correspondientes a las muestras de cabezada difieren estadísticamente del resto de materias primas. Por tanto, cabría esperar que las muestras de cabezada sean más duras y tengan menor tendencia al enranciamiento oxidativo que el resto de materias primas analizadas.

Estas diferencias fueron las que llevaron a elaborar chorizos optimizados formulados con materias primas en las cuales sus porcentajes de ácidos grasos insaturados como su relación con los saturados fuesen estadísticamente diferentes. De esta manera, se elaboraron chorizos con 100% magro segunda, 100% cabezada, y diferentes proporciones de magro segunda y magro primera.

Además, se ha realizado un análisis cualitativo de los ácidos grasos minoritarios presentes en las materias primas con las que posteriormente se elaboraron los chorizos optimizados. En la tabla siguiente (Tabla 8.5.2) se detallan si se identificaron los diferentes ácidos grasos en las muestras analizadas.

ÁCIDOS GRASOS	MAGRO 1 ^a	MAGRO 2 ^a	CABEZADA
Cáprico	X	X	X
Laúrico	X	X	X
Pentadecanoico	X	X	X
Miristoleico	X	X	-
Heptadecanoico	X	X	X
cis-11-Eicosenoico	X	X	X
Linolénico	-	X	-
cis-11,14-Eicosadienoico	X	X	X

Tabla 8.5.2. Análisis cualitativo de los ácidos grasos minoritarios encontrados en las materias primas (Magro 1^a N=2, Magro 2^a N=3 y Cabezada N=5)
El valor X indica que se ha obtenido ese ácido graso en la muestra analizada.
-: no detectado con el método analítico utilizado.

Los resultados obtenidos del análisis cualitativo demuestran que el perfil lipídico de las tres materias primas estudiadas es muy similar. A pesar de la similitud, existen algunas diferencias, como que el ácido linolénico solamente está presente en las muestras de magro segunda, y el ácido miristoleico no se encuentra en las muestras de cabezada y si en las otras materias primas estudiadas. El resto de ácidos grasos se han encontrado en todas las materias primas analizadas.

8.5.4.2. Análisis de ácidos grasos de los Chorizos Optimizados

Tal como se ha mencionado anteriormente, los chorizos optimizados se elaboraron con 100% magro segunda, 100% cabezada y diferentes proporciones de magro primera y magro segunda.

A continuación se especifica en la siguiente tabla (Tabla 8.5.3) los resultados obtenidos del análisis cuantitativo de los ácidos grasos más importantes de cada lote de chorizo optimizado. Además, se ha realizado un test ANOVA para estudiar si existen diferencias significativas ($p < 0,05$) entre las medias obtenidas. Por otro lado, con el objetivo de poder establecer diferencias con los Chorizos Riojanos estándar, datos obtenidos en la primera parte de esta memoria, se adjunta los valores en dicha tabla, así como su nivel de significación.

ÁCIDOS GRASOS	CHORIZO OPTIMIZADO 1	CHORIZO OPTIMIZADO 2	CHORIZO OPTIMIZADO 3	CHORIZO OPTIMIZADO 4	CHORIZO RIOJANO
Ácido Mirístico	0,73% ^b (NS) ¹	0,32% ^a (NS) ¹	0,65% ^b (*) ¹	0,52% ^{ab} (*) ¹	0,37%
Ácido Palmítico	12,09% ^b (NS) ¹	5,65% ^a (NS) ¹	11,17% ^{ab} (*) ¹	8,96% ^{ab} (**) ¹	6,31%
Ácido Esteárico	5,70% ^a (NS) ¹	3,32% ^a (NS) ¹	5,70% ^a (*) ¹	4,29% ^a (**) ¹	3,14%
Ácido Palmitoleico	1,43% ^b (*) ¹	0,58% ^a (NS) ¹	1,21% ^{ab} (*) ¹	1,03% ^{ab} (**) ¹	0,47%
Ácido Oleico	19,00% ^a (NS) ¹	9,66% ^a (NS) ¹	17,21% ^a (*) ¹	14,22% ^a (**) ¹	7,16%
Ácido Linoleico	4,28% ^a (*) ¹	2,38% ^a (*) ¹	3,85% ^a (*) ¹	2,80% ^a (***) ¹	0,82%
Σ Saturados	18,52% ^b (NS) ¹	9,29% ^a (NS) ¹	17,52% ^{ab} (*) ¹	13,77% ^{ab} (**) ¹	9,82%
Σ Insaturados	24,71% ^a (*) ¹	12,62% ^a (NS) ¹	22,27% ^a (*) ¹	18,05% ^a (**) ¹	8,45%
S/I	0,75 ^a (***) ¹	0,74 ^a (***) ¹	0,79 ^a (**) ¹	0,76 ^a (***) ¹	1,16

Tabla 8.5.3. Tabla Anova de un factor de los datos obtenidos en el análisis de ácidos grasos para los chorizos optimizados 1 (100% Magro 2), chorizos optimizados 2 (100% cabezada), chorizos optimizados 3 (80% Magro 2^a y 20% Magro 1^a) y chorizos optimizados 4 (66% Magro 2^a y 33% Magro 1^a) (N=8).

^{a,b,c,d} Números con superíndices diferentes indican que entre ellas existen diferencias significativas

¹: Nivel de significación estadística para los ácidos grasos de los chorizos optimizados y Chorizo Riojano estándar: NS $p \geq 0,05$; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$;

*** $p < 0,001$.

A continuación se comenta para el perfil lipídico de cada chorizo optimizado así como su relación con el resto de muestras analizadas y con el Chorizo Riojano estándar.

El **chorizo optimizado 1**, elaborado con 100% magro segunda, ha presentado los valores mayores de concentración de todos los ácidos grasos estudiados. Sin embargo, los resultados de los ácidos mirístico, palmítico y palmitoleico no han sido diferentes significativamente con los chorizos que se han elaborado con magro segunda y magro primera (chorizo optimizado 3 y 4), pero sí con las muestras elaboradas con 100% cabezada (chorizo 2). Por otro lado, no se han obtenido diferencias significativas en los ácidos grasos esteárico, oleico y linoleico.

Al comparar el perfil lipídico del chorizo 1 con el del Chorizo Riojano estándar, se ha observado que no se han encontrado diferencias significativas con los ácidos grasos estudiados a excepción de los ácidos insaturados palmitoleico y linoleico, siendo la concentración de éstos más elevada en el chorizo optimizado.

