DOI 10.21603/2074-9414-2018-1-31-40
УДК 637.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПОСОЛОЧНЫХ СМЕСЕЙ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ МЯСНЫХ СИСТЕМ

Г. В. Гуринович[1, *], И. С. Патракова[1], Л. С. Кудряшов[2]

*[1]ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»,
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6*

*[2]ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В. М. Горбатова» РАН,
109316, Россия, г. Москва, ул. Талалихина, 26*

**e-mail: meat@kemtipp.ru*

Дата поступления в редакцию: 02.02.2018
Дата принятия в печать: 16.03.2018

© Г. В. Гуринович, И. С. Патракова, Л. С. Кудряшов, 2018

Аннотация. В мясе и мясных продуктах наиболее лабильными участниками процесса окисления являются липиды. Существенное влияние на развитие окислительной порчи мясных продуктов оказывает, в том числе, поваренная соль (хлорид натрия), которая считается прооксидантным фактором. Целью исследований являлось изучение влияния состава посолочных смесей с пониженным содержанием натрия на интенсивность и динамику процесса окисления липидов модельных систем, мясного сырья и готовой продукции в процессе хранения, в качестве которой исследованы полукопченые колбасы. Объектами исследований являлись посолочные смеси, в которых 30 % хлорида натрия заменяли одним из следующих компонентов: хлорид калия, хлорид кальция, хлорид магния, композицию хлорида калия и хлорида кальция в соотношении 1:1, смесь хлорида натрия с дрожжевым экстрактом. Результаты исследования процесса окисления модельных и мясных систем с различными посолочными смесями согласуются между собой и свидетельствуют о том, что смеси, содержащие хлорид калия, хлорид магния и композицию хлорида калия и хлорида кальция, способствуют торможению процессов окисления. По результатам органолептического анализа полукопченых колбас, изготовленных с различными посолочными составами, традиционные характеристики продукта достигаются при использовании посолочной смеси, состоящей из 70 % хлорида натрия и 30 % композиции хлорида калия и хлорида кальция. Динамика изменения кислотного, перекисного и тиобарбитурового чисел в процессе хранения полукопченых колбас, изготовленных с использованием этой посолочной смеси, свидетельствуют о стабилизации процессов окисления липидной фракции.

Ключевые слова. Поваренная соль, хлорид калия, хлорид кальция, хлорид магния, липиды, окисление, индукционный период, перекисное число, профили вкуса

Для цитирования: Гуринович, Г. В. Исследование влияния состава посолочных смесей на процесс окисления липидов мясных систем / Г. В. Гуринович, И. С. Патракова, Л. С. Кудряшов // Техника и технология пищевых производств. – 2018. – Т. 48, № 1. – С. 31–40. DOI: 10.21603/2074-9414-2018-1-31-40.

STUDY OF THE EFFECT OF CURING MIXTURE COMPOSITIONS ON OXIDATION OF LIPIDS IN MEAT SYSTEMS

G.V. Gurinovich[1, *], I.S. Patrakova[1], L.S. Kudryashov[2]

*[1]Kemerovo State University,
6, Krasnaya Str., Kemerovo, 650000, Russia*

*V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences,
26, Talalikhina Str., Moscow, 109316, Russia*

**e-mail: meat@kemtipp.ru*

Received: 02.02.2018
Accepted: 16.03.2018

© G.V. Gurinovich, I.S. Patrakova, L.S. Kudryashov, 2018

Abstract. Lipids are the most unstable substances that take part in oxidation process in meat and meat products. Table salt (sodium chloride) which is considered as a pro-oxidant factor has significant effect on the development of meat products oxidative deterioration. The main objective of the research was to study the effect of curing mixture compositions which have low sodium content on the intensity and dynamics of lipids oxidation process in model systems, raw meat and final products during storage. Semi-smoked sausages were taken as an example. The author studied curing mixtures in which 30% of sodium chloride was replaced with one of the following components: potassium chloride, calcium chloride, magnesium chloride. Compositions included potassium chloride and calcium chloride at the ration of 1 to 1, mixture of sodium chloride with yeast extract. The results of the study of the oxidation process in model systems and meat systems with different curing mixtures conform to each other which shows that the

mixtures which contain potassium chloride, magnesium chloride and composition of potassium chloride and calcium chloride help slow down oxidation process. According to the results of semi-smoked sausages organoleptic analysis, which were cooked using different curing compositions, the traditional characteristics of the product are obtained when one uses curing mixture which consists of 70% of sodium chloride and 30% of potassium chloride and calcium chloride composition. The dynamics of changes in acid-degree value, peroxide value and thiobarbituric value during semi-smoked sausage storage cooked using that curing mixture indicates that lipid fraction oxidation process stabilizes.

Keywords. Table salt (sodium chloride), potassium chloride, calcium chloride, magnesium chloride, lipids, oxidation, induction period, peroxide value, taste profiles

For citation: Gurinovich G.V., Patrakova I.S., Kudryashov L.S. Study of the Effect of Curing Mixture Compositions on Oxidation of Lipids in Meat Systems. *Food Processing: Techniques and Technology*, 2018, vol. 48, no. 1, pp. 31–40 (In Russ.). DOI: 10.21603/2074-9414-2018-1-31-40.

Введение

Все продукты питания, содержащие липиды (независимо от их количества), подвержены окислению. Окисление является одним из наиболее важных процессов, которые оказывают влияние на формирование качества продуктов питания. Окисление липидов в мясных продуктах в большинстве случаев приводит к ухудшению их потребительских характеристик, в том числе вкуса, аромата, цвета, консистенции, пищевой и биологической ценности, сокращению сроков годности. Наряду с этим продукты окисления липидов обладают мутагенным, канцерогенным и цитотоксическим действием, и поэтому являются факторами риска для здоровья человека [1].

