

EAEko  
**ELIKAGAIEN  
SEGURTASUNAREN  
ARLOKO IKERKETA  
KOORDINATZEKO  
PLANA**  
2017-2020

**PLAN**  
DE COORDINACIÓN DE  
INVESTIGACIÓN EN  
**SEGURIDAD  
ALIMENTARIA**  
DE LA CAPV 2017-2020

**ELIKAGAIEN SEGURTASUN ARLOLO IKERKETA EMAITZAK TRANSFERITZEKO V JARDUNALDIA  
V JORNADA TRANSFERENCIA RESULTADOS DE INVESTIGACIÓN EN SEGURIDAD ALIMENTARIA**



EDIFICIO BARCO (101), BIZKAIA PARKETEKNOLOGIKOA - PARQUE TECNOLÓGICO BIZKAIA

MARTXOAK 15 MARZO 2018

azti  
tecnalia

 elika  
Fundación Vasca para la  
Seguridad Agroalimentaria  
Nekazaritzako Elikagaien  
Segurtasunerako  
Euskal Fundazioa



**EUSKO JAURLARITZA  
GOBIERNO VASCO**



ERAKO  
ELIKAGAIEN  
SEGURTASUNAREN  
ARLOKO IKERKETA  
KOORDINATZEKO  
PLANA  
2017-2020

PLAN  
DE COORDINACIÓN DE  
INVESTIGACIÓN EN  
SEGURIDAD  
ALIMENTARIA  
DE LA CAPV  
2017-2020

ELIKAGAIEN SEGURTASUN ARLOKO IKERKETA EMAITZAK TRANSFERITZEKO V JARDUNALDIA  
V JORNADA TRANSFERENCIA RESULTADOS DE INVESTIGACIÓN EN SEGURIDAD ALIMENTARIA

EDIFICIO BARCO (101), BIZKAIA PARKETEKNOLOGIKOA - PARQUE TECNOLÓGICO BIZKAIA  
MARTXOAK 15 MARZO 2018



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

PiE

Plentziako Itsas Estazioa  
Estación Marina de Plentzia

# DetECCIÓN DE ATÚN “PINTADO”, UN FRAUDE QUE PUEDE IMPLICAR UN ALTO RIESGO DE ESCOMBROIDOSIS

Xabier Lekube, Urtzi Izagirre, Manu Soto y Ionan Marigómez  
Plentziako Itsas Estazioa PiE-UPV/EHU; Arreatza, 47; 48620 Plentzia; Bizkaia

xabier.lecube@ehu.eus



## ¿Qué se esconde detrás del termino “Atún pintado”?

Uso encubierto de aditivo alimentario no autorizado para su uso en pescado mediante la utilización de extractos vegetales, cuyo objeto principal es mejorar el aspecto del producto (dar color rojo al atún), lo que podría inducir a error a los consumidores y podría suponer un riesgo para la salud por la presencia de altos niveles de histamina a la vez que supondría un fraude comercial (Aecosan, 2016)

Primeras consultas a la Aecosan sobre  
utilización de extractos vegetales en  
atún (2010)



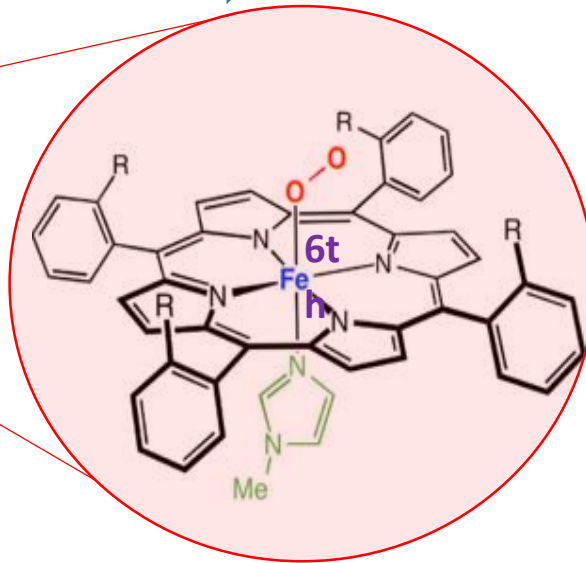
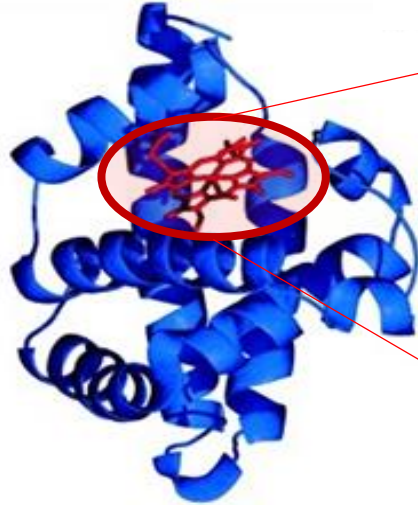
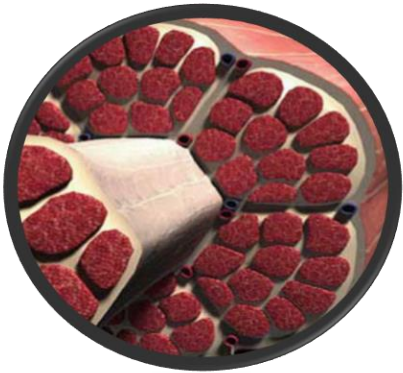
Extracto de rábano  
fermentado



**Nitritos**  
**Nitratos**



Color del atún → Mioglobina (Mb)



El color depende:  
Estado oxidativo del Fe y  
6º ligando al que esté  
unido el Fe

