

Componentes volátiles de los caldos de carne de vacuno

C. PEREIRA-LIMA, M.I. CAMBERO, G.D. GARCIA DE FERNANDO, E. HIERRO y J.A. ORDOÑEZ

Departamento de Nutrición y Bromatología III (Higiene y Tecnología de los Alimentos).- Facultad de Veterinaria.- Universidad Complutense. 28040-Madrid.- Tel. 34-1-3943745.- Fax 34-1-3943743.- e-mail icambero@eucmax.sim.ucm.es

RESUMEN

Se han estudiado los componentes volátiles de caldos de carne de vacuno por GC-MS, detectándose más de 80 sustancias, entre las que se han identificado diversos carbonilos {hexanal, acetoina (3-hidroxi-2-butanona), nonanal, decanal, benzaldehído}, hidrocarburos aromáticos (1,2-dimetilbenceno, alquilbenceno, 2,3-dimetilbenceno, estireno, 1-metil-2-etilbenceno), ácidos (acético) y terpenos (limoneno). La mayoría de estos compuestos derivan de reacciones de oxidación de lípidos, desaminación-descarboxilación de aminoácidos vía degradación de Strecker y de reacciones de Maillard.

Palabras clave: Caldos de carne.- volátiles.

SUMMARY

Volatile substances of beef broth

Volatile substances of beef broth have been studied by GC-MS. More than 80 components have been detected. Within them have been identified several carbonyls {hexanal, acetoin (3-hydroxy-2-butanone), nonanal, decanal, benzaldehyde}, aromatic hydrocarbons (1,2-dimethylbenzene, alkylbenzene, 2,3-dimethylbenzene, styrene, 1-methyl-2-ethylbenzene), acids (acetic) and terpenes (limonene). Most of these substances are originated by lipid oxidation, amino acid deamination-decarboxilation via Strecker degradation and Maillard reactions.

Key words: Beef broth.- volatiles.

INTRODUCCIÓN

La carne cruda se caracteriza por un sabor nítido e inconfundible pero su aroma es muy poco marcado, a pesar de las sustancias aromáticas volátiles que entran a formar parte de su composición (1). Para apreciar el verdadero aroma de la carne es imprescindible un tratamiento térmico (proceso culinario) que desencadene una serie de reacciones que generen, a partir de los componentes de la carne (fundamentalmente proteínas, grasas y carbohidratos), sustancias volátiles que, globalmente, conforman el aroma de la carne. En cambio, el componente aromático de ciertos productos cárnicos (p.e. embutidos, jamón, etc.) difiere notablemente del de la carne, ya que sus características aromáticas dependen de la propia carne, de otros ingredientes (pimentón, ajo, pimienta) y de las sustancias que se generan durante la maduración (2, 3).

Es de resaltar que la composición de los diferentes tipos de carne es muy similar (4-6), lo que se refleja en los compuestos volátiles asociados a su aroma. Las sustancias que pueden jugar un papel en el aroma de la carne se incluyen en diversas clases químicas (alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, derivados del benceno, furanos, lactonas, etc...). La complejidad del aroma de la carne cocinada queda refrendada por la cantidad de sustancias aisladas e identificadas (unas 450) con potencial aromático. Sin embargo, hasta el momento no ha podido establecerse una relación entre una mezcla simple y concreta de sustancias con el aroma de la carne sometida a diferentes tratamientos culinarios (7-10).

En experiencias anteriores (11-12) se estudió el efecto de diversas variables (grado de reducción del tamaño de la carne, concentración de NaCl, relación carne / solución salina, tiempo y temperatura de calentamiento) en el sabor de los caldos de carne

de vacuno, con el fin de establecer las condiciones de obtención de un "caldo óptimo" desde el punto de vista sensorial, libre de defectos (sabores sanguinolentos, metálicos, matices astringentes, ácidos, "a sobrecalentado", etc.). En estas investigaciones se comprobó que las mejores características sápidas se obtenían a temperaturas ligeramente inferiores a la de ebullición (85°C) mantenidas durante 60 min. En el presente trabajo se estudian los componentes volátiles de los caldos de carne obtenidos en estas condiciones con el fin de conocer las principales sustancias responsables del aroma y tratar de establecer las vías de formación de las mismas.