Окисление липидов может осуществляться по пути ферментативных и неферментативных реакций, при этом скорость окисления зависит от степени ненасыщенности жирных кислот и повышается с увеличением количества двойных связей в их структуре.

Ферментативный процесс окисления липидов протекает под действием липоксигеназы и цитохромов. Ферритная форма липоксигеназы окисляет свободные ненасыщенные жирные кислоты с образованием гидроперекисей, которые в дальнейшем трансформируются в альдегиды и кетоны [4, 5].

• липиды + вода $\xrightarrow{\text{липоксигеназа / цитохром}}$ свободные жирные кислоты + глицерин

• свободные жирные кислоты $\xrightarrow{\text{окислен}}$ гидроперекиси $\xrightarrow{\text{окисление}}$ альдегиды, кетоны

Неферментативное окисление липидов обусловлено процессами авто- и фотоокисления. Автоокисление – это реакция между кислородом и ненасыщенными липидами с образованием гидроперекисей, которые подвергаются дальнейшим превращениям. Процесс автоокисления жиров сопровождается образованием свободных радикалов и протекает в четыре этапа:

1) $RH + O_2 \rightarrow R^{\bullet} + HO_2^{\bullet}$ – зарождение цепи (образование свободного радикала $R^{\bullet}$);

2) $R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet}$ – продолжение цепи.

$RO_2^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$

В присутствии кислорода образуется перекисный радикал $RO_2^{\bullet}$, который реагирует с новой молекулой окисляемого вещества (жира) с образованием гидропероксида ROOH и нового свободного радикала $R^{\bullet}$, продолжающего цепную реакцию окисления.

3) $ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + OH^{\bullet}$ – разветвление цепи.

Гидроперекиси неустойчивы и способны распадаться с образованием свободных радикалов $RO^{\bullet}$, $OH^{\bullet}$.

Оба радикала очень активны и окисляют новые молекулы.

$RH + RO^{\bullet} \rightarrow ROH + R^{\bullet}$ – продолжение разветвленной цепи.

4) $R^{\bullet} + R^{\bullet}$ и $RO_2^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow$ неактивные продукты – обрыв цепи.

Обрыв цепи свободнорадикального процесса может происходить при взаимодействии свободных радикалов с образованием устойчивых продуктов. Преобладающими инициаторами окисления являются гидроперекиси: они дают начало разветвлениям цепей окисления, с их участием происходят процессы образования вторичных продуктов окисления [2, 3, 6].

В процессе фотоокисления формирование гидроперекисей происходит в результате взаимодействия ненасыщенных жирных кислот по месту разрыва двойных связей с синглетным кислородом. Образование высокореакционной нерадикальной молекулы синглетного кислорода из триплетного кислорода происходит в присутствии света и фотосенсибилизаторов, таких как токоферолы и протопорфирин [5]. Сенсибилизаторы обладают способностью поглощать энергию света и переходить в возбужденное состояние, реагировать с кислородом с образованием гидроперекисей, аналогичных тем, что образуются при автоокислении.

• Сенсибилизатор (Sens) + липидный субстрат (RH) → свободные радикалы ($R^{\bullet}$) + синглетный сенсибилизатор (SensH);

• Свободный радикал ($R^{\bullet}$) + синглетный сенсибилизатор (SensH) $3O_2$ → гидропероксид (ROOH).

Наряду с этим сенсибилизаторы обладают способностью реагировать с триплетным кислородом, превращая его в синглетный, который в свою очередь реагирует с двойными связями ненасыщенных жирных кислот с образованием гидроперекисей без участия свободных радикалов.

• 3Sens + $3O_2$ (триплетный кислород) → $1O_2$ (синглетный кислород);

• $1O_2$ (синглетный кислород) + RH → ROOH (гидропероксид) [5, 7, 8].

Интенсивность перекисного окисления зависит от вида липидов и от формы их связи с компонентами продукта. Различают так называемые скрытые жиры, наличие которых в продукте определено природой сырья (рыба,

молоко, мясо), и жиры, преднамеренно вносимые в продукты в процессе их изготовления. При этом в продуктах питания липиды присутствуют как в прочно связанном виде, поскольку входят в состав жизненно важных клеток, так и в свободном виде, отдельными жировыми клетками.

В составе липидной фракции мяса преобладают триглицериды, содержащиеся в жировой ткани и межмышечных жировых клетках, и фосфолипиды, локализованные в мембранах миофибрилл. В процессе технологической обработки мяса липиды подвергаются гидролизу, на фоне которого при последующем хранении развивается процесс окисления.

Стабильность липидов мясного сырья зависит от множества факторов, прижизненных и послеубойных. В живом организме существует физиологически нормальный уровень свободно-радикальных процессов и перекисного окисления липидов, который необходим для регуляции липидного состава, а также проницаемости мембран. Контроль интенсивности процессов осуществляется антиоксидантной системой организма, в состав которой входят низкомолекулярные и высокомолекулярные антиоксиданты. Группа низкомолекулярных антиоксидантов включает глютатион, убихиноны, некоторые аминокислоты, аскорбат, токоферолы и т. д. Высокомолекулярные антиоксиданты представлены ферментами, такими как каталаза, пероксидаза, супероксиддисмутаза, а также белками – трансферрин, ферритин, альбумин и т. д. Кроме этого установлено, что на интенсивность липидов в живом организме влияет концентрация ионов металлов в сыворотке крови, таких как ионы магния, калия и кальция. Так, увеличение уровня магния в сыворотке крови замедляет процессы перекисного окисления липидов, катализируемых железом, способствуя повышению активности антиоксидантной системы, в частности каталазы, и, как следствие, уменьшению уровня малонового альдегида. Аналогичный эффект наблюдается в отношении калия, повышенное содержание которого в рационе животных способствовало снижению количества первичных продуктов окисления в крови, в том числе и на фоне повышенного уровня хлорида натрия. Повышенные концентрации кальция в диапазоне от 10 до 50 мкМ, напротив, ускоряют перекисное окисление липидов клеточных мембран [15–17].

