



NITRATI E NITRITI: loro trasformazione nei salumi

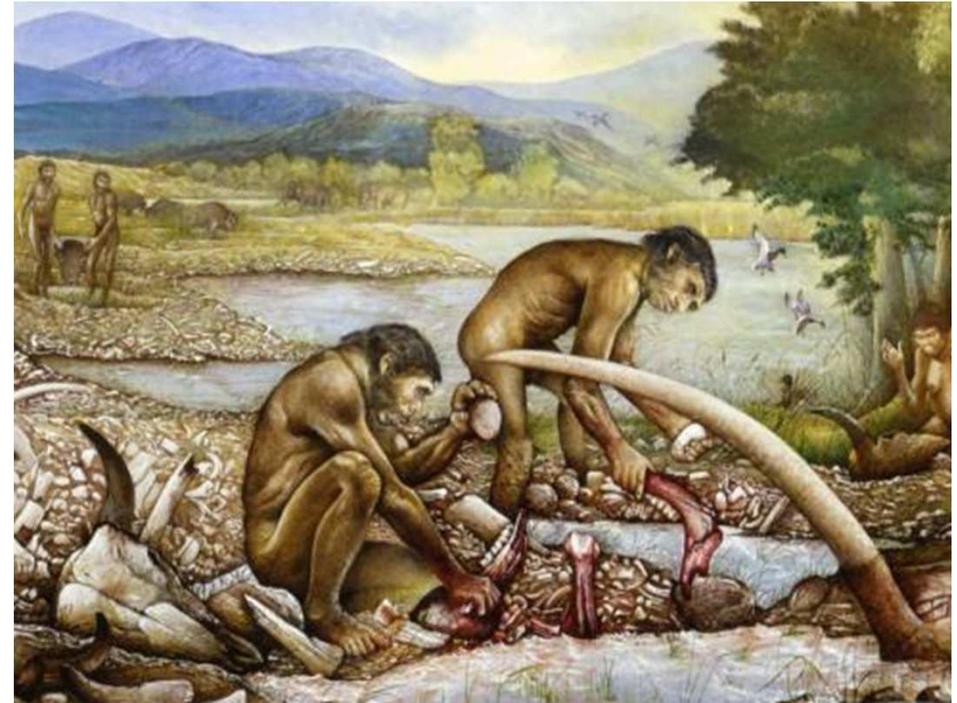
ASPETTI MULTIDISCIPLINARI PER IL MIGLIORAMENTO
DELLA QUALITA' DEI SALUMI.
UNIVERSITA' DELLA CALABRIA
9 NOVEMBRE 2019

Dott.ssa Oliverio Stefania

Due problematiche affrontate dall'uomo e legate al cibo, fin dalla preistoria erano:

- Come procurarsi il cibo?
- Come conservarlo?

Lo scopo della conservazione dell'alimento è quello di evitarne le alterazioni nel tempo.



Le cause di deterioramento degli alimenti sono dovute a:

Microrganismi (batteri, muffe ..), **enzimi**, **macrorganismi** (insetti, larve, topi..), **condizioni ambientali** di luce, temperatura, umidità, ossigeno, responsabili di vari fenomeni degradativi.