MATERIAL Y MÉTODOS

Para la preparación de los caldos se utilizó carne de aguja de vacuno (*M. splenius*, *M. trapezius cervicis* y *M. rhomboides cervicis*) procedente de canales mantenidas las primeras 24 horas, después del sacrificio, a 15°C y almacenada durante 3 días a 0°C. Las porciones cárnicas utilizadas se limpiaron cuidadosamente de todo resto de tejido conjuntivo y grasa, con el fin de obtener porciones lo más magras posibles, y seguidamente se picaron en una picadora manual dotada de placa perforada con orificios de 5 mm de diámetro.

Una alícuota de carne picada se mezcló con solución salina al 0,75% en proporción 1/2 (p/v) y el homogeneizado se calentó en un baño de agua termostataado, con protectores para evitar pérdidas de calor. El tiempo de calentamiento (60 min) empezó a contarse una vez que las muestras alcanzaron la temperatura deseada (85°C). Para favorecer la estabilidad de la temperatura, las muestras se prepararon con solución salina a la temperatura programada, lo que hizo que la temperatura final se alcanzara en 5-10 min. Durante el calentamiento, las muestras se agitaron con una barrilla de vidrio y se controló su temperatura, siendo la oscilación inferior a $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Inmediatamente después de transcurrido el tiempo de calentamiento, las muestras se pasaron

a través de un tamiz metálico de 1 mm de luz con el fin de eliminar las porciones cárnicas. Se aplicó una ligera presión sobre éstas para tratar de recuperar el volumen inicial. Finalmente, las muestras se filtraron utilizando papel "Whatman" n° 4, obteniéndose un extracto perfectamente claro.

Para la extracción y concentración de los compuestos volátiles se colocaron 100 ml de la muestra en un matraz de boca esmerilada de 500 ml, se tapó y se dejó 30 minutos a 29°C para conseguir que la atmósfera del matraz se saturara de los componentes volátiles. A continuación se montó un dispositivo, compuesto por el matraz esmerilado dotado de una cabeza de botella tipo "Dreschel" conectada en un extremo a otra pieza similar, acoplada a un tubo de boca esmerilada lleno de un tamiz molecular de 10x20 mallas, que actuaba como desecador del gas de arrastre (N₂). Por el otro extremo se unió a un tubo capilar de vidrio (longitud 70 mm, con un diámetro externo de 2 mm y un diámetro interno de 1,5 mm) relleno con 8 mg de "Tenax" TA de malla 80-100 y protegido en los extremos por lana de vidrio. El sistema se mantuvo a 29°C durante la recogida de los volátiles y los distintos componentes se arrastraron del matraz al capilar de vidrio, haciendo pasar nitrógeno con un flujo de 80 ml/min durante 30 minutos.

La liberación de los compuestos volátiles para su análisis cromatográfico se realizó por desorción térmica usando un sistema PTV (Programmed Temperature Vaporizer) acoplado a un cromatógrafo de gases "Perkin-Elmer" mod. 8420, dotado de una columna capilar de sílice fundida (50 m de longitud y con un diámetro interno de 0,25 mm) rellena con una capa de FFAP de 0,25 µm de espesor.

Las sustancias volátiles se liberaron del "Tenax" insertando el capilar en el inyector del cromatógrafo, provisto de PTV, lo que permitió un calentamiento balístico (150°C/seg) del inyector, lográndose una temperatura de 300°C que se mantuvo 5 minutos. Un tratamiento similar se hizo con el capilar relleno de

"Tenax" antes de la recogida de los volátiles. Con ello se logró la desorción de los componentes volátiles que pudieran contaminar el "Tenax".

En el análisis cromatográfico se usó como gas portador helio a una presión de 9 psig. Las condiciones cromatográficas fueron: la temperatura inicial se mantuvo en 55°C durante 10 minutos y después se efectuaron dos rampas de temperatura; en la primera se aumentaron 2°C/min hasta alcanzar los 100°C que se mantuvieron durante 10 minutos y en la segunda se aumentó la temperatura 10°C/min hasta llegar a 180°C que se mantuvieron durante 25 minutos, momento en el que se dio por finalizada la cromatografía.

La identificación de los picos se realizó comparando la información suministrada por el espectrómetro de masas "Perkin-Elmer" ITD-50 (Ion Trap Detector) que proporciona un impacto electrónico de 70 eV, con la de un archivo NBS (National Bureau of Standards). La identificación de algunos compuestos se confirmó comparando su espectro con el de patrones de referencia analizados en las mismas condiciones.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla I se relacionan los compuestos identificados por GC-MS. Se detectaron más de 80 sustancias, entre las que se han identificado diversos carbonilos {hexanal, acetoína (3-hidroxi-2-butanona), nonanal, decanal, benzaldehído}, hidrocarburos aromáticos (1,2-dimetilbenceno, alquilbenceno, 2,3-dimetilbenceno, estireno, 1-metil-2-etilbenceno), ácidos (acético) y terpenos (limoneno). Parece ser, por tanto, que en la fracción volátil del extracto acuoso de carne de vacuno objeto de estudio predominan los compuestos carbonilos (aldehídos y cetonas) e hidrocarburos aromáticos.

Diversos autores (4-6, 13-15) indican que la principal característica que diferencia el aroma de las distintas carnes y

productos cárnicos es el perfil de los carbonilos, tanto desde el punto de vista cualitativo como cuantitativo, siendo en esta fracción donde las diferencias serían más notorias. Estos compuestos surgen, fundamentalmente, de reacciones de oxidación de lípidos y de reacciones químicas complejas como las de Maillard. Los aldehídos, además de contribuir directamente al sabor y aroma, pueden reaccionar con otros compuestos presentes en el medio, rindiendo otras sustancias volátiles (7). A los aldehídos saturados se les ha asignado un papel directo, aportando notas aromáticas características, y otro indirecto, al proporcionar una intensidad global al aroma de otras sustancias presentes en el medio en que se encuentran, en este caso, los caldos. Por ejemplo, el hexanal se ha asociado con matices "crudos" de los caldos de carne (16). Los bajos umbrales de percepción de algunos de ellos (C6-C10 : 0,1-5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ en agua) hacen que sean potentes sustancias aromáticas en cantidades vestigiales (17). Los aldehídos de mayor peso molecular (fundamentalmente desde el pentanal al nonanal o decanal) proceden, sobre todo, de las reacciones de oxidación lipídica, a través de la rotura de los hidroperóxidos generados, sobre todo a partir de ácidos grasos poliinsaturados (18-23). Así, el nonanal se genera por escisión de hidroperóxidos procedentes de la oxidación del ácido oleico, mientras que el hexanal se forma a partir del ácido linoleico (24). No obstante, según algunos autores (25) los aldehídos también se encuentran entre los compuestos resultantes de la reacción entre la cisteína y ribosa potenciada por el tratamiento térmico (26, 27).

La principal ruta de formación de los aldehídos de cadena ramificada y aromáticos es, probablemente, la desaminación oxidativa-descarboxilación de los aminoácidos vía la degradación de Strecker (14, 28), que rinde un aldehído o una cetona con un átomo de carbono menos que el aminoácido implicado. Esta reacción ocurre a temperaturas próximas a los 90°C. La existencia de un elevado contenido en aminoácidos libres procedentes de reacciones proteolíticas puede facilitar estas reacciones (28). Los

aldehídos ramificados también pueden proceder de proteínas y reacciones entre aminoácidos y carbohidratos (reacciones de Maillard). El benzaldehído, único aldehído aromático identificado, puede derivar de la descomposición autooxidativa del ácido linoleico (29), aunque trabajos más recientes utilizando carne desengrasada químicamente sugieren que pueda estar implicada una ruta no lipídica (30).