Все это позволяет говорить о том, что регулируя концентрацию ионов металлов, можно влиять на направленность окислительных процессов липидов.

Послеубойные нарушения баланса между прооксидантными и оксидантными системами мяса, а также особенности жирнокислотного состава сырья оказывают существенное влияние на стабильность липидов. Мясо от разных видов животных отличается чувствительностью к окислению липидов, что обусловлено содержанием ненасыщенных жирных кислот. По содержанию ненасыщенных жирных кислот, традиционно используемых в технологической практике, виды мяса можно расположить в следующей последовательности (в порядке убывания): мясо птицы < свинина < говядина. Исходя из этого наиболее высокая скорость окисления липидов характерна для мяса птицы [1].

На фоне различий в жирнокислотном составе и активности антиоксидантной системы мясного сырья чувствительность липидов к окислению будет зависеть от способов технологической обработки, в том числе измельчения, посола, термической обработки и т. д. Рядом зарубежных исследователей установлено, что на интенсивность окисления оказывает влияние способ термической обработки сырья, Так, согласно имеющимся данным, в сырой замороженной говядине и свинине окисление протекает интенсивнее, чем в мясе птицы, тогда как после варки окислению в большей степени подвержены липиды мяса птицы. Это объясняется тем, что в сыром сырье определяющим фактором является содержание гемовых пигментов и активность каталазы, тогда как в вареном – содержание ненасыщенных жирных кислот [10]. Ускорению процессов окисления способствует измельчение мясного сырья, которое сопровождается разрушением клеточных мембран, высвобождением фосфолипидов и гемовых пигментов, которые при контакте с кислородом воздуха инициируют процессы автоокисления.

Существенное влияние на развитие окислительной порчи оказывают технологические и пищевые добавки, включая хлорид натрия (поваренную соль), нитрит натрия и антиоксиданты [1, 5]. Из всех технологических ингредиентов, используемых в производстве мясных продуктов, хлорид натрия является одним из важнейших, поскольку участвует в формировании функциональных свойств сырья, потребительского качества готовых изделий, влияет на стабильность их при хранении. Несмотря на обширные исследования влияния поваренной соли на процесс окисления липидов мяса в процессе технологической обработки, ученые не пришли к однозначным выводам о механизме этого воздействия. Так, одно из возможных объяснений прооксидантного эффекта хлорида натрия сводится к тому, что он может оказывать влияние на целостность клеточных мембран, повышая тем самым доступность липидов действию света, кислорода. Ускорение процесса окисления липидов мяса в присутствии поваренной соли связывают с увеличением количества негемового железа и метмиоглобина, который, реагируя с перекисью водорода, превращается в феррилмиоглобин – сильный катализатор перекисного окисления липидов. Наряду с этим установлено, что в присутствии поваренной соли существенно снижается активность антиоксидантной системы мяса, что в свою очередь влияет на ускорение процессов окисления [13, 14].

Дискуссионным остается вопрос о влиянии концентрации хлорида натрия на скорость перекисного окисления липидов. K. S. Rhee с соавторами установили, что при увеличении уровня введения хлорида натрия до 2 % скорость перекисного окисления липидов возрастает, тогда как при концентрациях более 3 % прооксидантного

эффекта не наблюдается [9]. По результатам исследований, выполненных применительно к мясу тунца, N. Guizani с соавторами утверждают, что скорость окисления липидов сырья обратно пропорциональна концентрации рассола. Ими установлено, что наибольшее накопление первичных и вторичных продуктов окисления характерно для сырья, выдержанного в рассоле 5%-ной концентрации, тогда как в образцах, обработанных рассолом 15%-ной концентрации, прирост продуктов окисления был минимальный. Результаты исследований R. Hamid и др., напротив, свидетельствуют о том, что при посоле говядины и мяса птицы повышение концентрации хлорида натрия до 6 % существенно усиливает глубину и интенсивность процессов окисления липидов, о чем свидетельствуют результаты определения перекисного и тиобарбитурового чисел [19, 20].

Представленные аналитические данные позволяют утверждать, что концентрации хлорида натрия, используемые в технологии различных мясных продуктов, в большей степени соответствуют интервалу, в котором он проявляет прооксидантную активность. Поэтому новые технологии, направленные на снижение уровня введения хлорида натрия в мясные продукты, представляют несомненный интерес и с точки зрения стабилизации качества липидной фракции.

По результатам исследований B. Min, K. S. Rhee, S. Faralizadeh утверждают, что лучшей альтернативой хлориду натрия является хлорид калия, поскольку обе соли обладают сходными свойствами, а кроме этого калий не способствует развитию гипертонии и сердечно-сосудистых заболеваний. В пользу этого утверждения свидетельствует также тот факт, что использование хлорида кальция и хлорида магния взамен хлорида натрия способствует формированию горького металлического привкуса [9–13, 18]. Вместе с тем исследования процессов окисления липидов мяса при пониженном содержании хлорида натрия в комбинации с солезаменителями весьма ограничены.

