

# **DESARROLLO DE UNA CALA ELECTRÓNICA PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ALTERACIONES EN JAMONES CURADOS**



**MASTER EN GESTIÓN Y SEGURIDAD ALIMENTARIA**

Angélica Rondón Martínez

Raúl Grau Melo  
Jose Manuel Barat Baviera  
Directores

Joel Girón Hernández  
Director experimental

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica y del Medio Natural

# DESARROLLO DE UNA CALA ELECTRÓNICA PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ALTERACIONES EN JAMONES CURADOS

Angélica Rondón Martínez<sup>1</sup>, Raúl Grau Meló<sup>1</sup>, Joel Girón Hernández<sup>1</sup>, Luis Gil Sánchez<sup>2</sup>, José M. Barat Baviera<sup>1</sup>

## RESUMEN

Para garantizar la calidad del jamón curado se realizan determinaciones analíticas que deben abarcar sus aspectos más relevantes que condicionan la aceptación o rechazo del consumidor. Un control de calidad importante realizado al final del proceso de elaboración es la “cala” que consiste en estimar la calidad a partir de los atributos del aroma, proporcionando información fiable y directa. No obstante, el proceso de calado presenta algunos inconvenientes, como son la implicación de personal con formación específica y que es el resultado de una valoración subjetiva. Esto hace que una pieza pueda ser evaluada de manera distinta por catadores diferentes así como que los resultados puedan variar dependiendo del estado de saturación olfativa del catador. Por tanto se hacen necesarios procedimientos automatizados que no sean destructivos para la identificación de jamones alterados.

Así este trabajo ha tenido la finalidad de desarrollar una herramienta no destructiva, basada en el desarrollo de una lengua potenciométrica. Los resultados obtenidos han permitido, dada su correlación con una clasificación previa de los jamones hecha por un operario especializado y por los resultados de análisis microbiológicos y fisicoquímicos realizados, la identificación de jamones alterados, generando un instrumento de pequeño tamaño, fiable, y que no requiere de personal especializado para dicho análisis.

## RESUM

Per garantir la qualitat del pernil curat es realitzen determinacions analítiques que han de comprendre els seus aspectes més rellevants que condicionen l'acceptació o rebuig del consumidor. Un control de qualitat important realitzat al final del procés d'elaboració és la “cala” que consisteix a estimar la qualitat a partir dels atributs de l'aroma, proporcionant informació fiable i directa. No obstant, el procés de calat presenta alguns inconvenients, com són la implicació de personal amb formació específica i que és el resultat d'una valoració subjectiva. Açò fa que una peça pugui ser avaluada

- 
1. Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera, s/n 46022. Valencia. España.
  2. Departamento de Ingeniería Electrónica. Instituto de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera, s/n 46022. Valencia. España.

de manera distinta per tastadors diferents així com que els resultats puguin variar depenent de l'estat de saturació olfactiva del tastador. Per tant es fan necessaris procediments automatitzats que no siguin destructius per a la identificació de pernils alterats.

Així este treball ha tingut la finalitat de desenvolupar una ferramenta no destructiva, basada en el desenvolupament d'una llengua potenciomètrica. Els resultats obtinguts han permès, donada la seua correlació amb una classificació prèvia dels pernils feta per un operari especialitzat i pels resultats d'anàlisis microbiològiques i fisicoquímics realitzats, la identificació de pernils alterats, generant un instrument de dimensió reduïda, fiable, i que no requereix de personal especialitzat per a tal anàlisi.

## **ABSTRACT**

Quality control in cured hams involves analytical determinations that guarantee the acceptance or rejection of the consumer. An important quality control at the end of the process is called "cala" and consists of estimation in the quality of the ham from flavor attributes that provides reliable and straightforward information. However the process has some drawbacks, such as: time consumption and needs specially trained staff that gives a subjective assessment, therefore, a piece can be evaluated differently by different tasters; what is more, the results may vary depending on the olfactory saturation of the taster. Thus it is necessary a nondestructive automated procedure for identifying altered hams. This work is aimed to develop a non-destructive tool using the principles of potentiometric. The results obtained show a correlation with a previous classification of hams made by a skilled operator and the results of the performed microbiological and physicochemical determinations, in this way it is possible the identification of altered hams, with a small and reliable instrument that does not require trained personnel for such analysis.

**PALABRAS CLAVE:** potencimetría, cala electrónica, jamón curado, análisis de componentes principales, calidad microbiológica.

## INTRODUCCIÓN

La calidad del jamón curado depende de múltiples factores entre los que destacan los *antemortem* como los cruces porcinos empleados, edad del animal, tipo de alimentación, condiciones medioambientales previas al sacrificio, etc., y las *postmortem* como las condiciones de refrigeración y transporte de los jamones, proceso industrial de salazón y curado, etc. Todos estos factores tendrán una mayor o menor incidencia en las características sensoriales finales (color, aroma, sabor) del jamón curado (Toldrá, F., 1998).

La evaluación de la calidad sobre el producto final debe abarcar parámetros relevantes relacionados con atributos como: aspecto, olor, sabor, flavor y textura, ya que todos estos muestran una relación de calidad que el consumidor percibe (García y Carrapiso, 2001). Estos atributos son evaluados por un catador durante el proceso de calado comprobando que el jamón no tiene defectos detectables a través del olor. Para el proceso de calado es necesario tener un olfato muy bien adiestrado en la identificación olores, ya que mediante la introducción de una "cala", que es un instrumento punzante, fabricado generalmente a partir de un hueso de la caña de caballo o de vaca, en diferentes zonas del jamón se detectan las piezas alteradas. Los principales puntos donde se cala el jamón son tres y se localizan en las articulaciones de la pieza de cerdo (cadera y rodilla) dada la mayor presencia de líquido sinovial, el cual es un medio cultivo perfecto para los microorganismos. Así la cala se realiza en la zona de la vena femoral, la articulación del codillo y el hueso de la cadera. Estos son los tres puntos críticos del jamón, donde de haber un problema, sería detectado.

Los defectos denominados de cala suelen estar asociados al crecimiento de determinados microorganismos, entre los más notables se encuentran *Clostridium*, *Staphylococcus*, *Micrococcus* (Paarup et al., 1999), bacterias como *Serratia liquefaciens*, *Proteus vulgaris* y *Enterobacter agglomerans* (Baldini et al., 1984), de las cuales *Serratia liquefaciens* parece ser la mayor responsable (Leistner et al., 1981; Carrascosa et al., 2000). Estos microorganismos producen alteraciones en la carne, tales como ácidos orgánicos, que son responsables de generar sabores desagradables inaceptables (Martín et al., 2008).