TABLA I

Compuestos volátiles identificados en caldos de carne de vacuno obtenidos por calentamiento a 85°C durante 60 min.

Compuesto	Identificación (a)
Aldehídos	
Hexanal	RT/MS
Nonanal	RT/MS
Decanal	RT/MS
Benzaldehído	RT/MS
Cetonas	
Acetoína (3-hidroxi-2-butanona)	RT/MS
Hidrocarburos aromáticos	
1,2-Dimetilbenceno (<i>o</i> -xileno)	RT/MS
Alquilbenceno	MS
2,3-Dimetilbenceno	RT/MS
Estireno (vinilbenceno)	RT/MS
1-Metil-2-etilbenceno	RT/MS
Ácidos	
Acético	RT/MS
Terpenos	
Limoneno	MS

(a): RT/MS, identificado por comparación con tiempo de retención y espectro de masas de sustancias patrones; MS identificado por comparación con espectro de masas de la librería NBS.

En los productos cárnicos, la acetoína puede formarse como consecuencia de la fermentación de las bacterias lácticas (31). Esta sustancia se origina por descarboxilación del ácido 2-acetoláctico (32) procedente a su vez de la condensación de dos moléculas de piruvato. En los caldos de carne la procedencia de este compuesto es menos clara, aunque es probable que su formación también se deba a la mencionada condensación -descarboxilación. Hirai y col. (18) pusieron de manifiesto la importancia de los carbonilos hexanal, nonanal, benzaldehído y acetoína en el desarrollo del aroma de los extractos cárnicos.

La presencia de ácido acético puede deberse a la actividad de las lipasas musculares sobre triglicéridos y fosfolípidos de la carne, o a la oxidación de ácidos grasos de cadena larga, sobre todo poliinsaturados (22, 33, 34). Sin embargo, en el caso de los caldos este ácido es más probable que proceda del catabolismo de los carbohidratos por desviación del piruvato para formar ácidos grasos de cadena corta, como acético y fórmico (35-38). En cualquier caso, la presencia de ácido acético es muy frecuente en diversos productos alimenticios, dado que es un intermediario muy común en numerosos procesos tanto metabólicos como químicos.

Shahidi y col. (14) consideran que los hidrocarburos saturados e insaturados no contribuyen de forma relevante al aroma de la carne ya que poseen umbrales de detección muy altos ($> 2 \times 10^6$ ppb) por lo que se limitarían a matizar el olor de otros compuestos. Los hidrocarburos pueden derivar de la descomposición oxidativa de los lípidos, aunque los radicales libres que se forman a partir de hidrocarburos dienoicos y trienoicos pueden originar hidrocarburos aromáticos (28, 38), como el benceno y el estireno, identificados en los extractos de carne analizados. El tolueno podría proceder del catabolismo de la fenilalanina (39), mientras que el 1,2-dimetilbenceno (*o*-xileno) se origina probablemente a partir de esteroides o del escatol (40); ambos compuestos pueden proceder también de los piensos (41)

debido a su presencia en ciertas plantas (42). El pienso puede ser también la fuente de otros hidrocarburos aromáticos, como 1,3-dimetilbenceno (*m*-xileno) y 1,4-dimetilbenceno (*p*-xileno). Todas estas sustancias se pueden acumular en los lípidos de los animales, ya que se han encontrado en carne fresca, en grasa dorsal, así como en productos cárnicos curados (40, 43-45). MacLeod y Seyyedain-Ardebili (28) también observaron la presencia de limoneno, un hidrocarburo alifático detectado en esta experiencia, asociado al aroma de la carne magra cocida. La procedencia de esta sustancia no está bien determinada, aunque podría estar relacionada con los componentes de la dieta (44) y con la presencia de carotenoides.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Comisión Interministerial de Investigación Científica y Técnica (CICYT), proyecto ALI91-0316. C.I. Pereira-Lima ha recibido una beca del Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nivel Superior del Ministerio de Educación do Brasil.

La carne utilizada en las experiencias fue donada por la empresa "Finaley S.A."

BIBLIOGRAFÍA

- (1) LINDSAY, R.C. (1993) "Flavor y aditivos alimentarios". En: Química de los Alimentos. O.R. Fennema (ed.). Acribia, Zaragoza.
- (2) SINK, J. (1979) *J. Food Sci.* 44: 1-15.
- (3) HIERRO, E. (1997) Tesis Doctoral "Origen y agentes responsables de las sustancias componentes del sabor y aroma de los embutidos". Facultad de Veterinaria. Universidad Complutense de Madrid. España.
- (4) MANLEY, C.H. y FAGERSON, I.S. (1971) *Flavor Ind.* 12: 686-690.
- (5) WILSON, R.A., MUSSINAN, C.J., KATZ, I. y SANDERSON, A. (1973) *J. Agric. Food Chem.* 21: 873-881.

- (6) DWIVEDI, B.K. (1975) *CRC Crit. Revs. Food Technol.* 5: 487-492.
- (7) OHLOFF, G. y FLAMENT, I. (1978) *Prog. Chem. Org. Nat. Prods.* 36: 231-235.
- (8) WASSERMAN, A.E. (1979) *J. Food Sci.* 44: 6-15.
- (9) GASSER, U. y GROSCH, W. (1988) *Zeitschrift für Lebensmittel – Untersuchung und – Forschung* 186: 489-494.
- (10) GASSER, U. y GROSCH, W. (1990) *Zeitschrift für Lebensmittel – Untersuchung und – Forschung.* 190: 511-515.
- (11) CAMBERO, M.I., SEUSS, I. y HONIKEL, K.O. (1982) *J. Food Sci.* 57: 1285-1290.
- (12) PEREIRA, C.I., CAMBERO, M.I., GARCIA DE FERNANDO, G.D., COBOS, A y ORDOÑEZ, J.A. (1994) "Contribution of different molecular weight fraction on beef broth flavour". En: 40th Int. Congr. of Meat Science and Technology. Proc. w-3.04, The Hague, 28 August-2 September.
- (13) MABROUK, A.F. (1976) "Nonvolatile nitrogen and sulfur compounds in red meats and their relation to flavor and taste". En: Phenolic, Sulfur and Nitrogen Compounds in Food Flavor. G. Charalambous y I. Katz (eds.). ACS Symposium Series, 26, Washington.
- (14) SHAHIDI, F., RUBIN, L.J. y D'SOUZA, L. (1986) *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 24: 141-243.
- (15) YAYLAYAN, V. y HUYGHUES-DESPOINTES, A. (1994) *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 34: 321-369.
- (16) HAMILTON, R.J. (1989) "The chemistry of rancidity in foods". En: Rancidity in foods. J.C. Alen y R.J. Hamilton (eds). Elsevier Applied Science Publishers, Londres.
- (17) RAMASWAMY, H.S. y RICHARDS, J.F. (1982) *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.* 15: 7-18
- (18) HIRAI, C., HERZ, K.O., POKORNY, J. y CHANG, S.S. (1973) *J. Food Sci.* 38: 393-397.
- (19) FRANKEL, E.N. (1985) "Chemistry of autoxidation. Mechanism, products and flavor significance". En: Flavor Chemistry of Fats and Oils. D.B. Min y T.H. Smouse (eds.). American Oil Chemists' Society, Champaign.
- (20) SHAHIDI, F., RUBIN, L.J. y D'SOUZA, L.A. (1986) *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 24: 141-243.
- (21) GROSCH, W. (1987) "Antioxidation of Unsaturated Lipids". H.W.S. Chan

(ed.). Academic Press, Londres.

