

Referencia proyecto	IDI/2016/000207
Acrónimo	CLEAN SMOKE
HITO 1: Estudio preliminar de las condiciones de ahumado actual En este primer HITO se diagnosticó el punto de partida de los tres de los productos cárnicos asturianos ahumados que principalmente se comercializan, chorizo, morcilla y chosco, los cuales, se ahúman de manera tradicional. Se realizó una revisión bibliográfica y un estudio sobre las condiciones actuales a los que las empresas someten los productos. TAREA 1.1: Búsqueda bibliográfica de características de ahumado tradicional Se llevo a cabo un estudio bibliográfico de los estudios realizados en relación con los procesos de ahumado natural por combustión de productos cárnicos. De las pocas referencias bibliográficas que se han encontrado, los factores que más pueden afectar a la generación de PAHs y transferencia de los mismos al producto se dividen en: • Condiciones de la combustión: ✓ <i>Adición de combustibles u otros materiales al fuego</i> que no sean maderas nobles: la adición de otros combustibles puede generar un incremento en la concentración de PAHs. ✓ <i>Aireación y oxigenación del fuego</i>: menor concentración de oxígeno en la combustión favorece la generación de PAHs. ✓ <i>Distancia entre el foco de combustión y el producto</i>: los PAHs son compuestos que tienden a adherirse a las partículas en suspensión del humo y son transferidos al producto mediante la adherencia de estas partículas y difusión de los PAHs hacia el interior del producto. Cuanto mayor sea la distancia entre la combustión y el producto, menos material particulado en suspensión alcanza el producto y menor transferencia de PAHs al producto. ✓ <i>Temperatura de la combustión</i>: a temperaturas de combustión en torno 400 °C comienza la generación de PAHs y el aumento es lineal con la temperatura, siendo máxima a 800 °C. • Condiciones intrínsecas al producto que favorecen la transferencia de PAHs ✓ <i>Cantidad de grasa del producto</i>: los PAHs son productos lipofílicos por lo que difunden fácilmente en la grasa, por lo que cuanto mayor concentración de grasa mayor difusión de los PAHs al producto. ✓ <i>Tipo de tripa utilizada en el producto</i>: según el tipo de tripa el coeficiente de difusión de estos compuestos hacia el interior del producto puede cambiar. Aunque se hace referencia a estos factores, no se ha encontrado ninguna referencia de la contribución de	

cada uno de estos factores a la generación ni transferencia de PAHs. Por este motivo, hay que ir acotando los factores e intentar conocer la contribución de cada uno de ellos y cuáles son los más críticos para poder controlar la generación de PAHs en la combustión, y sobre todo, la transferencia a los productos.

Las referencias bibliográficas que han sido consultadas, entre otras, se detallan a continuación:

- *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked meat products and smoke flavouring food additives "Peter Simko" Journal of Chromatography B 770, (2002), 3-18.*
- *Contaminantes químicos. Estudio de dieta total en Cataluña 2008.*
- *Hidrocarburos aromáticos policíclicos Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (Question N° EFSA-Q-2007-136) Adopted on 9 June 2008*
- *Factors affecting elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons from smoked meat foods and liquid smoke flavorings Peter Simko. Mol. Nutr. Food Res. 49, (2005), 637-647.*
- *Hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) (polycyclic aromatic hydrocarbons [PAHs]). Agency for toxic substances and disease registry (ATSDR), sep 1996.*
- *Opinion of the Scientific Committee on Food on the risks to human health of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food, dic. 2002.*
- *Smoked Food E. Ledesma, M. Rendueles, M. Díaz, UNIVERSITY OF OVIEDO, OVIEDO, SPAIN, 2017.*
- *Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States Environmental Engineering Science Department, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125.*
- *Desarrollo de metodologías analíticas para la determinación de hidrocarburos aromáticos policíclicos en alimentos grasos mediante espectroscopía de fluorescencia y calibración multivariada". Tesis doctoral, Universidad de Chile, 2013.*
- *Enciclopedia de la carne y de los productos cárnicos. Ediciones M&M.S. M. Bejarano.*

TAREA 1.2 y Tarea 1.3: Estudio de los ahumaderos y condiciones de ahumado

Una vez identificados los factores que bibliográficamente se cree que van a afectar en mayor medida a la generación y transferencia de PAHs, se realizó un diagnóstico de ahumaderos y de los procesos de ahumado en 10 empresas recopilando la siguiente información:

- Su proceso de ahumado
- Sus ahumaderos (condiciones de las instalaciones)
- Controles de los ahumaderos

En dicho estudio se han evaluado los siguientes puntos:

PROCESO DE AHUMADO

Tiene hornos o sistemas de ahumado distintos al tradicional

Tiene ahumaderos tradicionales naturales por combustión

- Qué productos ahúma normalmente
- Tiene registro de entrada y salida del ahumadero ó control del tiempo de ahumado
- Tiene un control de temperatura en el ahumadero
- Tiene un control de humedad en el ahumadero
- Que tipo de madera quema en el ahumadero
- Emplea maderas procedentes de palets u otro origen

AHUMADERO

El lugar dónde se quema la madera

- Tiene una plataforma o carro sobre el que se quema la madera
- La plataforma sobre la que está el fuego, está agujereada por la parte inferior.
- El fuego está protegido o cubierto por un tejado, visera ó plancha
- Utiliza algún combustible ó material para iniciar el fuego
- Añade al fuego algún otro material que no sea la madera
- En el momento de encendido del fuego, está el producto en el ahumadero.
- El fuego lo mantienen siempre en la misma posición en el ahumadero ó es movable

Estructura del ahumadero

- Cuántos pisos tiene su ahumadero
- Que distancia hay en el suelo del ahumadero y el primer piso
- Que distancia hay entre pisos
- Cuantos puntos de entrada de aire tiene el ahumadero en la planta baja
- Cuantos puntos de salida de humo tiene el ahumadero en la parte superior.
- Se regula la abertura de la salida de humo (tiro)

PROCESO DE AHUMADO

Días de ahumado de cada producto ahumado:

Chorizo extra

Chorizo tipo segunda

Morcilla

Otro
Otro
Otro
Otro
El ahumado se utiliza principalmente para secar los productos cárnicos
Tiene instalaciones de secado posterior al ahumado en secadero <u>natural</u>
Tiene instalaciones de secado posterior al ahumado en secadero <u>controlado (artificial)</u>
Mueve los productos (carros) de posición dentro del ahumadero durante el ahumado

CONTROL DEL PROCESO DE AHUMADO

Realiza algún control durante o después del ahumado del producto

Temperatura
pH
PAHs: benzopireno
Otro

Realiza análisis de benzopirenos periódicamente

Los resultados de esos análisis son satisfactorios

Le han recogido producto ahumado para control oficial de H.A.P. por parte de sanidad.

Los resultados de estos controles han sido satisfactorios

CONTROL DEL PRODUCTO

Tipo de tripa de recubrimiento de los productos ahumados

Disponer de Resultados de análisis de los productos ahumados (humedad, pH, grasa, proteína, etc.)

Según los datos recopilados de las encuestas y las visitas realizadas las conclusiones son las siguientes:

- ✓ El 40 % de las empresas no hace un control del tiempo que está el producto dentro del ahumadero.
- ✓ Sólo una de las 10 empresas tiene medición de la temperatura en continuo del ahumadero.
- ✓ El 100 % usa maderas nobles para la combustión, pero existen muchas empresas que:
 - Adicionan papeles, combustibles y otro tipo de maderas para la combustión
 - Almacenan la madera externamente, teniendo de ese modo la madera un alto porcentaje de humedad que favorece la generación de PAHs.

En relación a **los ahumaderos**:

- ✓ El 90 % de las empresas tiene una plataforma sobre el que se genera el fuego, pero el 40 % de las empresas no tienen esa plataforma perforada para facilitar la oxigenación del fuego.
- ✓ El 60 % de las empresas tienen el fuego protegido por una plancha o visera, que protege al fuego de la posible caída de grasa del producto (lo cual favorecería la generación de PAHs en la combustión).
- ✓ El 100 % de las empresas tienen situado el producto en diferente altura al foco de combustión, de forma que al menos tienen una distancia de 2,5 metros de dónde se realiza la combustión al producto.
- ✓ El 30 % de las empresas tienen más de un piso dónde colocar el producto, habiendo una distancia entre pisos mínima de 2,5 metros.
- ✓ El 100 % de los ahumaderos tienen una entrada de aire en la parte baja y una salida en la parte alta del mismo.

Proceso de ahumado:

- ✓ El 100 % de las empresas tienen el producto dentro del ahumadero en el momento de inicio de la combustión, que es el momento dónde se genera una combustión incompleta y hay una mayor probabilidad de generarse concentraciones elevadas de PAHs
- ✓ El 80 % de las empresas utilizan el proceso de ahumado para desecar el producto, además de para fermentar y dar organolépticamente el aroma de humo. Por este motivo, el proceso de ahumado es un proceso más largo de lo que debería ser si sólo necesario para fermentar y dar el aroma a humo.
- ✓ El tiempo de duración del proceso varía mucho de una empresa a otra y de un producto a otro, pero de manera general se puede decir que:
 - El chorizo se ahúma entre 3 y 8 días
 - La morcilla se ahúma entre 6 y 10 días
 - El chosco se ahúma entre 8 y 10 días

Con respecto a los controles de los procesos de ahumado, prácticamente ninguna empresa tiene análisis de PAHs en producto (solo 2 nos han aportado datos), por lo que no se puede establecer relación entre las deficiencias en las condiciones encontradas en los ahumaderos con la concentración de PAHs en producto. Para poder correlacionar los datos de los check list con resultados de contenido en PAHs se realizó el estudio del contenido en estos contaminantes en las muestras en al menos dos productos ahumados como son el chorizo y morcilla.

HITO 2: Diseño experimental de las pruebas

TAREA 2.1: Diseño de los controles a realizar

En base a los resultados obtenidos en el HITO 1 se realiza el primer diseño experimental de las pruebas a realizar. Sólo 2 empresas nos aportaron análisis de PAHs, en los dos casos están dentro de los límites establecidos por la nueva reglamentación. Estas dos empresas utilizan el proceso de ahumado sólo para fermentar y dar las características organolépticas deseadas, pero el secado del producto se realiza posteriormente en un secadero controlado, por lo que se entiende que la contribución del proceso de ahumado a estos productos no son datos representativos de lo que ocurre en el resto de las empresas

Se realizó un primer diseño de los parámetros, nº de medidas, periodicidad, posición en dónde se realizan las medidas, etc. (ver Entregable HITO 2, IDI/2016/000207/H2-02).

Diseño para parámetros y medidas en el ahumadero:

- ✓ La medición de la temperatura y humedad se realizará en continuo, desde el momento antes de que se inicie la combustión hasta que termina. Todo el proceso en continuo, con tomas de datos cada hora.
- ✓ Temperatura de combustión también se debe de hacer en continuo, con periodicidades de cada hora.
- ✓ En referencia a la composición del humo, se deberá de hacer cuando se esté iniciando la combustión, que es el momento de mayor generación, y la otra medida en un momento en que haya pasado tiempo suficiente desde el inicio de la combustión y el fuego esté estabilizado.

PARÁMETRO	Nº DE MEDIDAS	PERIODOICIDAD DE LA MEDIDA	POSICIÓN
Temperatura ahumadero	en continuo	cada hora	Posición del producto más cercano al fuego
Temperatura ahumadero	en continuo	cada hora	Posición del producto más lejano al fuego
Humedad del ahumadero	en continuo	cada hora	Posición del producto más lejano al fuego
Humedad del ahumadero	en continuo	cada hora	Posición del producto más lejano al fuego
Temperatura de combustión	en continuo	cada hora	Zona de combustión
Control de concentración de oxígeno	en continuo	cada hora	Zona de combustión
Composición del humo PAHs	1	inicio de la combustión	Zona de medida más cercana al fuego
Composición del humo PAHs	1	una vez que la combustión lleva al menos 3 horas	Zona de medida más cercana al fuego

Tabla 1. Planificación de parámetros a controlar en los ahumaderos

Es importante que las sondas de medición se coloquen y comiencen las medidas previas al inicio del fuego. También es importante la captación de la composición del humo en el inicio de la combustión que es el momento en que, según la bibliografía encontrada, se generan más hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs).

Diseño para parámetros y medidas en producto:

PARÁMETRO	Nº DE MEDIDAS	PERIODICIDAD DE LA MEDIDA	POSICIÓN
HUMEDAD	Al menos 3 medidas durante el proceso de ahumado	Se marcan diferentes días de medida en función de la duración del proceso de ahumado	producto más cercano al fuego
HUMEDAD	Al menos 3 medidas durante el proceso de ahumado	Se marcan diferentes días de medida en función de la duración del proceso de ahumado	producto más lejano al fuego
pH	Al menos 3 medidas durante el proceso de ahumado	Se marcan diferentes días de medida en función de la duración del proceso de ahumado	producto más cercano al fuego
pH	Al menos 3 medidas durante el proceso de ahumado	Se marcan diferentes días de medida en función de la duración del proceso de ahumado	producto más lejano al fuego
Actividad de agua	Al menos 3 medidas durante el proceso de ahumado	Se marcan diferentes días de medida en función de la duración del proceso de ahumado	producto más cercano al fuego
Actividad de agua	Al menos 3 medidas durante el proceso de ahumado	Se marcan diferentes días de medida en función de la duración del proceso de ahumado	producto más lejano al fuego
F ^o -Q ^o	Al menos 1 medida por producto	Producto final	producto final
Microbiológico	Al menos 1 medida por producto	Producto final	producto final
Organoléptico	Al menos 1 medida por producto	Producto final	producto final
Determinación de PAHs	2	Antes de entrar en el ahumadero y en producto final	producto más cercano al fuego
Determinación de PAHs	2	Antes de entrar en el ahumadero y en producto final	Producto más alejado al fuego

Tabla 2. Planificación de parámetros físico químicos a controlar en producto.

Debido a que son un número elevado de parámetros, vamos a ir validando los controles por grupos de parámetros. Por tanto, hemos comprobado primero que los datos que son más sencillos de obtener, temperatura, humedad, y datos en producto, ver que son representativos y poder hacer, posteriormente las mediciones de todos los parámetros en paralelo, de forma que:

- Primero se medirá en ahumadero temperatura y humedad, y paralelamente en producto humedad, pH y actividad de agua y composición físico química, microbiológica y organoléptica.
- Luego se tomarán medidas de temperatura de combustión, concentración de oxígeno, y composición del humo, y paralelamente se mirará la concentración de PAH en producto final, y los parámetros que se han validado en los primeros controles.

Esta es el primer diseño experimental de controles a realizar que se irá reevaluando y modificando en base a los resultados que se van obteniendo.

TAREA 2.2: Diseño de las diferentes condiciones de las pruebas

Estas primeras medidas se decidieron realizar en cinco empresas queriendo obtener la mayor representatividad posible de las distintas condiciones de ahumado y las estructuras de los ahumaderos, según los datos que obtuvimos en el HITO 1.

Las empresas seleccionadas inicialmente para el chorizo y morcilla son:

- Embutidos Montes
- Embutidos Naveda
- Noval Junquera e Hijos
- Productos Cárnicos El Cuco
- Danelisa

Las planificaciones de los controles se van a realizar primero las pruebas en el chorizo, luego en la morcilla y posteriormente en el chosco. Con cada empresa se fueron cerrando las fechas de inicio del proceso de ahumado para, y explicando los controles que se van a realizar y los momentos en los que se van a realizar cada toma de muestra.

Una vez fijada la planificación con cada una de las empresas, de cuando se van a realizar las pruebas se visitó los ahumaderos de cada empresa, para ver la posición exacta de los sensores y la ubicación de los productos que se van a analizar. En cada empresa se estudió si el número de los análisis fijados de forma genérica en la Tarea 2.1 eran suficientes y representativos de cada ahumadero.

De esta forma se decidió que los ahumaderos que tienen más de un piso, además de medir los parámetros en el producto más cercano y más lejano, analizar los productos en un lugar intermedio entre esos dos puntos. De forma que por lo menos se tenga una medición por piso, por tanto, en el caso de que tenga 3 pisos se realizaría otra medición intermedia. En cada ahumadero se realizó un plano y se marcó las posiciones de las sondas y de los productos dónde se tomarán las medidas.

Una vez evaluado el proceso de ahumado tanto para chorizo como para morcilla se procedió a evaluar más al detalle las condiciones de ahumado y estructuras de los ahumaderos de tres empresas más productoras de chosco.

Las empresas seleccionadas para el chosco son:

- Arango e hijos S.L.
- Alta Sierra de Tineo
- C`al Caseiro

Con cada empresa se fueron cerrando las fechas de inicio del proceso de ahumado para, y explicando los controles que se van a realizar y los momentos en los que se van a realizar cada toma de muestra.

Una vez fijada la planificación con cada una de las empresas, de cuando se van a realizar las pruebas se visitó los ahumaderos de cada empresa, para ver la posición exacta de los sensores y la ubicación de los productos que se van a analizar. En cada empresa se estudió si el número de los análisis fijados de forma genérica en la Tarea 2.1 eran suficientes y representativos de cada ahumadero.

En el caso del chosco todas las empresas constan de un único piso con una altura media aproximada de 3 metros. De esta forma se decidió hacer dos medidas, una en productos más cercanos al fuego y otra en producto colocado en el punto más lejano. En cada ahumadero se realizó un plano y se marcó las posiciones de las sondas y de los productos dónde se tomarán las medidas.

TAREA 2.3: Planificación de las pruebas con las distintas empresas

Las pruebas previstas comenzarán la segunda semana de junio de 2016 (Semana 1), y se realizarán planificaciones cada dos meses, debido a que las producciones pueden ir variando en las empresa.

Primeras pruebas planificadas para control de temperatura, humedad del ahumadero y actividad de agua, humedad y pH del producto a lo largo del periodo de ahumado, y fecha de realización:

	CHORIZO	MORCILLA
EMPRESA	FECHA PLANIFICADA	FECHA PLANIFICADA
Embutidos Montes	Semana 1	Semana 21
Noval Junquera e Hijos	Semana 5	Semana 25
Productos Cárnicos El Cuco	Semana 8	Semana 28
Embutidos Naveda	Semana 13	Semana 33 (año 2017)
Danelisa	Semana 17	Semana 37 (año 2017)

Tabla 3. Planificación inicial de pruebas en las empresas

Debido a la falta de datos de PAHs en producto final y no conocer exactamente el peso de cada uno de los factores encontrados bibliográficamente que afectan a la generación y transferencia de PAHs, se decidió realizar un pequeño diagnóstico midiendo los PAHs en producto final de 16 empresas. Este pequeño diagnóstico realizado en el HITO 3, nos ha servido para ver la representatividad de los procesos de ahumado de las empresas seleccionadas. En base a los resultados obtenidos se ha decidido sustituir Noval Junquera e Hijos, el cual tiene unos resultados muy bajos de PAHs, procesos de ahumado relativamente cortos y no utiliza el proceso de ahumado para secar el producto, sino que tiene un proceso posterior de secado en secadero controlado. En vez de Noval Junquera e Hijos, se realizarán los controles en Embutidos la Braña, siendo modificada la planificación en el mes de agosto de la siguiente forma:

	CHORIZO	MORCILLA
EMPRESA	FECHA PLANIFICADA	FECHA PLANIFICADA
Embutidos Montes	Semana 1	Semana 21
Noval Junquera e Hijos	Semana 5	Semana 25
Embutidos Naveda	Semana 9	Semana 28
Embutidos La Braña	Semana 14	Semana 33 (año 2017)
Danelisa	Semana 17	Semana 37(año 2017)

Tabla 4. Planificación final de pruebas en las empresas

Una vez realizados los controles en chorizo y morcilla, se realizó una planificación de controles en el chosco.

Las pruebas previstas para el chosco comenzaron la tercera semana de febrero de 2017 (Semana 1), y se realizaron planificaciones cada mes aproximadamente, debido a que las producciones pueden ir variando en las empresa.

	Chosco
EMPRESA	FECHA PLANIFICADA
Arango e hijos S.L.	Semana 1
Alta Sierra de Tineo	Semana 4
C`al Caseiro	Semana 8

Tabla 5. Planificación inicial de pruebas en las empresas productoras de chosco

En el caso del chosco no se tienen datos de PAHs en producto final y no se conoce exactamente el peso de cada uno de los factores encontrados bibliográficamente que afectan a la generación y transferencia de PAHs, de este modo se decidió realizar un pequeño diagnóstico midiendo los PAHs en producto final para dichas empresas.

Posteriormente a la realización de estas pruebas y una vez realizados los estudios de los resultados, y se tengan identificadas claramente las posiciones, el número de análisis, y los ahumaderos que son más representativos, y se realizarán análisis de PAHs en producto, conjuntamente con las pruebas de control de temperatura y humedad en ahumadero y en producto.

Este estudio nos ha permitido hacer un **diagnostico del proceso de ahumado de productos Carnicos en Asturias.**

HITO 3: Estudio de las condiciones de ahumado

En este paquete de trabajo se realizaron los controles planificados tanto a nivel de proceso como de producto en el HITO 2.

TAREA 3.1: Control de las condiciones de humedad, Temperatura en el ahumadero

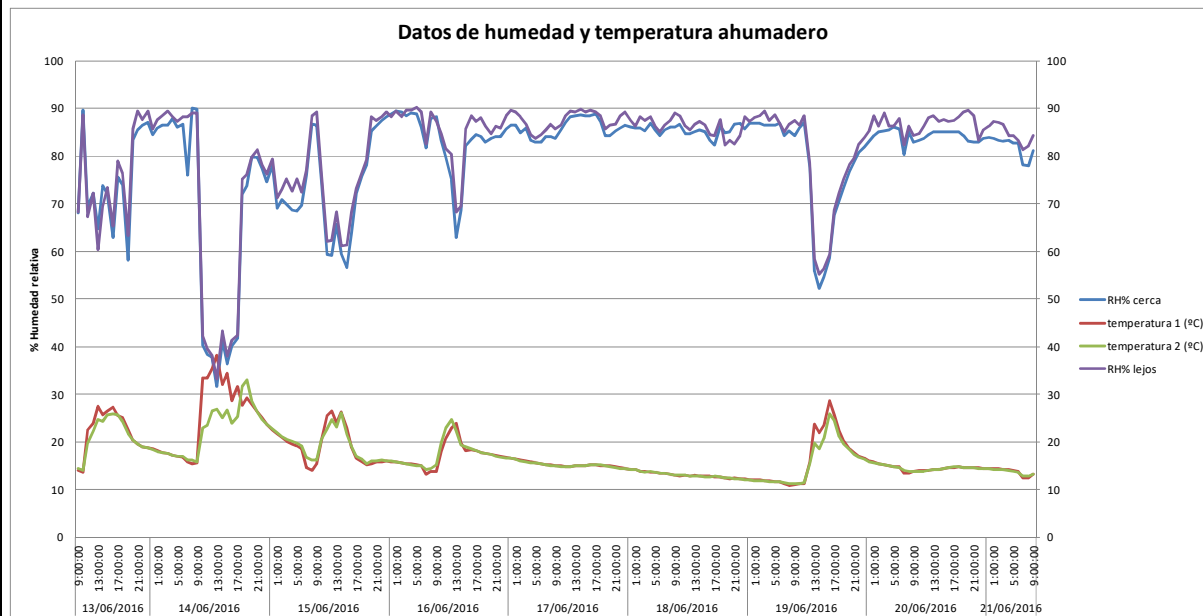
La humedad y la temperatura del ahumadero a lo largo del proceso de ahumado repercute en el proceso de fermentación de los productos y, por tanto, en las características finales de los productos. Además, la humedad en el mismo nos da referencia al proceso de combustión y de la corriente de aire dentro del ahumadero. Por tanto, es importante monitorizar estos parámetros en distintas zonas del ahumadero, lo que nos permitirá además saber si existe un movimiento adecuado del aire dentro del ahumadero. En este primer año se ha evaluado el proceso de ahumado de chorizo en cinco empresas y el proceso de ahumado de morcilla en 3 empresas. En cada caso se han realizado las siguientes mediciones:

-Control de temperatura y humedad LA01 y RH02 de Ellab (tracksense lab)

Los termómetros que controlan temperatura y humedad se colocaron en el carro que contiene producto situado más cerca del punto de combustión y en el carro que contiene producto situado más alejado del punto de combustión y así poder monitorizar las temperaturas/humedades que se alcanzan en las

distintas zonas del ahumadero.

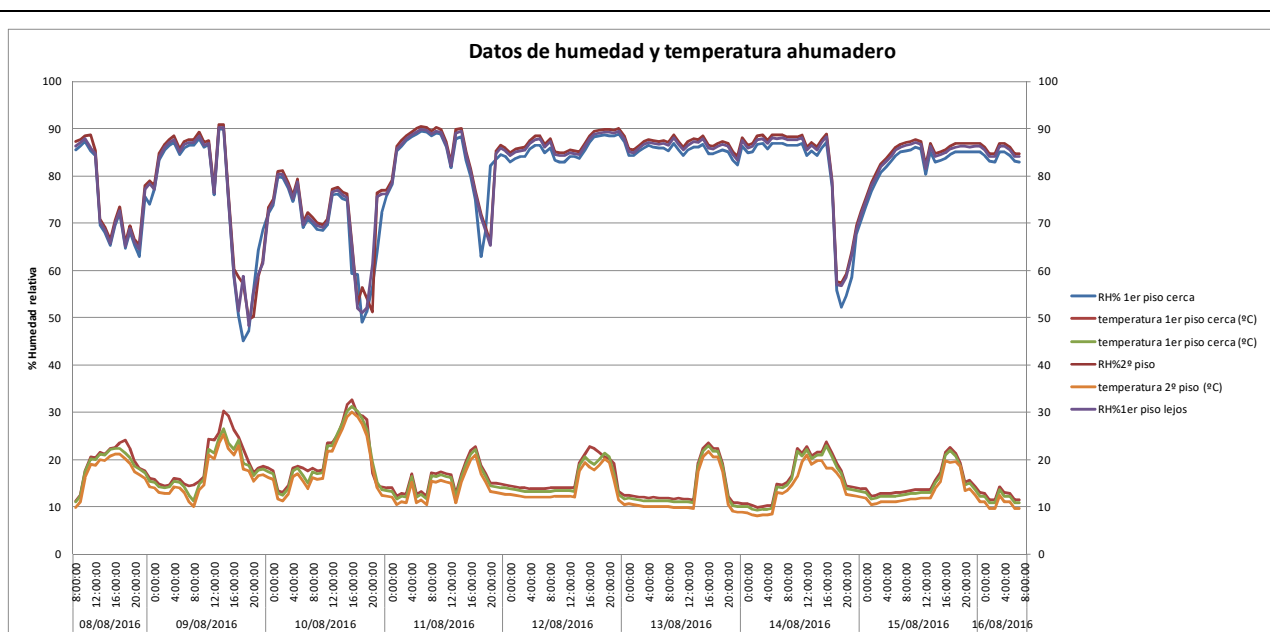
A continuación se muestran los datos monitorizados para una de las empresas evaluadas, el periodo de estudio se corresponde a las fechas (13-6-16 al 22-6-16):



Gráfica 1. Representación gráfica de las humedades relativas (escala eje izquierdo) y de las temperaturas (escala eje derecho °C) registrada con dos termómetros.

Como se puede observar en la figura 1 existen varios puntos donde la temperatura se incrementa (hasta valores alrededor de los 38°C, en el termómetro colocado cerca de la combustión) coincidiendo cuando al menos lleva una hora encendido el fuego y el habitáculo estabiliza la temperatura, momentos en los cuales se observa una disminución de la humedad relativa (mínimo alcanzado 31 % RH).

