

AGR - VET 14 - AFFUMICAMENTO - FUMO LIQUIDO

docente Patrizia Cattaneo

Riferimenti bibliografici

Food industria, n.9, 2000

Handbook of Food Preservation, Shafiur Rahman ed., Marcel Dekker inc., 1999, 11/1/367)

Marenzi Chiara, I prodotti carnei affumicati (appunti per studenti)

Meat and Meat products, Varnam & Sutherland, Chapman & Hall, 1995 (3/217, 3511)

Technologies des produits charcuterie et des salaisons, Paule Durand coord., Editions Tec & Doc, 1999

AFFUMICAMENTO o AFFUMICATURA

L'affumicatura è la tecnica di conservazione più antica attuata dall'uomo. Data dalla scoperta del fuoco, più di 90.000 anni fa. Probabilmente fu casualmente scoperto che i pezzi di carne appesi sopra il fuoco nelle caverne, allo scopo di evitare l'attacco delle mosche e degli insetti, si conservavano più a lungo e acquisivano un sapore migliore.

Anche nella tradizione contadina era abitudine appendere nel camino carni e salsicce ottenendo un insieme di prodotto affumicato, essiccato e cotto. Nel 1800 gli affumicatori professionali si componevano di un'unica camera di mattoni dove era bruciata segatura o legna e nella quale erano appesi i prodotti. Attualmente i generatori di fumo sono distinti dalla camera di affumicatura.

Lo scopo originario dell'affumicamento era l'aumento della conservazione per essiccamento superficiale (con aumento della concentrazione degli ingredienti della concia) e per deposizione di composti antimicrobici. In molti casi la temperatura durante il processo di affumicamento era sufficientemente alta da ridurre il carico superficiale di microrganismi in modo significativo. La situazione oggi è diversa poiché il processo ha scarso effetto sulla stabilità microbiologica dei prodotti ed è applicato principalmente per l'effetto sulle proprietà sensoriali e l'affumicamento è abbinato ad altre tecniche conservative. La temperatura stessa del fumo può essere sufficiente a ridurre significativamente il numero di microrganismi.

Entro certi limiti si possono usare tante temperature, ma per i prodotti carnei due regimi sono più comuni: l'affumicamento a freddo (per tempi lunghi) a 32-38°C per 15 – 18 ore e l'affumicamento a caldo, fatto a 60°C per 2 – 4 ore. In genere le carni vengono affumicate durante l'essiccamento e non dopo per evitare eccessive perdite di peso.

L'effetto batteriostatico dipende dalla temperatura di trattamento, giungendo fino a conte di 10^4 ufc/cm². I Gram negativi sono più sensibili al calore dei Gram positivi, con aumento relativo dei cocchi e dei batteri lattici.

L'effetto conservativo proprio del fumo si esplica sia asciugando la superficie, sia per deposizione di sostanze antimicrobiche: fenoli, carbonili e acidi organici a basso peso molecolare. I composti fenolici riducono l'ossidazione dei grassi.

AFFUMICATURA

Scopi: conferire all'alimento aroma
colore
aumento di valore
aumento di conservabilità

L'affumicatura non deve determinare alcun rischio per la salute umana.

SCHEMA DELL'AFFUMICATURA

combustione prodotti vegetali (segatura, trucioli)



circa 10000 prodotti chimici

fumo



circa 800 composti identificati

alimento



alimento affumicato circa 100 composti identificati

DEFINIZIONE DI FUMO

Il fumo è il prodotto della combustione lenta ed incompleta del legno, in assenza di fiamma ed in atmosfera povera di ossigeno.

COMPOSIZIONE DEL LEGNO (secondo specie vegetale e umidità)

▪ cellulosa		40-48%
▪ emicellulose:	esosani	3-13%
	pentosani	9-22%
▪ lignina		22-30%
▪ resine e grassi		1-3%
▪ ceneri		1-2%

COSTITUZIONE CHIMICA ELEMENTARE DEL LEGNO (orientativa)

carbonio	50 %
ossigeno	43
idrogeno	6
altri elementi	1

TIPI DI LEGNO (SEGATURA E/O TRUCIOLI) PIU' COMUNEMENTE IMPIEGATI

LEGNI DURI quercia, faggio, noce, castagno, alberi da frutto

LEGNI TENERI ontano, tiglio, pioppo, salice, potature vite

ESSENZE AROMATIZZANTI (arbusti e piante aromatiche):

corbezzolo, erica, ginepro, lentisco, maggiorana,
origano, ginepro, salvia, timo, rosmarino

DA EVITARE: conifere e legni resinosi, legname fresco.

PROIBITI: legna e vegetali impregnati, colorati, incollati, dipinti o trattati in modo analogo.

PRODUZIONE DEL FUMO

- affumicatoio tradizionale
- generatori a incandescenza (elettrici o a gas)
- generatori a frizione
- generatori a vapore

TEMPERATURA COMBUSTIONE

Tra 300 e 400°C, con optimum a 340°C

A temperatura > 400°C aumento produzione PAH

Composti acidi e carbonili: si formano dai 200°C,

Composti fenolici, sono prodotti a temperatura più alta

PURIFICAZIONE DEL FUMO

- passaggio in percorsi obbligati
- campi elettrici
- lavaggio in acqua

In questa fase il fumo è portato alla temperatura ottimale richiesta per un certo prodotto.

COMPOSIZIONE DEL FUMO

E' costituito da due fasi che compongono un sistema instabile, in costante evoluzione.

<i>fase dispersa o discontinua</i>	<i>fase disperdente o continua</i>
liquida in goccioline (diametro 0,1 – 10 µm) cariche elettrochimicamente, vaporizza a reintegrare fase vapore; spesso è separata per filtrazione elettrostatica del fumo; non contribuisce alle proprietà sensoriali	stato di vapore o gassoso, contribuisce in massima parte a dare proprietà aromatizzanti e coloranti fissandosi sul prodotto.

Si deve evitare che contenga particelle solide di materiale incombusto.

PARAMETRI INFLUENZANTI LA COMPOSIZIONE QUALI-QUANTITATIVA DEL FUMO

- **riguardanti la tecnologia di produzione del fumo:**
 - natura, composizione e umidità del legno
 - temperatura di combustione
 - quantità di ossigeno (flusso d'aria insufflata)
 - tipo di generatore

- **riguardanti la tecnologia di affumicamento:**
 - temperatura dell'affumicatoio
 - umidità dell'affumicatoio

TECNOLOGIA DELL'AFFUMICAMENTO

Temperatura di affumicamento

- **a freddo:** da + 15°C a + 25°C per insaccati da stagionare e per i prodotti che non devono essere cotti (salmone),
- **intermedio:** da + 25°C a + 50°C
- **a caldo:** da + 50°C a + 85°C, per i prodotti da cuocere e viene fatto durante la cottura in forni appositamente attrezzati.

I FASE: adsorbimento delle sostanze contenute nel fumo alla superficie dell'alimento.

II FASE: migrazione dei composti solubili all'interno degli alimenti.

L'adsorbimento e la migrazione sono influenzate da:

1. densità del fumo: l'adsorbimento superficiale è direttamente proporzionale alla densità,
2. temperatura del fumo e dell'alimento,
3. umidità relativa del fumo (ottimale a 70-80%),
4. grado di rimescolamento del fumo,
5. durata dell'esposizione,
6. natura dei prodotti (composizione e tipo di budello),
7. carico nella cella.

EFFETTO DEL FUMO SULLE PROPRIETA' SENSORIALI DEGLI ALIMENTI

Influenza sul gusto:

E' il primo effetto ricercato dal produttore.

Essendo molti composti liposolubili, gli alimenti grassi assumono più facilmente l'aroma di fumo.

Concorrono tutti i composti, ma più importanti sono, nell'ordine:

**composti fenolici
composti carbonilici,
lattoni.**

I primi apportano sapore tipico, ma monotono e poco apprezzato. Più indispensabili sono il guaiacolo e il siringolo; il sapore è completato armoniosamente da carbonili, lattoni, furani e derivati furanici.

I composti del fumo possono essere precursori dell'aroma e l'aroma deriva dalla reazione tra questi composti e i componenti del prodotto, si pensa essenzialmente a reazioni con le proteine

Effetto sul colore:

E' il secondo aspetto ricercato dal produttore.

La tonalità di colore dipende dal legno usato per la produzione del fumo, dal tipo di alimento, densità, composizione del fumo e sua temperatura, durata di esposizione e dal tipo di reazioni che si svolgono a contatto con l'alimento.

Responsabili del colore: composti carbonilici per reazione con le proteine mediante reazioni di Maillard.

Colori più intensi con fumi più ricchi di composti catramosi, mentre colori più cupi si hanno con legni resinosi

un aspetto brillante superficiale è fornito da resine polimerizzate tra fenoli e carbonili.

Nei prodotti con nitrito il fumo stabilizza i nitrosopigmenti, il colore appare rosso scuro per l'effetto dell'essiccamento e coagulazione superficiale.

Lo sviluppo del colore è molto lento e c'è la possibilità di accentuarlo con coloranti innocui.

Effetto sulla consistenza

L'effetto è evidente sul budello naturale, dove le aldeidi reagiscono con le proteine dando una consistenza maggiore, che causa la croccantezza dei wurstel, molto apprezzata.

Questo effetto non è possibile nei wurstel pelabili in budello cellulosico.

Altri effetti

Effetto sulla stabilità microbiologica

Molti composti del fumo hanno azione battericida o batteriostatica, soprattutto la formaldeide e i composti fenolici, ma l'effetto batteriostatico è dato dalla temperatura di cottura o in superficie sulla flora vegetativa.

L'attività maggiore si ha con i Gram negativi (Enterobacteriaceae, attività scarsa con gli altri contaminanti, nulla con lieviti e muffe.

Effetto antiossidante sui grassi:

m

dato da fenoli, specie quelli ad alto punto di fusione, effetto particolarmente gradito per i prodotti a base di carne di pollo.

Effetti indesiderati

- **Minimi sul valore nutritivo.**
Si descrive una diminuzione della digeribilità delle proteine, per denaturazione dello strato esterno, riduzione del contenuto di aminogruppi e della biodisponibilità della lisina.
- **Contaminazione da idrocarburi aromatici policiclici, molti dei quali procancerogeni (trascurabile nell'affumicatura industriale).**
- **Formazione di N-nitrosogruppi.**

Deterioramento e sicurezza igienica dei prodotti affumicati

La conservazione dei prodotti affumicati è dovuta a :

fumo + trattamenti conservativi

La conservazione a T di refrigerazione, il sottovuoto, il nitrito (non ammesso nel pesce) contribuiscono alla conservazione

Più a rischio i prodotti affumicati a freddo, a basso tenore di sale, alta umidità, assenza di additivi.

Esempio:

Salmone affumicato

alterazioni:

- di tipo putrefattivo per germi produttori di H_2S e NH_3
- di tipo acido (lattobacilli eterofermentanti)
- ammuffimenti

rischi sanitari:

- se $T > 10^\circ C$ \Rightarrow Cl. botulinum tipo A e B proteolitici
- se $WPS > 3,5\%$ e $T < 3^\circ C$ \Rightarrow escluso rischio Botulino
- confezionamento SV a MAP \Rightarrow possibile aumento rischio Botulino
- se $WPS > 5\%$ \Rightarrow L. monocytogenes non cresce
- affumicamento a freddo \Rightarrow sopravvivenza larve parassiti

FUMO LIQUIDO

È un prodotto naturale, un concentrato di fumo che è utilizzato per conferire l'aroma di fumo a prodotti alimentari senza ricorrere all'affumicatura.

In Europa si è diffuso dal 1980, principalmente nelle nazioni del nord, dopo ampio impiego in USA e Canada.

Il fumo liquido, o essenza di fumo, fu preparato negli Stati Uniti alla fine del 1800 dove oggi è utilizzato nella produzione del 76 % degli alimenti affumicati, mentre in Europa il suo impiego è limitato al 20 – 30 % dei prodotti affumicati.

In Italia il suo impiego è consentito dal 1992 con D.L. 25 gennaio, n.107, che regola gli aromi destinati ad essere impiegati negli alimenti, in recepimento di direttive CEE.

La diffusione dell'uso del fumo liquido è dovuta a diversi fattori:

- praticità di impiego con riduzione di costi e tempi;
- facilità di dosaggio;
- permette di controllare la presenza di sostanze indesiderabili (PAH) perché dannose o con indesiderabili caratteristiche sensoriali;
- il suo impiego non è riservato alle industrie che possiedono l'impianto di produzione del fumo, si evita l'acquisto della legna, non si devono gestire camere di combustione né smaltire i rifiuti;
- considerevole riduzione dell'impatto ambientale che hanno invece gli impianti di affumicatura tradizionali.

Preparazione del fumo liquido

Il fumo liquido è ottenuto dalla combustione di legnami adatti e selezionati. In Europa è utilizzato quasi esclusivamente legno di faggio perché l'aroma ottenuto è particolarmente gradito ai consumatori europei, mentre in America si usa quasi esclusivamente legno di hickory, una varietà di noce. Il legno viene pulito ed essiccato fino ad un tasso di umidità di 1%.

Per pirolisi del legno in una camera di combustione a temperatura tra 300° e 400°C si produce fumo che è convogliato ad una torre di condensazione dove in controcorrente incontra un flusso d'acqua; l'acqua capta le molecole contenute nel fumo, cade in una vasca di decantazione dove catrame ed oli si separano e possono essere riciclati per la combustione. La concentrazione della miscela acquosa ricca di aromi di fumo è corretta e talvolta filtrata su carbone. Un altro sistema comprende invece il gorgogliamento in acqua fredda del fumo prodotto e la concentrazione in aromi della miscela. Segue la depurazione per estrazione e filtrazione e si ottiene un liquido denso, come pece, ricco di sostanze aromatiche e povero in PAH's (concentrazioni dell'ordine di 0,1 – 1 µ/kg), acido. Il fumo può essere raccolto in oli vegetali. Le soluzioni concentrate ottenute sono vendute diluite alla concentrazione di 1 – 3 %, riducendo ulteriormente la concentrazione in PAH's.

Fumo liquido sintetico è prodotto miscelando fenoli; produce risultati organolettici vicini a quelli ottenuti con i condensati di fumo.

Modalità di impiego

Può essere **applicato alla superficie** dei prodotti con tre modalità: per immersione, docciatura, nebulizzazione. Può essere usato per riprodurre fumo per mezzo del calore e per il trattamento dei budelli. Oppure può essere direttamente **incorporato** o iniettato nell'impasto.

La nebulizzazione è usata per salumi di piccole dimensioni come salsicce e wurstel e per formaggi in piccole pezzature, mentre l'immersione e la docciatura sono preferibili per salumi e formaggi di grandi dimensioni.

I tempi di atomizzazione, docciatura ed immersione variano in base alla tipologia del prodotto.

Le applicazioni di superficie sono da preferirsi perché gli acidi contenuti nel fumo liquido possono concorrere alla coagulazione superficiale delle proteine e promuovere la formazione della cosiddetta “pelle” sul prodotto. L'irrorazione è fatta solitamente a 38°C, temperatura alla quale è molto alta la penetrazione per la differenza rispetto alla temperatura ambiente. Temperature più alte (massimo 60°C) possono essere usate con vantaggio economico, se l'impianto è fornito di recupero dei fumi esausti. Temperature più alte sono sconsigliate perché potrebbero causare la spaccatura dei budelli animali.

La maggior parte della penetrazione e deposizione avviene entro i primi secondi di contatto ed è consigliabile l'applicazione intermittente, a più riprese.

Nel caso si desideri incorporare l'aroma, si può diluire il prodotto nella salamoia, come avviene nella produzione del provolone affumicato o di altri formaggi salati, dove i formaggi vengono immersi nella salamoia badando che siano completamente coperti di liquido e che tra le forme non ci sia contatto. Il tempo di immersione può variare da 5 a 20 minuti secondo l'intensità di colore e sapore che si vuole ottenere. Seguono poi l'asciugatura, l'inceratura e il confezionamento.

Nell'affumicamento dei prodotti trattati con nitriti la miscelazione diretta nell'impasto è sconsigliabile per il rischio di formazione di nitrosammine. E' comunque applicata, ma il liquido va aggiunto diluito al termine del ciclo di macinatura e miscelazione, lasciando appena il tempo per distribuirlo uniformemente. Occorre anche fare attenzione al pH basso del prodotto (pH 2,5) che potrebbe causare una certa denaturazione proteica e interferire con le proprietà gelificanti della miscela carnea.

Le quantità impiegate sono (usando una soluzione 6%):

- per prodotti con aroma delicato, come mortadelle e wurstel, 125 – 250 g/100 kg
- per salami stagionati e semi-stagionati 375 g/ 100 kg.

Sono ora disponibili aromi di fumo supportati su una base di destrina, che si aggiungono in forma secca all'impasto in quantità di 250 – 500 g/100 kg di carne.

Gli svantaggi dell'uso del fumo liquido comprendono:

- maggiore ritenzione d'acqua del prodotto
- riduzione della già scarsa attività antibatterica, specialmente su lieviti e muffe
- la formazione eventuale di nitrosammine
- irregolare deposizione sulla carne, ovviata da precipitazione elettrostatica
- per conferire stabilità ai prodotti spesso si deve usare il sottovuoto
- l'aroma ottenuto non soddisfa pienamente nei prodotti tradizionali

Legislazione

L'impiego del “fumo liquido” è regolamentato da D.Lgs. 25 gennaio 1992, n. 107 Attuazione delle direttive 88/388/CEE e 91/71/CEE relative agli aromi destinati ad essere impiegati nei prodotti alimentari ed ai materiali di base per la loro preparazione.

Il fumo liquido è definito “ **aromatizzante di affumicatura**”: *un estratto di fumi impiegato nei procedimenti tradizionali di affumicatura degli alimenti.*

I requisiti di purezza specifici degli aromi di fumo sono riportati all'Allegato III:

“Il fumo deve essere ottenuto per combustione di legna o di vegetali o parti di essi allo stato naturale, ad esclusione di legna o vegetali impregnati, colorati, incollati, dipinti o trattati in modo analogo.”

L'estratto di fumo (fumo liquido) non deve contenere:

Benzo (a) pirene	non più di 10 mg/kg
Benzo (a) antracene	20 mg/kg
As	3 mg/kg
Hg	1 mg/kg
Cd	1 mg/kg
Pb	10 mg/kg
Nitrosammine volatili	inferiori a 1 mg/kg

All'art. 6 il decreto indica, tra le limitazioni, che **“L'impiego di aromi non deve comportare** la presenza, nei prodotti alimentari immessi in commercio, delle sostanze indesiderabili che figurano nell'allegato IV in quantità superiori a quelle stabilite nell'allegato stesso.”

All'Allegato IV è indicata la quantità massima delle sostanze indesiderabili presenti nei prodotti alimentari finali in seguito all'impiego di aromi; la sostanza è una sola:

3,4-Benzopirene ammesso al massimo in quantità di 0,03 mg/kg nei prodotti alimentari (e nelle bevande).

IDROCARBURI AROMATICI POLICICLICI (PAH's)

PAH's sono formati dalla combustione incompleta di materiale organico. Nei cibi cotti sono tipicamente formati dalla pirolisi del grasso a temperature sopra 400°C. Questo può accadere se il grasso fonde e cola venendo a contatto con le braci o superfici molto calde. I tipi di cottura che promuovono questa formazione sono quindi limitati. PAH's sono formati anche da altri componenti, ma, probabilmente, il prodotto ottenuto non è commestibile. PAH's generati nei trattamenti termici sono stati ritrovati in carne e pesce alla carbonella, arachidi e caffè tostato. La quantità di PAH dipende dalla distanza dalla fonte di calore il tempo di cottura e se il grasso fuso gocciola sulla fonte di calore.

In carni arrostate o grigliate commercialmente i valori individuali di PAH cancerogeni sono inferiori a 10 ng/g. In carni trattate in laboratorio il contenuto superava i 50 ng/g .

I cancerogeni comunemente trovati sono Benzo (a) pirene, Benzo(a)antracene, Benzo (e) pirene, Benzo(b) fluorantene, Benzo (j) fluorantene, Crisene, Dibenzoantracene (a,h) e (a,j), indenopirene.

Altre fonti alimentari di PAH's sono: i cibi affumicati e cibi non trasformati come cereali, vegetali, frutta, prodotti ittici esposti a inquinamento ambientale e gli oli vegetali.

15 PAH's derivanti da diverse fonti di esposizione sono stati identificati come cancerogeni negli animali. Tra questi, solo 4 sono stati testati per via orale e hanno dato indicazioni positive di cancerogenicità: Benzo (a) antracene, Benzo (a)pirene, Dibenzoantracene, e 7H Dibenzoantracene.

Gli organi bersaglio per questi composti nei roditori sono prestomaco, polmoni, fegato e vasi sanguigni del topo, ghiandola mammaria delle femmine di ratto e topo. E' stata osservata tossicità ai sistemi riproduttivo, ematopoietico e ad altri organi,

Si possono ragionevolmente considerare cancerogeni anche per l'uomo i PAH's cancerogeni presenti negli alimenti.

Le fonti principali di esposizione non occupazionale per l'uomo sono il fumo, l'aria inquinata, il cibo e l'acqua contaminata da effluenti di combustione. Stime di esposizione al rappresentante tipo Benzopirene indicano che il fumo di sigarette e il cibo costituiscono la maggior fonte, con un'introduzione giornaliera di 0.44 microgrammi e di 0.16-1.6 microgrammi, rispettivamente, comparati ai $9.5 - 43.5 \times 10^{-3}$ microgrammi in aria contaminata e ai $1,1 \times 10^{-3}$ in acqua contaminata.

Studi recenti sulla dieta totale degli olandesi indicano che la fonte principale di PAH cancerogeni è il cibo, con circa 3 – 7 microgrammi /giorno.

I maggiori contributi sono, nell'ordine, quelli forniti da cereali, zucchero, dolci, oli e grassi. Le arachidi tostate, nella categoria degli alimenti grassi, contribuiscono con una parte sproporzionata, considerando la loro presenza nella dieta.

I prodotti carnei non apportano quantità importanti di PAH, considerando che le carni e i pesci affumicati e cotti alla brace non costituiscono una parte importante della dieta degli olandesi. Nei paesi dove il consumo di questi prodotti è alto il discorso è diverso.

Si calcola che 200 g /giorno di carne alla brace (contenente 22 ng/g di Benzopirene, Benzoantracene, Crisene) apportino più di 4 microgrammi /giorno, quantità stimata pari a quella di tutti i PAH cancerogeni introdotti da tutte le fonti/giorno.

Nei ratti alimentati a forza è stato indotto tumore benigno al prestomaco, con quantità di 4000 volte quelle assunte nel peggiore dei casi dall'uomo, che peraltro non ha questo tratto dell'apparato digerente, più simile istologicamente all'esofago.

Attività biologica dei PAH's

Non sono cancerogeni chimici diretti, ma devono andare incontro ad una serie di ossidazioni metaboliche da parte del sistema enzimatico microsomiale ossidasi a funzione mista (MFO); dapprima si forma un epossido, segue una idratazione a diolo, poi ossidato a dioloepossido. Si pensa che sia il dioloepossido a legarsi al DNA e ad iniziare la cancerogenesi.

Origine della contaminazione delle derrate alimentari da

IDROCARBURI AROMATICI POLICICLICI (PAH's)

Contaminazione dell'ambiente:

- **Produzione di energia per usi industriali e domestici,**
- **Distruzione dei rifiuti,**
- **Incendi,**
- **Distillazione di idrocarburi fossili,**
- **Produzione di carbon coke.**



aria



acqua



suolo



Derrate alimentari



Contaminazione con la tecnologia degli alimenti:

- **Idrogenazione dei grassi,**
- **Tostatura,**
- **Cottura,**
- **Affumicamento,**
- **Additivi e coadiuvanti di lavorazione.**