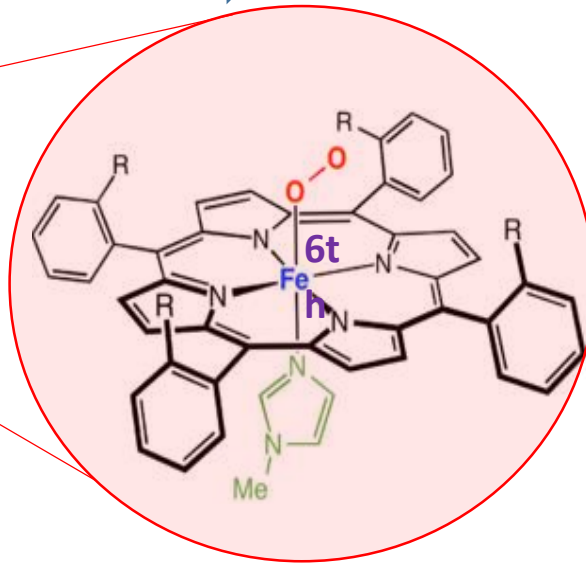
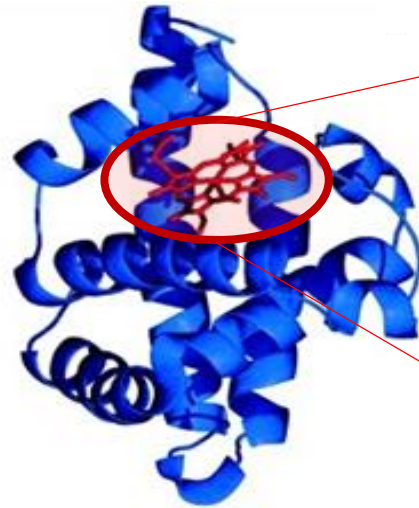
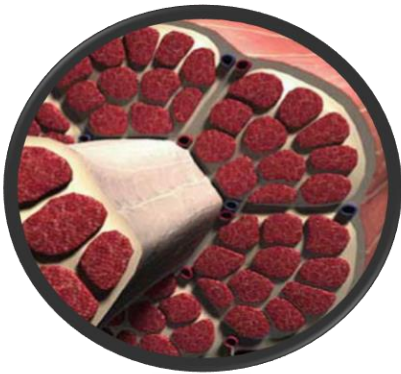
Mb, 3 tipos de formas y colores característicos

Pigmento	<b>OxiMb</b>	<b>MetMb</b>	<b>(Deoxi)Mb</b>
Estado redox Fe	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)
6º ligando	Oxígeno	Agua	
Color	<b>Rojo</b>	<b>Marrón</b>	<b>Púrpura</b>

Cada derivado de Mb presenta un espectro con picos máximos de absorbanza característicos



Color del atún → Mioglobina (Mb)



El color depende:  
Estado oxidativo del Fe y  
6º ligando al que esté  
unido el Fe

Otras formas de Mb dependiendo del compuesto  
con el que se trata el atún

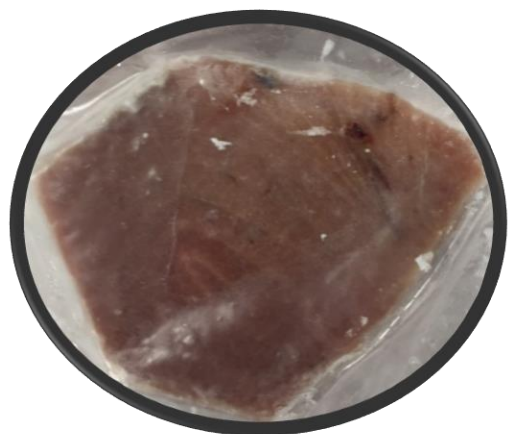
Pigmento	<b>CarboxiMb</b>	<b>NitrosoMb (NOMB)</b>
Estado redox Fe	Fe(II)	Fe(II)
6º ligando	Monóxido Carbono	Oxido nítrico (NO)
Color	<b>Rojo</b>	<b>Rojo</b>

Cada derivado de Mb presenta un espectro con picos máximos de absorbancia característicos



# ¿En que consiste el supuesto “Atún pintado”?

Atún congelado salmuera (-18°C) MetMb



Nitritos + Antioxidante? Anoxia



NOMb

Fresco refrigerado



OxiMb

Ultracongelado a bordo (-60°C)





EAEko  
ELIKAGAIEN  
SEGURTASUNAREN  
ARLOKO IKERTZA  
EMAITZAK  
TRANSFERITZEKO  
PLANA  
2017-2020

PLAN  
DE COORDINACIÓN DE  
INVESTIGACIÓN EN  
SEGURIDAD  
ALIMENTARIA  
DE LA CAPV  
2017-2020

ELIKAGAIEN SEGURTASUN ARLOKO IKERTZA EMAITZAK TRANSFERITZEKO V JARDUNALDIA  
V JORNADA TRANSFERENCIA RESULTADOS DE INVESTIGACIÓN EN SEGURIDAD ALIMENTARIA

EDIFICIO BARCO (101), BIZKAIA PARKETEKNOLOGIKOA - PARQUE TECNOLÓGICO BIZKAIA  
MARTXOAK 15 MARZO 2018

Detección de atún “pintado”, un fraude que puede implicar un alto riesgo de escombroidosis

## EL DIARIO VASCO

Sociedad | Ciencia | Educación | Padres e hijos | Salud | Sucesos | Motor

# La UE exige a España que zanje un fraude con atún rojo tras cientos de intoxicaciones

## EU warns tuna processors over nitrite injections

By Undercurrent News

Nov. 3, 2016 10:16 GMT



The EU has issued a warning letter to tuna processors, reminding them that the use of nitrite injections to color products is illegal.