В связи с этим изучение влияния посолочных смесей с пониженным содержанием хлорида натрия в комбинации с различными солезаменителями на процесс окисления липидов мяса на стадии производства и последующего хранения готовых изделий представляет несомненный научный и практический интерес.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись посолочные смеси следующих составов:

– хлорид натрия (контрольный состав) – NaCl;

– 70 % хлорида натрия + 30 % хлорида калия (NaCl + KCl);

– 70 % хлорида натрия + 30 % хлорида кальция ($NaCl + CaCl_2$);

– 70 % хлорида натрия + 30 % хлорида магния ($NaCl + MgCl_2$);

– 70 % хлорида натрия + 30 % композиции $KCl + CaCl_2$ в соотношении 1:1 ($KCl + CaCl_2$);

– дрожжевой экстракт (без добавления хлорида натрия).

Дрожжевой экстракт – это добавка для корректировки вкусо-ароматических характеристик мясных продуктов, которая может быть использована как вместе с хлоридом натрия, так и взамен него.

Первоначально влияние посолочных смесей на развитие процессов окисления выполняли на простой модельной системе, в качестве которой использован свиной топленый жир, ускоренным методом, позволяющим зарегистрировать кинетические кривые окисления. Метод основан на измерении электропроводности системы в условиях инициированного процесса окисления при одновременном воздействии высокой температуры и кислорода воздуха. Кинетические кривые характеризуют развитие процесса в каждой из двух фаз: в индукционном периоде, который характеризуется накоплением первичных продуктов окисления, и в фазе интенсивного поглощения кислорода и распада первичных продуктов окисления под воздействием высокой температуры с образованием свободных радикалов и низкомолекулярных жирных кислот. Образующиеся кислоты абсорбируются дистиллированной водой, находящейся в измерительной ячейке, что приводит к изменению электропроводности раствора, которая и является выходным параметром. По результатам измерения электропроводности кондуктометром «АНИОН 4120» (Россия) регистрируется кривая проводимости, на основании которой определяется индукционный период.

Исходные показатели жира модельной системы следующие: кислотное число – 0,128 мг КОН; перекисное число – 2,028 ммоль/кг ½ О. Посолочные смеси вносили в модельную систему в количестве 3 % к массе жира, дрожжевой автолизат – 2 % к массе жира. Процесс окисления жира проводили при температуре 110 °С, скорости воздушного потока 20 л/ч, массе исследуемой пробы 6 г.

Изучение влияния посолочных смесей с солезаменителями на динамику окисления липидов собственно в мясной системе проводили на полукопченых колбасах, изготовленных из охлажденной полужирной свинины с содержанием жира 40 %. Для этого в измельченную свинину добавляли исследуемые посолочные смеси (3 % к массе сырья) и выдерживали в посоле при температуре 0–4 °С в течение 48 ч. Глубину и интенсивность процессов окисления липидов мясного сырья оценивали по величине перекисного числа (ПЧ) по стандартной методике с использованием хлороформного экстракта, полученного методом В. Пиульской. Измерения ПЧ выполняли на начало посола и через каждые сутки выдержки.

Из выдержанного в посоле сырья готовили фарш полукопченых колбас, который формовали в искусственную белковую оболочку, подвергали тепловой обработке, включающей осадку, подсушку, копчение и варку. Готовые полукопченые колбасы хранили при температуре не выше 6 °С. Глубину процесса окисления жировой фракции колбас в процессе холодильного хранения определяли по величине тиобарбитурового числа

дистилляционным модифицированным методом по ГОСТ Р 55810-2013 с использованием сульфанилового реактива. Кислотное число определяли по ГОСТ Р 52466-2005, перекисное число – по стандартной методике с использованием хлороформного экстракта, полученного по методу В. Пиульской. Продолжительность хранения колбас – 20 суток, температура хранения – 6 °С.

Оценка влияния посолочных смесей на органолептические показатели колбас выполнена профильным методом в соответствии с ГОСТ 33609-2015 «Мясо и мясные продукты. Органолептический анализ».

Результаты и их обсуждение

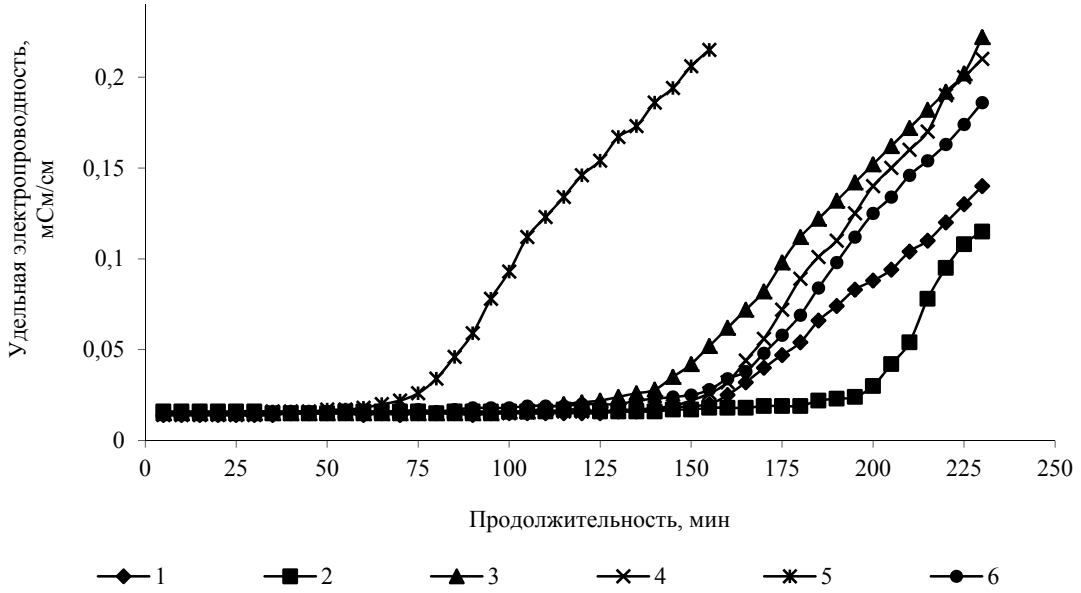
Результаты изучения кинетики окисления топленого свиного жира в условиях инициированного окисления в зависимости от состава посолочных смесей представлены на рис. 1.