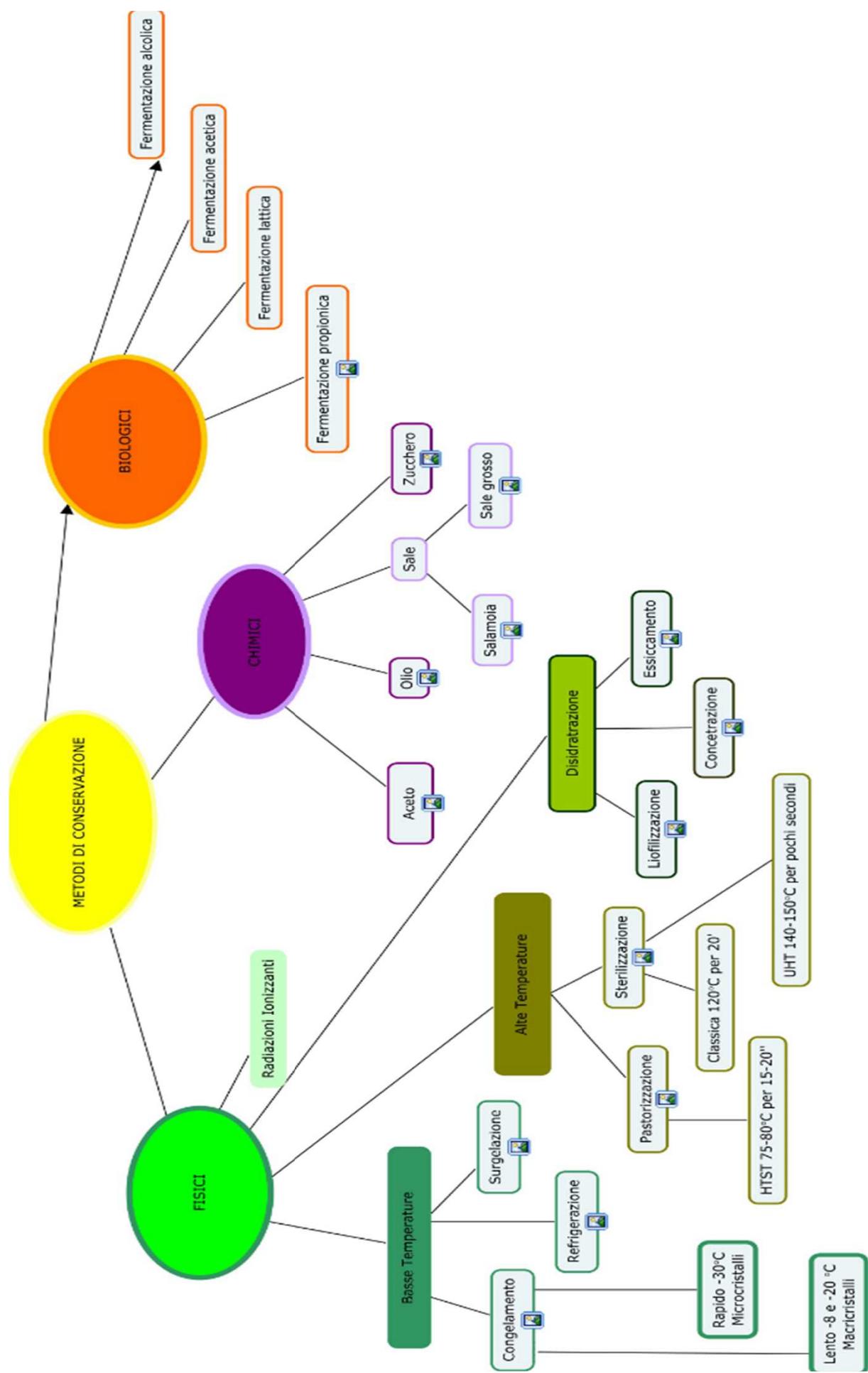
Una buona conservazione consente di disporre dell'alimento per un tempo più lungo, in qualunque periodo dell'anno. La scelta del metodo di conservazione è condizionata:

- Dal **tipo dell'alimento** da trattare;
- Dal **tempo di conservazione** previsto;
- Dalle **preferenze dei consumatori**.

I metodi di conservazione si basano su meccanismi che riducono il rischio di alterazione.

In particolare le tecniche conservative che agiscono sui batteri hanno un effetto:

- **Batteriostatico**, se bloccano o limitano l'attività e lo sviluppo dei batteri;
- **Battericida**, se distruggono completamente tutti i microbi e le spore presenti negli alimenti.