Actualmente no hay una técnica que permita detectar atún tratado con nitritos



## Objetivo general

Analizar la problemática de la utilización de nitritos en atún desde el punto de vista de fraude alimenticio y de seguridad alimentaria

## Objetivos específicos

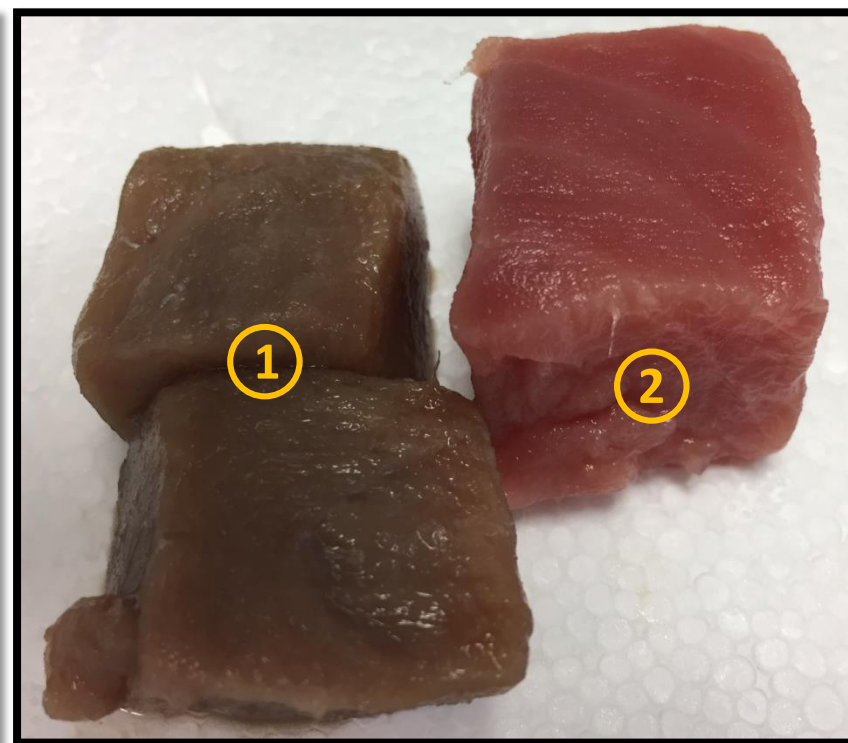
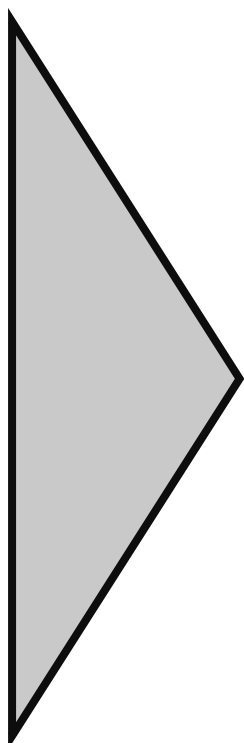
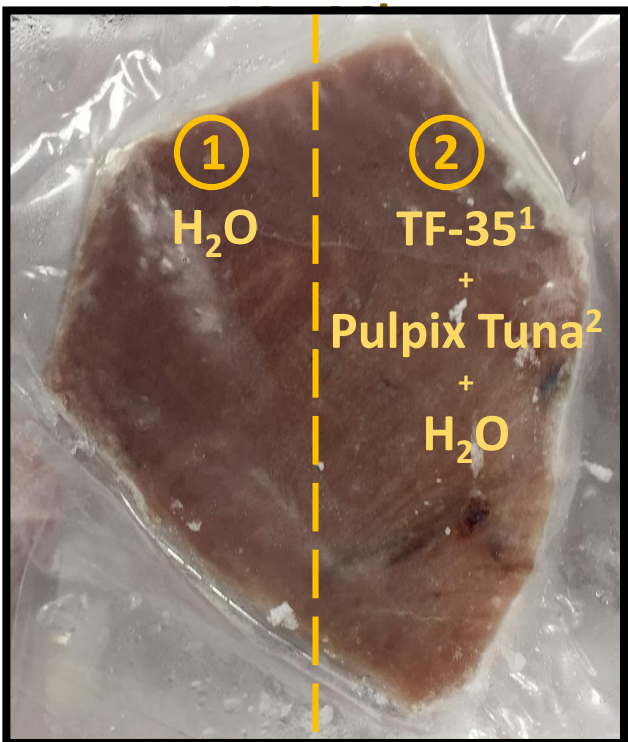
- Reproducir el *pintado* de atún en laboratorio para demostrar la posibilidad del fraude
- Desarrollar una metodología que permita identificar muestras “*pintadas*” en el mercado basada en el análisis de los espectros de absorbancia de extractos crudos de Mb mediante métodos espectrofotométricos
- Analizar los niveles de histamina en muestras presuntamente pintadas de mercado



## 1. Reproducción de **atún pintado** en laboratorio

### Atún congelado salmuera (NTC)

Anoxia (vacío) a 4°C durante toda la noche



Se puede producir **atún pintado**, transformando atún **marrón** en atún de color **rojo**