Согласно полученным данным, кривые проводимости при использовании хлорида натрия и смесей хлорида натрия с солезаменителями имеют одинаковый характер, согласно которому наблюдается медленное развитие окисления в первой фазе и с постепенным нарастанием скорости на заключительном этапе процесса. Исключение составляет кинетическая кривая окисления жира в присутствии смеси с хлоридом кальция. Для этой кривой характерно значительное сокращение первой фазы окисления и очень крутой наклон касательной на заключительной стадии, что свидетельствует о быстром самоокислении жировой системы. Наибольшее значение первого периода окисления характерно для системы с хлоридом калия, но при этом на заключительной стадии скорость окисления существенно выше, чем в системах с хлоридом магния, композицией хлорида калия и хлорида кальция (1:1) и с дрожжевым экстрактом. Кинетические кривые систем, содержащих посолочные смеси с хлоридом магния и с композицией хлорид калия : хлорид кальция, в наибольшей степени отражают нормальное развитие окисления.

При обработке кинетических кривых получены значения индукционного периода для каждой из исследуемых систем.

Продолжительность индукционного периода для контрольной системы (хлорид натрия) составляет 166 мин. Максимальное увеличение продолжительности индукционного периода выявлено для модельной системы с посолочной смесью состава (70 % NaCl + 30 % KCl). В этом случае продолжительность индукционного периода увеличилась в 1,22 раза и составила 202 мин, что свидетельствует об ингибировании окислительных процессов в жире. Стабилизации состояния жировой фазы способствует посолочная смесь, содержащая композицию $KCl:CaCl_2$ в соотношении 1:1, а также дрожжевой экстракт, использованный как индивидуальный компонент. Для систем с названными составами продолжительность индукционного периода относительно контрольной системы несколько сократилась и составила 156 и 160 мин соответственно. Близкие значения индукционного периода получены для модельной системы с посолочной смесью, включающей хлорид магния. Относительно контрольного образца он сократился в 1,15 раза и составил 144 мин.

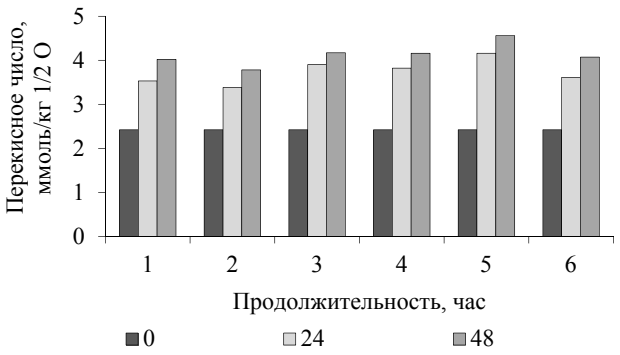
Прооксидантное действие оказала посолочная смесь, включающая хлорид кальция, об этом свидетельствует сокращение продолжительности индукционного периода до 80 мин, или в 2,1 раза относительно контрольной системы.



1 – NaCl; 2 – KCl; 3 – MgCl; 4 – KCl + CaCl (1:1); 5 – $CaCl_2$; 6 – NaCl + ДЭ

Рисунок 1 – Кинетические кривые окисления жира в зависимости от состава посолочных смесей

Figure 1 – Fat oxidation kinetic curves depending on the composition of the curing mixtures



1 – NaCl; 2 – KCl; 3 – MgCl; 4 – KCl + CaCl (1:1); 5 – $CaCl_2$; 6 – NaCl + ДЭ

Рисунок 2 – Влияние посолочных смесей со сниженным содержанием хлорида натрия на окисление жировой фазы свинины в процессе посола

Figure 2 – Effect of curing mixtures with low sodium chloride content on oxidation of pork fat phase during curing

На основании этого можно говорить о том что, замена 30 % поваренной соли на хлорид калия, композицию хлорида калия и кальция, а также хлорид магния способствует стабилизации окислительных процессов в модельных системах на основе топленого жира.

Полученные результаты согласуются с имеющимися данными зарубежных ученых о влиянии исследуемых ионов металлов на скорость и направленность окисления липидов клеточных мембран и сыворотки крови [16].

Для подтверждения полученных зависимостей было изучено влияние тех же посолочных составов на накопление первичных продуктов окисления липидов в мясном сырье, в котором развитие процесса осложнено различными провоцирующими факторами (гемовые пигменты, влага, ионы металлов переменной валентности). Результаты исследований представлены на рис. 2.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о высокой каталитической активности хлорида натрия в процессе окисления липидов мяса.

По мере выдержки мясного сырья с хлоридом натрия (процесс посола) выявлено увеличение количества первичных продуктов окисления на 45,86 и 66,1 % через 24 и 48 ч соответственно. Интенсивность накопления перекисей в течение посола изменяется, максимальный прирост продуктов окисления липидов отмечается в первые сутки посола. Прооксидантный эффект хлорида натрия обусловлен, с одной стороны, тем, что ионы натрия вытесняют ионы железа из гемсодержащих белков, а с другой – тем, что хлорид-ион действует на липиды как окислитель.