Metodi fisici

Basati su:

- Variazioni di temperatura: refrigerazione, congelamento, surgelazione, pastorizzazione, sterilizzazione.
- Sottrazione di acqua: concentrazione, essiccamento, liofilizzazione.
- Uso di radiazioni: ultraviolette, ionizzanti.
- Eliminazione o modificazione dell'aria: sottovuoto, atmosfera modificata e controllata.

Metodi chimici

Basati su:

- Aggiunta di conservanti naturali: zucchero, sale, olio, aceto, alcol.
- Uso di conservanti artificiali o chimici: antimicrobici, antiossidanti.

Metodi chimico – fisici

- Affumicamento

Metodi biologici

- Processi di fermentazione che avvengono per azione dell'alcol o dell'acido lattico.

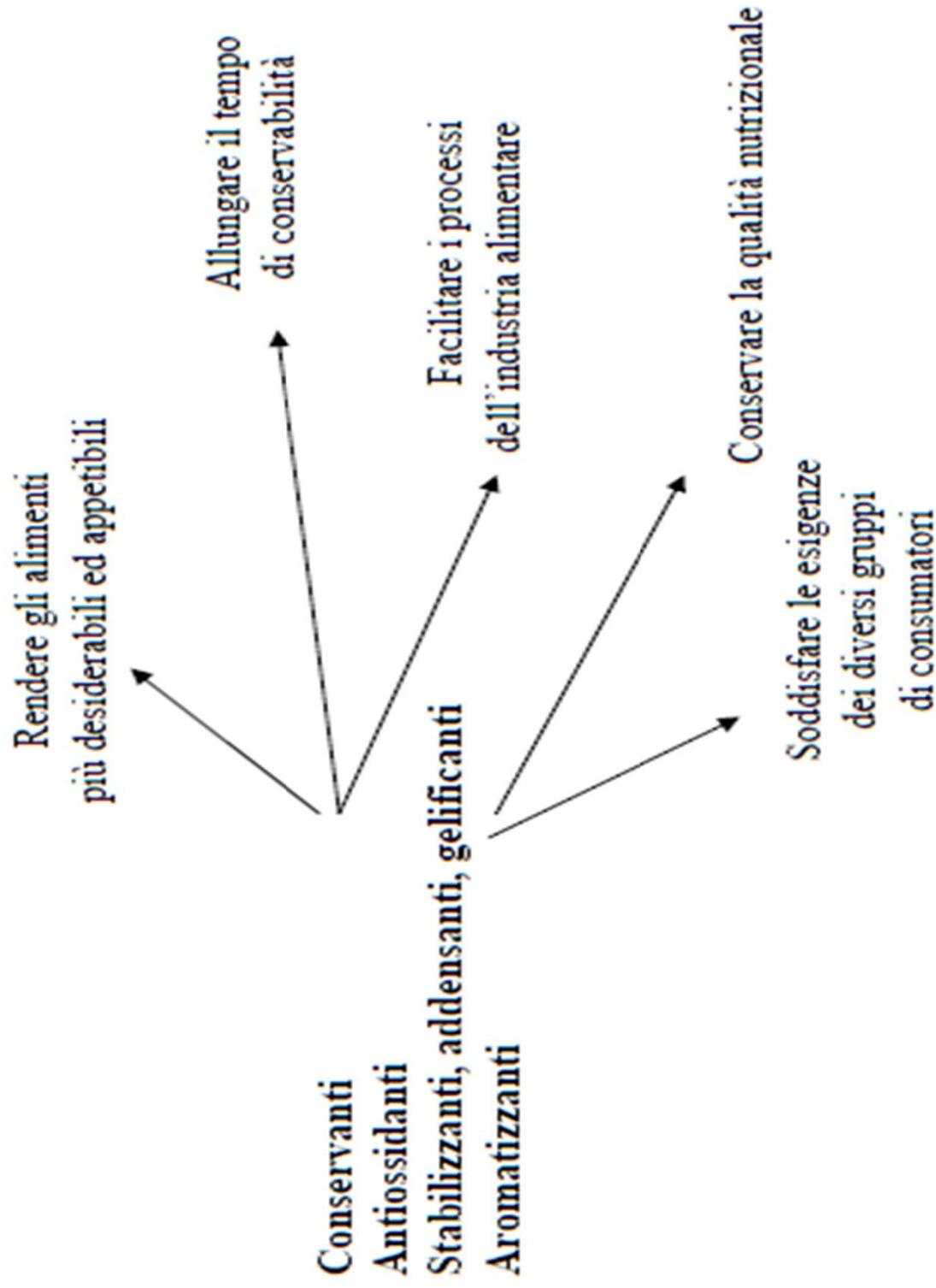
Additivi

Gli additivi chimici sono sostanze aggiunte volontariamente agli alimenti.



Il termine <<additivo alimentare>> è definito chiaramente dall'**art. 3 del Reg. 1333/2008**, secondo il quale si intende:

<<qualsiasi sostanza abitualmente non consumata come alimento in sé e non utilizzata come ingrediente caratteristico di alimenti, con o senza valore nutritivo, la cui aggiunta intenzionale ad alimenti per uno scopo tecnologico nella fabbricazione, nella trasformazione, nella preparazione, nel trattamento, nell'imballaggio, nel trasporto o nel magazzinaggio degli stessi, abbia o possa presumibilmente avere per effetto che la sostanza o i suoi sottoprodotti diventino, direttamente o indirettamente, componenti di tali alimenti>>.



Si possono distinguere in **tecnologici** e **non tecnologici**.

I non tecnologici includono gli edulcoranti, i coloranti, esaltatori dell'aroma e sostitutivi dello zucchero.

I secondi danno un supporto tecnologico, finalizzato ad avere un prodotto:

- Igienicamente sicuro
- Stabile nel tempo