La contaminación microbiológica del jamón se produce durante las primeras etapas de elaboración (desde el sacrificio del animal hasta la etapa de post-salado) y si no se controla, habrá un incremento de microorganismos y aumentará la posibilidad de alteraciones en el interior del producto. Esto se minimiza controlando la temperatura de las piezas, de 2-3°C desde el momento en que se obtienen hasta el inicio de la etapa de salado (Hernández y Huerta, 1993), y a una temperatura interna no mayor a los 5°C durante el salado y post-salado, o hasta que la pieza entera haya alcanzado condiciones en las cuales las bacterias no puedan crecer (como una baja actividad de agua inferior a 0,96) (Leistner et al., 1981).

El gran inconveniente del proceso de calado es la subjetividad, lo que hace que una pieza pueda ser evaluada de manera distinta por catadores diferentes. Además, al ser un proceso que depende de una persona, los

resultados pueden variar dependiendo del estado de saturación olfativa del catador, por tanto se hacen necesarios procedimientos no destructivos para la identificación de jamones alterados, siendo de gran utilidad en la industria. Entre los diferentes métodos electrónicos existentes basados en medidas voltamétricas, de impedancia, la potenciometría podría ser uno de ellos. Esta se basa en la polarización espontánea de los metales y otros elementos en presencia de ciertos compuestos químicos (Soto et al., 2006) y un reconocimiento de patrones adecuados capaces de reconocer la composición cualitativa y cuantitativa de la muestra y soluciones complejas, comúnmente analizada por algoritmos (Chaudhari et al, 2006).

El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de una composición de una disolución mediante el potencial que aparece entre dos electrodos que están a la vez inmersos en el sistema acuoso de estudio. Para esto es necesario un electrodo de referencia que mide el mismo potencial cualquiera que sea la naturaleza de la disolución y un electrodo indicador que genera un potencial cuyo valor es dependiente de la composición del analito en la disolución (Gil et al, 2008).

El uso de este tipo de sensores genera una gran cantidad de datos por lo que resulta necesario la aplicación de métodos estadísticos multivariantes para el estudio de la información. Así, el uso de información potenciométrica, en combinación con el Análisis de Componentes Principales (PCA) empieza a ser una firme alternativa analítica para la clasificación o identificación, especialmente en análisis de alimentos (Deisingh et al., 2004).

Es por lo que en el presente trabajo se pretende desarrollar una herramienta rápida no destructiva que mediante la técnica de potenciometría permita la identificación de jamones alterados.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

### **Selección de materia prima**

La experiencia se llevó a cabo con el estudio de 15 jamones de un mismo lote (10 con cala y 5 normales denominados patrón) procedentes de un secadero industrial los cuales fueron evaluados como tales por personal experto de la empresa. El protocolo de clasificación consistió en la introducción de la "cala" en diferentes zonas: central (fémur, unión coxofemoral), hueso de la cadera y codillo, realizándose una valoración olfativa.

### **Determinaciones analíticas**

#### **Análisis electrónicos mediante la lengua potenciométrica**

Se utilizó un sensor de potenciometría (Figura 1) desarrollado por el instituto de Reconocimiento Molecular y Desarrollo Tecnológico (IDM) de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV). El equipo estaba conectado a un ordenador con un software que permite monitorizar gráficamente y registrar los valores obtenidos.

El equipo consiste en dos sondas multielectrodos simulando la forma de la "cala" original. Para ello se utilizaron varillas metálicas de 0.6 cm de

diámetro por 11 cm de largo cuya punta fue cortada en un ángulo de aproximadamente 50° para facilitar la entrada de las sondas en las muestras (Figura 2). En el interior de estas varillas se insertaron los electrodos metálicos (Tabla 1), los cuales fueron seleccionados en base a estudios previos.

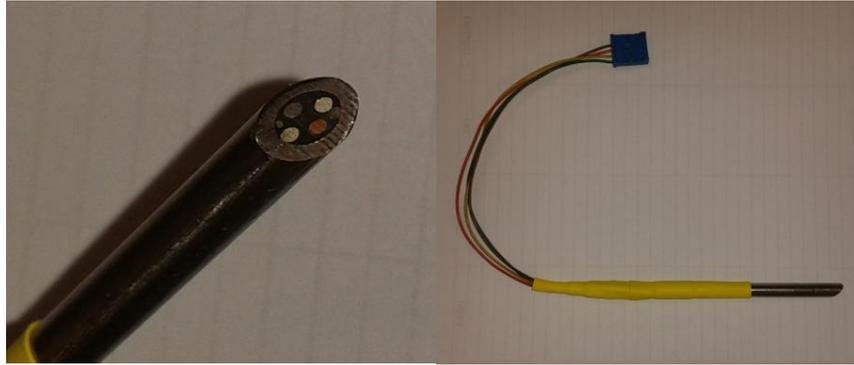
**TABLA 1.** Composición de la sonda, numero de electrodos y materiales

Nº Electrodo	Material
2	Plata
1	Níquel
1	Cobre

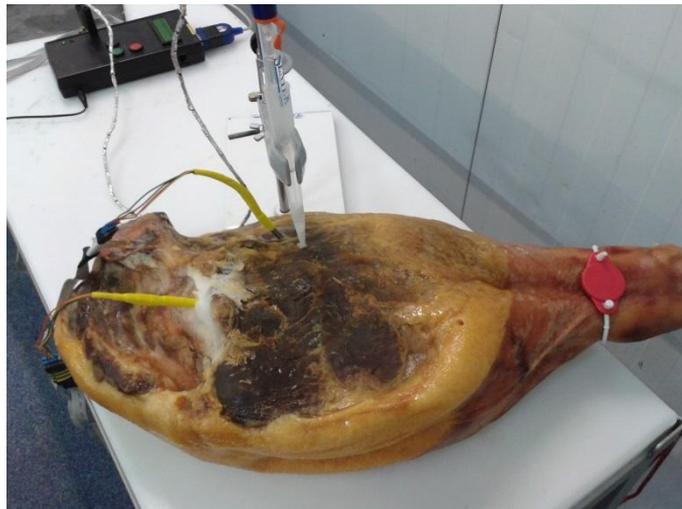
Las mediciones electrónicas se realizaron en la matriz sólida del jamón curado. El proceso de medida consistió en pinchar simultáneamente sobre la zona central (fémur y unión coxofemoral) del jamón las dos sondas y el electrodo de referencia (calomelanos) el cual estaba en contacto con la muestra mediante una disolución salina de KCL 3M (Figura 3). La profundidad de penetración de los electrodos se mantuvo constante a 5 cm en todas las mediciones. El tiempo de medida fueron aproximadamente 16 minutos a intervalos de 12 segundos (tiempo estimado en estudios preliminares). Después de cada medida los electrodos eran limpiados mediante un pulido con la finalidad de eliminar de la superficie de los metales que conforman el electrodo los posibles residuos de la medición anterior.