Замена 30 % хлорида натрия на хлорид калия в составе посолочной смеси не изменила характера развития процесса окисления относительно контрольного образца, но способствовала торможению процесса и снижению его интенсивности. Так, значение ПЧ относительно исходного значения увеличилось на 39,6 и 56,2 % через 24 и 48 ч посола соответственно, что на 4,2 и 5,97 % ниже значений образца с хлоридом натрия в аналогичный период времени.

Замена 30 % хлорида натрия на хлорид кальция оказала наиболее выраженное прооксидантное действие на липиды мясного сырья. Интенсивное накопление первичных продуктов окисления наблюдалось в первые 24 ч посола, их количество относительно исходного значения увеличилось на 72,0 %, что на 17,8 % больше, чем в контрольном образце. Прооксидантное действие хлорида кальция может быть объяснено увеличением ионной силы в системе. Известно [21], что замена одновалентной соли хлорида натрия на двухвалентную соль хлорида кальция способствует повышению величины ионной силы.

Динамика ПЧ в процессе посола мясного сырья с использованием смеси, содержащей 70 % поваренной соли и 30 % композиции $KCl+CaCl_2$, сопоставима со значениями, установленными для образца, посол которого выполнен традиционным способом – хлоридом натрия. Аналогичная зависимость наблюдается и при использовании в качестве солезаменителя хлорида магния.

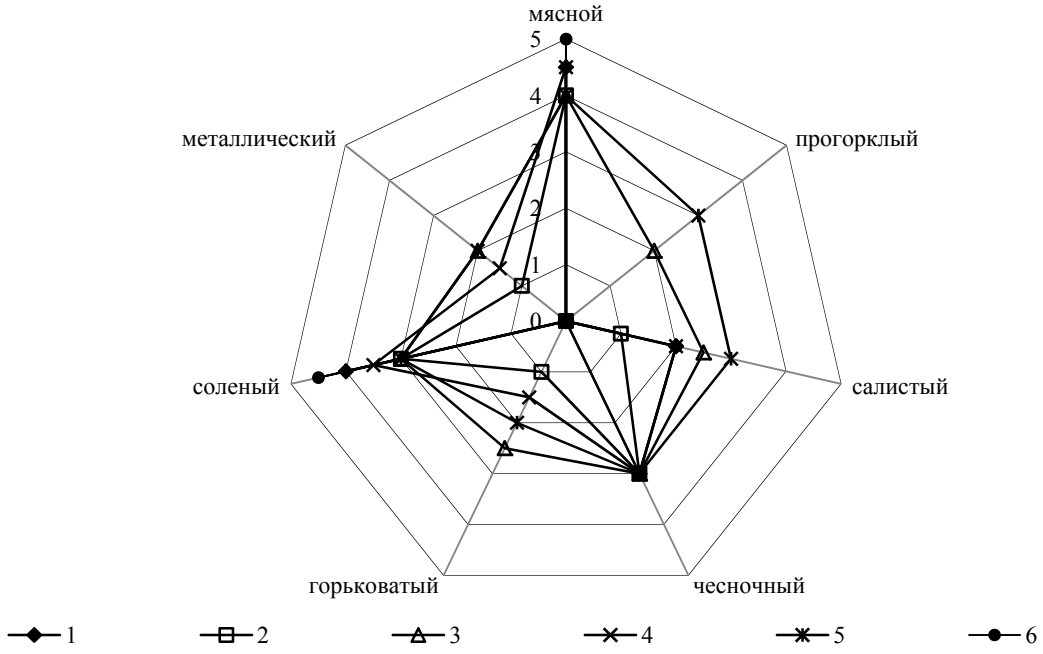
Выраженный ингибирующий эффект достигается при посоле мяса хлоридом натрия в присутствии дрожжевого экстракта. Стабилизация липидной фракции свинины в присутствии дрожжевого экстракта может быть объяснена тем, что исследуемая добавка является источником глютатиона, который в свою очередь является низкомолекулярным антиоксидантом, способным осуществлять самостоятельное антиоксидантное действие.

Полученные результаты динамики накопления первичных продуктов окисления в свинине, выдержанной в посоле, в целом согласуются с данными кинетических кривых окисления, полученных на модельных системах.

При обосновании состава посолочной смеси, рекомендованной для использования, важно оценить их влияние на органолептические характеристики мясных продуктов.

С этой целью для полукопченых колбас, изготовленных с исследуемыми посолочными смесями, были построены профили вкуса.

Выбор профильного метода обусловлен тем, что он позволяет идентифицировать характерные признаки, формирующие вкусовое восприятие продукта в целом, в том числе негативные, и оценить их интенсивность. В рамках реализации метода была сформирована группа экспертов, по совокупности мнения которых сформулировали шесть дескрипторов, характеризующих вкус продукта. К основным дескрипторам относятся вкус соленый, мясной, чесночный, салистый, горьковатый и металлический. Интенсивность проявления каждого из дескрипторов оценивали по пятибалльной шкале. По результатам сенсорных исследований, проведенных дегустационной комиссией, получены согласованные профили вкуса полукопченых колбас в зависимости от состава посолочных смесей (рис. 3).