Gli additivi devono avere delle caratteristiche quali:

- non devono interagire con i costituenti dell'alimento,
- non devono mascherarne il naturale deterioramento
- **non devono rappresentare un rischio per la salute.**

Sicurezza tossicologica

La concentrazione di un conservante che nella prova sull'animale non provochi effetti tossici (**No effect level, NOEL**), diminuita dal fattore di sicurezza 100, viene chiamata **DGA (Dose Giornaliera Accettabile)**.

Il valore DGA indica la **quantità legale massima** di un conservante, tollerabile in un determinato alimento, espressa in mg/kg di peso corporeo/die.

L'assunto che nitrati e nitriti facciano male deriva da studi degli anni '50 e '60 del secolo scorso, secondo cui il nitrito reagisce con le **ammine** e le **ammidi secondarie** presenti nella carne, nei salumi e nel corpo umano dando **nitrosammine** ed **N-nitrosammidi** (sostanze cancerogene).

Nitrati e Nitriti

- Nitrato di Sodio (E251) e di potassio (E252)
- Nitrito di Sodio (E250) e di potassio (E249)

N.E.	Denominazione	Prodotti	Dose massima che può essere aggiunta durante la fabbricazione (espressa come sale di Na)	Dose massima residua (espressa come sale di Na)
E249	Nitrito di potassio	Prodotti a base di carne	150 mg/Kg	-
E250	Nitrito di sodio	Prodotti a base di carne sterilizzati ($F_0 > 3,00$)	100 mg/Kg	
E251	Nitrato di sodio	Prodotti a base di carne NON trattati termicamente	150 mg/Kg	-
E252	Nitrato di potassio			

Azione dei Nitrati e Nitriti

- Stabilizzante del colore:
mantengono il colore rosso vivo della carne
- Azione antiossidante:
frenano l'ossidazione dei grassi
- Azione selettiva:
favoriscono i lattobacilli e micrococchi
- Azione antimicrobica:
impediscono la moltiplicazione di *Clostridium botulinum*
- Flavour