**FIGURA 1.** Equipo potenciométrico.



**FIGURA 2.** Sondas con forma de “cala”.



**FIGURA 3.** Zona del jamón entero en las que se determinó la cala electrónica.

### **Determinaciones microbiológica y fisicoquímicas**

Después de haber realizado las mediciones electrónicas (no destructivas) en las piezas de jamón se realizaron las determinaciones microbiológicas y fisicoquímicas (destructivas). Para ello se extrajo una loncha de la parte central del jamón de aproximadamente 5cm de espesor, desde la articulación coxofemoral hacia el extremo de la pata. Para las determinaciones microbiológicas se extrajo, de forma aséptica, la muestra de la zona más cercana al hueso, siendo el resto picado y homogeneizado para las determinaciones fisicoquímicas.

### **Análisis microbiológicos**

Para las determinaciones microbiológicas se tomaron muestras de los jamones, a partir de los cuales se prepararon diluciones decimales, según se describe en la Norma UNE EN-ISO 6887-3 (AENOR 2004). Para ello se pesaron 10 g de jamón curado, en pequeños trozos, los cuales se introdujeron en una bolsa de Stomacher a la que se le añadieron 90 ml de agua de peptona tamponada estéril (Sharlau, Barcelona, España), homogeneizándose durante 1 minuto (dilución  $10^{-1}$ ). A partir de esta se fueron realizando las diluciones pertinentes para el estudio. Los resultados

se expresaron como logaritmo de unidades formadoras de colonias por gramo (log ufc/g). Los microorganismos analizados fueron:

#### **AEROBIOS MESÓFILOS**

El método se describe en la Norma UNE-EN ISO 4883:2003. Se realizaron siembras vertiendo 1 ml de muestra en las placas Petri a su correspondiente dilución, adicionando Agar Plate Count (Scharlau). Todas las siembras se realizaron por duplicado y las placas se incubaron a  $30\pm 1^{\circ}\text{C}$  durante 72 h.

#### **HALOTOLERANTES**

Se realizó con el medio de cultivo Agar Plate Count (Scharlau) más 7% de NaCl. Se realizaron siembras vertiendo 1 ml de muestra en las placas Petri a su correspondiente dilución y por duplicado. Las placas se incubaron a  $30\pm 1^{\circ}\text{C}$  durante 72 h (Tomlinson, 1995).

#### **ENTEROBACTERIAS**

El procedimiento utilizado para el recuento de enterobacterias fue el indicado por Pascual y Calderón (2000). A partir de cada una de las series de diluciones decimales se realizaron siembras en doble capa por duplicado. Se sembraron 0.1 ml en placas Petri de cada dilución y se vertió el medio de cultivo, agar Violeta Rojo Bilis Glucosa (VRBG, Scharlau) atemperado a  $45-47^{\circ}\text{C}$ . Tras la solidificación del medio, se volvió a verter sobre cada placa 3-4 ml del mismo medio, para evitar crecimiento en superficie, la extensión de las colonias y promover la anaerobiosis. Las placas se incubaron a  $37\pm 1^{\circ}\text{C}$  durante 18-24 h.

#### **MICROCOCÁCEAS STAPHYLOCOCCUS**

Se utilizó el medio de cultivo MSA (Agar manitol sal, Scharlau). Se sembró 0.1 ml de muestra y se incubó durante 72 h a  $30^{\circ}\text{C}$  (Cordero 2000).

#### **BACTERIAS ACIDOLÁCTICAS**

El medio de cultivo utilizado es el MRS (Agar de Man, Rogosa y Sharpe, Difco). Se sembró 1 ml de muestra y se realizó una siembra en doble capa. La temperatura de incubación fue de  $37^{\circ}\text{C}$  durante 48 horas (ISO 15214/1998).

#### **CLOSTRIDIUM SULFITO REDUCTORES**

El método de recuento empleado fue el descrito por Pascual y Calderón (2000). El medio de cultivo utilizado fue agar Sulfito-Polimixina-Sulfadiazina (SPS, Scharlau). Se sembró 1 ml de muestra en cada tubo para cada dilución. Se realizó introduciendo la pipeta con el inóculo hasta el fondo de cada tubo y posteriormente se sellaron los tubos con una capa de aproximadamente medio centímetro de parafina estéril con la finalidad de evitar la entrada de aire. Una vez solidificado el medio en posición vertical se llevaron los tubos a la estufa de  $47^{\circ}\text{C}$  durante 48 horas.

### **Análisis fisicoquímicos**

#### **HUMEDAD**

La humedad de las muestras se determinó por triplicado según el método oficial 950.46 de la AOAC (1997).

#### ACTIVIDAD DE AGUA

Se midió la actividad del agua ( $a_w$ ) a 25°C a partir de las muestras de jamón curado trituradas, realizándose medidas por duplicado. Para ello se utilizó un higrómetro de punto de rocío (DECAGÓN Aqualab CX-2,  $\pm 0,003$ ., Pullman, WA, USA).

#### DETERMINACIÓN DE CLORUROS

Se pesaron 1 g de muestra triturada, la cual se lleva a 100 ml para filtrar y posterior analizar en el equipo automático de cloruros de la marca Sherwood- modelo 926, UK (Grau *et al.*, 2011). Los ensayos se realizaron por triplicado.

#### DETERMINACIÓN DE GRASAS

La determinación de grasa se realizó por extracción en el equipo Foss- Soxtec 2055 con éter de petróleo según el método 991.36 de la AOAC (1997).

### **Análisis estadístico**

Los resultados fisicoquímicos y microbiológicos fueron analizados a partir del análisis de la varianza (ANOVA), con un nivel de confianza del 95%. Dado que el tamaño de muestra es de 15 jamones y con el fin de identificar la existencia de diferencia para las determinaciones fisicoquímicas y microbiológicas entre los jamones clasificados como cala y patrón se realizó un análisis de comparación de medias con la distribución Fisher. El análisis fue realizado con el paquete estadístico Statgraphics centurión XVI. (Manugistics Inc., Rockville, MD, EE.UU.).

En el caso de las medidas electrónicas una vez seleccionadas y procesadas se realizó un análisis de componentes principales (PCA) con el fin de observar las posibles relaciones existentes entre los jamones y entre las variables en base a los resultados de las medidas electrónicas. Este análisis permite expresar un grupo de variables con el menor número de componentes principales, quedando reflejada la máxima variabilidad de las mismas, siendo una técnica estadística de compresión de variables. Adicionalmente, para identificar como influyen los tres metales y las variables fisicoquímicas y microbiológicas en la diferenciación entre los jamones patrón y cala se procedió a realizar un análisis conjunto de “scores” y “loadings (P)” para las dos primeras componentes principales. Los análisis fueron realizados con el paquete estadístico Tool Box. The Mathworks, Natick, Massachusetts, USA EE.UU.).

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **Caracterización fisicoquímica**

La tabla 2 muestra los valores promedio y desviación estándar de las determinaciones fisicoquímicas realizadas sobre las muestras de jamones con cala y patrón a final de proceso de elaboración. Como se puede observar no se presentaron diferencias significativas en ninguno de los

parámetros fisicoquímicos estudiados. Estos resultados fueron los esperados dado que todos los jamones procedieron de un mismo lote y fueron procesados mediante el mismo proceso y condiciones. Tanto los valores de sal como de actividad de agua obtenidos fueron similares a los obtenidos por otros autores (Aliño *et al.*, 2010). Además, si bien las diferencias no fueron significativas, la presencia de sal en base seca fue mayor en los jamones con cala lo que desde este punto de vista debería reducir el riesgo de una proliferación de microorganismos durante las primeras etapas.

**TABLA 2.** Medias y desviación estándar para las determinaciones fisicoquímicas de humedad ( $X^W$  (bh)) y grasa ( $X^G$ ) expresados en base húmeda, sal en base seca sin grasa ( $X^{NaCl}$  (bs sg), actividad de agua ( $a_w$ ) y sal en fase líquida ( $Z^{NaCl}$ ) para los jamones con cala y patrón.

Determinación fisicoquímica	Calas	Patrones
$X^W$ (bh)	0.557±0.031 <sup>a</sup>	0.547±0.024 <sup>a</sup>
$X^G$	0.016±0.007 <sup>a</sup>	0.016±0.008 <sup>a</sup>
$X^{NaCl}$ (bs sg)	0.093±0.015 <sup>a</sup>	0.079±0.007 <sup>a</sup>
$a_w$	0.925±0.005 <sup>a</sup>	0.928±0.006 <sup>a</sup>
$Z^{NaCl}$	0.721±0.111 <sup>a</sup>	0.699±0.099 <sup>a</sup>

\* Diferente letra en la fila indican diferencias significativas a  $p < 0.05$

### Caracterización microbiológica

Los resultados microbiológicos mostraron como en ninguna de las muestras evaluadas se aislaron colonias de *Clostridium* sulfito-reductores, ni de enterobacterias (Tabla 3), los recuentos obtenidos para las bacterias ácido lácticas fueron inferiores al límite de detección. Para el resto de microorganismos (aerobios mesófilos, micrococáceas y bacterias halotolerantes) si hubo crecimiento, siendo este estadísticamente ( $P < 0.05$ ) superior para los jamones con cala. Estos microorganismos son los predominantes durante el proceso de curado del jamón, siendo responsables de aromas desagradables (Jóciles *et al.*, 1983; Molina *et al.*, 1989; Carrascosa *et al.*, 1997). Las alteraciones causadas por estos microorganismos pueden enmascarse durante la maduración y sólo detectarse como aroma no adecuado en la operación de calado final, o incluso a veces durante el periodo de consumo, lo cual supone una depreciación de la calidad del producto (Ventanas 2001).

Es importante destacar que al final del proceso de elaboración del jamón curado es muy probable que los microorganismos causante de la alteración hayan reducido su número al ser la actividad de agua del producto acabado poco adecuada para su desarrollo (Córdoba *et al.* 2001; Martín *et al.* 2008). Así los recuentos para los jamones con cala, en comparación con los obtenidos para los patrones, durante las primeras etapas del procesado del jamón, podrían haber sido mayores generando las alteraciones de cala que se observan en el producto final.

**TABLA 3.** Medias y desviación estándar para las determinaciones microbiológicas.

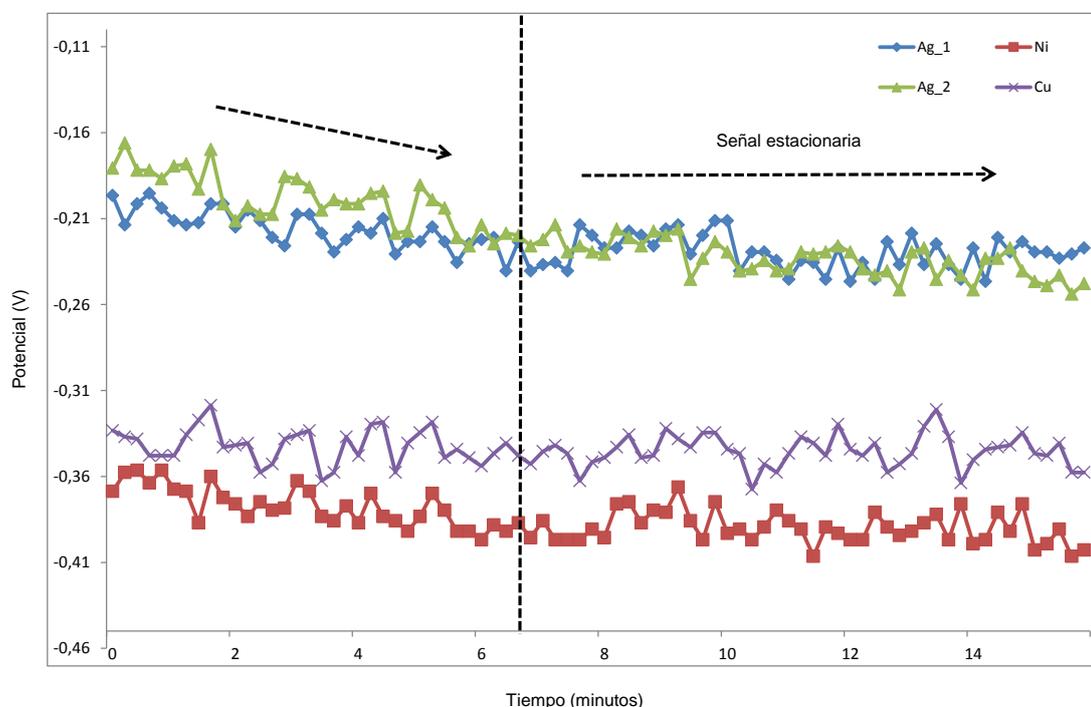
Microorganismo	Calas (log ufc/g)	Patrones (log ufc/g)
Aerobios mesófilos	4.025±0.652 <sup>a</sup>	3.279±1.004 <sup>b</sup>
Halotolerantes	5.090±0.428 <sup>a</sup>	4.137±0.793 <sup>b</sup>
Micrococaceas	3.484±0.369 <sup>a</sup>	2.416±1.520 <sup>b</sup>
Acido lácticas	nd	nd
Clostridium	ausencia	ausencia
Sulfitoreductoras	ausencia	ausencia
Enterobacterias	ausencia	ausencia

Diferente letra en la fila indican diferencias significativas a  $p < 0.05$

nd: por debajo del límite de detección

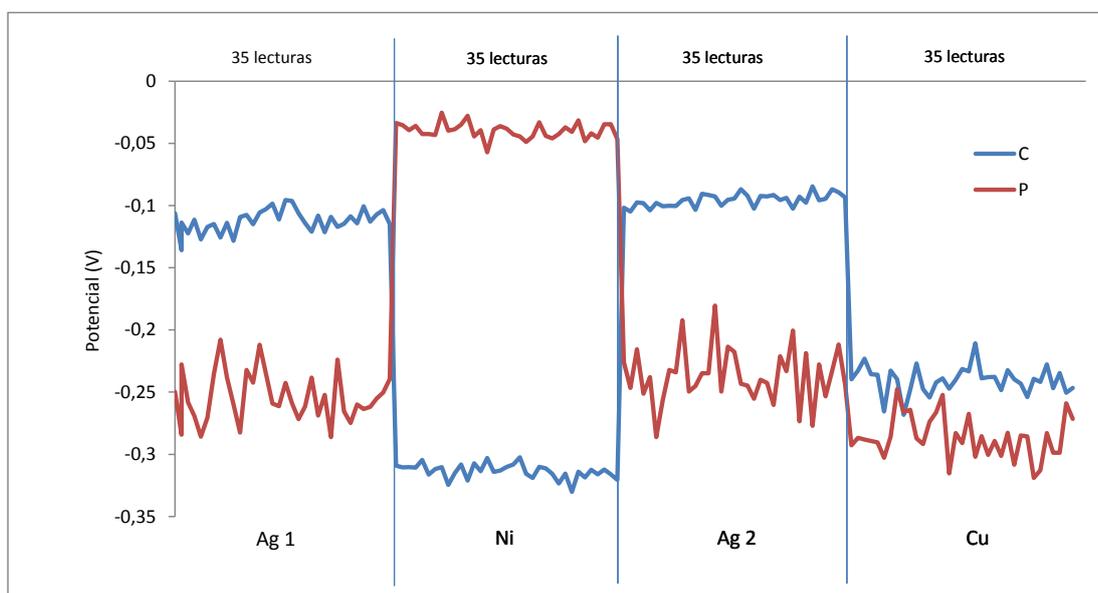
### Análisis de la señal electrónica (potenciometría)

Una vez obtenidos los datos de potencial electrónico generado por los metales presentes en los electrodos, se realizó a su procesado. Inicialmente estos fueron filtrados, eliminando para cada una de las medidas los datos procedentes de la señal no estacionaria. Así de una totalidad de datos obtenidos durante 12 minutos, sólo los procedentes de los últimos 6 minutos fueron los seleccionados (Figura 4).



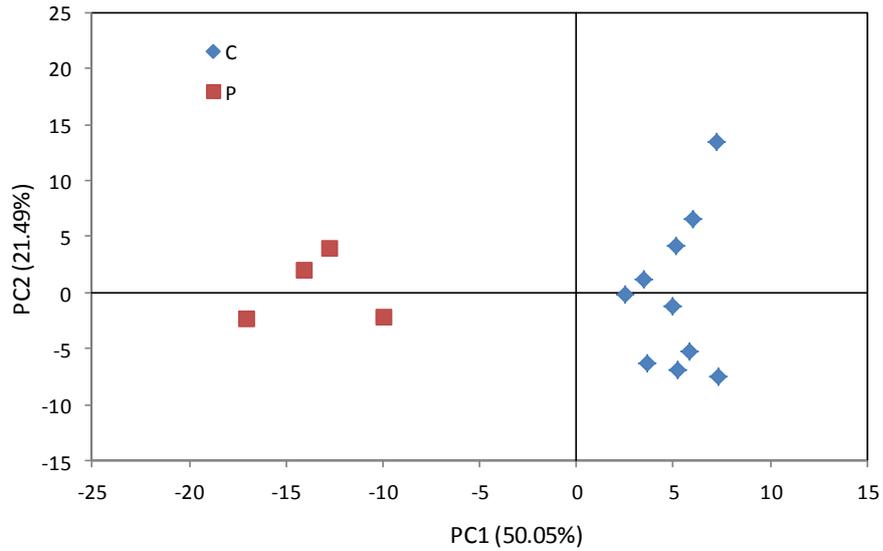
**FIGURA 4.** Datos potenciométricos generados, por los cuatro metales que conforman el electrodo, durante el tiempo total de medida para uno de los jamones con cala.

Como se aprecia en la figura 5, en la que se muestra el promedio de la señal para cada uno de los metales tanto para los jamones con cala como para los patrones, existió una clara variación en el potencial registrado por los metales plata (Ag) y níquel (Ni), siendo máximas para este último. Mientras que para los jamones patrón el máximo potencial se generó en el electrodo de níquel, en el de los jamones con cala fueron los de plata, siendo el de níquel el que presentó el menor potencial. En el caso del electrodo de cobre (Cu) no se apreció variación en el potencial obtenido en función del tipo de jamón.

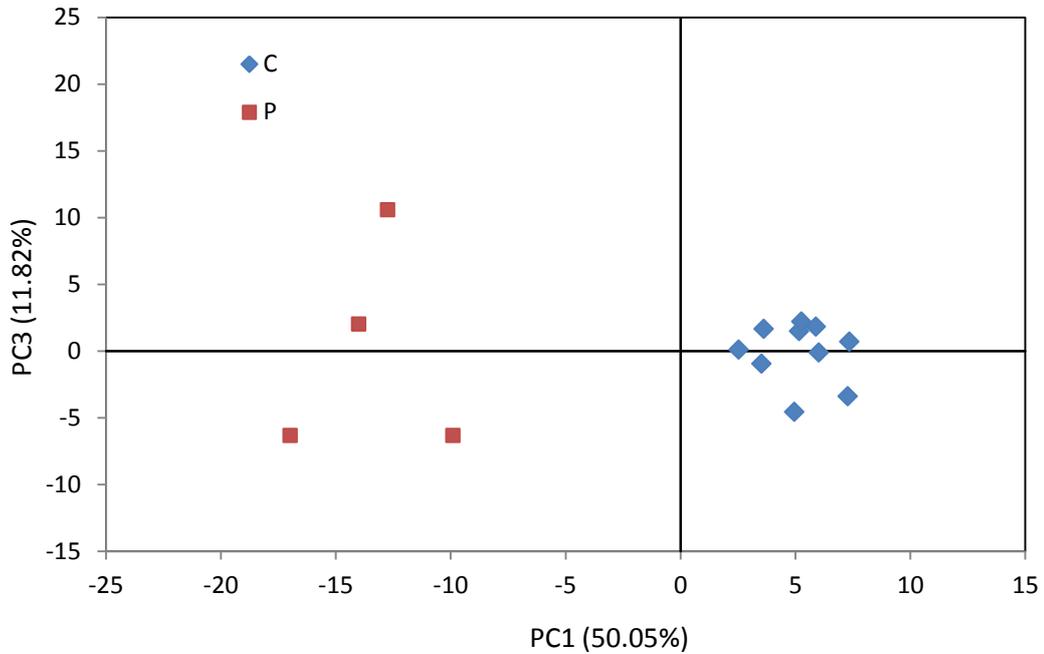


**FIGURA 5.** Señales potenciométricas generadas en los electrodos plata, níquel y cobre presentes en las sondas.

El análisis de componentes principales (PCA) mostró como con solo tres componentes se garantiza la explicación de un 86,83% de la varianza de las muestras y un coeficiente de predicción ( $Q^2$ ) del 70,78%. Como se aprecia en la figura 6, en la que se muestra la correlación entre los dos primeros componentes PC1 vs PC2, se identificaron claramente dos poblaciones correspondientes a los dos tipos de jamones evaluados (cala y patrón). Fue la componente 1 la que claramente discriminó entre estos dos grupos, siendo la componente 2 la que redujo la dispersión de los valores de los jamones patrón y la componente 3 la que lo hizo para los jamones cala (Figura 7).



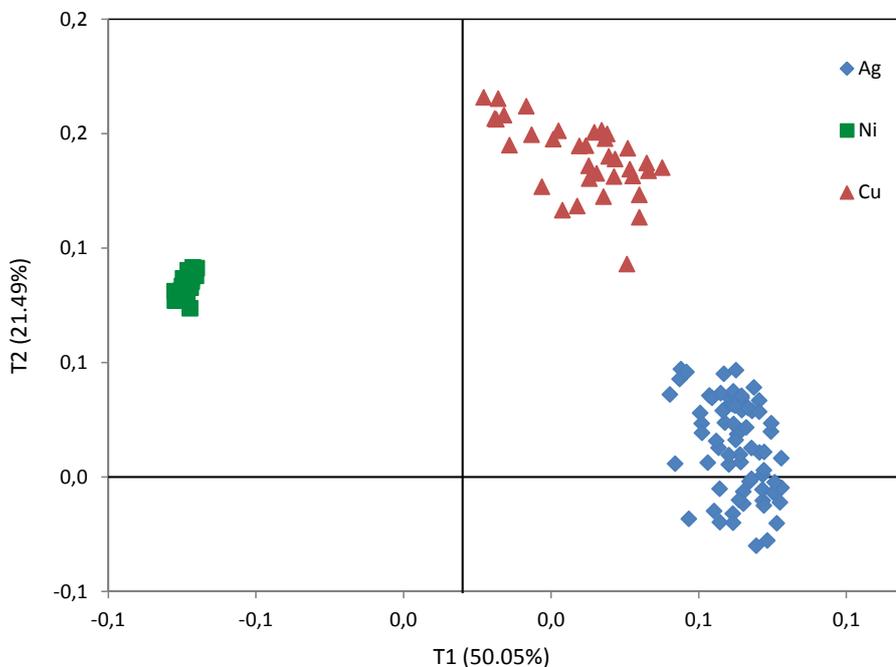
**FIGURA 6.** Análisis de componentes principales (PCA) PC1 y PC2.



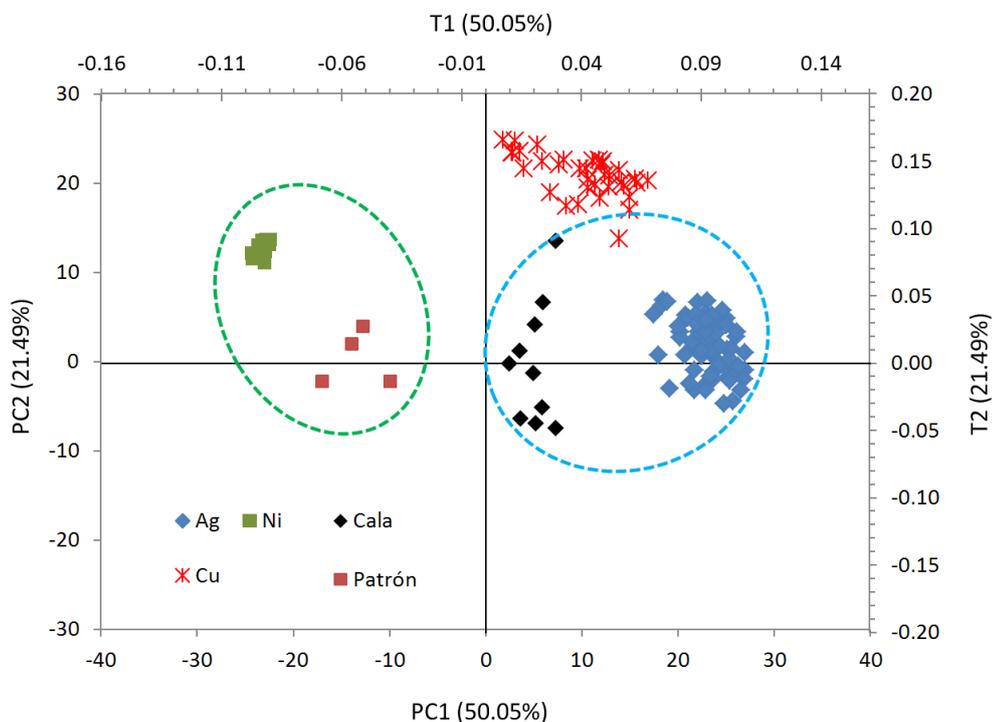
**FIGURA 7.** Análisis de componentes principales (PCA) PC1 y PC3.

Al observar el comportamiento de las variables que corresponden a cada una de las mediciones realizadas a cada jamón P1 vs P2 (loadings) (Figura 8), se observó cómo se formaron tres grupos en función del metal que conformaba el electrodo (Ag, Ni y Cu). Como se observa, la componente P1 fue generada de forma inversa por los valores de potenciometría formados fundamentalmente en el metal de plata y en el de níquel, mientras que la componente P2 lo fue por los obtenidos por el metal cobre y en menor medida por los del níquel. En base a este resultado y como se puede observar en la figura 9, en la que se muestra en conjunto los scores y

loadings para PC1 y PC2, los jamones patrones quedaron agrupados fundamentalmente por los valores potenciométricos generados en el electrodo de níquel, mientras que los cala lo fueron por los de plata y en menor medida por los de cobre.

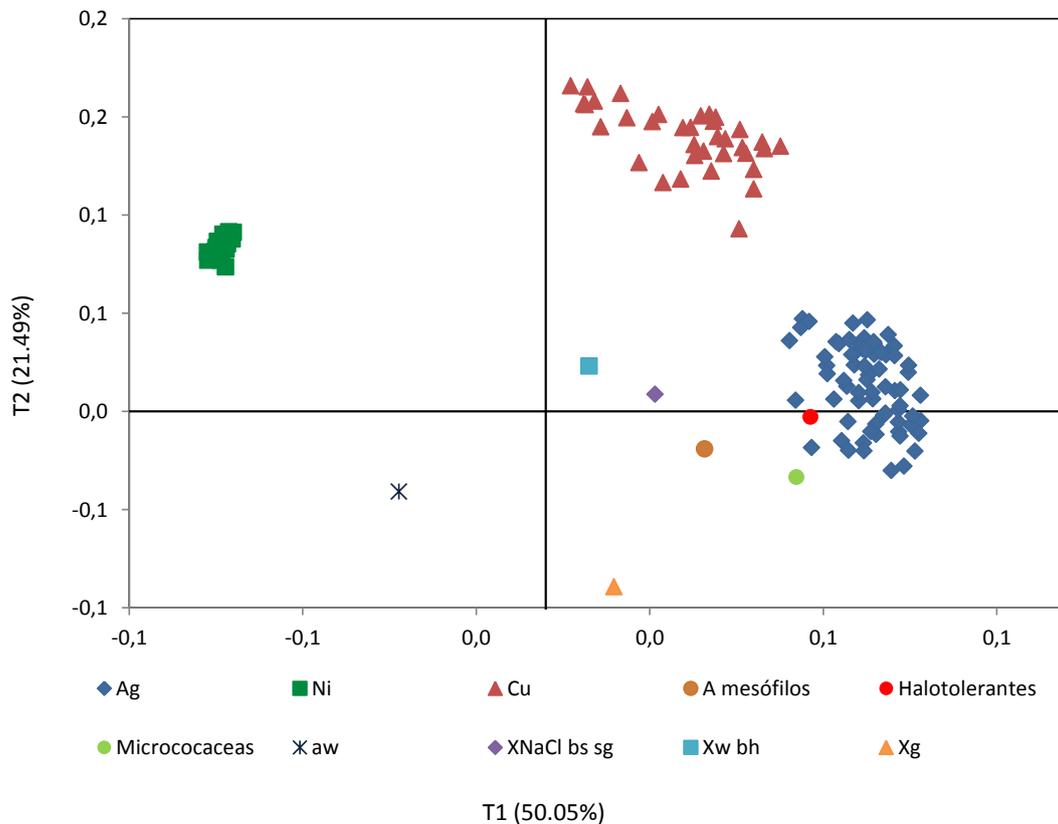


**FIGURA 8.** Análisis de loadings P1 vs P2.



**FIGURA 9.** Análisis conjunto de scores y loadings para PC<sub>1</sub> y PC<sub>2</sub>.

El estudio de la relación entre las variables fisicoquímicas y microbiológicas con los datos potenciométricos obtenidos por los dos electrodos (Figura 10) evidenció como las medidas microbiológicas quedaron agrupadas junto con los valores del metal plata que a su vez había diferenciado los jamones cala. Además los valores de la plata también lo estuvieron de los valores de sal expresada en base seca. En base a este resultado la discriminación entre los jamones cala y los patrones estaría ligada al efecto directo que genera la carga microbiana y la sal sobre la señal del metal plata y cobre y de forma indirecta sobre el de níquel.



**FIGURA 10.** Análisis conjunto con variables fisicoquímicas y microbiológicas de scores y loadings para PC<sub>1</sub> y PC<sub>2</sub>.

## CONCLUSIONES

La presencia de cala en los jamones no es atribuible al proceso de elaboración desde el punto de vista de los valores de sal y actividad de agua finales dado que estos son similares al de los jamones patrón y a los obtenidos por otros autores. En cambio la presencia de una mayor carga microbiana (microorganismos aerobios mesófilos, micrococaceas y bacterias halotolerantes) indica que durante las primeras etapas de elaboración, en las

que los jamones son muy inestables, existió una contaminación que generó posteriormente la cala.

Mediante el empleo de la lengua potenciométrica se ha podido discriminar de forma fiable los jamones con cala de los jamones patrones, siendo el metal níquel el que está asociado a la discriminación de los jamones patrón y el de plata y cobre de los de cala.

Futuros estudios son necesarios con la finalidad de reducir el tiempo de medida y desarrollar un equipo que pueda ser adaptable al proceso en línea de una industria como esta.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia por el apoyo financiero a través del proyecto "CTQ2006-15456-C04-01".

## REFERENCIAS

- AOAC. 1997. Official Methods of analysis (16th ed). Arlington, Virginia: Association of Official Analytical Chemists.
- AENOR. 2004. Norma UNE EN-ISO 6887-3 Microbiología de alimentos para consumo humano y animal. Preparación de las muestras de ensayo, suspensión inicial y diluciones decimales para el examen microbiológico.
- AENOR. 2003. Norma UNE EN-ISO 4833. Microbiología de alimentos para consumo humano y animal. Método horizontal para el recuento de microorganismos. Técnica de recuento de colonias a 30°C. Ed. AENOR, Madrid, España.
- Aliño, M., Grau, R., Toldrá, F., Barat, J.B. 2010. Physicochemical changes in dry-cured hams salted with potassium, calcium and magnesium chloride as a partial replacement for sodium chloride. *Meat Science*, 86, 331-336.
- Antequera, T. López-Bote, C.J. Córdoba, J.J. Gracia, C. Asencio, M.A. Ventanas, J. García-Regueiro, J.A. y Díaz, I. 1991. Lipid oxidative changes in the processing of iberian pig hams. *Food chemistry*. 45:105.
- Arnau, J. 1993. Tecnología de elaboración del jamón curado. *Microbiología SEM* 9: 3-9.
- Baldini, P., Campanini, M., Pezzani, G., Palmia, F., 1984. Réduction de la quantité de chlorure de sodium employé dans les produits séchés. I. Jambons crus. *Viandes prod. Carnes*. 5(3) 83-88.
- Carrascosa, A.V., Sanabria, C., Cornejo, I. Boadas, C., Arnau, J. 2000. Microbial induction of deep tissue putrefaction in dry-cured hams. 80(1)110-114.
- Cordero, M.R., Zumalacárregui, J.M. 2000. Characterization of Micrococcaceae isolated from salt used for Spanish dry-cured ham. *Letters in Applied Microbiology* 31: 303-306.
- Chaudhari A. P, Sharma P. K, Chaudhari P. D, Chaudhari S.P, Barhate N. J Mistry S. C. 2006. Electronic Tongue: A Review. *Latest Reviews Pharmaceutical Reviews* 4, 3
- Deisingh, A.K., Stone, D.C., Thompson, M., 2004. Application of electronic noses and tongues in food analysis. *International Journal of Food Science and Technology*. 39: 587-604
- Gallardo, J., Alegret, S., y Del Valle, M., 2005. Application of a potentiometric electronic tongue as a classification tool in food analysis. *Talanta* 66, 1303–1309.
- García-Breijo, E., Barat, J., Torres, O., Grau, R., Gil, L., Ibáñez, J., Alcañiz, M., Masot, R., Fraile, R. 2008. Development of a puncture electronic device for electrical conductivity measurements throughout meat salting. *Sensors and Actuators*. 148, 1: 63-67.
- García, C. Carrapiso, A. 2001. La calidad sensorial del jamón ibérico y su evaluación: la cala y la cata del jamón. *Tecnología del jamón Ibérico*. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. 395-416.
- Gil, L. 2007. Diseño de lenguas electrónicas potenciométricas construidas con electrodos metálicos y con tecnología de capa gruesa para análisis de medios complejos. Universidad Politécnica de Valencia.

- Gil, L., Barat, J.M., Baigts, D., Martínez-Máñez, R., Soto, J., García-Breijo, E., Aristoy, M.C., Toldrá, F., Llobet, E. 2011. Monitoring of physical-chemical and microbiological changes in fresh pork meat under cold storage by means of a potentiometric electronic tongue. *Food Chemistry* 126: 1261-1268.
- Grau, R., Albarracín, W., Pérez, M.T., Antequera, T., Barat, J.M., 2011. Use of simultaneous brine thawing/salting in dry-cured Iberian ham production. *Journal of Food Engineering*, 104, 316–321.
- Hernandez, E. y Huerta, T. 1993. Evolución de los parámetros microbiológicos del jamón curado. *Microbiología. SEM* 9:10-19.
- Jesús De Barros, C.A., Pagán, M.J., Barat, J.M., Fuentes, A., Alcañiz, M., Masot, R., 2009. Aplicación a la espectrometría de impedancias para la determinación de la calidad higiénica de productos cárnicos.
- Jóciles, A., Herrero, H., y Larriba, G. 1983. Evolución de la flora microbiana durante la maduración del jamón ibérico. IX cong. Nac. Microbiol. Valladolid: 469, 997-998.
- Kaneki, N., Miura, T., Shimada, K., Tanaka, H., Ito, S., Hotori, K., Akasaka, S., Ohkubo, S., Asano, Y. 2004. Measurement of pork freshness using potentiometric sensor. *Talanta*, 62, 217–221.
- Leistner, L., Rödel, W.Y., y Krispien, K. 1981. Microbiology of meat products in high and intermediate moisture ranges. In L.B. Rockland y G.F. Stewart, water activity: influences on food quality. 855-916.
- Martín, A., Benito, M.J., Hernandez, A., Pérez-Nevado, F., Córdoba, J.J., Córdoba, M.G., 2008. Characterisation of microbial deep spoilage in iberian dry-cured ham. *Meat Science*. 78:475-484.
- Martín, L. 1996. Influencia de las condiciones del procesado sobre los cambios madurativos en el jamon iberico. Tesis doctoral. Universidad de Extremadura.
- Martínez-Máñeza, R., Soto, J., García-Breijo, E., Gil, L., Ibáñez, J., Llobet, E. 2005. Electronic tongue for qualitative analysis of natural waters using simple metal electrodes. *Sensors and Actuators, B – Chemistry*, 104, 302–307.
- Molina, I., Silla, H., Flores, J., Monzo, J. 1989. Study of the microbial flora in dry-cured ham II Micrococcaceae. *Fleischwirtschaft*, 69 1433-1434.
- Paarup, T., Nieto, J.C., Pelaez, C., 1999. Microbiological and physico-chemical characterisation of deep spoilage in spanish dry-cured hams and characterisation of isolated enterobacteriaceae with regard to SALT and temperature tolerance. *Eur Food Res Technol*. 209: 366-371.
- Pascual, M.R., Calderón V. 2000. Microbiología alimentaria: metodología analítica para alimentos y bebidas. Díaz de Santos, Madrid, España.
- Prandl, O., Fisher, A. 1994. Tecnología e higiene de la carne. Ed. Acribia. Zaragoza (España).
- Reglamento (CE) nº 2073/2005 relativo a los criterios microbiológicos aplicables a los productos alimenticios
- Soto, J., Labrador, R., Marcos, M., Martínez-Máñez, M., Coll, C., García-Breijo, E., Gil, L. 2006. Introduction of a model for describing the redox potential in faradic electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 594, 96–104.
- Toldrá, F., 1998. Desarrollo de las características de textura y flavor: contribución enzimática. En: el jamón curado: Tecnología y análisis de consumo. Simposio especial 44 th ICoMST. Editado por I.R.T.A y Eurocarne. 37-49.
- Ventanas, J. 2001. Tecnología del jamón Ibérico: de los sistemas tradicionales a la explotación racional del sabor y el aroma. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid. 423-437.