- (22) BERDAGUE, J.L., DENOYER, C., Le QUERE, J.L. y SEMON, E. (1991) *J. Agric. Food Chem.* 39: 1257-1261.
- (23) FRANKEL, E.N. (1991) *J. Sci. Food Agric.* 54: 495-511.
- (24) De MAN, J.M. (1992) "Chemical and physical properties of fatty acids". En: *Fatty Acids in Foods and their Health Implications*. Ch.K. Chow (ed.). Marcel Dekker Inc., Nueva York.
- (25) MOTTRAM, D.S y WHITFIELD, F.B. (1995) *J. Agric. Food Chem.* 43: 1302-1306.
- (26) MAY, C.G. (1974) *Food Trade Rev.* 44: 7-34.
- (27) WILSON, R.A. (1975) *J. Agric. Food Chem.* 23: 1032-1043.
- (28) MacLEOD, G. y SEYYEDAIN-ARDEBILI, M. (1981) *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 14: 309-437.
- (29) KAWADA, T., KRISHNAMURTHY, R.G., MOOKHERJEE, B.D. y CHANG, S.S. (1967) *J. Am. Oil Chem. Soc.* 44: 131-135.
- (30) MOTTRAM, D.S. y EDWARDS, R.A. (1983) *J. Sci. Food Agric.* 34: 517-22.
- (31) WEBER, H. (1994) *Fleischwirtsch.* español 2: 34-38.
- (32) BELITZ, H.D. y GROSCH, W. (1985) "Química de los Alimentos". Acribia, Zaragoza.
- (33) DAINTY, R.H. e HIBBARD, C.M. (1980) *J. Appl. Bacteriol.* 48: 387-96.
- (34) ORDOÑEZ, J.A., ASENSIO, M.A., GARCIA, M.L., SELGAS, M.D. y SANZ, B. (1989) *Fleischwirtsch* 69: 1023-25.
- (35) DAINTY, R.H., SHAW, B.G., HARDING, C.D. y MICHAINÉ, S. (1979) "Cold Tolerant Microbes in Spoilage and the Environment". A.D. Russel y R. Fuller (eds.). Academic Press, London.
- (36) THOMAS, T.D., TURNER, K.W. y CROW, V.L. (1980) *J. Bacteriol.* 144: 672-82.
- (37) KANDLER, O. (1983) *Antoine van Leeuwenhoek* 49: 209-24.
- (38) POKORNY, J. (1989) "Flavor chemistry of deep fat frying in oil". En: *Flavor Chemistry of Lipid Food*. Ed. D.B. Min y T.H. Smouse. American Oil Chemist's Association. Champaign, Illinois.
- (39) BERDAGUE, J.L., BONNAUD, N., ROUSSET, S. y TOURAILLE, C. (1991) "Volatile compounds of dry cured ham: identification and sensory

- characterisation by sniffing". En: 37th Int. Congr. of Meat Science and Technology. Proc. pp. 1135-1138, Kulmbach, 1-6 September.
- (40) VIALON, C., BERDAGUE, J.L., DENOYER, C., TRAN, N., BONNEAU, M. y LE DENMAT, M. (1992) "Analysis of volatile components from backfat of pig and relations with androstenone content". En: 38th Int. Congr. of Meat Science and Technology. Proc. pp. 987-990, Clermont-Ferrand, 23-28 August.
- (41) BUSCAILHON, S., BERDAGUE, J.L. y MONIN, G. (1993) *J. Sci. Food Agric.* 63: 69-75
- (42) VAN STRATEN (1977) "Volatile Compounds in Food". 4th Edn. CIVOTNO Publisher, Zeist, The Netherlands.
- (43) BARBIERI, G., BOLZONI, L., PAROLARI, G., VIRGILI, R., BUTTINI, R., CARERI, M. y MANGIA, A. (1992) *J. Agric. Food Chem.* 40: 2389-2394.
- (44) BERDAGUE, J.L., MONTEIL, P., MONTEL, M.C. y TALON, R. (1993) *Meat Sci.* 35: 275-287.
- (45) HINRICHSEN, L.L. y PEDERSEN, S.B. (1995) *J. Agric. Food Chem.* 43: 2932-2940.