**Come si trasformano
nei salumi ??**



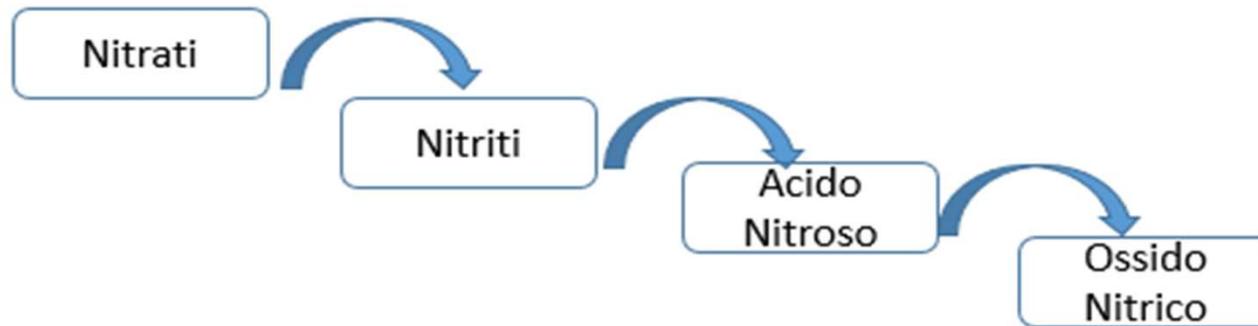
Il **Nitrito di Sodio** (NaNO_2 E250) non può essere aggiunto da solo negli alimenti, viene aggiunto solo in miscela con cloruro di sodio o indirettamente come **Nitrato** dal quale deve prima formarsi il nitrito per attività microbiologica.

La **Fermentazione** è il processo che porta alla produzione di salumi ed avviene per opera di batteri: micrococchi e batteri lattici sono i principali responsabili.

La loro azione avviene in presenza di zuccheri, la fermentazione lattica degli zuccheri porta all'**acidificazione** della matrice grazie alla formazione di acido lattico e acido acetico. L'abbassamento del pH a 5,3 (punto isoelettrico della carne) determina: coagulazione proteica, stabilità del colore e stabilità batterica.

I batteri responsabili della fermentazione essendo nitrato-riduttori, riducono i nitrati in nitriti attraverso l'enzima nitratoriduttasi.

Infine, per reazione chimica spontanea in mezzo acido, si ha la conversione dei nitriti (NO_2) in acido nitroso (HNO_2) che poi si converte in ossido nitrico (NO).



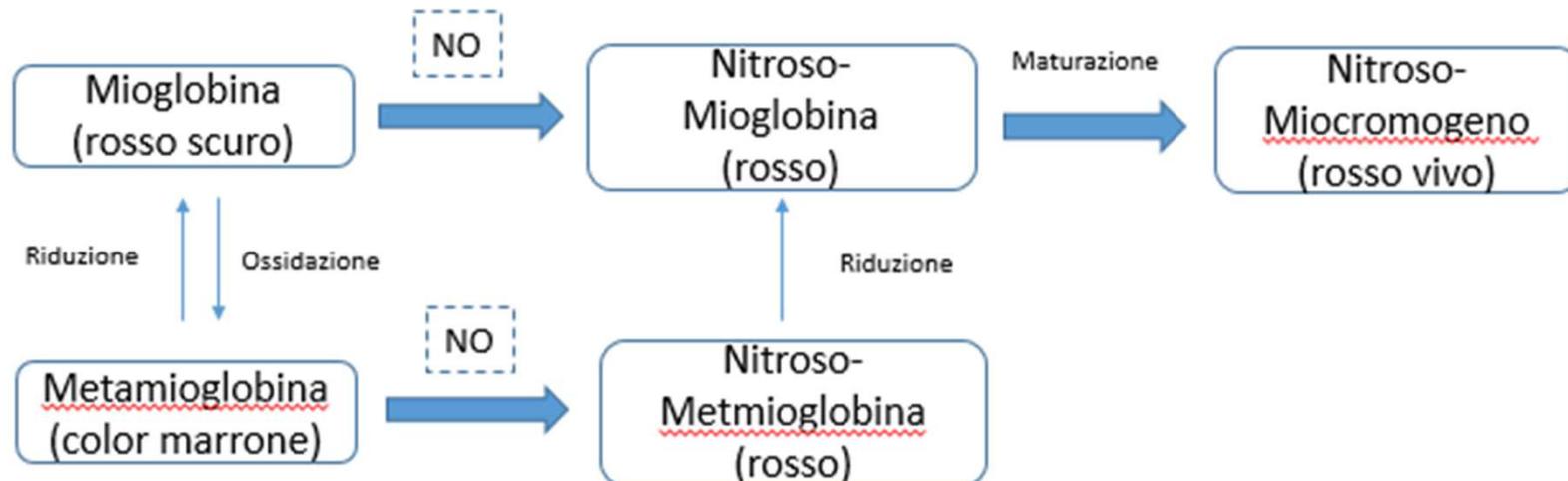
L'ossido nitrico (NO) si lega alla mioglobina presente nella carne formando la nitrosomioglobina (rosso vivo).



Il mantenimento del colore rosso della carne, a partire dalla fase di maturazione, è però dato dall'abbassamento del pH che denatura la parte proteica della nitrosomioglobina formando il nitroso-miocromogeno di colore rosso vivo.

Senza questa reazione la mioglobina si ossida lentamente e continuamente con formazione di metamioglobina di colore rosso bruno (ossidazione dello ione ferroso Fe^{2+} della mioglobina a ione ferrico Fe^{3+}).

Anche la metamioglobina reagisce con l'ossido nitrico, dando luogo alla nitroso-metmioglobina rossa, la quale, per riduzione, può trasformarsi in nitroso-mioglobina.



Questi processi si svolgono molto più velocemente grazie alla crescita della flora batterica e allo zucchero e altre sorgenti di carboidrati metabolizzati.

Oltre allo zucchero, altri additivi importanti aggiunti sono l'acido ascorbico o gli ascorbati, che dal punto di vista funzionale possono sostituire una parte del nitrito.

L'acido ascorbico abbassa il potenziale di ossido-riduzione, bloccando così l'ossidazione della mioglobina e metamioglobina, mentre favorisce la formazione di ossidi di azoto da nitrito.

Inoltre l'acido ascorbico contrasta la formazione di nitrosoammine.

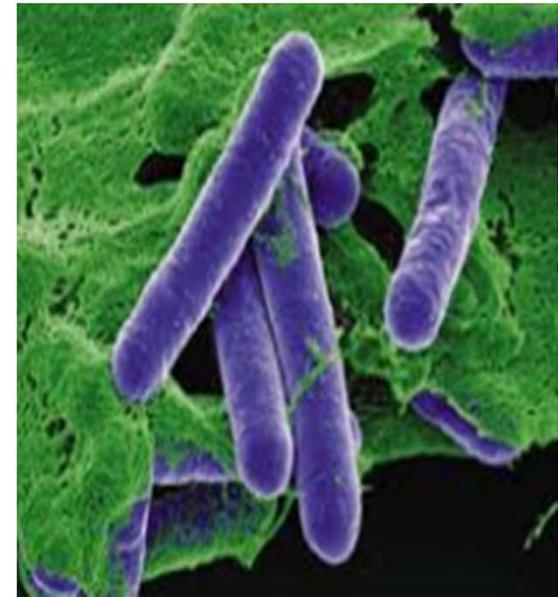
L'assunto che nitrati e nitriti facciano male deriva da studi degli anni '50 e '60 del secolo scorso, secondo cui il nitrito reagisce con le **ammine** e le **ammidi secondarie** presenti nella carne, nei salumi e nel corpo umano dando **nitrosammine** ed **N-nitrosammidi** (sostanze cancerogene).

Questo pericolo, inoltre, è molto limitato se la carne fresca viene nitritata in modo razionale.

Il pericolo che si formino nitrosammine aumenta se il processo di salatura non si svolge regolarmente, **se si usa carne non più fresca** (aumento della concentrazione di amine dovuto a deterioramento microbico) o **se i prodotti nitritati vengono sottoposti a un forte riscaldamento** (cottura alla griglia).

Per quanto riguarda **l'azione antimicrobica** dei nitriti, questa viene svolta in associazione sinergica con il NaCl. Di particolare importanza è l'inibizione della crescita di *Clostridium botulinum* nella carne e nei prodotti a base di carne in salamoia.

È un microrganismo anaerobio stretto in grado di produrre una neurotossina, che induce paralisi dei muscoli. È un germe ubiquitario presente nel suolo, nella polvere, sulla pelle degli animali e nelle feci, a volte presente sotto forma di spora vegetativa che in condizioni favorevoli produce e rilascia la tossina mortale.



Nei salami l'azione inibente dei Clostridi e della produzione di tossine dipende dalla riduzione dell'Aw e dall'azione del nitrito aggiunto (max 150 mg/kg).

L'attività antibatterica è dovuta alla reazione dell'acido nitroso e degli ossidi di azoto che ne derivano, con numerose sostanze del citoplasma.

L'attività inibitrice cresce con l'aumento della frazione di acido nitroso indissociato a valore di pH decrescente e viene quindi aumentata dall'acido originatosi per attività microbica (fermentazione lattica ecc..) o da acido aggiunto.

Influenza del pH

Gli acidi organici come l'acido acetico o acido lattico, inibiscono la crescita dei microrganismi tramite l'abbassamento del pH. I conservanti sono anch'essi degli acidi, ma per svolgere la loro azione antimicrobica devono penetrare nella cellula, dove inibiscono enzimi o la danneggiano, reagendo con la membrana o con sostanze del citoplasma.

Nei pezzi anatomici crudi, come ad esempio i prosciutti con l'osso, si procede cospargendo di sale la superficie del prodotto, che viene lasciato «maturare».

La maturazione è un processo a base enzimatica, a differenza della fermentazione che avviene per opera dei microrganismi. I processi metabolici spontanei determinano le caratteristiche organolettico del prodotto finito.

La miscela dei Sali può contenere sia nitrato che nitrito, come previsto anche dall'aggiornamento 2016 del D.M. 21 del 2005.



L'attacco da parte di microrganismi viene tenuto sotto controllo soprattutto grazie all'aggiunta del sale (4,5-6%) per abbassamento dell'aW. Tuttavia l'aggiunta di nitrati e nitriti fornisce ulteriore sicurezza contro il deterioramento interno del prosciutto, che si osserva in particolare in prossimità dell'osso, per opera di Enterobatteri e Clostridium.



Casi di Clostridium botulinum si sono verificati in prosciutti francesi e tedeschi, il cui processo produttivo risultava completamente differente rispetto al prosciutto crudo italiano.

Il colore rosso della carne a seguito di cottura varia dal biancastro al grigio e al bruno, in base alla natura del muscolo. La cottura causa la denaturazione della globina e l'ossidazione del Ferro a Fe^{3+} .

I **nitriti** (di sodio e di potassio), che vengono aggiunti ai prodotti destinati a cottura, hanno azione batteriostatica, antiossidante e stabilizzante sul colore dei tessuti.





NB. Per la produzione dei salumi cotti è ammesso **solo** l'uso dei **NITRITI**. Reg. 1129/2011 (CE).



Reg. CE 1129/2011 che modifica il Reg. CE 1333/2008 viene specificato di quale additivo è autorizzata l'aggiunta, in base alla tipologia di produzione, e la dose massima consentita.

08.	Carne
08.1	Carne non trasformata
08.1.1	Carne non trasformata diversa dalle preparazioni di carne definite dal regolamento (CE) n. 853/2004
08.1.2	Preparazioni di carni, quali definite dal regolamento (CE) n. 853/2004
08.2	Carne trasformata
08.2.1	Carne trasformata non trattata termicamente
08.2.2	Carne trasformata trattata termicamente
08.2.3	Involucri e rivestimenti e decorazioni per carne
08.2.4	Prodotti tradizionali a base di carne ottenuti mediante salatura con disposizioni specifiche riguardanti nitriti e nitrati
08.2.4.1	Prodotti tradizionali a base di carne ottenuti mediante salatura per immersione (prodotti a base di carne immersi in una salamoia contenente nitriti e/o nitrati, sale e altri componenti)
08.2.4.2	Prodotti tradizionali a base di carne ottenuti mediante salatura a secco (il procedimento di salatura a secco consiste nell'applicazione a secco di una miscela contenente nitriti e/o nitrati, sale e altri componenti sulla superficie della carne, cui fa seguito un periodo di stabilizzazione/stagionatura)
08.2.4.3	Altri prodotti tradizionalmente ottenuti mediante salatura (procedimenti combinati di salatura per immersione e a secco o allorché i nitriti e/o nitrati sono inclusi in un prodotto composto o allorché la salamoia è iniettata nel prodotto prima della cottura)

Nitriti e nitrati sono molecole presenti in natura. Nei vegetali il nitrato può essere presente in elevate concentrazioni, comprese tra 200 e 2500 mg/kg.

I prodotti carnei trasformati e l'acqua ne contengono una quantità molto inferiore.

Tab. 1 – Classificazione degli ortaggi in base al contenuto in nitrati (mg/kg di peso fresco)

<i>Livello del Nitrato</i>	<i>Concentrazione di Nitrato</i>	<i>Tipo di ortaggio</i>
<i>Ortaggi ad elevato contenuto di nitrato</i>	>2500 mg/kg	Lattuga, bietola da costa, rucola, spinacio, sedano, ravanella
<i>Ortaggi ad alto contenuto di nitrato</i>	Da 1000 a 2500 mg/kg	Indivia, e scarola, prezzemolo, cicoria, finocchio
<i>Ortaggi a medio contenuto di nitrato</i>	Da 500 a 1000 mg/kg	Cima di rapa, indivia, cavolo riccio, cavolo bianco, cavolo verza, zucchina
<i>Ortaggi a basso contenuto di nitrato</i>	<500 mg/kg	Cavolfiore, broccolo, cicoria, pisello, fagiolino, patata, carciofo, carota, ortaggi da frutto, porro, cavoletto di Bruxelles, cavolo rosso, radice amara, asparago, cipolla

Oggi gli studi finalizzati all'eliminazione e alla riduzione di nitrati/nitriti, sono indirizzati verso l'individuazione di nuovi ingredienti naturali, con proprietà antiossidanti e con effetti benefici sulla salute.

Si introducono ingredienti di origine naturale in cui sono naturalmente presenti nitrati:

- Estratti vegetali concentrati
- Polvere di estratti vegetali

$[\text{nitrato}]^*_{\text{estratto}} \approx 15000 - 30000 \text{ mg/Kg}$



$[\text{nitrato}]_{\text{prodotto}} \approx 45 - 90 \text{ mg/Kg}$



Starter microbici

NaNO_3 è ridotto a NaNO_2

ATTENZIONE

Sebbene siano dichiarati dalle aziende che li producono sotto la voce di «aromi naturali» o «estratti vegetali», la Commissione Europea ha chiarito la necessità di tutelare i consumatori. Pertanto, questi devono rispettare la norma sugli additivi ed essere indicati in etichetta così come avviene per tutte le altre sostanze raggruppate in questa categoria.



ASPETTI MULTIDISCIPLINARI
PER IL MIGLIORAMENTO
DELLA QUALITA' DEI SALUMI.
UNIVERSITA' DELLA CALABRIA
9 NOVEMBRE 2019

**Grazie
dell'attenzione!!!**

Dott.ssa Oliverio Stefania