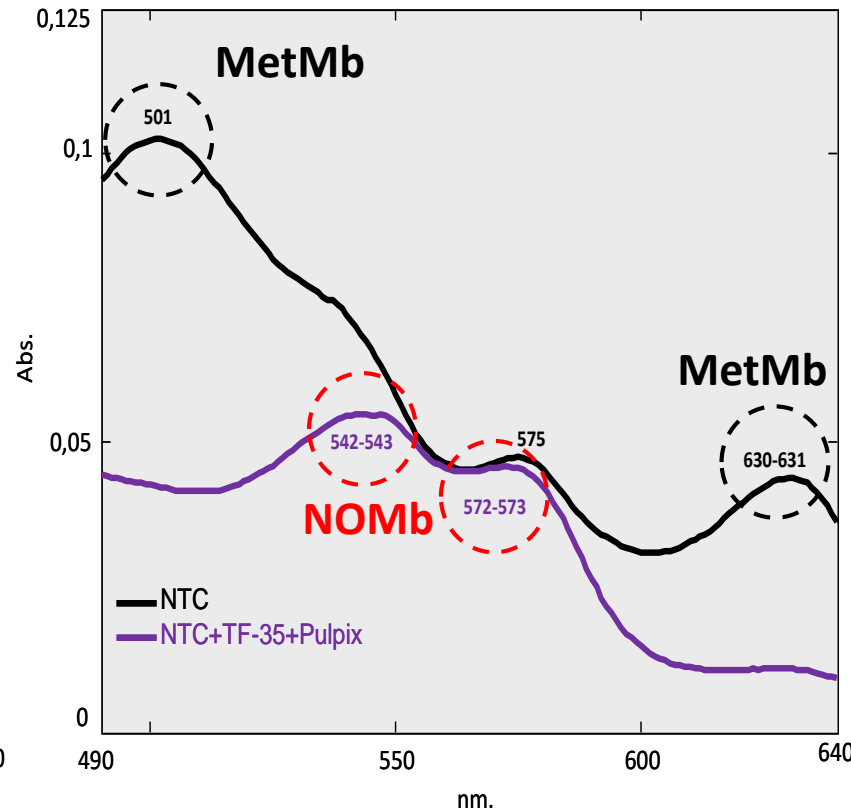
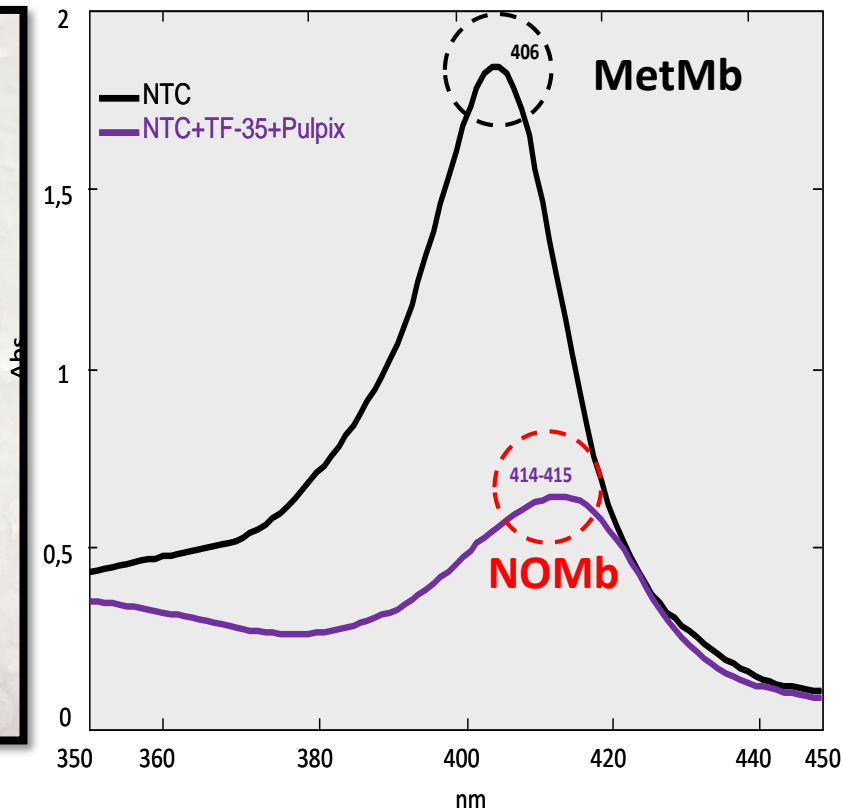
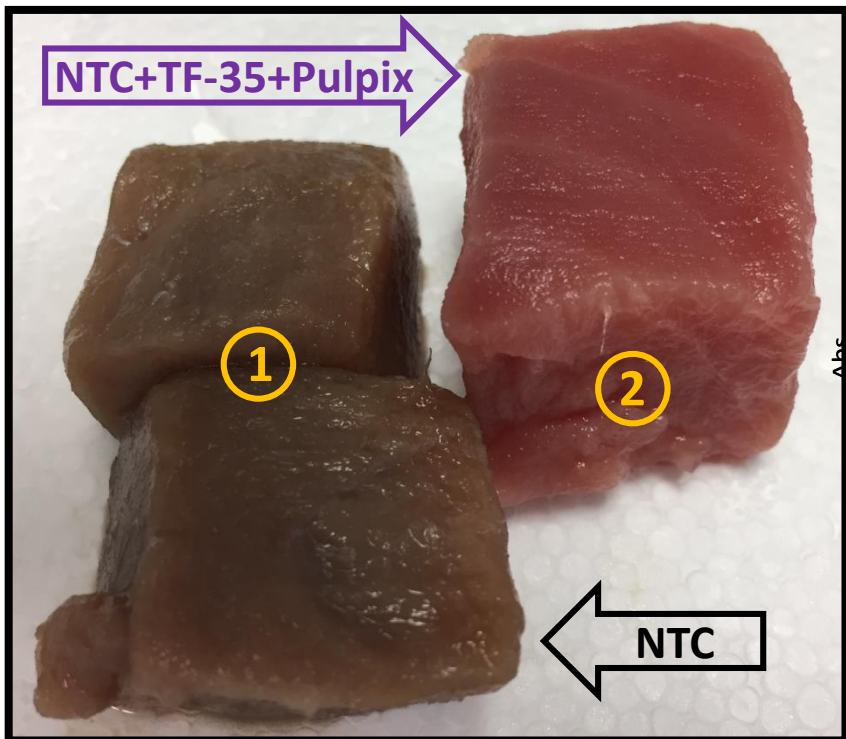
<sup>1</sup>: Aromatizante natural (rábano). Según análisis químicos, contiene 9859-10897 mg/kg nitritos

<sup>2</sup>: Antioxidante para pescado rojo fresco/descongelado. Composición cualitativa: Acido ascórbico (E-300), citrato sodio (E-331), sal



# 1. Reproducción de atún pintado en laboratorio

Espectros de absorbancia UV-visible de extractos crudos de Mb atún congelado salmuera (NTC) y atún pintado (NTC+TF-35+Pulpix)



El espectro de la muestra de atún pintado, indica que el color rojo es debido a la NOMb



Detección de atún “pintado”, un fraude que puede implicar un alto riesgo de escombroidosis

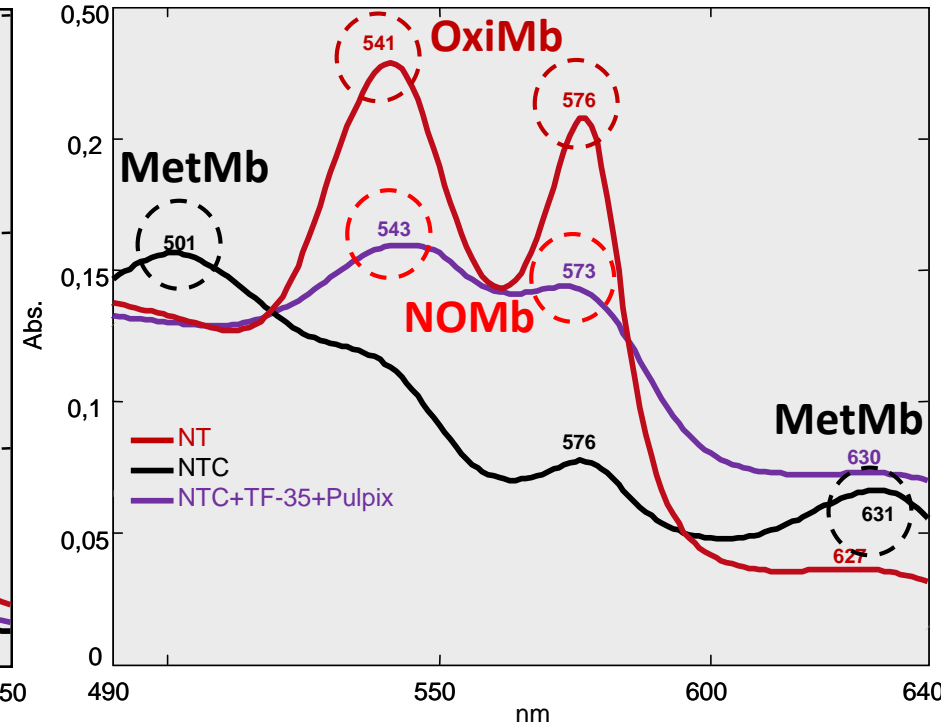
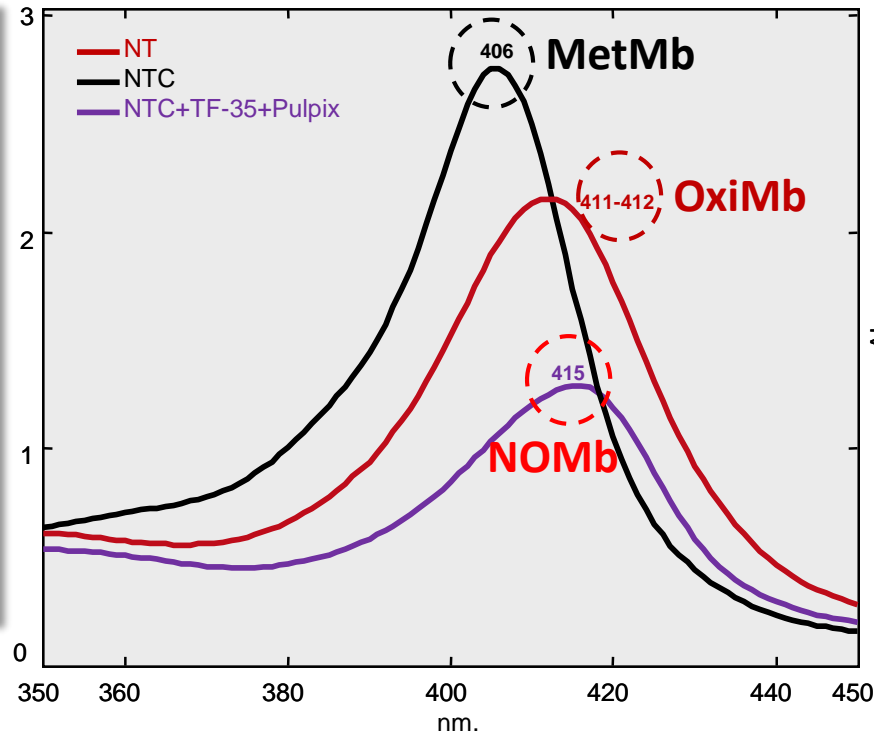
## 1. Reproducción de atún pintado en laboratorio

Espectros de absorbancia UV-visible de extractos crudos de Mb atún congelado salmuera (NTC), atún pintado (NTC+TF-35+Pulpix) y atún ultracongelado a bordo (NT)

YFT

ultracongelado a bordo (-60°C) (NT)

OxiMb



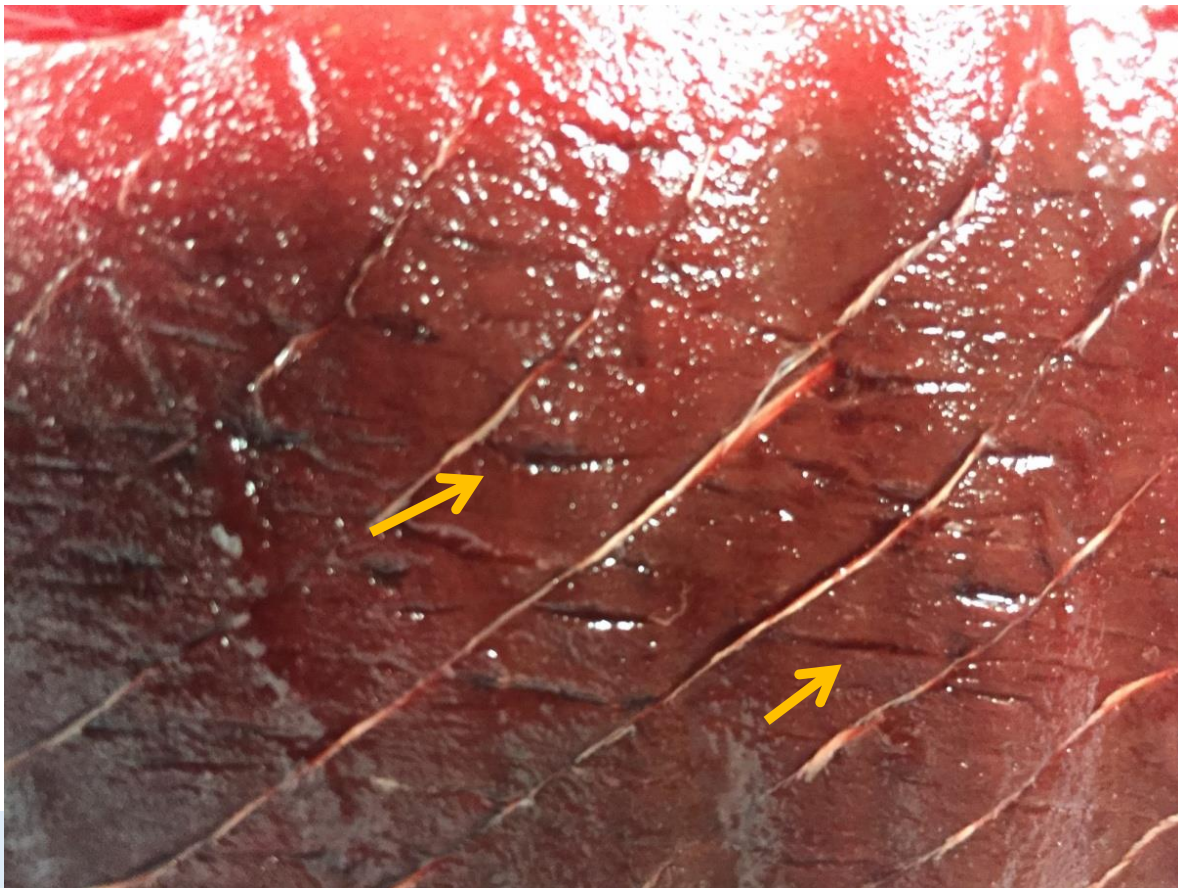
El espectro de la muestra de NT, indica que el color rojo es debido a la OxiMb

Patrón de OxiMb y NOMb muy diferentes



## 2. Metodología identificación **atún pintado** en el mercado

### Detalle de posibles marcas de inyecciones en dos muestras de atún sospechosas de estar pintadas

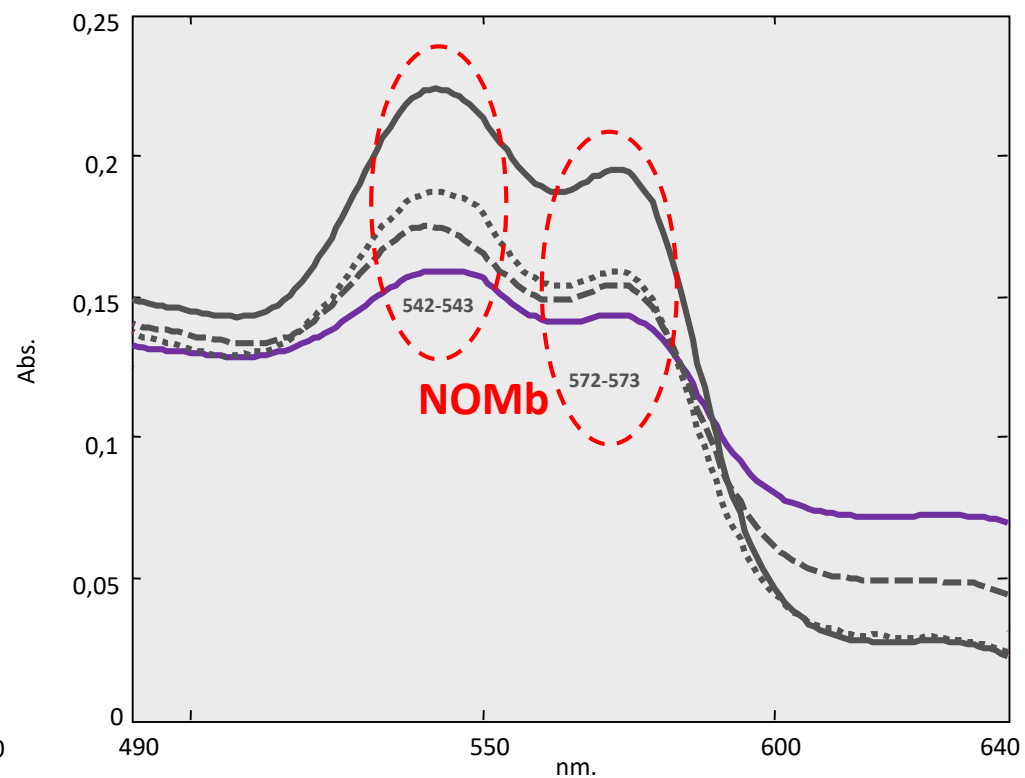
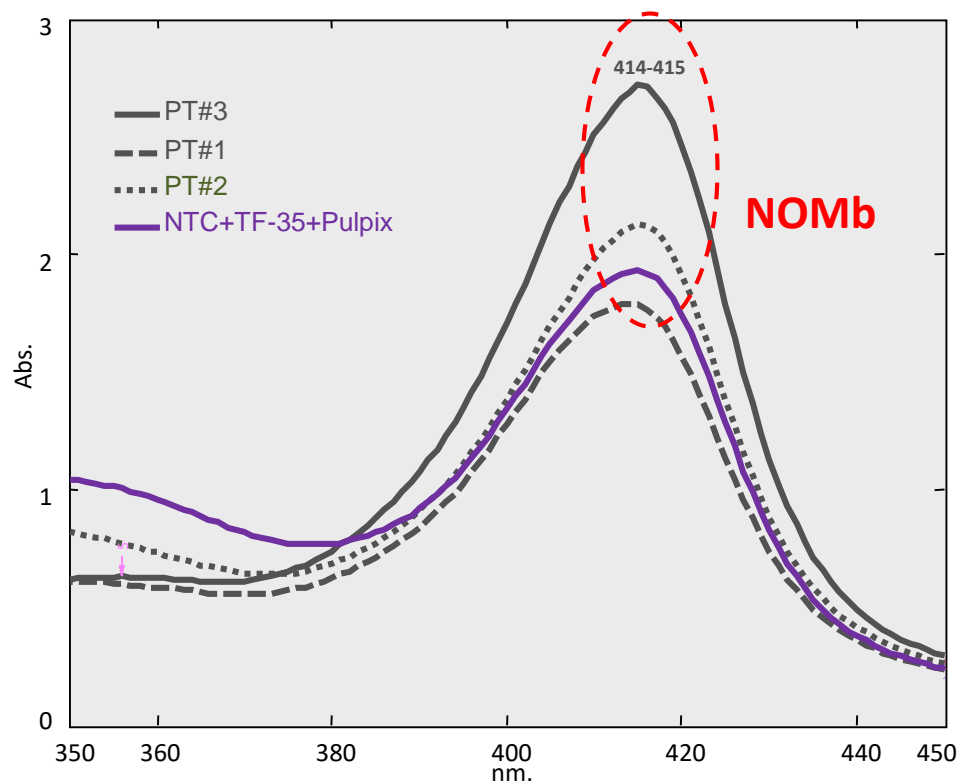




## 2. Metodología identificación atún pintado en el mercado

Espectros de absorbancia UV-visible de extractos crudos de Mb

atún pintado en laboratorio (NTC+TF-35+Pulpix) y atún sospechoso de mercado (PT#1, PT#2, PT#3)

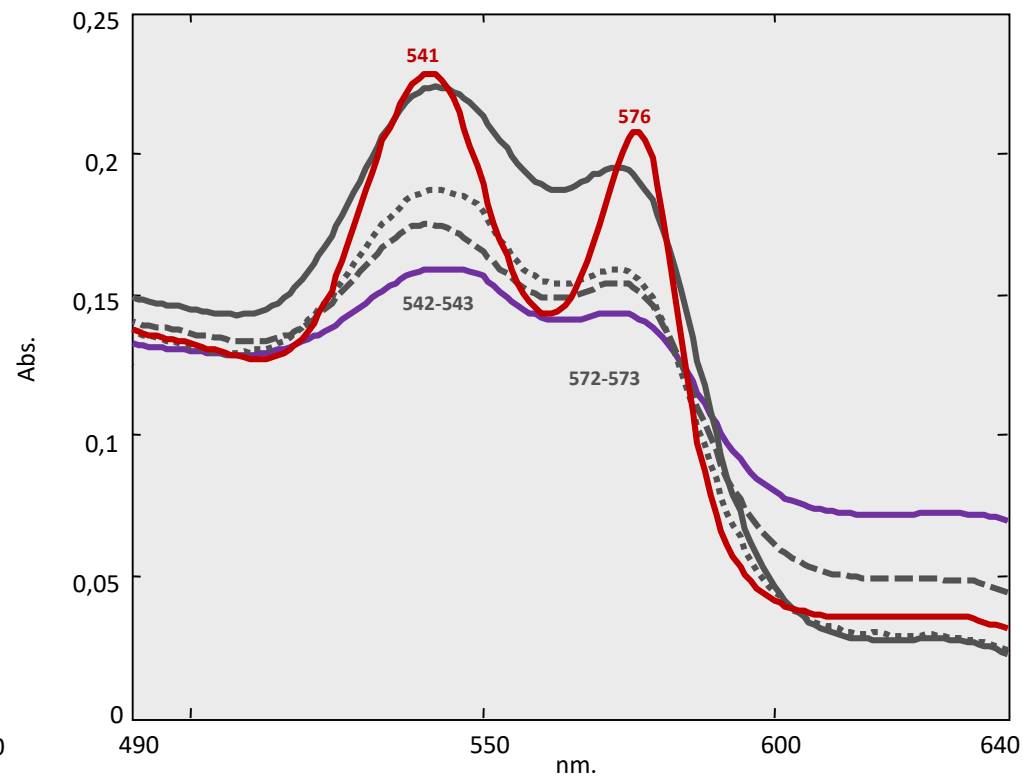
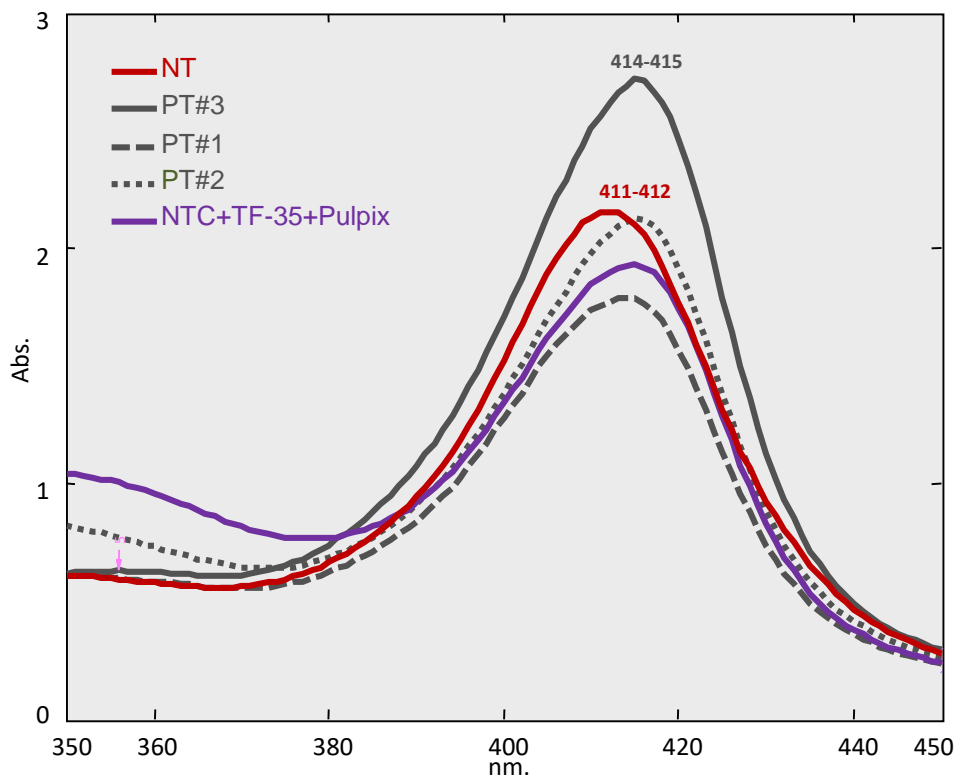


Tanto el atún pintado como el atún sospechoso de mercado presentan mismo patrón **NOMb**



## 2. Metodología identificación **atún pintado** en el mercado

**Atún pintado** en laboratorio (**NTC+TF-35+Pulpix**), atún sospechoso de mercado (**PT#1,PT#2, PT#3**) y atún ultracongelado a bordo (**NT**)



**NT** presenta un patrón que corresponde a la **OxiMb**, bien diferenciado respecto al resto (**NOMb**)

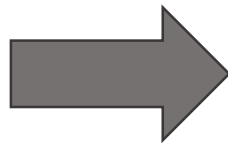


### 3. Histamina en presuntas muestras pintadas de mercado

Uso encubierto de aditivo alimentario no autorizado para su uso en pescado mediante la utilización de extractos vegetales, cuyo objeto principal es mejorar el aspecto del producto (dar color rojo al atún), lo que podría inducir a error a los consumidores y podría suponer un **riesgo para la salud** por la presencia de **altos niveles de histamina** a la vez que supondría un fraude comercial (Aecosan, 2016)

-Analizar los **niveles de histamina** en muestras de mercado de **atún sospechosas de haber sido pintadas**, para ver si realmente existe un **riesgo para la salud**

Primera aproximación cualitativa  
mediante HPLC masas

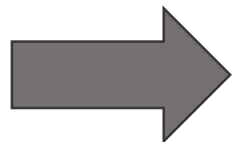


**PT#4** 100 veces mas histamina que **NT**



### 3. Histamina en presuntas muestras pintadas de mercado

Screening cuantitativo de niveles de histamina



“MaxSignal Histamine Enzymatic Assay”, mas sensible para conseguir datos cuantitativos que los kit ELISA (Hungerford and Wu, 2012)

100-200 ppm límite máximo permitido EU

>500 ppm síntomas de intoxicación en personas sensibles

>1000 ppm intoxicación segura

<b>NT</b>	<b>&lt;20 ppm</b>
<b>PT#1</b>	<b>320 ppm</b>
<b>PT#2</b>	<b>&gt;1000 ppm</b>
<b>PT#3</b>	<b>180 ppm</b>
<b>PT#4</b>	<b>&gt;1000 ppm</b>

**Las muestras de atún sospechosas de haber sido pintadas (PT#1, PT#2, PT#3, PT#4) presentan niveles altos de histamina y suponen un serio riesgo para la salud**



### 3. Histamina en presuntas muestras pintadas de mercado

## Sistema de Alerta Rápida para Alimentos y Piensos (RASFF) (2014-2018)

**-47 notificaciones sobre niveles altos de histamina**  
**-Solamente 2 en España como país notificante**

Classification	Date of case	Reference	Notifying country	Subject	Product Category	Type	Risk decision
1. information for attention	12/09/2017	2017.1414	Italy	<b>Atún pintado</b> foodborne outbreak caused by histamine (766 mg/kg - ppm) in thawed yellowfin tuna loins (Thunnus albacares) from Spain	fish and fish products	food	serious
2. alert	29/08/2017	2017.1308	Italy	histamine (up to 1185 mg/kg - ppm) in frozen tuna tranches from Spain	fish and fish products	food	serious
3. information for attention	04/08/2017	2017.1170	Italy	food poisoning caused by histamine (452 mg/kg - ppm) in vacuum packed marinated yellow fin tuna from Spain with raw material from Mexico	fish and fish products	food	serious
4. information for attention	05/07/2017	2017.0965	Italy	histamine (up to 2507 mg/kg - ppm) in thawed yellowfin tuna loins (Thunnus albacares) from Spain	fish and fish products	food	serious
5. alert	03/07/2017	2017.0950	Italy	foodborne outbreak caused by histamine (up to 1860 mg/kg - ppm) in frozen vacuum-packed yellowfin tuna loins (Thunnus albacares) from Spain	fish and fish products	food	serious
6. information for attention	03/07/2017	2017.0948	Italy	histamine (180; 167; 129; 127; 113 mg/kg - ppm) in chilled defrosted yellowfin tuna (Thunnus albacares) loins from EI	fish and fish	food	serious



## Conclusiones

- Se ha demostrado que se puede producir **atún pintado**, transformando atún de salmuera de color **marrón** en atún de color **rojo**, empleando nitritos y antioxidantes.
- El análisis de los espectros de absorbancia mediante métodos espectrofotométricos parece ser una metodología prometedora para identificar **atún pintado** con nitritos.
- Las muestras de mercado sospechosas de haber sido pintadas han presentado niveles muy altos de histamina, reafirmando que el atún tratado con nitritos es susceptible de tener mayores niveles de histamina y que supone un serio riesgo para la salud, siendo su identificación temprana muy importante.



## Futuros pasos

- Confirmar el método propuesto para identificar **atún pintado** en un mayor número de muestras sospechosas obtenidas en el mercado.
- Determinar los niveles de histamina en las mismas muestras para así disponer de datos sobre la incidencia de niveles altos de histamina en muestras de **atún pintados**.