A continuación se muestran los datos monitorizados para otra de las empresas evaluadas, el periodo de estudio se corresponde a las fechas (8-8-16 al 16-8-16), en este caso se han colocado los termómetros en el piso donde se produce la combustión (en dos zonas, una cercana al fuego y otra alejada) y en el segundo piso:



Gráfica 2. Representación gráfica de las humedades relativas (escala eje izquierdo) y de las temperaturas (escala eje derecho °C) registrada en los dos pisos del ahumadero.

Como se puede observar en la Gráfica 2 existen varios puntos donde la temperatura se incrementa (hasta valores alrededor de los 33°C, en el termómetro colocado cerca de la combustión) una vez se ha estabilizado la temperatura en el habitáculo, momentos en los cuales se observa una disminución de la humedad relativa (mínimo alcanzado 45 % RH). Se puede observar también que los valores máximos de temperatura alcanzados en el segundo piso son inferiores a los registrados en el primer piso y en el caso de la humedad relativa los valores obtenidos son superiores a los registrados en el primer piso.

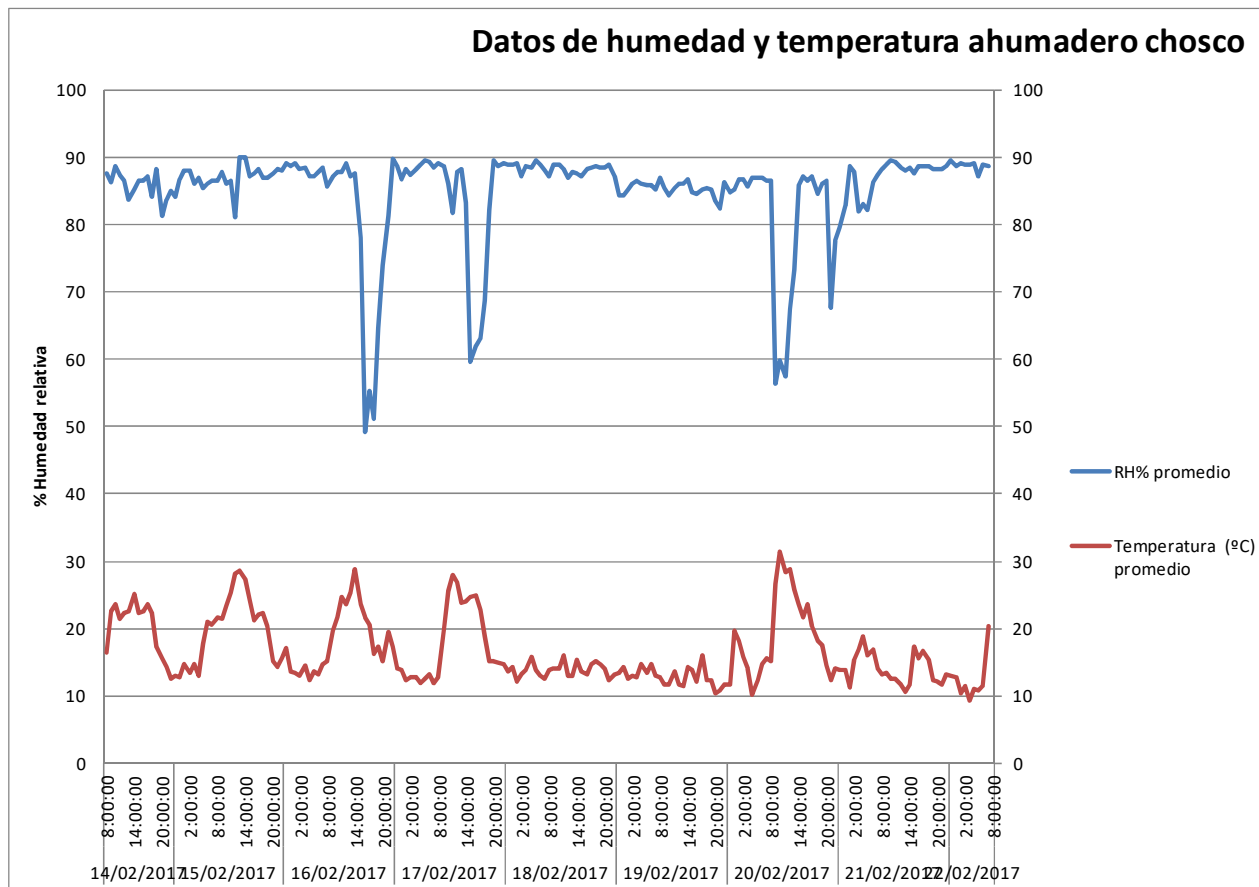
El perfil de temperatura y humedad en los ahumaderos estudiados es similar en todos los casos, encendiendo el fuego al inicio del día, subiendo progresivamente la temperatura y disminuyendo la humedad relativa, encontrando una temperatura máxima que oscila en las empresas entre 40 °C y 32°C y la humedad relativa mínima que oscila entre 30 y 45 %. Al final del día los ahumaderos se apagan, bajando la temperatura y subiendo la humedad relativa hasta alcanzar los valores exteriores. En algunos casos el fin de semana los ahumaderos se mantienen apagados. En ningún momento se saca el producto del ahumadero, hasta que el proceso de ahumado se considera finalizado. Por tanto, el producto está sometido a cambios continuos de temperatura y humedad relativa.

A continuación se evaluó la temperatura y humedad en los ahumaderos de las empresas productoras de chosco.

Los termómetros que controlan temperatura y humedad se colocaron en el carro que contiene producto situado más cerca del punto de combustión y en el carro que contiene producto situado más alejado del punto de combustión y así poder monitorizar las temperaturas/humedades que se alcanzan en las distintas zonas del ahumadero. Habitualmente las empresas productoras de chosco ahúman el producto una vez cocido durante 8 días.

A continuación se muestran los datos monitorizados para una de las empresas evaluadas, el periodo de

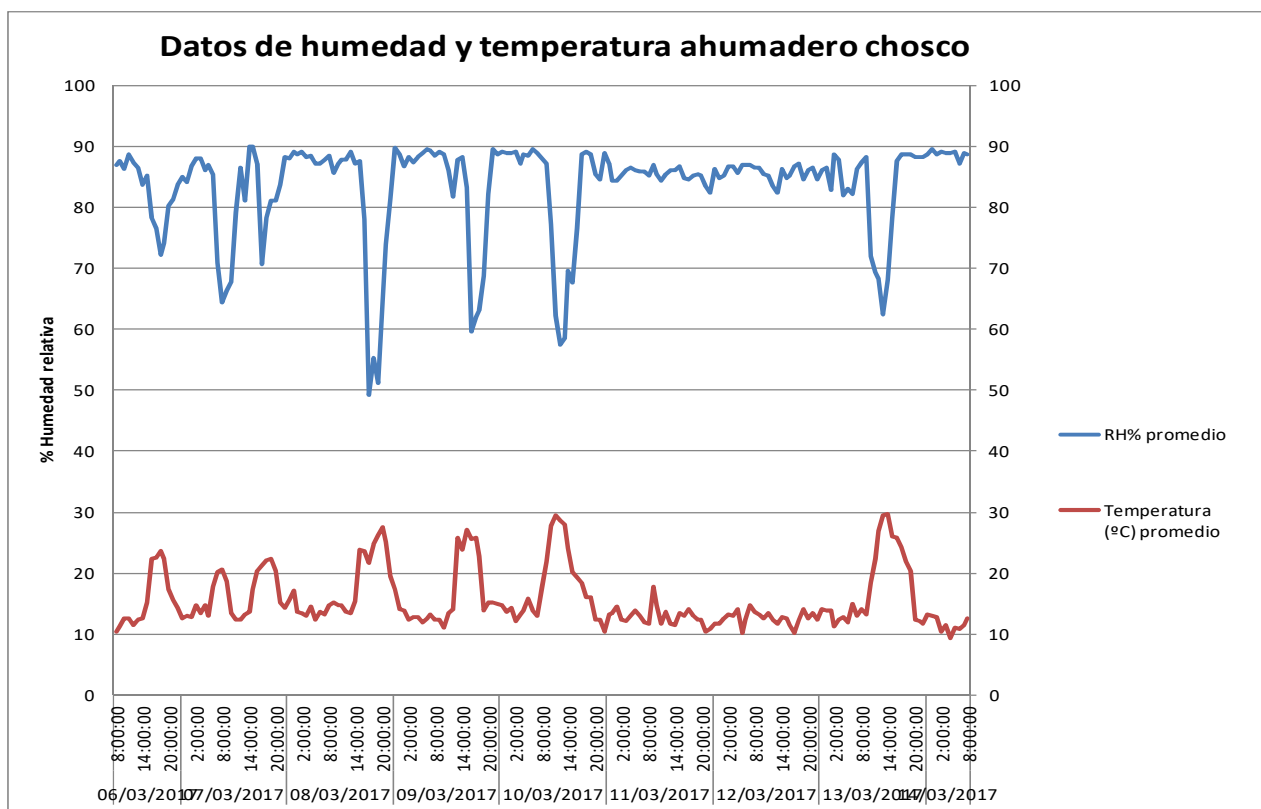
estudio se corresponde a las fechas (14 al 22 de febrero de 2017), no se han observado diferencias significativas entre las mediciones realizadas cerca del fuego con las mediciones realizadas en el punto más alejado por lo que se ha representado un promedio:



Gráfica 3. Representación gráfica de las humedades relativas (escala eje izquierdo) y de las temperaturas (escala eje derecho °C) registradas.

Como se puede observar en la Gráfica 3 existen varios puntos donde la temperatura se incrementa (hasta valores alrededor de los 32°C) coincidiendo cuando al menos lleva una hora encendido el fuego y el habitáculo estabiliza la temperatura, momentos en los cuales se observa una disminución de la humedad relativa (mínimo alcanzado 49 % RH).

A continuación se muestran los datos monitorizados para otra de las empresas evaluadas, el periodo de estudio se corresponde a las fechas (6/3/17 al 14/3/17), se representa la media de los valores encontrados:



Gráfica 4. Representación gráfica de las humedades relativas (escala eje izquierdo) y de las temperaturas (escala eje derecho °C) registradas.

Como se puede observar en la Gráfica 4 existen varios puntos donde la temperatura se incrementa (hasta valores alrededor de los 30°C) una vez se ha estabilizada la temperatura en el habitáculo, momentos en los cuales se observa una disminución de la humedad relativa (mínimo alcanzado 48 % RH). Se puede observar también que los valores máximos de temperatura alcanzados coinciden con los valores mínimos de humedad relativa monitorizados, siendo más frecuentes en esta empresa los picos que se corresponden con valores mínimos de humedad.

El perfil de temperatura y humedad en los ahumaderos estudiados es similar en todos los casos, encendiendo el fuego al inicio del día, subiendo progresivamente la temperatura y disminuyendo la humedad relativa, encontrando una temperatura máxima que oscila en las empresas entre 35 °C y 30°C y la humedad relativa mínima que oscila entre 40 y 50 %. Al final del día los ahumaderos se apagan, bajando la temperatura y subiendo la humedad relativa hasta alcanzar los valores exteriores. En algunos casos el fin de semana los ahumaderos se mantienen apagados, detalle que se observa en las graficas ya que coincide con una zona de las mismas donde no se observa variación ni de la temperatura ni de la humedad.

En ningún momento se saca el producto del ahumadero, hasta que el proceso de ahumado se considera finalizado. Por tanto, el producto está sometido a cambios continuos de temperatura y humedad relativa. Las temperaturas máximas alcanzadas en el producto son temperaturas elevadas para el proceso de fermentación, ya que la temperatura más adecuada estaría comprendida entre 18 y 22 °C.

TAREA 3.2: Control de los cambios en el producto: Humedad, pH, actividad de agua y PAHs.

Estos controles llevados a cabo en el producto nos mostrarán los cambios que se llevan a cabo en el producto en el proceso de ahumado y podremos determinar los tiempos y condiciones para dar las características deseadas, a nivel fermentativo, a nivel organoléptico y a nivel físico- químico.

Para comprobar que el proceso de ahumado es correcto, se evalúan la pérdida de humedad y disminución de la actividad de agua que tiene el producto durante el proceso ya que estos parámetros nos pueden indicar el momento de retirar el producto del ahumadero.

Se llevó a cabo un control de estos tres indicadores del secado/fermentación del producto (pH, A_w y humedad %) a lo largo de los distintos días de ahumado (estos días cambian según la empresa en estudio), según se ha establecido en el HITO 2.

A continuación se recogen los datos promedio obtenidos para los tres indicadores del secado/fermentación del producto a lo largo de los distintos días de ahumado en paralelo con el control del contenido de HAPs en producto final.

Según la planificación establecida en este año 2016 se realizaron medidas en las cinco empresas para el chorizo y tres medidas para la morcilla considerando tres tiempos de ahumado establecidos en diferentes días en función de los tiempos de ahumado de cada empresa.

Tabla 6. Valores de pH, a_w y humedad a lo largo de los procesos de ahumado de las distintas empresas obtenidos en condiciones de repetibilidad (n=3).

Estas medidas se han llevado a cabo tanto para producto situado en carros cercanos al foco de combustión como para productos situados en carros alejados del foco. La principal diferencia la observamos en los valores de humedad, de manera general la merma que sufre el producto es menor en el caso de los productos situados lejos del foco de combustión, los cuales presentan también valores de actividad de agua ligeramente superiores.

A continuación se recogen los datos obtenidos para el chosco para los tres indicadores del secado/fermentación del producto a lo largo de los distintos días de ahumado en paralelo con el control del contenido de HAPs en producto final.

Según la planificación establecida se realizaron medidas en las tres empresas para el chosco considerando tres tiempos de ahumado establecidos en diferentes días en función de los tiempos de ahumado de cada empresa, además se evaluó tanto producto cerca del fuego como lejos del fuego.

Lo que observamos es que aproximadamente la merma del producto es de un 2 %, y no existe demasiada diferencia en mermas entre los productos situados cerca del fuego con los situados lejos, en el caso del pH y la actividad de agua el producto no presenta diferencias en función del punto de colocación en el ahumadero.

Contenido PAHs

Debido a la falta de información sobre los PAHs y la correlación que se quiere establecer entre los controles realizados y el contenido en PAHs en el producto se decidió llevar a cabo un análisis de PAHs a 2 productos (chorizo y morcilla) en 15 empresas y en una empresa se llevó a cabo la determinación solo de

morcilla, ya que su proceso de ahumado era muy largo y era interesante evaluarlo. A continuación se evaluó el contenido de PAHS en el chosco.

La determinación de estos compuestos en los productos se llevó a cabo en muestras de chorizo y de morcilla ahumados y se evaluó también como puede influir la tripa del embutido a la transferencia de los PAHs, para ello se llevó a cabo la determinación en los productos con y sin piel.

Según la legislación actual, hasta septiembre de 2017, en España se pueden comercializar carne ahumada y productos cárnicos ahumados del modo tradicional siempre que cumplan con los límites máximos antiguos (5 µg/kg de benzopireno y 30 µg/kg para la suma de los 4 HAPs), se hayan ahumado en el territorio nacional y se destinen al consumo en el territorio nacional. A partir de esa fecha (1-9-17) los límites a aplicar serían 2 µg/kg de benzopireno y 12 µg/kg para la suma de los 4 HAPs. Sin embargo a fecha 19-6-17 la Comisión europea publicó una prórroga de manera actualmente y hasta nuevo aviso se siguen aplicando los límites (5 µg/kg de benzopireno y 30 µg/kg para la suma de los 4 HAPs).

A continuación se recogen en las siguientes gráficas los resultados obtenidos para los PAHs en las **muestras de chorizo y morcilla evaluadas**.

Conclusiones morcilla: De manera general, podemos observar que en las muestras de morcilla el porcentaje de incumplimiento (tanto para el sumatorio de PAHs como para el benzo(a)pireno) es un poco mayor cuando se lleva a cabo la determinación de la muestra con piel, aunque no hay diferencias significativas con respecto a los valores encontrados en las muestras sin piel.

Conclusión chorizo: Como conclusión destacar que en general hay un porcentaje de cumplimiento mayor para la morcilla que para el chorizo. En las muestras de morcilla y de chorizo el porcentaje de incumplimiento es un poco mayor cuando se lleva a cabo la determinación de la muestra con piel, aunque no hay diferencias significativas.

Estos datos han sido correlacionados con los datos obtenidos en el hito 1 de proceso de ahumado y condiciones de los ahumaderos. Se han obtenido datos muy significativos, que sorprenden a la hora de establecer la problemática del proceso. Entre los resultados más llamativos, se encuentran:

- Una empresa que sólo ahúma el producto cinco horas y el proceso de secado lo realiza posteriormente en secadero, su producto incumple la legislación actual.
- El grado de incumplimiento en chorizo es mayor que en la morcilla cuando los procesos de ahumado en la morcilla son más largos.
- No se encuentra correlación ninguna entre los días de ahumado y las concentraciones de PAHs. Encontrando empresas que ahúman los productos hasta 5 y 7 días y las concentraciones de PAHs y de benzopireno por debajo del límite de cuantificación de la técnica.
- Existen empresas con mismo tiempo de ahumado, y no presentan diferencias muy significativas en las estructuras de los ahumaderos que dan concentraciones muy bajas de PAHs y otras con concentraciones que duplican la concentración máxima permitida.

A continuación se procedió a evaluar los valores de PAHs en las muestras de chosco de las empresas seleccionadas.

Como se puede observar se cumplen los límites establecidos por la legislación (tanto los que están en vigor como los más restrictivos).

Una vez que se ha visto estas incongruencias y falta de correspondencia de los datos, se evalúa en mayor detalle tanto las materias primas utilizadas como los protocolos utilizados en las empresas con datos de incumplimiento por encima de la legislación actual. En esta evaluación, se observó que estas empresas productoras de *chorizo y morcilla emplean en su proceso de elaboración pimentones ahumados*, mientras que para la elaboración del chosco emplean principalmente pimentón sin ahumar.

Por este motivo, se ha decidido realizar **analíticas de control de concentraciones de PAHs en los pimentones ahumados** de al menos cinco empresas, y realizar un control a un pimentón que no sea ahumado para poder realizar una comparativa.

Según se ha podido ver en las fichas técnicas de los pimentones ahumados, todos tienen su procedencia de la Denominación de origen Protegida de Pimentón de la Vera. DOP que marca en su pliego de condiciones que los tiempos de ahumado del producto serán de entre 10 y 15 días. Además se ha encontrado que la legislación europea Reglamento 2015/1933 de la Comisión del 27 de octubre de 2015 que modifica el reglamento 1881/2006, no establece niveles máximos para estos contaminantes, por lo que no se establece ningún tipo de control analítico.

En base a estos resultados se decide abordar en el HITO 3 (segundo semestre 2017) la realización de pruebas de producto con estos pimentones ahumados y ver la contribución del pimentón al producto final (análisis antes del proceso de ahumado) y la contribución del proceso de ahumado (análisis después del proceso de ahumado), en diferentes productos y diferentes ahumaderos. A continuación se detallan las pruebas realizadas:

Análisis de pimentones

En primer lugar se procedió a evaluar el contenido en PAHs de diferentes tipos de pimentones para estimar el aporte que nos suponen a los productos finales.

Se cogieron muestras de pimentón a ahumado de cinco empresas diferentes que provenían de diferentes proveedores y un pimentón sin ahumar. Los resultados han sido:

MUESTRA	Benzo-antraceno	Criseno	Venzo-fluoranteno	Benzopireno	PAH
PIMENTÓN AHUMADO I	>300	>300	203,5	206,7	>1010,2
PIMENTÓN AHUMADO II	>300	>300	122,3	125	>847,3
PIMENTÓN AHUMADO III	283,8	>300	67	61	>711,8
PIMENTÓN AHUMADO IV	>300	>300	122	124,8	>846,8
PIMENTÓN AHUMADO V	>300	>300	170	111	881
PIMENTÓN SIN AHUMAR	10,9	13	4,7	3,9	32,5

Tabla 8: Medidas de hidrocarburos policíclicos aromáticos en pimentones. Concentración expresada en ppb ($\mu\text{g/Kg}$).

Los contenidos en benzo-antraceno y criseno superan los límites superiores de cuantificación del método, por lo que la concentración es mayor de 300 ppb de cada uno de los compuestos respectivamente. Y por tanto, se puede decir que la concentración del sumatorio de PAHs es cercano o superior de media a las 1000 ppb, lo que supone concentraciones muy elevadas, aunque sí que se muestran grandes diferencias entre unos y otros.

Pruebas piloto con diferentes pimentones

Una vez evaluada la concentración de los PAHs en los pimentones, vamos a comprobar si la contribución del proceso de ahumado es significativa frente al contenido en PAHs que nos aportan los pimentones. Para ello, se preparan tres lotes de chorizo con las mismas proporciones e ingredientes, salvo el pimentón, que a cada lote de producto se le adiciona un pimentón diferente de la siguiente forma:

MUESTRA	PIMENTÓN
CHORIZO TIPO I P.Ahumado	PIMENTON AHUMADO TIPO I
CHORIZO TIPO II P.Ahumado	PIMENTON AHUMADO TIPO II
CHORIZO TIPO I SIN p. Ahumado	PIMENTON SIN AHUMAR TIPO III

Tabla 9: Lotes de chorizo realizadas para las pruebas con diferentes pimentones

Y con los lotes de morcilla se hace lo mismo:

MUESTRA	PIMENTÓN
MORCILLA TIPO I P.Ahumado	PIMENTON AHUMADO TIPO I
MORCILLA TIPO II P.Ahumado	PIMENTON AHUMADO TIPO II
MORCILLA TIPO I SIN p. Ahumado	PIMENTON SIN AHUMAR TIPO III

Tabla 11: Lotes de morcilla realizadas para las pruebas con diferentes pimentones

Por tanto se prepararon 3 lotes de chorizo y tres lotes de morcilla, estas muestras se llevaron a seis empresas diferentes para que se les diese un tratamiento de ahumado natural. En una empresa se les sometió a un proceso de fermentación y secado sin ahumar.

De esta forma tenemos:

En cada una de las seis empresas, muestras de cada uno de los lotes de chorizo elaborados y muestras de cada uno de los tres lotes de morcilla elaborados, y muestras de cada uno de los lotes de chorizo y morcilla elaborados con sólo tratamiento de secado. Y a una empresa además de las muestras para ahumar se les llevo muestras que no sometieron a ningún proceso de ahumado, solo secado en secadero.

En la siguiente imagen se hace un resumen del proceso:

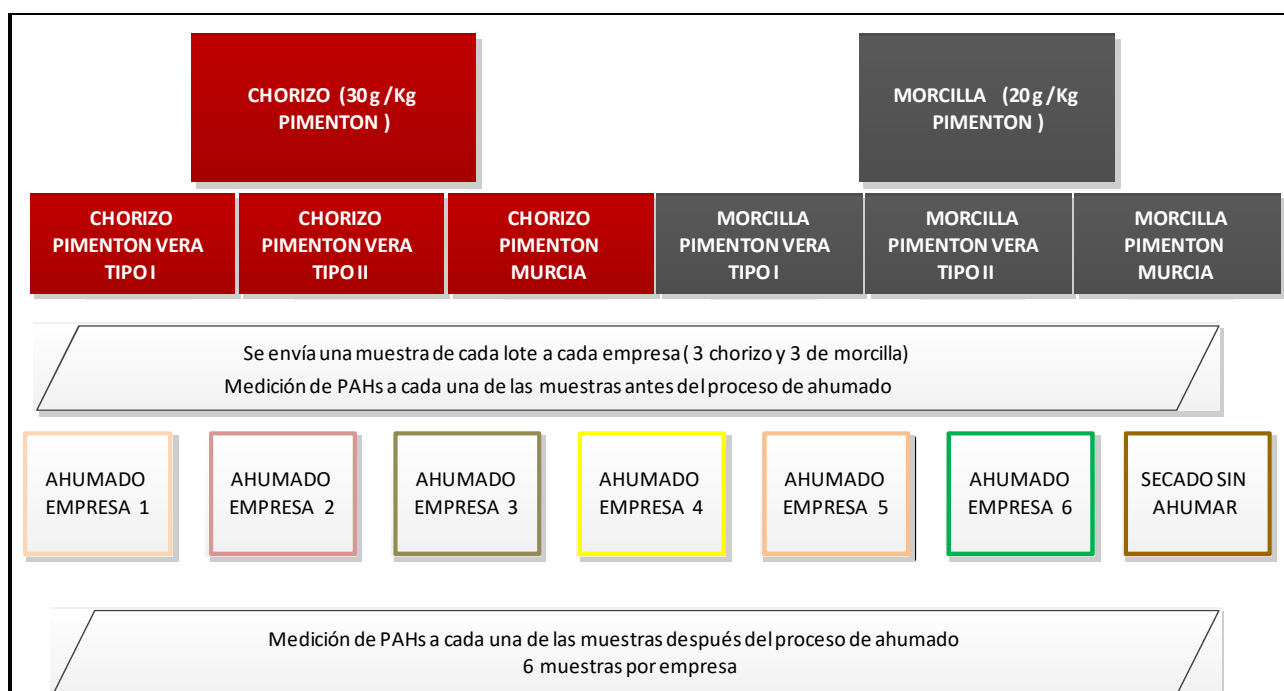


Figura 1. Esquema de las pruebas a realizar.

De esta forma se realizaron determinaciones **de cada uno de los lotes elaborados antes de ahumarlos y secarlos** con los siguientes resultados:

A) Determinaciones antes del proceso de ahumado/secado

Se muestran grandes diferencias de concentraciones de los Hidrocarburos policíclicos aromáticos antes del proceso de ahumado, es decir aportadas exclusivamente por el pimentón añadido. Observándose diferencias entre las aportaciones de los distintos pimentones ahumados, lo que guarda coherencia teniendo en cuenta las diferencias de concentración que presentaban los pimentones.

A) Determinaciones tras del proceso de ahumado/secado

Las muestras se llevaron a ahumar a seis empresas diferentes y se fueron realizando distintos controles. Se realizaron las siguientes determinaciones:

- Ph, Aw
- Mermas
- Determinación de PAHs
- Determinaciones Físico-químicas
- Determinaciones microbiológicas
- Determinaciones organolépticas

HITO 4: Evaluación de los productos desarrollados a lo largo del tiempo

En este Hito se ha llevado a cabo un estudio de los tres productos evaluados (chorizo en cinco empresas), morcilla en 3 empresas de interés, y chosco en tres empresas, de manera que se caracterizaron los

productos desde el punto de vista sensorial, microbiológico y físico químico, con la intención de correlacionar los actuales parámetros de ahumado de las empresas con los productos finales obtenidos (ver Entregable 4 IDI/2016/000207/H4-02).

TAREA 4.1: Análisis organoléptico

Para llevar a cabo evaluación de la calidad organoléptica de los productos se desarrollaran catas donde se estudiaran atributos de calidad a través de distintos tipos de test sensoriales.

Se llevo a cabo la evaluación sensorial de la morcilla, del chorizo y del chosco ahumado. En todos los productos, la composición físico química va a conferir las propiedades clave de ese producto afectando a sus atributos sensoriales. Para llevar a cabo evaluación de la calidad organoléptica de los productos se creó un panel de cata, y se desarrollaron fichas descriptivas.

Es importante elegir cuales de estos parámetros organolépticos se han de seleccionar para que sean indicadores de calidad o índices de alteración, por tanto, las catas se organizaron del siguiente modo:

- Catas en las que se fueron analizando diferentes atributos de las muestras con la intención de ver cuáles son los atributos propios y defectos propios de este producto. Se hicieron catas empleando fichas descriptivas con escalas pero sin fijar atributos para que cada participante seleccione los que le parecen más importante para este producto.
- Se llevo a cabo un análisis destinado a conocer cuáles de todos los atributos son realmente útiles a la hora de describir adecuadamente el producto, seleccionándolos.
- Se llevan a cabo catas empleando escalas de intensidad donde se especifican los atributos anteriormente seleccionados para evaluar las muestras y elaborar un perfil organoléptico completo que describa adecuadamente el producto.

Los atributos de calidad característicos seleccionados finalmente para el chorizo fueron:

- Color
- Olor ahumado
- Olor especias
- Sabor especias
- Sabor salado
- Untuosidad
- Relación magro/ grasa
- Tamaño grano grasa
- Cohesividad

Los atributos de calidad característicos seleccionados finalmente para la morcilla fueron:

- Color
- Olor especias

- Olor ahumado
- Sabor salado
- Sabor ácido
- Distribución grasa
- Tamaño grano grasa
- Masticabilidad
- Cohesividad
- Untuosidad

Los atributos de calidad característicos seleccionados finalmente para el chosco fueron:

ASPECTO	PUNTUACION	Observaciones/Defectos
<i>Color rojo característico</i>		<i>Color excesivamente oscuro</i> <i>Exceso de grasa</i> <i>Colores no característicos</i>
<i>Piezas distinguibles</i>		
<i>Consistencia firme</i>		

Tabla 31: Atributos de calidad de aspecto del chosco.

TEXTURA	PUNTUACION	Observaciones/Defectos
<i>Jugosidad</i>		
<i>Dureza</i>		

Tabla 32: Atributos de calidad de textura del chosco

OLOR	PUNTUACION	Observaciones/Defectos
<i>Olor a humo equilibrado</i>		<i>Olores extraños no característicos</i>
<i>Olor a especias</i>		

Tabla 33: Atributos de calidad de olor del chosco

SABOR	PUNTUACION	Observaciones/Defectos
<i>Sabor a especias (adobado)</i>		<i>Presencia acidez</i> <i>Sabores extraños</i>
<i>Sabor Salado</i>		

Tabla 34: Atributos de calidad de sabor del chosco

En todos los casos se llevó a cabo Inspección visual en crudo tras refrigeración, posteriormente se trocean en rodajas del mismo grosor para llevar a cabo la cata en crudo del producto.

El perfil organoléptico obtenido para el chorizo, la morcilla y el chosco se recogen a continuación:

Perfil organoléptico / Chorizo Asturiano										
Atributos	Escala									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Color						6				
	Rojo-Naranja		Rojo medio		Rojo intenso		Rojo-Marrón		Pardo-Marrón	
Olor ahumado						6				
	Poco				Medio				Mucho	
Olor especias				4						
	Poco				Medio				Mucho	
Sabor especias					5					
	Poco				Medio				Mucho	
Sabor salado		2								
	Poco				Medio				Mucho	
Relación magro/grasa				4						
	baja				Media				Alta	
Tamaño Grasa						6				
	Peq.				Medio				Grande	
Cohesividad					5					
	Poco				Medio				Mucho	
Untuosidad					5					
	Poco			Ligeramente			Medio			Mucho

Tabla 35: perfil organoléptico del chorizo

Perfil organoléptico / Morcilla asturiana										
Atributos	Escala									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Color									9	
	Marrón-Naranja		Marrón medio		Marrón oscuro		Pardo oscuro		Negro	
Olor especias			3							
	Poco				Medio				Mucho	
Olor ahumado			3							
	Poco				Medio				Mucho	
Sabor salado					5					
	Poco				Leve		Medio		Fuerte	
Sabor ácido					5					
	Poco				Leve		Medio		Fuerte	
Distribución grasa			3							
	homogénea				Heter.					
Tamaño grano grasa						6				
	Peq.				Medio				Grande	
Cohesividad	1									
	Poco				Medio				Mucho	
Masticabilidad				4						
	Poco				Medio				Mucho	
Untuosidad						6				
	Poco				Medio				Mucho	

Tabla 36: perfil organoléptico de la morcilla

ASPECTO	PUNTUACION	Observaciones/Defectos
Color rojo característico	4	Color excesivamente oscuro Exceso de grasa
Piezas distinguibles	5	

Consistencia firme	4	Colores no característicos
---------------------------	----------	-----------------------------------

Tabla 37: Atributos de calidad de aspecto de la morcilla.

TEXTURA	PUNTUACION	Observaciones/Defectos
Jugosidad	4	
Dureza	3	

Tabla 38: Atributos de calidad de la textura de la morcilla.

OLOR	PUNTUACION	Observaciones/Defectos
Olor a humo equilibrado	4	Olores extraños no característicos
Olor a especias	4	

Tabla 39: Atributos de calidad del olor de la morcilla.

SABOR	PUNTUACION	Observaciones/Defectos
Sabor a especias (adobado)	4	Presencia acidez
Sabor Salado	3	Sabores extraños

Tabla 40: Atributos de calidad de sabor de la morcilla.

Es de destacar que el olor a humo es percibido de manera más intensa en las muestras de chorizo a pesar que la morcilla y el chosco poseen tiempos de ahumado mayores que el chorizo de manera general, la propia naturaleza de la muestra puede influir en esta percepción.

El panel de cata para la evaluación de las muestras estuvo formado por Juan Diaz Garcia, Andrea Rodil Martinez, Paula Castiñeira Lopez y Santiago Pérez Faidiel, así como otras personas del departamento del laboratorio de ASINCAR.

TAREA 4.2: Análisis físico-químico

En esta tarea se ha llevado a cabo un control físico químico de los productos finales mediante la determinación de la composición química (contenido en proteína, grasa, cenizas, hidratos de carbono) para la caracterización del producto.

Se llevo a cabo una caracterización físico química de la morcilla, chorizo y chosco ahumados.

En el estudio de la composición del chorizo, morcilla y chosco ahumados se determinaron los siguientes parámetros físicos químicos mediante métodos clásicos oficiales:

- -Humedad
- -Proteína total
- -Grasa bruta
- -Hidroxiprolina
- -Hidratos de carbono

Estos parámetros se determinaron según métodos oficiales para el análisis de productos cárnicos. Para el

procesado de las muestras se siguen las directrices definidas en AOAC Official Method 983.18 Meat and Meat Products Preparation of Test Sample.

A continuación se expondrán los resultados promedio obtenidos para estos parámetros obtenidos por métodos clásicos, al lado de cada parámetro se indica la técnica empleada. En todos los casos se han llevado a cabo las medidas por triplicado en condiciones de repetibilidad.

Las determinaciones se han llevado a cabo siguiendo una metodología que asegura la calidad y reproducibilidad de los resultados así como la trazabilidad de los ensayos.

En la siguiente tabla se recogen los resultados promedio obtenidos para la composición de las muestras de chorizo evaluadas:

Parámetros Analíticos	Método/Técnica empleada	Resultados Promedio (%g/100g)	Desvest (%g/100g)
Humedad	Gravimetría	32.5	7.2
Proteína	Método Kjendahl	22.1	4.1
Grasa	Hidrólisis + Soxhlet	37.7	6.2
Hidroxiprolina	Espectrofotometría VIS-UV	0.4	0.1
Hidratos de carbono(ss)	Cálculo/Gravimetría/Método Kjendahl/Hidrólisis + Soxhlet	5.1	3.5
Proteína (ss)	Método Kjendahl	32.9	5.8
Grasa (ss)	Hidrólisis + Soxhlet	55.8	6.2
Relación colágeno/proteína	Espectrofotometría VIS-UV	10.8	4.7
Hidroxiprolina (ss)	Espectrofotometría VIS-UV	0.6	0.2

%: Resultados analíticos expresados en g por 100 g de producto. (ss): sobre extracto seco

Tabla 41. Composición físico química del chorizo asturiano ahumado

En la siguiente tabla se recogen los resultados promedio obtenidos para la composición de las muestras de morcilla evaluadas:

Parámetros Analíticos	Método/Técnica empleada	Resultados Promedio (%g/100g)	Desvest (%g/100g)
Humedad	Gravimetría	17.4	7,46
Proteína	Método Kjendahl	9,38	3,35
Grasa	Hidrólisis + Soxhlet	63,06	10,86
Hidroxiprolina	Espectrofotometría VIS-UV	0,37	0,12
Hidratos de carbono(ss)	Cálculo/Gravimetría/Método Kjendahl/Hidrólisis + Soxhlet	8.32	1,6
Proteína (ss)	Método Kjendahl	11,36	5,14

Grasa (ss)	Hidrólisis + Soxhlet	76,70	9,13
Relación colágeno/proteína	Espectrofotometría VIS-UV	30,85	17,16
Hidroxiprolina (ss)	Espectrofotometría VIS-UV	0,44	0,12

%: Resultados analíticos expresados en g por 100 g de producto.(ss): sobre extracto seco

Tabla 42. Composición físico química de la Morcilla Asturiana

En la siguiente tabla se recogen los resultados promedio obtenidos para la composición de las muestras de chosco evaluadas, se había llevado a cabo la determinación de una muestra de chosco en 2016 y se ampliaron estos datos a lo largo de 2017, por lo que en esta tabla se resumen los valores promedio obtenidos:

Parámetros Analíticos	Método/Técnica empleada	Resultados Promedio (%g/100g)	Desvest (%g/100g)
Humedad	Gravimetría	51,3	5,5
Proteína	Método Kjendahl	27,3	5,4
Grasa	Hidrólisis + Soxhlet	16,3	5,4
Hidratos de carbono(ss)	Cálculo/Gravimetría/Método Kjendahl/Hidrólisis +Soxhlet	1,1	0,4
Proteína (ss)	Método Kjendahl	56,10	8,4
Grasa (ss)	Hidrólisis + Soxhlet	33,5	6,8

%: Resultados analíticos expresados en g por 100 g de producto.(ss): sobre extracto seco

Tabla 43. Composición físico química del Chosco de Tineo.

Tal y como se observa en las tablas los lípidos constituyen la fracción mayoritaria del chorizo y sobre todo de la morcilla asturiana, las grasas son precursores de muchas sustancias aromáticas mediante fenómenos hidrolíticos y oxidativos que tienen lugar en el proceso de maduración y que influyen directamente en la calidad sensorial del producto. Por lo tanto la composición grasa de la muestra jugará un papel fundamental en el desarrollo del sabor y aroma de estos embutidos y va a ser uno de los parámetros que más relación presenten con el contenido en PAHs de los productos. Observándose que el chosco es el embutido que presenta menores valores de grasa de los tres evaluados.

Determinación de pH y Aw de producto final

Ambos parámetros que influyen de forma determinante sobre la curación del producto. En el proceso de fermentación del embutido se produce un descenso del pH por acción de los microorganismos presentes en la masa del embutido, este descenso del pH es debido a la metabolización de los azúcares.

A continuación se expondrán los resultados promedio obtenidos para pH y Aw obtenidos por métodos clásicos, al lado de cada parámetro se indica la técnica empleada. En todos los casos se han llevado a cabo

las medidas por triplicado en condiciones de repetitividad.

Las determinaciones se han llevado a cabo siguiendo una metodología que asegura la calidad y reproducibilidad de los resultados así como la trazabilidad de los ensayos.

En la siguiente tabla se recogen los resultados promedio obtenidos para estos parámetros en los productos finales:

Parámetros Analíticos	Método/Técnica empleada	Resultados Promedio morcilla	Resultados Promedio chorizo	Resultados Promedio chosco
pH	Método Potenciométrico	4.90	5.34	5,81
Actividad de agua	Sensor electrolítico	0.625	0.840	0,93

Tabla 44. pH y Aw promedio del chorizo, del chosco y de la morcilla asturianos

Estos valores registrados de pH y actividad de agua son muy importantes ya que cualquier modificación que se lleve a cabo en los ahumaderos y en el humo generado no ha de suponer una variación significativa de estos valores ya que así nos aseguramos de que el proceso de curación/fermentación de los productos ha sido adecuado.

TAREA 4.3: Análisis microbiológico

Se llevo a cabo la determinación de los siguientes parámetros microbiológicos:

Determinación de Flora patógena y flora beneficiosa

Se determinaron los patógenos microbianos más habituales en los productos que nos ocupan, el chorizo y la morcilla atendiendo a lo definido en la legislación aplicable, Reglamento CE 178/2002 y Reglamento CE 2073/2005, modificado por el Reglamento CE 1441/2007.

Además se analizaron los siguientes grupos bacterianos:

- Determinación de la flora ácido láctica, BAL.
- Determinación de CGC+. El desarrollo de este tipo de flora parece que tiene una influencia determinante en el flavor de los embutidos crudo-curados fermentados.

Los límites establecidos en base a los criterios microbiológicos para cada uno de los parámetros determinados son:

- *E. coli* β -glucuronidasa: 5×10^2 ufc/g.
- *Salmonella* spp.: Ausencia en 25 g.
- *Listeria monocytogenes*: < 100 ufc/g.

Se comprueba que en ninguno de los casos las muestras superan el criterio microbiológico marcado como límite para la determinación de cada uno de los patógenos analizados.

Los métodos de microbiología clásica que fueron empleados están basados en medios de cultivo específicos para aislar y enumerar las células bacterianas viables.

Analizando los resultados se comprueba que la carga bacteriana de BAL es el grupo bacteriano mayoritario, de manera que podemos considerar a las BAL son las responsables de la fermentación del producto.

Posteriormente, se comprobará que modificaciones en el proceso de ahumado no modifican la carga microbiana estudiada inicialmente y que caracteriza al embutido crudo curado ahumado asturiano.

A continuación se resumen los datos obtenidos para las muestras de chorizo y morcilla que se habían preparado con los estudios de pimentones llevados a cabo (ver HITO 3). Estas muestras se ha evaluado organolépticamente y también se han llevado a cabo determinaciones físico químicas. Los datos obtenidos se resumen a continuación:

RESULTADOS DE ANÁLISIS DE LAS PRUEBAS CON DIFERENTES PIMENTONES

Análisis organoléptico

Se evaluaron los tres lotes de chorizo y morcilla procesados en cada una de las 6 empresas y los tres lotes de chorizo y morcilla que sólo fueron procesadas en secadero controlados sin ahumar.

Los atributos evaluados para cada producto así como los resultados se recogen en la siguiente tabla, se agrupan por un lado las muestras elaboradas con pimentón ahumado y por otro lado las muestras elaboradas con pimentón sin ahumar:

En ambos casos (chorizo y morcilla) se nota una pequeña diferencia en el parámetro olor ahumado en los productos que están elaborados con pimentón ahumado frente a los que no tienen pimentón ahumado, sin embargo sensorialmente no es una diferencia significativa.

El parámetro que mas diferencias presenta es el color, el pimentón ahumado ayuda a la estabilización del color en el producto final y en el chorizo sensorialmente sí que se aprecia una diferencia importante entre ambos productos.

Análisis físico Químico

En esta tarea se ha llevado a cabo un control físico químico de los productos finales mediante la determinación de la composición química (contenido en proteína, grasa y humedad) para la caracterización del producto.

No existen grandes diferencias en los resultados físico-químico tanto de las morcillas como de los chorizos que han sido ahumados en las diferentes empresas, sólo existe alguna discrepancia en los datos de la morcilla llevados a la empresa 4, que tiene una elevada humedad y los datos de grasa y proteína no son coherentes con los del resto de las empresas

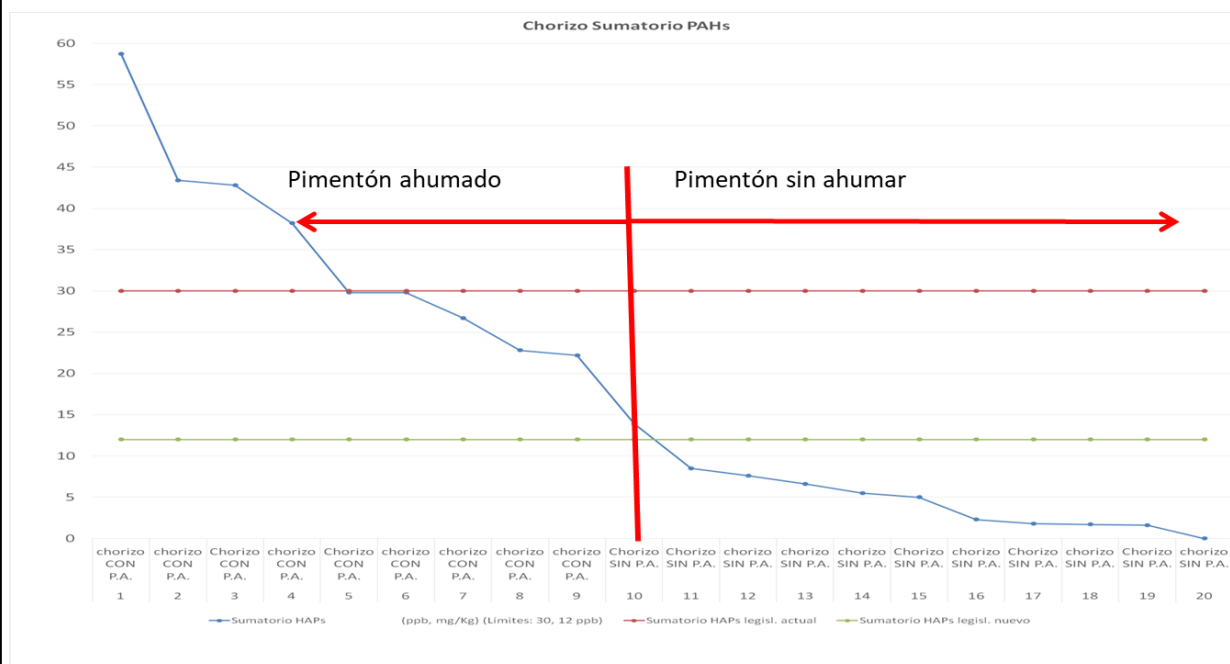
HITO 5: Evaluación y revisión de los resultados

Se evalúan los resultados obtenidos de todos los análisis realizados inicialmente en los HITOS 3 y 4 para evaluar cómo se relacionan los distintos parámetros evaluados con los contenidos finales de PAHs en los productos.

TAREA 5.1: Evaluación de los resultados de la transferencia de productos nocivos al producto

Se intentó buscar relación entre los días de ahumado y las concentraciones de PAHs en los diferentes productos, pero no se encontró ninguna relación entre ellos. Hay empresas que realizan ahumados de cinco horas y tienen concentraciones altísimas de PAHs en chorizo y, sin embargo, en el mismo ahumadero, ahúman durante 12 días las morcillas y tienen valores mucho más bajos que en el chorizo. Estudiando estos datos y con las incongruencias encontradas, se ha estudiado otros posibles factores y si que se observa una clara relación entre los resultados obtenidos con el pimentón utilizado.

Las empresas que usan pimentón ahumado son las que tienen valores altos de PAHs independientemente del tiempo de ahumado tal y como se ve en esta grafica:



Gráfica 9: Relación entre los PAHs y el uso de pimentón ahumado

Por este motivo, se realizó el estudio del contenido en PAHs de pimentones ahumado utilizados por las empresas con mayores valores de PAHs en sus productos. Se analizaron cinco pimentones, y en su mayoría superan las 1000 ppb de PAHs, que son contenidos muy elevados contando que el contenido máximo permitido en productos cárnicos es de 30 ppb.

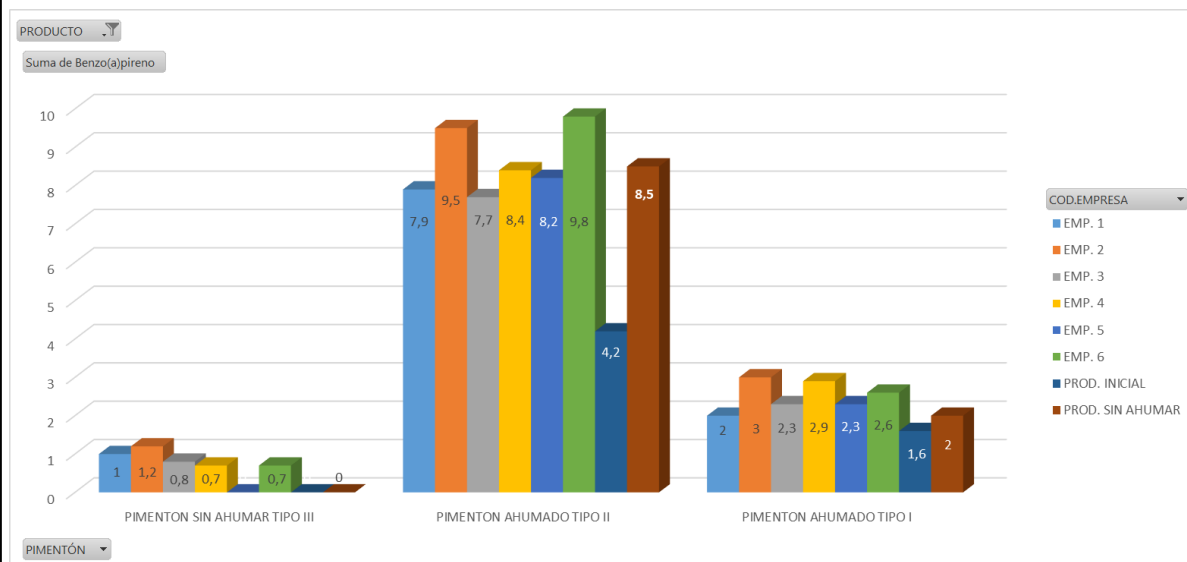
Este es el motivo por el que se han planteado realizar pruebas con distintos pimentones ahumados y sin ahumar y se ha observado que los productos elaborados con estos pimentones ahumados presentan contenidos de PAHs en el momento de la elaboración (es decir sin haberles aplicado ningún tratamiento de ahumado ni secado) de hasta 60 ppbs, contenidos que no cumplen con la legislación vigente.

A continuación se resumen los resultados de las diferentes pruebas realizadas:

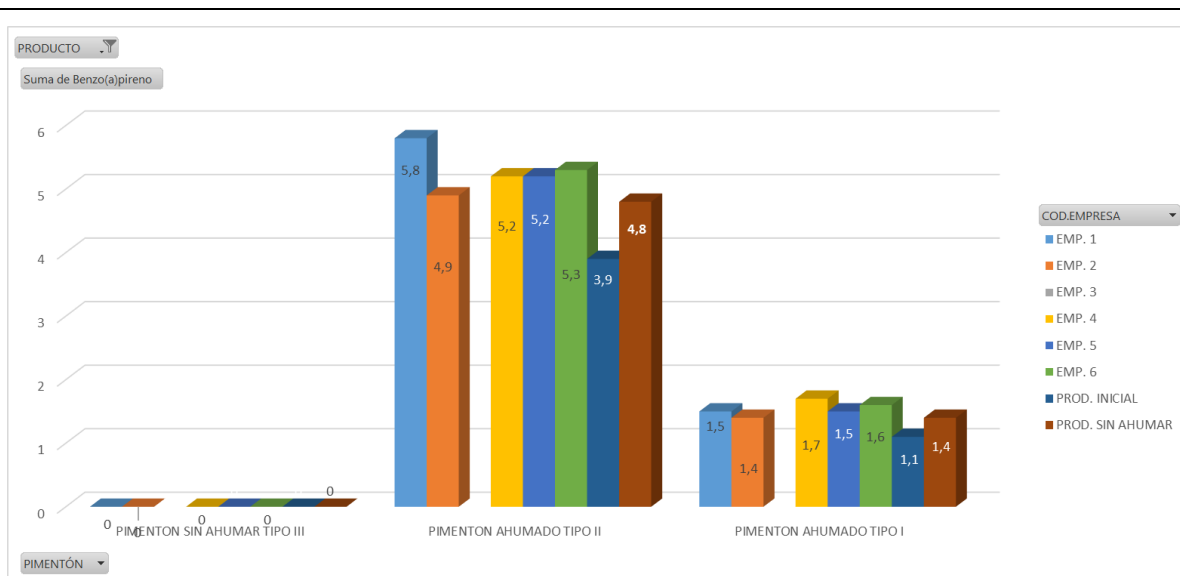
Resultados después de las pruebas con diferentes pimentones(descritas en el HITO 3)

La merma media en los lotes de los diferentes chorizos elaborados ahumados en las diferentes empresas fue entorno al 40%, sin diferencias muy significativas y los días de ahumado están entre el 2 y 6 días

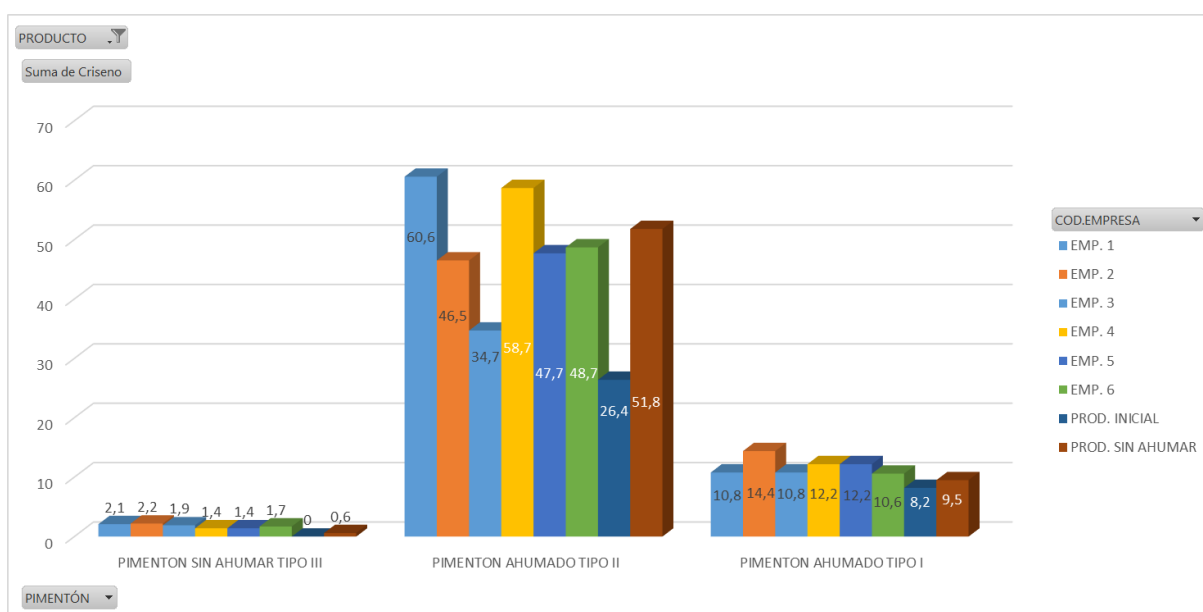
La merma media en los lotes de los diferentes morcilla elaborados ahumados en las diferentes empresas fue entorno al 40%, sin diferencias muy significativas y los días de ahumado están entre el 5 y 15 días



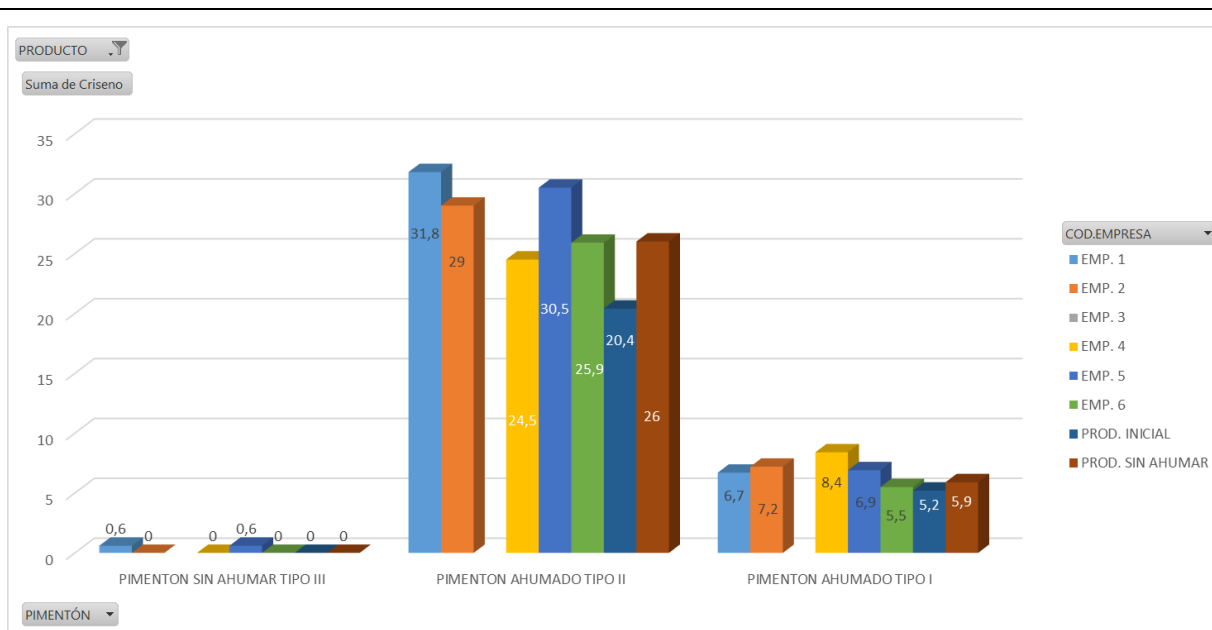
Gráfica 10: Valores de benzopireno en chorizo agrupados por tipo de pimentón utilizado



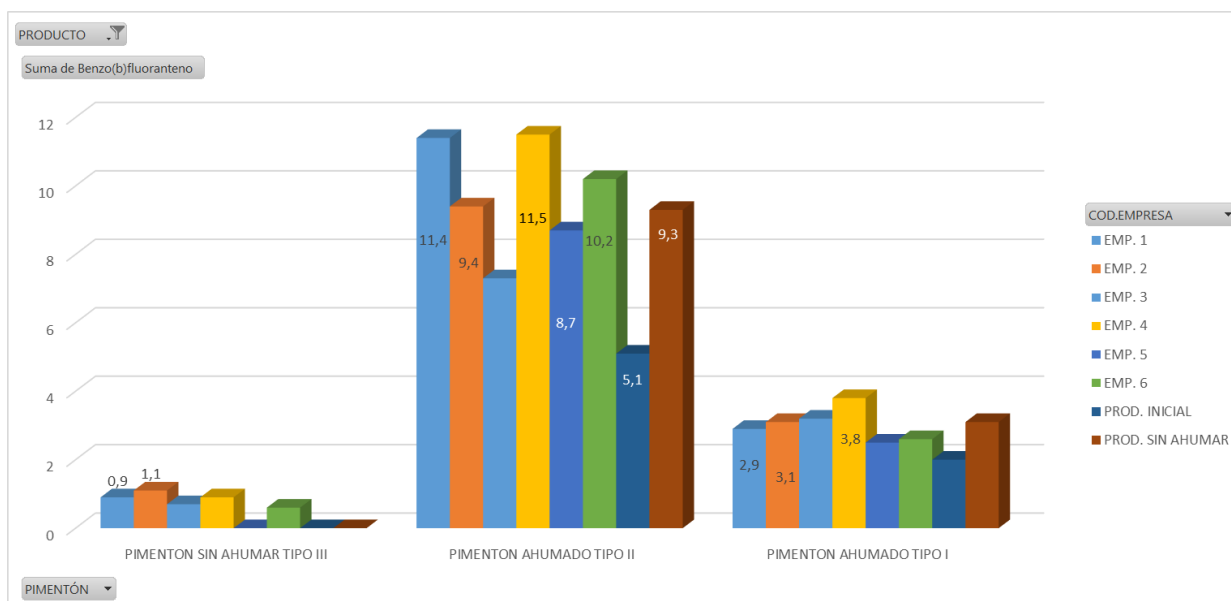
Gráfica 11: Valores de benzopireno en morcilla agrupados por tipo de pimentón utilizado



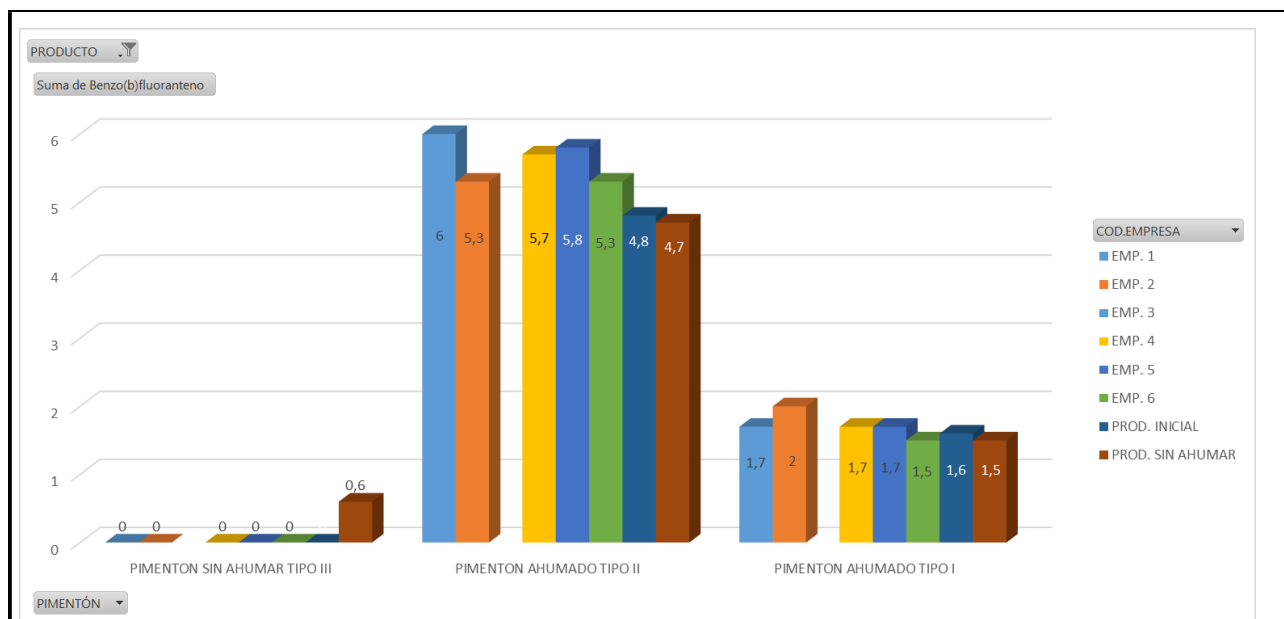
Gráfica 12: Valores de criseno en chorizo agrupados por tipo de pimentón utilizado



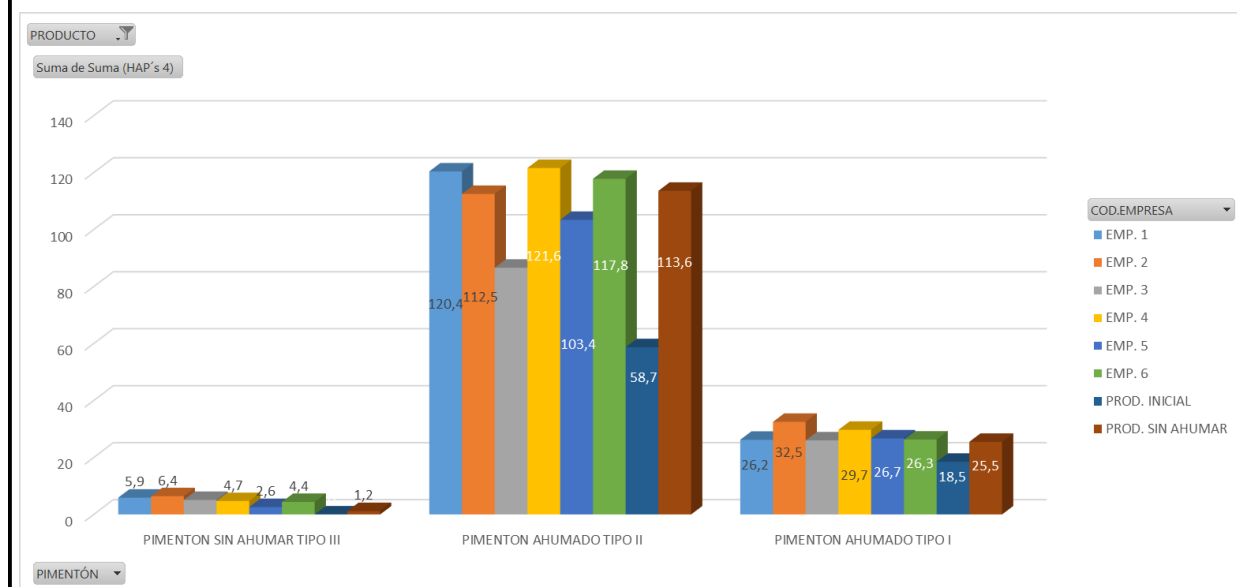
Gráfica 13: Valores de criseno en morcilla agrupados por tipo de pimentón utilizado



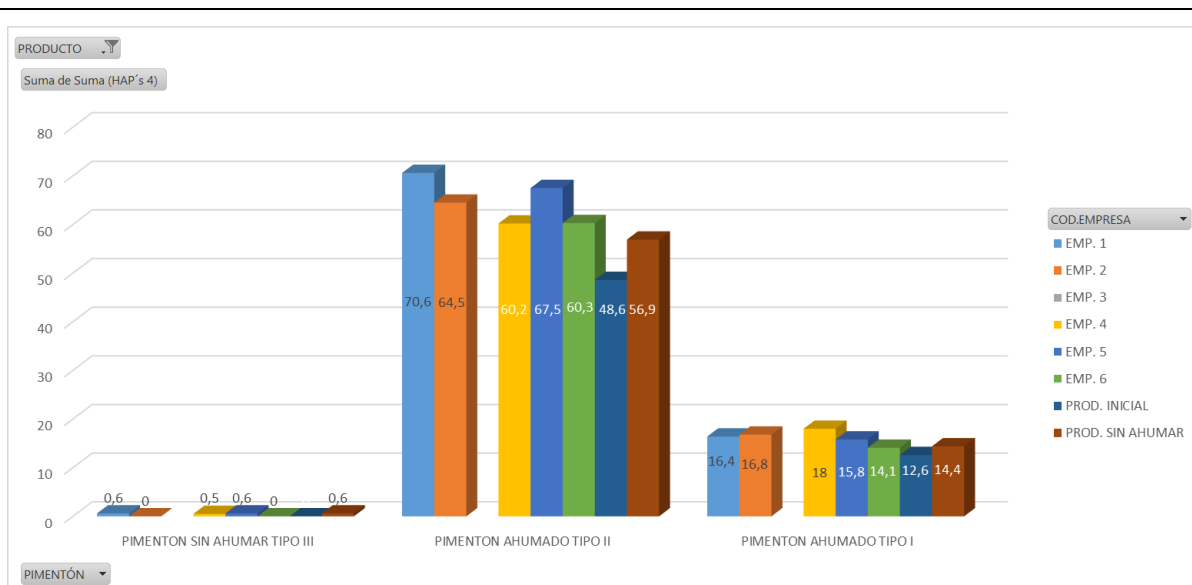
Gráfica 14: Valores de Benzo fluoranteno en chorizo agrupados por tipo de pimentón utilizado



Gráfica 15: Valores de Benzo fluoranteno en morcilla agrupados por tipo de pimentón utilizado



Gráfica 16: Valores de Suma de PAHs en chorizo agrupados por tipo de pimentón utilizado



Gráfica 17: Valores de Suma de PAHs en morcilla agrupados por tipo de pimentón utilizado

CONCLUSIONES

Se observa claramente que la aportación de benzopireno y suma de PAHs (que son los datos de referencia de la legislación), son aportados principalmente por los pimentones ahumados. Ya que si nos fijamos en los productos elaborados con pimentón sin ahumar, aún llevándolo a empresas diferentes con instalaciones y dimensiones diferentes de ahumaderos, y tiempos de ahumado, la aportación de benzopireno y suma de PAHs máximos ronda los siguientes valores (expresado en ppbs):

	Concentración benzopireno	Legislación Benzopireno	Concentración Suma PAHs	Legislación Suma PAHs
Chorizo	1,2	2/5	6,4	12/30
Morcilla	0,6	2/5	0,6	12/30

Tabla 56: Valores promedio de concentraciones de benzopireno y PAHs

Que son valores siempre menores de los valores marcados por legislación, incluso los valores que marcan la futura legislación que es más restrictiva

Además, en los chorizos y morcillas sin ahumar (sin someterlos al proceso de ahumado, solo proceso de secado) también presentan concentraciones de PAHs debido a la pre-concentración de los PAHs iniciales presentes en el producto por el aporte de pimentón (bien ahumado o sin ahumar).

Las diferencias de concentraciones entre las diferentes empresas no son concluyentes por varios motivos:

- Son concentraciones muy bajas las que se detectan y la desviación de las medidas es elevada, por lo que las variaciones entre empresas no se puede concluir si es por la desviación de la medida o las diferencias en las aportaciones en el proceso de ahumado.
- Sólo hay una muestra por empresa y no hay una relación entre las concentraciones y los días de

ahumado.

- Las concentraciones de PAHs, son mayores en chorizo que en morcilla ya que la cantidad de pimentón utilizado es de 30 g/kg y en la morcilla es de 20 g/kg.
- Los PAHs aportados por el proceso de ahumado en el chorizo son aproximadamente de: 3-4 ppb. El propio proceso de secado indica una preconcentración de dichos compuestos debido a la merma que se produce.
- Los PAHs aportados por el proceso de ahumado en la morcilla son aproximadamente <1 ppb. Presenta menor proceso de preconcentración que el chorizo a pesar de que la merma en ambos casos (chorizo y morcilla) es de un 40 %, esto puede ser debido a pérdidas de grasa del producto.

Este estudio nos arroja una gran información sin embargo sería necesario ampliar los datos recopilados abarcando mas empresas y un mayor número de muestras evaluadas para poder someter los resultados a un tratamiento estadístico adecuado.

TAREA 5.2: Evaluación de los resultados de las condiciones del proceso

En esta tarea, se evaluarán los resultados obtenidos de las condiciones del proceso y los resultados obtenidos en HITO 4. Según los controles establecidos de las muestras realizadas se puede concluir:

- La temperatura del ahumadero no debe de subir de los 30 °C:

Subidas de temperaturas mayores de 30°C producen acartonamientos de las tripas y de la zona exterior del producto. Temperaturas superiores a estas temperaturas pueden provocar fermentaciones excesivas. Para no alcanzar estas temperaturas es importante controlar la cantidad de leña adicionada en relación a las dimensiones de los ahumaderos. Sería conveniente colocar al menos una sonda de temperatura para poder controlar este parámetro.

- Humedad en el ahumadero:

La humedad en el ahumadero no debería de ser menor nunca del 75 %, ya que por debajo de estos valores puede producir también acartonamientos de las tripas y de la zona exterior del producto.

- Tiempos de ahumado:

Con ahumados medios o poco intensos a partir del cuarto día de ahumado en chorizo y del noveno día de ahumado de la morcilla, la aportación de los aromas ahumados al producto son poco percibidos sensorialmente, realmente lo que se consigue a partir de esos días es una reducción de la humedad del producto, lo cual sería más conveniente realizarla en un secadero controlada o a temperaturas más bajas.

- Los perfiles de funcionamiento de temperaturas y humedades de los ahumaderos son similares. Los ahumaderos se suelen encender al iniciar la actividad por la mañana y va subiendo la

temperatura y bajando la humedad hasta alcanzar un máximo que puede durar entre uno y dos horas con valores muy altos de temperatura y muy bajos de Humedad. A partir de ese pico la temperatura va bajando gradualmente porque se van apagando los fuegos por la tarde. Este ciclo se repite todos los días de lunes a viernes.

- El perfil de temperatura y humedad en los ahumaderos estudiados es similar en todos los casos, aunque se encuentran grandes diferencias en la temperatura máxima que puede oscilar en las empresas entre 45 °C y 30°C y la humedad relativa mínima que oscila entre 30 y 45 %.
- La aireación de la sala depende de la cantidad de humo que vea la persona que inspecciona en la sala para abrir y cerrar las ventilaciones. Las ventanas suelen estar abiertas parcialmente y si se ve mucha acumulación de humo se abren más. Se muestra que en la mayoría de los casos la aireación es escasa, ya que la bajada de la humedad es muy pronunciada y eso es debido a que no hay una renovación de aire suficiente, lo que puede provocar una combustión incompleta de la madera y una generación mayor de PAHs. La mayoría de las empresas sólo tiene una salida de aire que suele estar en la zona alta del ahumadero. Lo más conveniente sería que hubiera una entrada de aire en la parte baja, para asegurar una concentración de oxígeno en la combustión y una aireación adecuada.
- En relación a la humedad, actividad de agua y pH. Estas medidas se han llevado a cabo tanto para producto situado en carros cercanos al foco de combustión como para productos situados en carros alejados del foco. La principal diferencia la observamos en los valores de humedad, de manera general la merma que sufre el producto es menor en el caso de los productos situados lejos del foco de combustión, los cuales presentan también valores de actividad de agua ligeramente superiores.
- En relación al pH, no hay grandes diferencias en el pH alcanzado en los chorizos ,aunque sí que hay gran variabilidad en la morcilla.
- El pH del chorizo baja hasta cercano a 5 en las primeras 48 horas (habiéndose producido ya la fermentación principalmente) aunque en los días posteriores puede bajar hasta 4,98. Pero es importante que en esas 48 horas el pH baje al menos hasta 5.
- El pH del morcilla baja hasta cercano a 4,95 en los cinco primeros días (aunque no todas las morcillas fermentan y bajan a este pH) aunque en los días posteriores puede bajar hasta 4,26. Pero es importante que en esas 48 horas el pH baje al menos hasta 5 para que sea más rápida la pérdida de humedad de la misma y no pudra

HITO 6: Estudio de posibles modificaciones de los sistemas actuales

Según los ahumaderos estudiados y las muestras procesadas y los resultados obtenidos, es complicado dar pautas generales de modificación de los ahumaderos, si que se puede hacer recomendaciones genéricas de requisitos de los mismos, y luego hay que estudiar cada caso en concreto.

TAREA 6.1: Estudio de cambios de Condiciones del procesado

En relación a los cambios en el procesado los controles recomendados llevar a cabo son tres principalmente:

- Control de Temperatura, recomendando que no supere los 30 °C, y nunca sobrepasar los 35 °C. Si se sobrepasa esta temperatura puede ser por dos causas un exceso de fuego con temperaturas elevadas y/o una baja aireación del ahumadero.
- Control de humedad: es importante que la humedad no sea menor de 75 %, y a poder ser que esté entre el 80-85%. Si la humedad del ahumadero es inferior al 75 %, muestra dos posibles causas, un exceso de fuego con temperaturas elevadas y/o una baja aireación del ahumadero.
- Control de la aireación en el secadero, de forma que la aireación tendrá que ser mayor en el momento que la humedad baje del 80 % de humedad.

TAREA 6.2: Estudio de Cambios estructurales sencillos en ahumaderos

Las recomendaciones que se realizan para los ahumaderos son las siguientes:

- Se tenga una entrada de aire en la parte baja del ahumadero y otra en la parte de arriba del secadero.
- Las salidas de aire en los ahumaderos debe ser lo suficientemente grandes para que haya corriente de aire en todo el ahumadero, a poder ser que tenga varias aperturas.
- El lugar donde está colocado el fuego debe de estar protegido de la caída de grasa de los productos colgados, de manera que esta grasa no gotee encima del fuego.
- Se estima que los productos deberían de estar al menos a dos metros de altura y cuánto más lejos del fuego mejor.

HITO 7: Implantación de modificaciones y monitorizaciones

Una vez terminado el estudio se realizaron modificaciones en al menos un ahumadero tradicional y se realizaron las monitorizaciones y controles recomendados como validación del estudio realizado.

TAREA 7.1: Cambios estructurales o modificaciones de condiciones

Se evaluaron los distintos ahumaderos que habían sido objeto de estudio y se seleccionó un ahumadero donde se cumplieran la mayoría de pautas anteriormente mencionadas sin embargo la ventilación era insuficiente, ya que solo disponía de ventilación en la parte superior del ahumadero.

Se procedió a realizar una salida de aire en la parte baja para que la ventilación del ahumadero sea

adecuada (ver Figura 2). Tras la apertura de dicha aireación se procedió a monitorizar en continuo la temperatura y la humedad en dos puntos del ahumadero para comprobar que las condiciones del ahumadero se han modificado y son adecuadas.

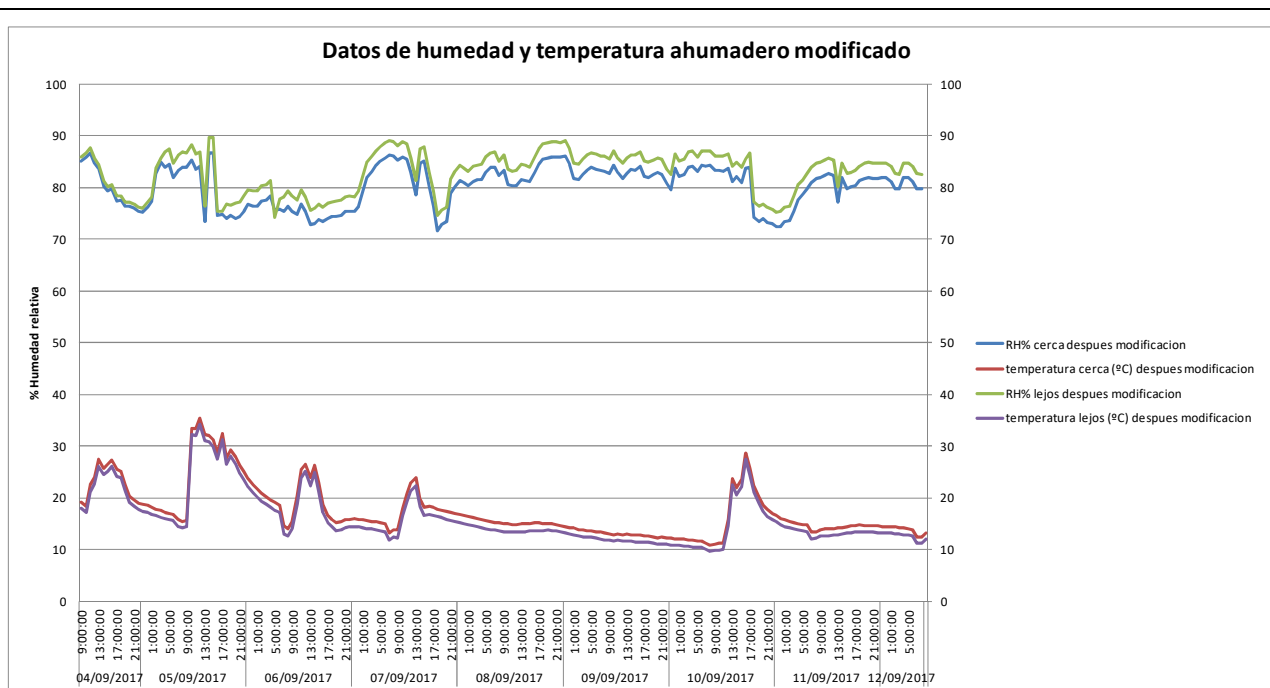


Figura 2. Salida de aire habilitada en la parte baja del ahumadero para facilitar la ventilación

TAREA 7.2: Planificación de monitorizaciones y controles de parámetros

Los termómetros que controlan temperatura y humedad se colocaron en el carro que contiene producto situado más cerca del punto de combustión y en el carro que contiene producto situado más alejado del punto de combustión y así poder monitorizar las temperaturas/humedades que se alcanzan en las distintas zonas del ahumadero.

A continuación se muestran los datos monitorizados para la empresa evaluada, el periodo de estudio se corresponde a las fechas (04-9-17 al 12-9-17):



Gráfica 18. Representación gráfica de las humedades relativas (escala eje izquierdo) y de las temperaturas (escala eje derecho °C) registrada con dos termómetros.

Como se puede observar en la figura existen varios puntos donde la temperatura se incrementa (hasta valores alrededor de los 35.4 °C, en el termómetro colocado cerca de la combustión) una vez se ha estabilizado la temperatura en el habitáculo, momentos en los cuales se observa una disminución de la humedad relativa (mínimo alcanzado 72 % RH). Se puede observar también que los valores máximos de temperatura alcanzados cerca del fuego son ligeramente mayores que los alcanzados lejos del fuego, y en el caso de la humedad los valores mínimos se alcanzan cerca del fuego. Pero en ambos casos, tanto temperatura como humedad se observa una mejora de los valores observados ya que en este caso la empresa antes de la modificación presentaba valores máximos de temperatura alrededor de 37 °C y valores mínimos alcanzados de humedad de 47 %, los cuales no eran aconsejables por las razones anteriormente mencionadas, con lo cual la modificación realizada en el ahumadero permite alcanzar valores de temperatura y humedad óptimos para controlar la generación de PAHs en el proceso y permitir el adecuado tratamiento del producto.

Se llevó a cabo un control de del secado/fermentación del producto (pH, A_w y humedad %) en las nuevas condiciones a lo largo de los distintos días de ahumado. A continuación se recogen los datos promedio obtenidos para los tres indicadores del secado/fermentación del producto a lo largo de los distintos días de ahumado en paralelo con el control del contenido de HAPs en producto final. Estos controles se aplicaron a la matriz chorizo, tanto en chorizo cerca del fuego como chorizos lejos del fuego.

A la vista de los resultados se puede concluir que el proceso de fermentación y secado del producto son adecuados y que las modificaciones realizadas en el ahumadero no afectan a dichos valores.

Además se llevó a cabo una cata donde se evaluaron los parámetros sensoriales que se habían fijado para el chorizo, encontrándose un perfil organoléptico adecuado y similar al que se había obtenido

inicialmente para el producto. Con lo cual se concluye que las modificaciones realizadas no afectan sensorialmente al producto final.

Se procedió también a evaluar los PAHS tanto en producto cerca como lejos del fuego, los resultados obtenidos se recogen a continuación:

	Concentración benzopireno	Legislación Benzopireno	Concentración Suma PAHs	Legislación Suma PAHs
Chorizo cerca	0.6	2/5	7.8	12/30
Chorizo lejos	<0.5	2/5	5.2	12/30

Tabla 58: Valores promedio de concentraciones de benzopireno y PAHs en producto final expresadas en $\mu\text{g/Kg}$, ppb.

Tal y como se observa en la tabla los valores de PAHS obtenidos cumplen con los requisitos de la legislación establecidos tanto con los que están en vigor como con los mas restrictivos.