El **chorizo optimizado 2**, elaborado con 100% cabezada, ha sido el producto crudo en el que se han cuantificado las menores concentraciones de todos los ácidos grasos respecto al resto de chorizos optimizados analizados. Aun así, no se han encontrado diferencias significativas en los resultados correspondientes a los ácidos esteárico, oleico y linoleico y el resto de muestras analizadas. En los ácidos palmítico y palmitoleico no se han obtenido diferencias con las muestras elaboradas con magro 1ª y magro 2ª (chorizo 3 y 4). En cambio, con el ácido mirístico se ha encontrado diferencias significativas en los chorizos que han sido elaborados con mayores proporciones de magro segunda (chorizo 1 y 3).

En relación a la comparativa que se ha establecido entre el chorizo optimizado 2 y el Chorizo Riojano estándar, se ha obtenido que no hay diferencias significativas en los ácidos grasos estudiados a excepción del ácido linoleico, siendo su concentración superior en el chorizo elaborado con 100% cabezada.

Los resultados correspondientes a los **chorizos optimizados 3 y 4**, elaborados con 80% magro 2ª/20% magro 1ª y 66% magro 2ª/33% magro 1ª respectivamente, revelan que presentan el mismo perfil lipídico. De esta manera, las concentraciones obtenidas de cada ácido graso no difieren significativamente entre los dos tipos de formulaciones.

Del mismo modo, sus relaciones con el perfil lipídico del Chorizo Riojano estándar es muy similar. De esta manera, se ha obtenido que los resultados de todos los ácidos grasos correspondientes a los dos tipos de chorizos optimizados difieren significativamente con los del Chorizo Riojano estándar.

Respecto al porcentaje total de ácidos grasos saturados e insaturados obtenidos en los chorizos optimizados, se ha observado que los menores porcentajes se han cuantificado en el

chorizo elaborado con 100% cabezada (chorizo 2) y las mayores concentraciones en las muestras elaboradas con 100% magro segunda (chorizo1).

En relación a los ácidos grasos saturados, no se han encontrado diferencias significativas entre los chorizos optimizados elaborados con 100% cabezada (chorizo 2) y los chorizos que tienen en su formulación diferentes proporciones de magro 2^a y magro 1^a (chorizo 3 y 4). Por otro lado, el porcentaje total de ácidos grasos saturados de los chorizos que se han formulado con magro 2^a no difieren entre sí (chorizo 1, 3 y 4).

Respecto al porcentaje total de ácidos grasos saturados correspondientes a los Chorizos Riojanos, no se han encontrado diferencias significativas con los chorizos elaborados con 100% magro 2^a (chorizo 1) y 100% cabezada (chorizo 2). En cambio, sí que se han obtenido diferencias entre los Chorizos Riojanos y los formulados con 80% magro 2^a/20% magro 1^a ($p<0,05$) y con 66% magro 2^a/33% magro 1^a ($p<0,01$), obteniéndose porcentajes mayores en los chorizos optimizados.

Referente al porcentaje total de los ácidos grasos insaturados, no se han obtenido diferencias significativas ($p<0,05$) entre las diferentes muestras analizadas, a pesar de que se haya obtenido mayor porcentaje de ácidos grasos insaturados en las muestras elaborados con 100% magro 2^a (chorizo 1), y menor porcentaje en los chorizos elaborados con 100% cabezada (chorizo 2).

Por otro lado, el porcentaje de ácidos grasos insaturados de los Chorizos Riojanos ha sido mucho menor que en los chorizos optimizados. Sin embargo, no se ha obtenido diferencias significativas con las muestras formuladas con 100% cabezada (chorizo 2). En cambio, sí que se han encontrado diferencias estadísticamente significativas ($p<0,05$) con las muestras elaboradas con 100% magro 2^a (chorizo 1) y con las que tienen diferentes proporciones de magro 2^a y magro 1^a (chorizo 3 y 4).

Para finalizar, la relación entre los ácidos grasos saturados e insaturados de las diferentes muestras analizadas no difieren significativamente ($p<0,05$) entre sí. En cambio, sí que se han encontrado diferencias significativas con los resultados obtenidos en los Chorizos Riojanos, obteniéndose en éstos una relación mucho mayor que en los optimizados. De manera, que en este trabajo se ha obtenido una mejora del perfil lipídico con la modificación de ingredientes en la elaboración de los chorizos optimizados.

Tal como se ha comentado en el análisis de ácidos grasos (Capítulo VI), la consistencia de la grasas como la sensibilidad de éstas al enranciamiento autooxidativo vienen determinadas por la relación cuantitativa entre los ácidos grasos saturados e insaturados. En este estudio, cabría esperar que las muestras que presentan mayor consistencia y por tanto sean más duras, y tengan menor tendencia al enranciamiento sean los Chorizos Riojanos estándar. En cuanto a los chorizos optimizados, probablemente las muestras elaboradas con

100% cabezada sean más blandas y tengan mayor sensibilidad al enranciamiento que las muestras formuladas con 80% magro 2ª y 20% magro 1ª.

Estos datos concuerdan con los obtenidos en el análisis instrumental de perfil de textura, en los cuales las durezas en los Chorizos Riojanos estándar son superiores al resto de chorizos optimizados. Del mismo modo, los valores de dureza que han presentado las muestras elaboradas con 100% cabezada han sido inferiores a las elaboradas con 80% magro 2ª y 20% magro 1ª. (Capítulo VIII, Tabla 8.3.1).

Asimismo, los resultados obtenidos en el análisis físico-químico (Capítulo VIII, Tabla 8.2.1) revelan que el Chorizo Riojano presenta mayores índices de peróxidos respecto al resto de chorizos optimizados. Sin embargo, en los chorizos optimizados, los elaborados con 100% cabezada han presentado menores índices de peróxidos que el resto de muestras analizadas.

En referencia al análisis cualitativo, los resultados obtenidos del análisis de los diferentes chorizos optimizados se muestran en la tabla siguiente (Tabla 8.6.4). Además se han adjuntado en dicha tabla, los resultados que se han obtenido del análisis de los ácidos grasos en los Chorizos Riojanos estándar, para poder realizar una comparativa entre todos diferentes productos crudo-curados.

ÁCIDOS GRASOS	CHORIZOS OPTIMIZADOS				CHORIZOS RIOJANOS							
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	
Cáprico	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Laúrico	X	X	X	X	X	X	X	X	-	X	X	X
Pentadecanoico	X	X	X	X	X	X	X	X	-	X	X	X
Miristoleico	X	-	-	X	-	-	-	-	-	-	-	X
Heptadecanoico	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Elaídico	-	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Arachídico	X	-	X	-	-	-	-	-	-	X	X	X
cis-11-Eicosenoico	X	X	X	X	X	X	X	X	-	X	X	X
Linolénico	X	X	X	X	X	X	-	X	-	X	X	X
cis-11,14-Eicosadienoico	X	X	X	X	-	X	-	X	-	-	X	X

Tabla 8.5.4. Análisis cualitativo de los ácidos grasos minoritarios encontrados en los chorizos optimizados analizados (N=8) y los chorizos riojanos estándar (N=14).

El valor X indica que se ha obtenido ese ácido graso en el chorizo optimizado que se ha analizado.

-: no se ha detectado ningún ácido graso con el método analítico utilizado

Examinando los resultados obtenidos del análisis cualitativo en los chorizos optimizados analizados, se deduce que, en general, la mayoría de ácidos grasos obtenidos

están presentes en todas las muestras estudiadas. Las excepciones se han encontrado en el ácido elaídico que únicamente se ha identificado en las muestras elaboradas con 100% cabezada, el ácido miristoleico que solamente se han encontrado en las muestras que han sido elaboradas con 100% magro 2ª y 66% magro 2ª y 33%magro 1ª, y el ácido arachídico que se ha obtenido en las muestras que se han elaborado con con 100% magro 2ª y 80% de magro 2ª y 20% de magro 1ª.

Si se compara los resultados obtenidos del análisis cualitativo de los chorizos optimizados con los Chorizos Riojanos estándar, se observa que ambos tipos de chorizo presentan un perfil lipídico similar, a excepción del ácido elaídico que solamente se ha identificado en las muestras de chorizo optimizado elaboradas con 100% cabezada y por tanto en ninguna muestra de Chorizo Riojano estándar porque en su formulación no se elabora con dicha materia prima. El resto de ácidos grasos identificados, la mayoría de ellos (cáprico, laúrico, pentadecanoico, heptadecanoico, cis-11-eicosenoico y linolénico) están presentes en todas las muestras analizadas.

8.5.5. Conclusiones del análisis de perfil de ácidos grasos

8.5.5.1. Conclusiones del análisis de perfil de ácidos grasos de las materias primas con las que se elaboran los chorizos optimizados

En el estudio de las materias primas, magro primera, magro segunda y cabezada, con las que se elaboraron los chorizos optimizados se ha obtenido que los ácidos grasos que han presentado mayores concentraciones han sido el oleico, palmítico y esteárico; y las menores concentraciones han sido el linoleico, palmitoleico y mirístico.

Comparando el perfil lipídico de las materias primas entre sí, se ha obtenido que para los ácidos grasos saturados no existen diferencias entre las muestras de magro segunda y cabezada. En cambio, para los ácidos grasos insaturados no se han encontrado diferencias entre las muestras de magro primera y cabezada.

Finalmente las relaciones entre los ácidos grasos saturados e insaturados han sido diferentes en las muestras de cabezada respecto a las muestras de magro primera y segunda.

Respecto al análisis cualitativo, se ha obtenido cierta similitud en la identificación de los ácidos grasos minoritarios, aunque existen algunas diferencias, como que el ácido linolénico solamente está presente en las muestras de magro segunda, y el ácido miristoleico no se encuentra en las muestras de cabezada y sí en las otras materias primas estudiadas.

8.5.5.2. Conclusiones del análisis de perfil de ácidos grasos de los chorizos optimizados

En referencia a los resultados obtenidos en el análisis cuantitativo de los chorizos optimizados, se ha observado que la concentración de los ácidos grasos más destacados en los productos cárnicos, está relacionada con la cantidad de magro segunda que está presente en la composición del chorizo analizado.

De esta manera, los resultados obtenidos reflejan que a mayor cantidad de magro segunda en la formulación del chorizo, mayor son las concentraciones obtenidas de los ácidos grasos estudiados. Por el contrario, los chorizos elaborados con cabezada, se han obtenido productos crudo-curados con ácidos grasos de menor concentración. Los chorizos optimizados elaborados con magro primera y magro segunda se encuentran en posición intermedia respecto a los elaborados con magro segunda 100% y cabezada 100%. En estos tipos de chorizos, la concentración de ácidos grasos que se han obtenido ha sido mayor en los chorizos elaborados con mayor porcentaje de magro segunda.

A pesar de dichas diferencias, los ácidos grasos esteárico, oleico y linoleico no difieren significativamente en los chorizos optimizados.

Por otro lado, los resultados globales de los ácidos grasos saturados como los insaturados revelan que hay diferencias entre los chorizos elaborados con 100% cabezada y los formulados con 100% magro segunda. En cambio, no se ha encontrado diferencias en la relación entre ácidos saturados e insaturados.

En relación al análisis cualitativo, se ha obtenido mayor número de ácidos grasos en las muestras elaboradas con 100% magro segunda. Por otro lado, el ácido graso elaídico únicamente se ha identificado en las muestras que elaboradas con 100% cabezada.

Como conclusión final, en esta investigación se ha obtenido que las materias primas con las que se elaboran los chorizos, influyen, notablemente en el perfil lipídico de éstos.

8.5.5.3 Conclusiones del análisis comparativo entre el perfil de ácidos grasos de los chorizos optimizados y Chorizo Riojano estándar

Las conclusiones que se han obtenido del análisis cuantitativo al comparar el perfil de ácidos grasos de los Chorizos Riojanos y los optimizados son las siguientes:

Las mayores diferencias entre los ácidos grasos estudiados se han obtenido en las muestras elaboradas con diferentes proporciones de magro 2ª y magro 1ª. Todos sus resultados, tanto los ácidos grasos saturados como los insaturados, han sido superiores que en el Chorizo Riojano.

Por el contrario, las menores diferencias se han observado en los chorizos elaborados con 100% cabezada. El único ácido que ha presentado diferencias respecto al Chorizo Riojano con concentraciones muy superiores ha sido el ácido linoleico.

Por otro lado, el porcentaje total de ácidos grasos saturados e insaturados correspondientes al Chorizo Riojano estándar ha sido inferior que en los chorizos optimizados. No obstante, no se han encontrado diferencias en los ácidos saturados e insaturados de los Chorizos Riojanos y los productos elaborados con 100% cabezada. Asimismo, tampoco en los ácidos grasos saturados de los chorizos elaborados con 100% magro 2ª.

La relación entre los ácidos saturados e insaturados de los Chorizos Riojanos es diferente respecto a todos los chorizos optimizados analizados en la presente memoria. De este modo, se ha obtenido relaciones menores en los chorizos optimizados que en los riojanos lo que le confiere al producto una mayor calidad en el perfil lipídico de los chorizos modificados.

El análisis cualitativo revela que el perfil lipídico del Chorizo Riojano es muy similar a los chorizos optimizados, identificándose la mayoría de ácidos grasos en todas las muestras analizadas. La excepción la encontramos en el ácido elaídico, el cual solamente se ha identificado en las muestras de chorizo optimizado elaboradas con 100% cabezada, y por tanto

no presentes en las muestras de Chorizo Riojano estándar por no contener dicha materia prima.

8.6. ANÁLISIS SENSORIAL DE LOS CHORIZOS OPTIMIZADOS

8.6.1. Metodología de las muestras

La valoración organoléptica de los 4 lotes de chorizo, que han sido elaborados con diferentes materias primas, ha sido realizada por el panel experto en Chorizo Riojano. Los catadores que forman parte de este panel han seguido la misma metodología establecida que utilizaron para la evaluación sensorial del Chorizo Riojano (Capítulo VII, apartado 7.2.1)

8.6.2. Análisis estadístico

Los resultados obtenidos de la evaluación sensorial de los atributos que definen el perfil descriptivo del chorizo, para las muestras que se han elaborado con diferentes formulaciones, se han tratado con el programa estadístico SPSS versión 15. Para ello se ha realizado a los datos obtenidos un test descriptivo para conocer los valores aberrantes así como las medias de los datos y sus desviaciones típicas. Posteriormente, un análisis de varianza unifactorial ANOVA con intervalos de confianza del 95% para estudiar si existen diferencias significativas entre los atributos sensoriales de los chorizos optimizados. También se ha comparado dichos resultados con los obtenidos en el análisis sensorial del Chorizo Riojano estándar (Capítulo VII).

8.6.3. Resultados y discusión

A continuación se especifica en la siguiente tabla (Tabla 8.6.1), las medias y desviaciones típicas de cada lote de chorizo optimizado analizado por los catadores para los diferentes atributos sensoriales que definen el perfil descriptivo del Chorizo Riojano. Con el objetivo de poder establecer una comparativa con los resultados sensoriales obtenidos en el Chorizo Riojano estándar, datos obtenidos en la primera parte de esta memoria, se adjuntan sus valores en la tabla de los productos crudos-curados optimizados.

ATRIBUTOS SENSORIALES	CHORIZO OPTIMIZADO 1	CHORIZO OPTIMIZADO 2	CHORIZO OPTIMIZADO 3	CHORIZO OPTIMIZADO 4	CHORIZO RIOJANO
DUREZA PIEZA ENTERA	2,78 ^a ±1,52(*) ¹	5,95 ^b ±1,44(NS) ¹	3,10 ^a ±1,54(NS) ¹	3,28 ^a ±1,73(*) ¹	4,59±1,57
HOMOGENEIDAD DE INGREDIENTES	7,00 ^b ±1,05(NS) ¹	2,98 ^a ±2,47(*) ¹	8,07 ^b ±0,84(**) ¹	5,31 ^{ab} ±2,82(NS) ¹	6,04±1,27
HOMOGENEIDAD DE TAMAÑO	5,71 ^b ±2,50(NS) ¹	2,52 ^a ±1,23(***) ¹	7,12 ^b ±1,90(NS) ¹	5,71 ^b ±2,52(NS) ¹	5,67±1,21
TAMAÑO DE PICADO	5,25 ^a ±0,82(NS) ¹	3,54 ^a ±1,05(NS) ¹	4,25 ^a ±1,08(NS) ¹	4,75 ^a ±1,97(NS) ¹	4,02±1,68
BRILLO	1,25 ^a ±0,54(**) ¹	1,17 ^a ±1,04(**) ¹	0,74 ^a ±0,37(**) ¹	1,86 ^a ±1,43(**) ¹	3,70±1,55
OLOR A AJO	4,92 ^a ±1,11(NS) ¹	5,16 ^a ±1,92(NS) ¹	4,67 ^a ±2,41(NS) ¹	4,45 ^a ±2,15(NS) ¹	4,68±0,40
OLOR A PIMENTÓN	4,14 ^a ±1,10(NS) ¹	4,21 ^a ±0,86(NS) ¹	3,42 ^a ±1,43(NS) ¹	3,79 ^a ±1,49(NS) ¹	4,69±0,44
OLOR A CURADO	2,92 ^a ±1,27(NS) ¹	5,77 ^b ±1,75(NS) ¹	3,03 ^a ±1,70(NS) ¹	3,83 ^{ab} ±2,08(NS) ¹	4,38±0,94
OLOR A AHUMADO	0,36 ^a ±0,18(*) ¹	1,01 ^a ±1,26(NS) ¹	0,52 ^a ±0,55(*) ¹	0,24 ^a ±0,24(***) ¹	1,91±0,85
COHESIVIDAD	2,83 ^a ±1,66(*) ¹	8,38 ^b ±0,96(**) ¹	5,14 ^a ±3,46(NS) ¹	4,08 ^a ±2,25(NS) ¹	5,55±2,11
SABOR DULCE	0,68 ^a ±0,12(*) ¹	1,42 ^a ±1,88(NS) ¹	0,53 ^a ±0,75(**) ¹	1,05 ^a ±1,14(*) ¹	2,00±0,70
SABOR SALADO	2,85 ^a ±1,08(NS) ¹	3,24 ^a ±2,42(NS) ¹	3,64 ^a ±2,15(NS) ¹	2,30 ^a ±1,54(NS) ¹	3,22±0,45
SABOR ÁCIDO	0,46 ^a ±0,12(**) ¹	1,50 ^a ±1,48(NS) ¹	0,85 ^a ±0,69(*) ¹	1,04 ^a ±0,99(**) ¹	2,37±1,20
SABOR AHUMADO	0,31 ^a ±0,10(*) ¹	0,72 ^a ±1,09(NS) ¹	0,31 ^a ±0,24(*) ¹	0,30 ^a ±0,35(***) ¹	1,71±0,99
SABOR A AJO	3,85 ^a ±1,41(NS) ¹	2,91 ^a ±1,65(NS) ¹	2,92 ^a ±0,79(NS) ¹	2,05 ^a ±1,56(*) ¹	3,45±0,43
SABOR CURADO	2,25 ^a ±1,69(NS) ¹	4,81 ^b ±2,06(NS) ¹	2,00 ^a ±1,66(*) ¹	2,80 ^{ab} ±1,37(*) ¹	3,75±1,09
SABOR PICANTE	1,20 ^a ±0,52(NS) ¹	2,08 ^a ±2,14(NS) ¹	0,98 ^a ±0,92(NS) ¹	1,24 ^a ±1,21(NS) ¹	2,46±1,78
DUREZA EN BOCA	1,92 ^a ±1,14(*) ¹	4,72 ^b ±1,94(NS) ¹	2,35 ^a ±1,46(NS) ¹	2,51 ^a ±1,58(NS) ¹	3,42±1,26
MASTICABILIDAD	4,57 ^a ±2,82(NS) ¹	5,82 ^a ±2,42(NS) ¹	5,14 ^a ±2,76(NS) ¹	4,45 ^a ±1,83(NS) ¹	4,94±0,83
JUGOSIDAD	6,21 ^b ±0,95(*) ¹	3,05 ^a ±1,26(*) ¹	6,42 ^b ±1,46(*) ¹	6,08 ^b ±1,17(*) ¹	4,99±1,05

Tabla 8.6.1: Tabla Anova de un factor de los datos obtenidos en los atributos sensoriales que definen el perfil descriptivo del Chorizo Riojano (Media ±Desviación estándar) para los chorizos optimizados 1 (100% Magro 2^a), chorizos optimizados 2 (100% cabezada), chorizos optimizados 3 (80% Magro 2^a y 20% Magro 1^a) y chorizos optimizados 4 (66% Magro 2^a y 33% Magro 1^a).