1 – NaCl; 2 – KCl; 3 – MgCl; 4 – KCl + CaCl (1:1); 5 – $CaCl_2$; 6 – NaCl + ДЭ

Рисунок 3 – Профили вкуса полукопченых колбас в зависимости от состава посолочных смесей

Figure 3 – Semi-smoked sausage taste profiles depending on the composition of the curing mixtures

К дескрипторам, отрицательно влияющим на качество колбас, относятся салистый и прогорклый вкусы, формирование которых обусловлено накоплением продуктов окисления липидов. Наиболее выраженно прогорклый и салистый вкусы проявляются в рецептурах с хлоридом кальция и хлоридом магния, о чем свидетельствуют значения интенсивности проявления дескриптора. Так, степень прогорклого вкуса в образцах с хлоридом кальция и хлоридом магния была оценена, соответственно, в 3 и 2 балла, а салистого вкуса – в 3 и 2,5 балла. В рецептурах с хлоридом калия и смесью хлорида калия и хлорида кальция степень выраженности салистого вкуса дегустаторы оценили в 1 и 2 балла соответственно. Полученные результаты согласуются с данными, характеризующими динамику процессов окисления липидов при посоле свинины.

Замена хлорида натрия на солезаменители способствовала появлению дефекта вкуса, который проявлялся в появлении постороннего горького и металлического вкуса, обусловленного наличием ионов металлов. Данные дескрипторы были наиболее выражены также в образцах с хлоридом кальция и хлоридом магния. Так, интенсивность металлического вкуса в присутствии этих солезаменителей оценивалась в 2 балла, тогда как при замене хлорида натрия на хлорид калия и смесь хлорида калия и хлорида кальция – в 1 и 1,5 балла соответственно.

Вместе с тем все рецептуры полукопченых колбас обладали выраженным мясным, соленым и чесночным вкусами. Использование дрожжевого экстракта способствовало усилению мясного и соленого вкусов, что следует оценивать положительно.

Органолептические характеристики являются одним из определяющих факторов при выборе продукта потребителем, в связи с чем исследования влияния посолочных смесей на процесс окисления жировой фазы готовых мясных продуктов выполнены только для одной рецептуры – 70 % хлорида натрия и 30 % композиция KCl + $CaCl_2$ в соотношении 1:1. Полукопченая колбаса изготовлена по рецептуре, включающей говядину колбасную, свинину полужирную, шпик, уровень введения посолочной смеси 3 %. Одновременно для усиления вкуса в рецептуру вносили дрожжевой экстракт (ДЭ) в количестве 2 % к массе сырья.

Динамика изменения кислотного числа (КЧ), характеризующего развитие гидролиза жировой фракции колбас в процессе хранения при низкой положительной температуре, представлена в табл. 1. Как следует из полученных данных, гидролиз липидов исследуемых образцов полукопченых колбас в процессе хранения протекал равномерно. Установлено, что состав посолочной смеси не оказывает выраженного влияния на скорость гидролиза липидов полукопченых колбас. Значение КЧ жировой фазы продукта увеличилось относительно фонового значения на 24,1, 22,6 и 20,3 % соответственно для контрольной рецептуры, рецептуры с солезаменителем и рецептуры с солезаменителем и ДЭ.

Как положительный момент следует рассматривать тот факт, что образующиеся в процессе гидролиза кислоты не вовлекаются активно в процессы перекисного окисления, о чем свидетельствуют результаты определения перекисного числа (табл. 2).

Таблица 1 – Влияние состава посолочных смесей на изменение КЧ полукопченых колбас в процессе хранения (температура 6 °С)

Table 1 – Effect of curing mixture composition on changes in acid-degree value for semi-smoked sausages during storage (at temperature 6 °C)

Образец	Кислотное число, мг КОН/1 г жира	
	фон	20 суток хранения
NaCl (контроль)	2,12	2,63
KCl + CaCl (1:1)		2,6
KCl + CaCl (1:1) + ДЭ		2,55

Таблица 2 – Влияние состава посолочных смесей на изменение ПЧ полукопченых колбас в процессе хранения (температура 6 °С)

Table 2 – Effect of curing mixture composition on changes in peroxide value for semi-smoked sausages during storage (at temperature 6 °C)

Образец	Перекисное число, ммоль/кг ½ О	
	фон	20 суток хранения
NaCl (контроль)	2,41	3,4
KCl + CaCl (1:1)		3,2
KCl + CaCl (1:1) + ДЭ		3,14

Представленные результаты свидетельствуют о наличии тенденции к некоторому увеличению перекисного числа жировой фазы колбас в течение исследуемого периода хранения независимо от состава посолочной смеси. Так, через 20 суток хранения при низких положительных температурах значение ПЧ для контрольного образца колбас увеличилось на 41,1 % относительно исходного значения; в колбасах, с заменой поваренной соли на комбинацию хлорида калия и хлорида кальция, – на 32,8 %; в рецептурах с KCl + CaCl и дрожжевым экстрактом – на 30,3 % относительно исходного значения. При этом разница в абсолютных значениях ПЧ в исследуемых образцах колбас находится в пределах погрешности опыта. Необходимо отметить, что значения ПЧ для всех исследуемых образцов на протяжении всего процесса хранения остаются в значениях, не превышающих установленной нормы безопасности, равной не более 10 ммоль/кг ½ О.

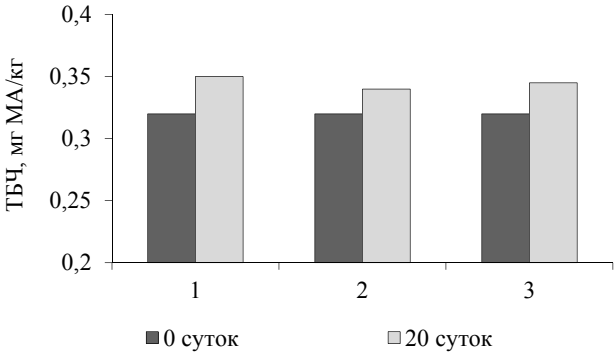
Развитие и глубина окислительных изменений жировой фазы мясных продуктов позитивно коррелирует с показателем тиобарбитурового числа, отражающего количественное содержание малонового альдегида. Относительная стабильность этого продукта позволяет получать данные, объективно характеризующие процесс накопления вторичных продуктов окисления. Образование малонового альдегида считается одним из неблагоприятных последствий перекисного окисления липидов. Он образуется в результате разрыва полиненасыщенных жирных кислот под действием свободных радикалов, процесс сопровождается развитием неприятного запаха. Данные определения содержания малонового альдегида в исследуемых рецептурах полукопченых колбас приведены на рис. 4.

Установлено, что в процессе хранения колбас отмечается незначительное увеличение ТБЧ во всех исследуемых рецептурах колбас. Прирост количества малонового альдегида относительно исходного значения составил для колбас с хлоридом натрия 9,0 %, для колбас с пониженным содержанием хлорида натрия – 6,0 %, а при совместном использовании посолочной смеси с пониженным содержанием хлорида натрия и дрожжевым экстрактом – 7,8 %.

Абсолютные значения ТБЧ для исследуемых продуктов соответствуют диапазону концентрации менее 0,5 мг/кг, что указывает на стабильность липидной фракции в процессе хранения, тогда как увеличение концентрации до значений более 0,5 мг/кг свидетельствует о некотором окислении, а значения выше 1,0 мг/кг – о глубоких окислительных изменениях.

На основании анализа совокупности полученных экспериментальных данных можно говорить о том, что состав посолочной смеси оказывает влияние на интенсивность и глубину окисления липидов.

На основании вышеизложенного можно говорить о том, что альтернативой поваренной соли в технологии мясных продуктов является посолочная смесь, состоящая из 70 % хлорида натрия и 30 % композиции хлорида калия и хлорида кальция в соотношении 1:1, которая обеспечивает традиционные вкусовые характеристики мясных продуктов и стабилизирует состояние жировой фазы продукта. Сочетание этой смеси с дрожжевым экстрактом улучшает органолептические свойства изделий.



1 – NaCl (контроль); 2 – KCl + CaCl (1:1); 3 – KCl + CaCl (1:1) + ДЭ

Рисунок 4 – Динамика ТБЧ в процессе хранения колбас

Figure 4 – Dynamics of thiobarbituric value during sausage storage

Список литературы

1. Cheng, J. H. Lipid Oxidation in Meat / J. H. Cheng // Journal of Nutrition & Food Sciences. – 2016. – № 6. – P. 494. DOI: 10.4172/2155-9600.1000494.

2. Autoxidation of Unsaturated Lipids in Food Emulsion / Y.-E. Sun [et al.] // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. – 2011. – Vol. 51, № 5. – P. 453–466. DOI: 10.1080/10408391003672086.

3. Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer / M. Valko [et al.] // Chemico-Biological Interactions. – 2006. – № 160 (1). – P. 1–40. DOI: 10.1016/j.cbi.2005.12.009.

4. Mandal, S. *In vitro* kinetics of soybean lipoxygenase with combinatorial fatty substrates and its functional significance in off flavor development / S. A. Mandal, A. Kar Dahuja, I. M. Santha // Food Chemistry. – 2014. – № 146 (1). – P. 394–403. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.08.100.

5. Oxidation of lipids in foods / M. Ahmed [et al.] // Sarhad Journal of Agriculture. – 2016. – Vol. 32, № 3. – P. 230–238. DOI: 10.17582/journal.sja/2016.32.3.230.238.

6. Medina-Meza, I. G. Effects of high pressure processing on lipid oxidation: A review / I. G. Medina-Meza, C. Barnaba, G. V. Barbosa-Cánovas // Innovative Food Science and Emerging Technologies. – 2014. – Vol. 22, № 1. – P. 1–10. DOI: 10.1016/j.ifset.2013.10.012.

7. Choe, E. Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods / E. Choe, D. B. Min // Journal of Food Science. – 2005. – Vol. 70, № 9. – P. 142–159. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2005.tb08329.x.

8. Ладыгин, В. В. Конструирование окси стабильных композиций растительных масел : дис. … канд. техн. наук : 05.18.06 / Ладыгин Василий Вячеславович. – СПб., 2015. – 150 с.

9. Rhee, K. S. Lipid peroxidation potential of beef, chicken, and pork / K. S. Rhee, L. M. Anderson, A. R. Sams // Journal of Food Science. – 1996. – № 61. – P. 8–12. DOI: 10.1111/j.1365-2621.1996.tb14714.x.

10. Min, B. Mechanism of lipid peroxidation in meat and meat products – a review / B. Min, D. U. Ahn // Food Science and Biotechnology. – 2005. – Vol. 14, № 1. – P. 152–163.

11. Faralizadeh, S. The influence of sodium chloride replacement with potassium chloride on quality changes of hot smoked Kilka (*Clupeonella cultriventris caspia*) during storage at ±4 °C / S. Faralizadeh, E. Zakipour Rahimabadi, A. A. Khanipour // Iranian Journal of Fisheries Sciences. – 2016. – Vol. 15, № 2. – P. 662–676.

12. Rhee, K. S. Enzymic and nonenzymic catalysis of lipid peroxidation in muscle foods / K. S. Rhee // Food Technology. – 1988. – Vol. 42, № 6. – P. 127–132.

13. Fieira, C. Partial replacement of sodium chloride in Italian salami and the influence on the sensory properties and texture / C. Fieira, J. Francisco Marchi, A. da Trindade Alfaro // Technology Maringá. – 2015. – Vol. 37, № 2. – P. 293–299. DOI: 10.4025/actascitechnol.v37i2.24912.

14. Rhee, K. S. Pro-oxidative effects of NaCl in microbial growth-controlled and uncontrolled beef and chicken / K. S. Rhee, