



Section 4. Food processing industry

DOI:10.29013/EJTNS-23-4.5-22-29



OXIDATIVE TRANSFORMATIONS IN MEAT LIPIDS OF A NITRITE-FREE HAM, DRIED AND AGED IN NATURAL DRYING-AIR CONDITIONS

Gradinarska D.N.¹, Indzhelieva D.T.², Mitreva D.G.¹, Yorgova K.I.¹

¹ Department of meat and fish technology, Technological faculty,
University of food technologies, Plovdiv, Bulgaria

² “Prof. Dr. Asen Zlatarov” University – College of Tourism, Burgas, Bulgaria

Cite: Gradinarska D.N., Indzhelieva D.T., Mitreva D.G., Yorgova K.I. (2023). *Oxidative Transformations in Meat Lipids of a Nitrite-Free Ham, Dried and Aged in Natural Drying-Air Conditions. European Journal of Technical and Natural Sciences 2023, No 4–5.* <https://doi.org/10.29013/EJTNS-23-4.5-22-29>

Abstract

Raw dry-cured hams are highly valued and sought-after foods, the gastronomical identity of which is closely correlated to the climatic and geographical characteristics of the region of their production. The goal of the present study is to observe over time the oxidative transformations in the meat lipids of nitrite-free raw dry-cured pork leg during drying and maturing for 8, 18 and 36 months in natural drying-air conditions.

Prolonged maturation and drying of hams resulted in statistically meaningful differences in the ratios of PUFA and MUFA compared to SFA in meat lipids, which differences was observed to be more significant between samples aged 8 and 18 months, compared to the differences between samples aged 18 and 36 months. As drying and maturation progresses, the values of TBARs demonstrate tendency to go down and this tendency is more pronounced during the period 18÷36 months ($p < 0.05$). The complex analysis of the obtained results for the oxidative changes in the lipid fraction of the hams and their sensory perception shows that the duration of maturation over 18 months has a negative impact on the development of the aromatic and flavor properties as well as the sensory perceived value of these products.

Keywords: *dry meat products, lipid oxidation, PUFA, MUFA, SFA, organoleptic quality*

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЛИПИДАХ МЯСА БЕЗНИТРИТНОЙ ВЕТЧИНЫ, ВЫСУШЕННОЙ И ВЫДЕРЖАННОЙ В ЕСТЕСТВЕННЫХ СУШИЛЬНО-ВОЗДУШНЫХ УСЛОВИЯХ

Градинарска Д. Н.¹, Инджелиева Д. Т.², Митрева Д. Г.¹, Йоргова К. И.¹

¹ Кафедра Технологии мяса и рыбы, Технологический факультет,
Университета пищевых технологий, Пловдив, Болгария

² Университет им. проф. д-ра Ас. Златарова, Колледж по туризму, гор. Бургас, Болгария

Аннотация

Сыровяленые окорока являются высоко ценными и востребованными продуктами, своеобразие которых тесно связано с климатическими и географическими особенностями региона их производства. Цель данной работы – отследить окислительные превращения в мясных липидах безнитритного сыровяленого свиного окорока при вялении и созревании в течение 8, 18 и 36 месяцев в *natural drying-air conditions*.

Увеличение срока созревания и сушки ветчины водит к статистически значимым различиям в соотношении PUFA и MUFA по сравнению с SFA в мясных липидах, что было более существенным между образцами в возрасте от 8 до 18 месяцев по сравнению с образцами в возрасте от 18 до 36 месяцев. По мере прогрессирования сушки и созревания значения *TBARs* показывают тенденцию к снижению, причём эта тенденция более выражена в период 18÷36 месяцев ($p < 0,05$). Комплексный анализ полученных результатов об окислительных изменениях липидной фракции ветчины и их сенсорном восприятии показал, что продолжительность созревания более 18 месяцев негативно влияет на развитие аромато-вкусовых свойств и сенсорную оценку этих продуктов.

Ключевые слова: сухие мясные продукты, окисление липидов, ПНЖК, MUFA, SFA, органолептические качества

Введение

Сыровяленая ветчина это высоко ценные и востребованные продукты, идентичность которых тесно связана с климатом и географическими особенностями региона их производства (Toldrá, 2004).

В формировании сенсорного качества сыровяленой ветчины важную роль играют протекающие липолитические и окислительные процессы во внутримышечных липидах (Harkouss et al., 2015; Salazar et al., 2013; Salazar et al., 2016; Wei et al., 2023). Полученные гидролизом липидов ненасыщенные свободные жирные кислоты являются лёгким субстратом для окисления в мясной системе. В технологическом аспекте протекание реакций окисления липидов играет важную роль не только для органолептических качеств, но и для питательного и здорового образа этих сыровяленых мясных продуктов. Нитриты и/или нитраты используются по многим технологическим причинам при произ-

водстве мясных продуктов, включая их антиоксидантный потенциал (Honikel, 2008). Вопреки этому, в некоторых традиционных ветчинах, таких как ветчина Парма, их не добавляют в солящую смесь, что влияет не только на цветовую характеристику, но и на окислительную стабильность липидов мяса (Ferrari et al., 2007; Wakamatsu, 2022).

В недостаточной степени изучено образование и накопление первичных и вторичных окислённых продуктов в ходе длительного процесса вяления и созревания свиных окороков, производимых без добавления нитратов и нитритов, и использование традиционных натуральных сушилок.

Вот почему фокусом данной работы является отслеживание окислительных трансформаций в мясных липидах безнитритного сыровяленого свиного окорока при сушке и созревании в течение 8, 18 и 36 месяцев в *natural drying-air conditions*.

Материалы и методы

Исследования проведены с традиционной для Еленского Балкана болгарской сыровяленной ветчиной, которая произведена без добавления нитритов и нитратов и высушена при natural air-drying conditions. Образцы сыровяленной ветчины «Еленски бут» получены от свиней, забитых в 12-месячном возрасте, выращенных в свиноводческом комплексе АО «Терахиб» – с. Никола Козлево, Болгария. От сырых свиных ножек отделяют тазовую кость, оставляя с голенью лишь небольшую часть тазового крыла (2–3 см). С внешней стороны кожа сохраняется, а с внутренней стороны удаляются мягкий и тазовый жир. Полученные окорока – со средним весом $10,595 \pm 0,093$ кг и pH, измеренным в *m Semimembranosus* – $5,86 \pm 0,05$. Окорока натирают по всей поверхности хлористым натрием и оставляют для посола и дозревания в камере при температуре 3 °C и относительной влажности воздуха 80–90% сроком на 45 дней. По окончании посола они очищаются от налипшей по поверхности солевой смеси, промываются чистой питьевой водой и после слива поступают в помещение, позволяющее дозревать и сушиться при естественных air-drying conditions в г. Елена (рис. 1). Размещение сыровяленных окороков в это помещение происходит в конце месяца Март, характеризующегося прохладным и сухим воздухом, при среднесуточных температурах от 2–5 °C до плюс 10–12 °C.

Для проведения анализов взяты образцы ветчины „Еленски бут“ в возрасте 8, 18 и 36 месяцев сушки и созревания, причём исследуемые образцы содержали *m. Semimembranosus* и *m. Biceps femoris*. Образцы были доставлены в лаборатории УХТ-Пловдива в вакуумной упаковке и при холодильных условиях (<4 °C), а затем проанализированы в течение 24 часов. По каждому показателю проведено не менее пяти повторений измерений для образца.

Экстракция липидной фракции из исследуемых образцов проведена методом Bligh & Dyer, (1959). Определение жирнокислотного состава липидов проведено методом газовой хроматографии после

предварительной этерификации высших жирных кислот низшими спиртами, метанолом, с целью получения в условиях анализа более летучих метиловых эфиров жирных кислот (ISO 5508). Индивидуальный состав идентифицирован с помощью свидетелей и, по относительному времени сдерживания, подведён к 100% (ISO 5508).

Исследование окислительных изменений липидной фракции проведено по показателям – пероксидному числу и вторичным окислённым продуктам путём определения тиобарбитуровых кислых реактивных соединений (TBARS).

Пероксидное число устанавливалось спектрофотометрично на основе окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в присутствии гидропероксидов и образования цветового комплекса между полученными Fe^{3+} ионами и SCN (тиоцианат), следуя рекомендациям Hornero-Méndez et al. (2001).

Тиобарбитуровокиселинские реактоспособные соединения определены по методу, описанному Sørensen & Jørgensen, (1996).

Сенсорный анализ проведён дегустационной комиссией из 9 человек, включающей экспертов из области мяса. В ней основные показатели оценки делятся на 4 основные категории: 1. внешний вид и разрезанная поверхность; 2. цвет и стабильность цвета; 3. консистенция; 4. аромат и вкус. Продукт оценивается баллами от 1 до 5, максимальная оценка по каждому критерию – 5. В зависимости от критерия она умножается на фактор тяжести – для внешнего вида и разрезанной поверхности – $x1$; для цвета и стабильности цвета – $x3$; для консистенции – $x2$; для аромата и вкуса – $x4$. Сумма мультиплицированных оценок по отдельным показателям суммируется и делится на 10. Полученное таким образом значение даёт общую сенсорную оценку исследуемого продукта.

Статистическая обработка полученных данных осуществлена с помощью программного продукта «STATGRAFICS XVI». Проведён однофакторный дисперсионный анализ для оценки влияния продолжительности созревания (фактор I) на пероксидное число и тиобарбитуровокислые реактоспособные соединения, а также в отношении показателей

сенсорного анализа. Расчёты проводились на уровне доверия $\alpha = 0,05$ с использованием теста множественных сравнений Дункана. Эксперименты проведены

с пятикратной повторяемостью, причём данные в таблицах и графиках среднearифметические \pm стандартное отклонение (SD).

Рисунок 1. Помещение для *natural drying-air conditons*



Результаты и обсуждение

В зависимости от длительности созревания и сушки изменения липидной фракции исследуемых сыровяленых ветчин представлены на (рис. 2 и в табл. 1 и 2).

Продление созревания и сушки сыровяленой ветчины при естественных воздушных условиях привело к статистически значимым различиям в соотношениях поли- и мононенасыщенных жирных кислот по сравнению с насыщенными жирными кислотами в липидах мяса (рис. 2 и табл. 1). Эти различия в процентном содержании ненасыщенных жирных кислот более существенны между образцами в возрасте 8 и 18 месяцев по сравнению с таковыми между образцами в возрасте 18 и 36 месяцев (табл. 1). Вероятно, более высокое содержание воды в образцах в возрасте 8 и 18 месяцев является причиной более интенсивных реакций окисления ненасыщенных жирных кислот, высвобождающихся при липолизе липидов мяса, что водит к слабому, но статистически значимому снижению ненасыщенных

жирных кислот в общем жирнокислотном составе липидов мяса ($p < 0,05$) (табл. 1). Доля жирных кислот C16:0, C16:1 и C18:0 несколько растёт с увеличением срока созревания, тогда как количество C17:0, C18:1 и C20:1 уменьшается. Изменения других жирных кислот не являются статистически значимыми ($p > 0,05$). Доля полиненасыщенных жирных кислот в 18-месячных образцах статистически значимо снижается по сравнению с 8-месячными образцами ($p < 0,05$), после чего остаётся неотличимой от определяемой в 36-месячных образцах ($p > 0,05$), (табл. 1). В отличие от них количество мононенасыщенной олеиновой жирной кислоты (C18:1) уменьшается едва только в образцах, зревших в течение 36 месяцев.

Изменения количества первичных продуктов окисления липидов, определяемые по показателю пероксидного числа, показывают, что между образцами различной продолжительности созревания и сушки статистически значимых различий в содержании гидроперокси-

дов не выявлено ($p > 0,05$) (табл. 2). Об выравнивании скорости процесса образования окислённых пероксидов и их расщеплении и/или вступлении в реак-

ции с другими веществами мясной матрицы сообщают и другие авторы (Andres et al., 2004).

Рисунок 2. Жирнокислотный профиль образцов „Еленски бут“ в зависимости от продолжительности сушки и созревания

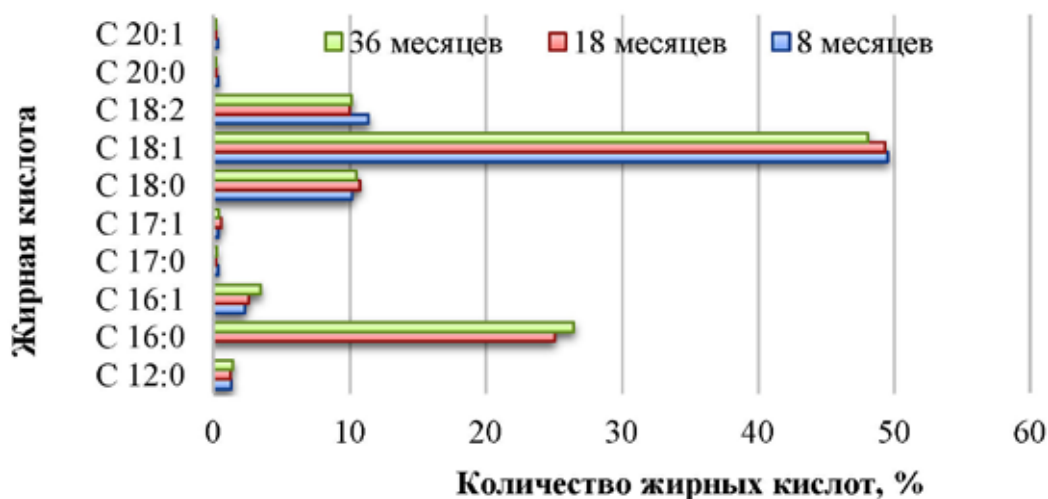


Таблица 1. Изменения жирнокислотного профиля экстрагированных липидов из исследуемых образцов „Еленски бут“ с увеличением продолжительности сушки и созревания

Показатель	Образец		
	8 месяцев	18 месяцев	36 месяцев
Насыщенные жирные кислоты НЖК,%	37,16 ± 0,63 ^a	37,37 ± 0,29 ^a	38,75 ± 0,5 ^b
Ненасыщенные жирные кислоты, ННЖК,%	63,84 ± 0,37 ^b	62,63 ± 0,3 ^a	62,17 ± 0,42 ^a
Мононенасыщенные жирные кислоты, МНЖК,%	52,46 ± 0,17 ^{a, b}	52,65 ± 0,39 ^b	52,04 ± 0,08 ^a
Полиненасыщенные жирные кислоты, ПНЖК,%	11,38 ± 0,21 ^b	9,98 ± 0,10 ^a	10,14 ± 0,35 ^a
Соотношение ННЖК/НЖК	1,72 ± 0,02 ^c	1,68 ± 0,02 ^b	1,6 ± 0,01 ^a
Соотношение ПНЖК/НЖК	0,31 ± 0 ^c	0,27 ± 0 ^b	0,26 ± 0,01 ^a

Примечание: Результаты в таблице представлены в виде относительных процентов площади соответствующих пиков, которые получены на хроматограмме, по отношению к общему количеству экстрагированных липидов; ^{a-c} – значения в столбцах с одинаковыми буквенными обозначениями статистически неразличимы ($p > 0,05$).

По сравнению с данными о пероксидном числе, данные TBARs показывают тенденцию к снижению по мере прогрессирования сушки и созревания, причём эта тенденция более выражена в течение периода 18÷36 месяцев ($p < 0,05$). За аналогичным уменьшением количества ма-

лонового альдегида, определенного через ТВА, наблюдают и другие авторы, такие как Andrés et al., (2004) исследовавшие сыровяленную иберийскую ветчину, а также Jin et al. (2012) в отношении сыровяленного свиного бекона.

Таблица 2. Окислительные изменения липидной фракции исследуемых образцов „Еленски бут“ в зависимости от продолжительности сушки и созревания

ОБРАЗЕЦ	ПОКАЗАТЕЛЬ	
	Пероксидное число meq O ₂ /kg жир	TBARs Mmol TBA. kg-1 сухого вещества
8 месяцев	0,72 ± 0,34 ^a	1,73 ± 0,54 ^b
18 месяцев	0,62 ± 0,84 ^a	1,29 ± 0,34 ^b
36 месяцев	0,53 ± 0,95 ^a	0,67 ± 0,11 ^a

^{a-c} – значения в столбцах с одинаковыми буквенными обозначениями статистически неразличимы ($p > 0,05$).

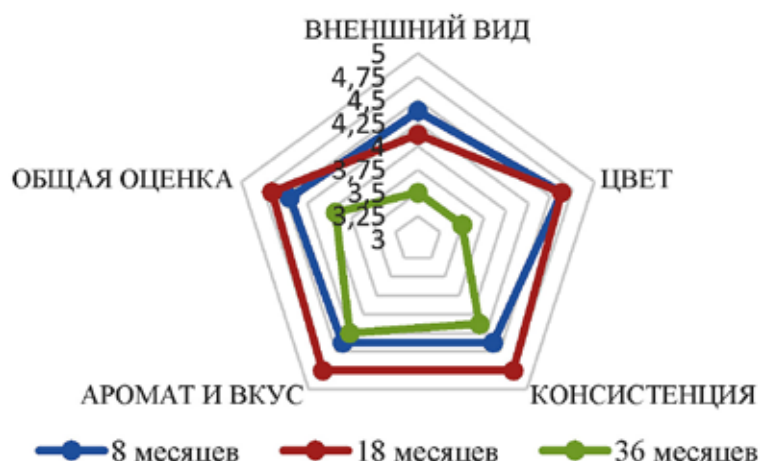
Снижение значений TBAR во время длительного периода созревания и сушки предположительно связано с тем, что альдегиды, которые нестабильны, могут расщепляться до летучих соединений (Jin et al., 2012). Другая гипотеза состоит в вероятности того, что они вступают в реакцию со свободными аминокислотными группами белков, в результате чего образуются новые соединения, такие как флуоресцентные Schiff базы (Gatellier et al., 2007). Таким образом предотвращается реакция альдегидов с TBA, используемой в анализе (Narkouss et al., 2015).

Сенсорная оценка

Продление созревания с 8 до 18 месяцев в сушилках при естественных климатических условиях приводит к получению более высоких и статистически различных оценок аромата и вкуса сыровяле-

ной ветчины (фиг. 3). В отличие от них, у образцов в возрасте 36 месяцев наблюдается снижение этих оценок, которые статистически значимо ниже, чем у двух других образцов. Основными недостатками, приводящими к снижению оценок, учитываются более жирный и горький вкус и более прогорклый запах, вероятно, из-за протекания в них более интенсивных окислительных и протеолитических реакций. Что касается цвета, то наблюдается тенденция к снижению оценок по мере увеличения времени созревания, причём самое низкое сенсорное восприятие цвета снова регистрируется в образцах в возрасте 36 месяцев. Образцы с продолжительностью созревания 18 месяцев получили самую высокую оценку за их внешний вид, но эта оценка статистически неотличима от той же оценки образцов возрастом 8 месяцев ($p > 0,05$).

Рисунок 3. Органолептическая характеристика исследуемых образцов «Еленски бут» в зависимости от продолжительности сушки и созревания



Заклучение

Комплексный анализ полученных результатов об окислительных изменениях липидной фракции ветчины и её сенсорном восприятии показывает, что продолжительность созревания 18 месяцев в естественных климатических условиях может удовлет-

ворить потребительский спрос на высококачественную сыровяленную ветчину с традиционным аспектом её производства. Продление созревания в этих условиях неоправданно и оказывает негативное влияние на развитие аромато-вкусовых свойств и сенсорную оценку этих продуктов.

Список литературы

- Andrés A. I., Cava R., Ventanas J., Thovar V., Ruiz J. Sensory characteristics of Iberian ham: Influence of salt content and processing conditions. *Meat Science*, 2004. – 68(1). – P. 45–51.
- Bligh, E. G., Dyer, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, 1959. – 37(8). – P. 911–917.
- Gatellier, P., Gomez, S., Gigaud, V., Berri, C., LeBihan-Duval, E., Santé-Lhoutellier, V. Use of a fluorescence front face technique for measurement of lipid oxidation during refrigerated storage of chicken meat. *Meat Science*, 2007. – 76(3). – P. 543–547.
- Harkouss R., Astruc Th., Lebert A., Gatellier P., Loison O., Safa H., Portanguen S., Parafita E., Mirade P.-S. Quantitative study of the relationships among proteolysis, lipid oxidation, structure and texture throughout the dry-cured ham process. *Food Chemistry*, 2015. – 166. – P. 522–530.
- Honikel, K.-O. The use and control of nitrate and nitrite for the processing of meat products. *Meat Science*, 2008. – 78(1–2). – P. 68–76. URL: <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2007.05.030>.
- Jin, G., He, L., Zhang, J., Yu, X., Wang, J., Huang, F. (2012). Effects of temperature and NaCl percentage on lipid oxidation in pork muscle and exploration of the controlling method using response surface methodology (RSM). *Food Chemistry*, – 131(3). – P. 817–825.
- Sörensen, G., Jörgensen, S. S. A critical examination of some experimental variables in the 2-thiobarbituric acid (TBA) test for lipid oxidation in meat products. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung*, 1996. – 202(3). – P. 205–210.
- Toldrá F. *Handbook of food and beverage fermentation technology: Dry-cured ham*. New York: Marcel-Dekker Inc., 2004.
- Hornero-Méndez, D., Pérez-Gálvez, A., & Mínguez-Mosquera, M. I. A rapid spectrophotometric method for the determination of peroxide value in food lipids with high carotenoid content. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2001. – 78(11). – P. 1151–1155. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-001-0404-y>
- Wakamatsu J. Evidence of the mechanism underlying zinc protoporphyrin IX formation in nitrite/nitrate-free dry-cured Parma ham, *Meat Science*, 2022. – Vol. 192. – 108905 p. URL: <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2022.108905>
- Ferrari G., Lambertini P., Manzini D., Marchetti A., Sighinolfi S., Giacinto C. D. Evaluation of the oxidation state and metal concentration in the adipose tissue of Parma ham, *Meat Science*, 2007. – Vol. 75 (2). – P. 337–342. URL: <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2006.08.006>
- Wei G., Li X., Wang D., Huang W., Shi Y., Huang A. Insights into free fatty acid profiles and oxidation on the development of characteristic volatile compounds in dry-cured ham from Dahe black and hybrid pigs. *LWT*, In Press, 2023. – 115063 p. URL: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115063>
- Salazar, E., Cayuela, J. M., Abellán, A., Poto, A., Peinado, B., Tejada, L. A comparison of the quality of dry-cured loins obtained from the native pig breed (Chato Murciano) and from a modern crossbreed pig. *Animal Production Science*, 2013. – 53. – P. 352–359.
- Salazar, E., Abellán, A., Cayuela, J. M., Poto, A., Tejada, L. Dry-cured loin from the native pig breed Chato murciano with high unsaturated fatty acid content undergoes intense lipolysis

of neutral and polar lipids during processing. The European Journal of Lipid Science and Technology, 2016.– 118(5).– P 744–752. URL: <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500150>

submitted 22.08.2023;

accepted for publication 20.09.2023;

published 8.10.2023

© Gradinarska D. N., Indzhelieva D. T., Mitreva D. G., Yorgova K. I.

Contact: dindjelieva@abv.bg