^{a,b,c,d} Números con superíndices diferentes indican que entre ellas existen diferencias significativas

¹: Nivel de significación estadística para los atributos sensoriales de los chorizos optimizados y Chorizo Riojano estándar: NS $p \geq 0,05$; * $p < 0,05$; ** $p < 0,01$;

*** $p < 0,001$.

A partir de la tabla anterior (Tabla 8.6.1) se comentan los resultados mínimos y máximos obtenidos para cada tipo de formulación respecto al resto de los productos elaborados, así como si existen diferencias significativas entre sus medias. Asimismo, se ha realizado una comparativa con los resultados sensoriales obtenidos en el Chorizo Riojano estándar.

Antes de valorar los resultados obtenidos en cada chorizo optimizado, hay que mencionar que para los atributos sensoriales, tamaño de picado, brillo, olor a ajo, a pimentón, a ahumado, sabor dulce, a salado, a ácido, a ahumado, a ajo, y a picante, y masticabilidad, las medias de los cuatro chorizos optimizados no difieren significativamente entre sí.

El chorizo elaborado al 100% con magro 2^a (**chorizo optimizado 1**) presenta los valores más bajos en los parámetros de dureza en pieza entera y en boca, cohesividad y olor a curado. Sin embargo, los valores de estos atributos sensoriales no difieren significativamente con las muestras elaboradas con magro 2^a y magro 1^a (Chorizo 3 y 4).

Cabe resaltar, que para este tipo de chorizo se han obtenido los mayores porcentajes de grasa total y menores porcentajes de proteína (Capítulo VIII, Tabla 8.2.1). También han sido las muestras con mayor elasticidad e índice de elasticidad instrumental y las que han presentado menor dureza y fuerza de fractura en perfil de textura TPA (Capítulo VIII, Tabla 8.3.1). Por otro lado, en relación a los ácidos grasos, las muestras de chorizo 1 han sido las que han presentado mayores porcentajes de ácidos grasos insaturados de todos los optimizados, lo que le confiere al producto menor consistencia (Capítulo VIII, Tabla 8.5.3)

Comparando los resultados del chorizo elaborado con 100% de magro 2^a con el Chorizo Riojano estándar, se observa que los catadores no han encontrado diferencias entre estos dos tipos de muestras para los parámetros sensoriales de homogeneidad de ingredientes, homogeneidad de tamaño, tamaño de picado, olor a ajo, a pimentón y a curado, sabor salado, a ajo, a curado y picante, y masticabilidad.

Por otro lado, el panel experto sí que ha percibido diferencias en el resto de atributos sensoriales estudiados. De esta manera, han valorado el chorizo elaborado con 100% magro 2^a como más “blando” tanto en el análisis táctil como en boca, menos cohesivo pero más jugoso. Asimismo, los atributos correspondientes al olor y sabor los catadores los han percibido con menor intensidad en los chorizos optimizados respecto a los Chorizos Riojanos.

El hecho de que perciban este producto con menor dureza puede ser debido a que el chorizo modificado tiene mayor cantidad de grasa que el Chorizo Riojano estándar (Capítulo VIII, Tabla 8.2.1). Además, el chorizo optimizado se ha comportado instrumentalmente como más blando, y ha recuperado su tamaño más fácilmente cuando se ha realizado la primera compresión del TPA (Capítulo VIII, Tabla 8.3.1). Por otro lado, el perfil lipídico revela que este

tipo de chorizos tienen menor consistencia y son más blandos que los Chorizos Riojanos estándar (Capítulo VIII, Tabla 8.5.3).

En relación a los atributos olfativos, la fracción volátil del Chorizo Riojano ha presentado mayores porcentajes en la mayoría de los compuestos químicos identificados frente a los chorizos optimizados (Capítulo VIII, Tabla 8.4.15). Es por ello, que los catadores han percibido con mayor intensidad las muestras de Chorizo Riojano estándar.

El chorizo elaborado con el 100% de cabezada (**chorizo optimizado 2**) tiene los valores más elevados en los atributos de dureza en pieza entera, dureza en boca y cohesividad. Por el contrario, ha presentado los valores más bajos en homogeneidad de tamaño de ingredientes en la masa y jugosidad. Para todos estos atributos, sus resultados difieren significativamente con el resto de chorizos optimizados. Por otro lado, se han obtenido los valores más altos en olor y sabor a curado y más bajos en homogeneidad de ingredientes de la masa. Para estos atributos, sus medias no difieren con los chorizos elaborados con 66% magro 2ª y 33% magro 1ª.

Estos resultados indican que sensorialmente es un producto más duro, más cohesivo y menos jugoso que el resto de muestras analizadas. Además, al tener mayor dureza los catadores lo han percibido como un producto de mayor curación.

Por otro lado, la valoración organoléptica de este tipo de producto crudo-curado está en concordancia con los resultados obtenidos en los diferentes análisis que se han realizado en la presente memoria. De este modo, el chorizo elaborado con 100% cabezada ha presentado menor porcentaje de grasa total, mayor actividad de agua, humedad y proteína total (Capítulo VIII, Tabla 8.2.1). Respecto a su perfil lipídico, se ha obtenido los menores porcentajes de ácidos grasos insaturados y por tanto menor consistencia al producto final (Capítulo VIII, Tabla 8.5.3).

En relación a la comparativa entre los resultados sensoriales correspondientes al Chorizo Riojano estándar y al 100% cabezada, se ha observado que la mayoría de atributos sensoriales no difieren significativamente en los dos tipos de productos crudos-curados. Las excepciones se han encontrado en homogeneidad de ingredientes, homogeneidad de tamaño, brillo, cohesividad y jugosidad. Para estos atributos, excepto la cohesividad, los catadores han valorado las muestras de los optimizados con menores puntuaciones en las muestras de optimizados que los Chorizos Riojanos. Por tanto, los ingredientes y sus tamaños en el chorizo elaborado con 100% cabezada son más heterogéneos que en el riojano. Asimismo, es un chorizo más cohesivo y menos jugoso.

Probablemente los catadores hayan percibido este tipo de chorizo frente al riojano como menos jugoso porque presenta menor porcentaje de grasa en su formulación (Capítulo VIII, Tabla 8.2.1). Asimismo, que sea más cohesivo en el optimizado puede deberse al ácido

insaturado linoleico, el cual es el único ácido graso que sus valores son diferentes en el perfil lipídico de ambos tipos de chorizos (Capítulo VIII, Tabla 8.5.3). Por otro lado, el ácido graso eláidico solamente se ha identificado en las muestras de chorizo optimizado (Capítulo VIII, Tabla 8.5.4).

El chorizo elaborado con 80% magro 2ª y 20% magro 1ª (**chorizo optimizado 3**) presenta los mayores valores de homogeneidad de ingredientes, homogeneidad de tamaño y jugosidad, y menor sabor a curado. Sin embargo, estos resultados no difieren significativamente con los productos elaborados con magro 2ª y magro 1ª.

Respecto a los resultados obtenidos del resto de análisis, el físico-químico se ha obtenido valores intermedios al igual que el análisis de ácidos grasos. En el análisis de perfil de textura, el comportamiento instrumental del chorizo optimizado con valores elevados de fuerza adhesiva y baja cohesividad pueden ser debidos a su alta homogeneidad de ingredientes y tamaño y jugosidad.

En relación a los resultados sensoriales del Chorizo Riojano, se ha observado que hay una serie de atributos como la homogeneidad de ingredientes, brillo, olor ahumado, sabor dulce, a ácido, a ahumado y a curado, y jugosidad, los cuales sus medias difieren del chorizo optimizado 3. Por el contrario, el resto de atributos sensoriales los catadores no han encontrado diferencias significativas entre los dos tipos de chorizos.

Tal como se ha comentado, el grado de curación de un producto podría estar relacionado con su dureza. En este caso, se ha obtenido que el sabor curado de los chorizos optimizados es menor que en los riojanos, al igual que la dureza instrumental TPA, obteniéndose menores valores en el chorizo elaborado con 80% magro 2ª y 20% magro 1ª (Capítulo VIII, Tabla 8.3.1). Por otro lado, estos tipos de chorizos que son más jugosos que los riojanos, se han comportado instrumentalmente como menos gomosos y menos masticables (Capítulo VIII, Tabla 8.3.1). Asimismo, los catadores percibieron con menor intensidad a olor y sabor a ahumado los chorizos optimizados, probablemente por el mayor número de compuestos de la familia de los fenoles, furanos e hidrocarburos aromáticos identificados en el Chorizo Riojano (Capítulo VIII, Tabla 8.5.4).

Los resultados correspondientes al chorizo elaborado con 66% magro 2ª y 33% magro 1ª (**chorizo optimizado 4**) se sitúan en una posición intermedia respecto de todos los demás. En todos los atributos no se han encontrado diferencias significativas con los chorizos elaborados sólo con magro 2ª, magro 2ª y magro 1ª.

En relación a la comparativa con los resultados sensoriales del Chorizo Riojano, los catadores han percibido los chorizos elaborados con 66% magro 2ª y 33% magro 1ª como más blandos, menos brillantes y más “plano”, con menos intensidad olfativa en el atributo ahumado y menor intensidad gustativa en sabor a dulce, a ácido, a ahumado, a ajo y a curado. En

cambio, los catadores han encontrado este tipo de chorizos como más jugosos frente a los riojanos.

El perfil volátil de ambos tipos de chorizos pone de manifiesto las diferencias organolépticas encontradas por los catadores. De esta manera, en los Chorizos Riojanos se han detectado mayor número de compuestos de la familia de los fenoles, hidrocarburos aromáticos y furanos característicos del proceso de ahumado (Capítulo VIII, Tabla 8.5.4). Asimismo, el sabor a ajo ha sido más intenso en los Chorizos Riojanos que en el optimizado. Estas diferencias pueden atribuirse a que uno de los compuestos característicos e identificado en el análisis del ajo fue el diallyl disulfide (Capítulo V, apartado 5.3.4), el cual está presente en las muestras de Chorizo Riojano y no en el elaborado con 66% magro 2ª y 33% magro 1ª (Capítulo VIII, Tabla 8.5.4).

8.6. 4. Conclusiones del análisis sensorial

8.6.4.1. Conclusiones del análisis sensorial de los chorizos optimizados

A pesar que las muestras han sido elaboradas con diferentes materias primas, los catadores al valorarlas no han encontrado diferencias en los atributos olfativos y gustativos, a excepción de olor y sabor a curado.

Por otro lado, la muestra más diferente sensorialmente es la elaborada con 100% cabezada, ingrediente que no está presente en el resto de muestras, y los catadores la han percibido como más dura, tanto en la pieza entera como en boca, y por tanto con más intensidad a olor y sabor curado y mayor cohesividad. Además ha sido la muestra menos jugosa y con menor homogeneidad de ingredientes y tamaño.

El resto chorizos optimizados, todos ellos tienen en común la materia prima magro segunda en su elaboración. Es por ello, que los resultados de los chorizos optimizados 1, 3 y 4 para los diferentes atributos sensoriales no difieren entre sí. Aun así, los catadores han percibido que la muestra que ha sido elaborada con 100% magro 2ª, es más blanda, tanto en la pieza entera como en boca, menor intensidad olfativa a curado y menor cohesividad.

8.6.4.2. Conclusiones del análisis comparativo entre la valoración organoléptica de los chorizos optimizados y los Chorizos Riojanos estándar

Desde el punto de vista sensorial los parámetros críticos que definen la calidad sensorial de un producto, y en definitiva, son aquellos que percibe el consumidor para llevarle a la aceptación de producto son los atributos de textura en boca.

Dentro de los atributos de textura, la jugosidad es uno de los más críticos; en este caso, el Chorizo Riojano es mejorable en parámetros de textura, ya que, a excepción del lote elaborado con 100% cabezada, el resto de elaboraciones presentan valores superiores en jugosidad; siendo el chorizo estándar el menos jugoso de todos los analizados.

Por otro lado, el perfil aromático del Chorizo Riojano es muy rico en aromas con un flavor muy particular, lo que le confiere cualidades sensoriales y un alto valor añadido al producto.

8.7. CONCLUSIONES FINALES

Las conclusiones que se han obtenido en la elaboración de los chorizos optimizados modificando sus ingredientes han sido las siguientes:

Se han obtenido chorizos con mayor porcentaje de grasa que los Chorizos Riojanos estándar. Sin embargo, este tipo de grasa tiene menor tendencia a oxidarse. Además los chorizos modificados tienen menos hidroxiprolina y menor concentración de nitritos y nitratos, lo que le confiere al producto, desde el punto de vista composicional, unas propiedades más mejoradas.

Desde el punto de vista de perfil de textura instrumental TPA se han obtenido chorizos con menor dureza y rígidos y por tanto menos masticables que los Chorizos Riojanos. Sin embargo, la elasticidad y la adhesividad no se han visto afectados por la modificación de ingredientes. No así con la cohesividad que se ha encontrado diferencias con los chorizos elaborados con 100% magro 2ª y 100% cabezada.

El perfil aromático de los chorizos optimizados ha presentado menor número de compuestos volátiles que los Chorizos Riojanos. Sin embargo, se han obtenido en ambos tipos de productos el mismo número de familias químicas.

El perfil lipídico de los chorizos optimizados ha sido notablemente mejorado respecto a los Chorizos Riojanos. De esta manera, se ha obtenido en los chorizos optimizados mayores porcentajes de ácidos grasos insaturados y menor relación de ácidos grasos saturados e insaturados que en los Chorizos Riojanos.

Sensorialmente, el panel experto ha percibido los chorizos optimizados como más jugosos que los Chorizos Riojano, aunque los atributos sensoriales gustativos y olfativos han sido similares.

Por tanto, se ha obtenido unos chorizos respecto a los riojanos mejorados en cuanto a sus propiedades físico-químicas y su perfil lipídico, sin afectar a sus propiedades de textura y su perfil aromático. Asimismo, sensorialmente han sido aceptados por parte del Panel Experto en Chorizo Riojano.

Después de valorar los cuatro chorizos optimizados mediante diferentes técnicas instrumentales, hay una serie de parámetros críticos en cada una de estas técnicas utilizadas que son comunes y característicos para esta matriz.

Asimismo, de las cuatro muestras analizadas una de ellas está elaborada con cabezada, ingrediente que no está presente en la formulación del resto de muestras. De esta manera, sus resultados han sido diferentes al resto de muestras analizadas, las cuales tienen en común la materia prima de magro 2ª.

Así, en el análisis físico-químico podemos considerar el porcentaje de grasa total como uno de estos parámetros importantes a nivel físico-químico. Otros parámetros destacables son la humedad, la actividad de agua y pH. En el análisis de textura TPA, los parámetros críticos son aquellos que están relacionados con las propiedades primarias como la dureza, cohesividad, elasticidad y adhesividad. En el análisis de volátiles, son importantes los compuestos característicos y principales que forman la fracción volátil del Chorizo Riojano. En análisis de ácidos grasos, los parámetros relevantes son los ácidos grasos insaturados y su relación con los saturados. Por último en el análisis sensorial los atributos destacables son la cohesividad así como los atributos relacionados con la textura, como la dureza, la masticabilidad y la jugosidad.

Los resultados obtenidos reflejan que el chorizo 1, elaborado con 100% magro 2ª, ha sido el que ha presentado mayor porcentaje de grasa total y menor humedad y actividad de agua. Esto le ha proporcionado al producto menor dureza instrumental y mayor elasticidad. Al igual que sensorialmente ha sido percibido como más blando, en sarta y en boca, y más jugoso. En este tipo de chorizo, se han obtenido las mayores concentraciones en todos los ácidos grasos estudiados.

En cambio, el chorizo 2, elaborado con 100% cabezada, ha presentado menor porcentaje de grasa total y mayor humedad, actividad de agua y pH. Sin embargo, ha sido el chorizo más cohesivo pero menos elástico y adhesivo. En el análisis de volátiles, es el que ha presentado mayor número de compuestos químicos y mayores áreas cromatográficas. Su análisis de ácidos grasos ha revelado que sus concentraciones son menores respecto al resto de muestras analizadas. Por otro lado, sensorialmente este tipo de chorizo ha sido valorado como el que presenta mayor dureza, menos jugoso y muy cohesivo.

Los chorizos 3 y 4 han presentado valores en posición intermedia respecto al resto de chorizos optimizados.

Aunque desde el punto de vista nutricional cualquiera de las cuatro formulaciones mejoran la relación Ácidos grasos Saturados/Insaturados con respecto al Chorizo Riojano estándar; después de valorar los parámetros importantes y característicos de este tipo de

producto, se puede concluir de manera general que el chorizo con las mejores propiedades sensoriales ha sido el chorizo elaborado con magro segunda 100%.

CAPÍTULO IX:
CONCLUSIONES GENERALES

9.1. CONCLUSIONES GENERALES

1.-Las materias primas presentan una elevada heterogeneidad en cuanto a la relación de magro y grasa que poseen en su composición. El magro 1ª podría ser una de las materias primas válidas como ingrediente en los chorizos optimizados, por su bajo porcentaje de grasa.

2.-A pesar de que todos los Chorizos Riojanos analizados en este trabajo cumplen las especificaciones de la legislación vigente sobre la normativa de calidad de los parámetros físico-químicos, existe una gran heterogeneidad en su composición, debido en parte por las distintas materias primas utilizadas en su elaboración. Sin embargo, el porcentaje de grasa cuantificado ha sido muy similar en las muestras de Chorizos Riojanos analizadas.

3.-La textura instrumental de las materias primas viene condicionada por sus parámetros físico-químicos, principalmente por el contenido de grasa total, y presentan por tanto, una gran heterogeneidad. Desde el punto de vista de perfil de textura instrumental, cabría desestimar la paleta como ingrediente en la elaboración de los chorizos optimizados.

4.-Las familias químicas con mayor representación en la fracción volátil del Chorizo Riojano, fueron los alcoholes (27,62%), los compuestos sulfurados (22,20%) y los ácidos (15,92%), seguido de los ésteres (10,79%), las cetonas (8,82%) y los fenoles (5,77%).

5.-Los principales compuestos volátiles del Chorizo Riojano son: tiirano metil, allil metil sulfido, 1-metil-1H-pirrol, tetrametil pirazina, fenol, 2-metoxi fenol, ácido butanoico 3-metil etil éster, acetoína, 3-metil butanal y 2,3-butanediol.

6.-El perfil lipídico de los Chorizos Riojanos analizados coincide con el de las materias primas con las que fueron elaborados. Así, los ácidos oleico, palmítico y esteárico fueron los que estuvieron presentes en mayor proporción, mientras que los ácidos linoleico, palmitoleico y mirístico se encontraron en menor porcentaje.

7.- Los resultados obtenidos en el análisis de ácidos grasos de paleta han sido decisivos para desestimar dicha materia prima como ingrediente en la elaboración de los chorizos optimizados.

8.-A pesar de la heterogeneidad que presenta el Chorizo Riojano como producto crudo-curado se ha podido crear el primer Panel Sensorial Experto en Chorizo Riojano en La Rioja, que funcionase como instrumento de medida sensorial fiable para dicho producto.

9.-El éxito del panel de catadores se vio reflejado en la etapa de verificación del mismo, donde se obtuvo una homogeneidad en diferentes puntuaciones de los catadores para los 23 atributos sensoriales que definen el perfil descriptivo del Chorizo Riojano. Los resultados obtenidos por este primer Panel Sensorial Experto en Chorizo Riojano han sido precisos, exactos y reproducibles, y han permitido definir las características sensoriales del Chorizo Riojano estándar.

10.-Los resultados obtenidos del panel sensorial reflejan una concordancia y paralelismo con los datos obtenidos del análisis físico-químicos, análisis de textura instrumental, análisis de volátiles y análisis de ácidos grasos.

11.-Se han obtenido chorizos optimizados con mayor porcentaje de grasa que los Chorizos Riojanos estándar. Sin embargo, este tipo de grasa tiene menor tendencia a oxidarse. Además los chorizos modificados tienen menos hidroxiprolina y menor concentración de nitritos y nitratos, lo que le confiere al producto, desde el punto de vista composicional, unas propiedades mejoradas.

12.-Desde el punto de vista de perfil de textura instrumental TPA los chorizos optimizados presentaron menor dureza y rigidez y, por tanto, resultaron menos masticables que los Chorizos Riojanos.

13.-El perfil aromático de los chorizos optimizados ha presentado menor número de compuestos volátiles que los Chorizos Riojanos. Sin embargo, se han obtenido en ambos tipos de productos el mismo número de familias químicas.

14.-Se ha obtenido en los chorizos optimizados mayores porcentajes de ácidos grasos insaturados y menor relación de ácidos grasos saturados e insaturados que en los Chorizos Riojanos. Sin embargo el perfil lipídico del Chorizo Riojano es muy similar a los chorizos optimizados, identificándose la mayoría de ácidos grasos en todas las muestras analizadas. La excepción la encontramos en el ácido elaídico, el cual solamente se ha identificado en las muestras de chorizo optimizado elaboradas con 100% cabezada.

15.-Sensorialmente, el panel experto ha percibido los chorizos optimizados como más jugosos que los Chorizos Riojanos, aunque los atributos sensoriales gustativos y olfativos han sido similares. Por tanto, se ha obtenido unos chorizos respecto a los riojanos mejorados en cuanto a sus propiedades físico-químicas y su perfil lipídico, sin afectar a sus propiedades de textura y su perfil aromático. Asimismo, sensorialmente han sido aceptados por parte del Panel Experto en Chorizo Riojano.

16.-A pesar que los chorizos optimizados han sido elaboradas con diferentes materias primas, los catadores al valorarlas no han encontrado diferencias en los atributos olfativos y gustativos, a excepción de olor y sabor a curado. La muestra más diferente sensorialmente fue la elaborada con 100% cabezada, ingrediente que no está presente en el resto de muestras, y los catadores la han percibido como más dura y menos jugosa, con más intensidad a olor y sabor curado y mayor cohesividad. Además ha sido la muestra menos jugosa y con menor homogeneidad de ingredientes y tamaño. Los catadores han percibido que la muestra elaborada con 100% magro 2ª como más blanda y jugosa, con menor intensidad olfativa a curado y menor cohesividad.

17.-Aunque desde el punto de vista nutricional cualquiera de las cuatro formulaciones mejoran la relación Ácidos grasos Saturados/Insaturados con respecto al Chorizo Riojano estándar, después de valorar los parámetros importantes y característicos de este tipo de producto, se puede concluir de manera general que el chorizo con las mejores propiedades sensoriales ha sido el chorizo elaborado con magro segunda 100%.

ANEXOS

ANÁLISIS VISUAL/TÁCTIL (PIEZA ENTERA)

COLOR



DUREZA



BLANDO

DURO

ANÁLISIS VISUAL/TÁCTIL (PIEZA CORTADA LONGITUDINALMENTE A LO LARGO DE UN BRAZO)

HOMOGENEIDAD DISTRIBUCIÓN



NADA HOMOGENEO

MUY HOMOGENEO

HOMOGENEIDAD DE TAMAÑO



NADA HOMOGENEO

MUY HOMOGENEO

TAMAÑO DE PICADO



FINO

GRUESO

COLOR DE LA GRASA



BLANCO

AMARILLO

COLOR DEL PIMENTÓN



BRILLO



MATE

BRILLANTE

OLOR (PIEZA CORTADA LONGITUDINALMENTE A LO LARGO DE UN BRAZO)

AJO



NADA DE AJO

MUCHO AJO

PIMENTÓN



NADA DE PIMENTÓN

MUCHO PIMENTÓN

CURADO



NADA CURADO

MUY CURADO

AHUMADO



NADA AHUMADO

MUY AHUMADO



ANEXO II
PANEL DE CATA EXPERTO EN "CHORIZO RIOJANO".
HOJA DE PERFIL DESCRIPTIVO

NOMBRE

FECHA

MUESTRA

ANÁLISIS DE TEXTURA TACTIL PIEZA CORTADA EN RODAJAS CON PIEL- ANÁLISIS ENTRE LOS DEDOS

COHESIVIDAD

◆—————◆
NADA COHESIVO MUY COHESIVO

SABOR PIEZA CORTADA EN RODAJAS CON PIEL

DULCE

◆—————◆
NADA DULCE MUY DULCE

SALADO

◆—————◆
NADA SALADO MUY SALADO

ACIDEZ

◆—————◆
NADA ÁCIDO MUY ÁCIDO

AHUMADO

◆—————◆
NADA AHUMADO MUY AHUMADO

AJO

◆—————◆
NADA DE AJO MUCHO AJO

CURADO

◆—————◆
NADA CURADO MUY CURADO

PICANTE

◆—————◆
NADA PICANTE MUY PICANTE

ANÁLISIS DE TEXTURA PIEZA CORTADA EN RODAJAS CON PIEL

DUREZA

◆—————◆
NADA DURO MUY DURO

MASTICABILIDAD

◆—————◆
NADA MASTICABLE MUY MASTICABLE

JUGOSIDAD

◆—————◆
NADA JUGOSO MUY JUGOSO

OBSERVACIONES
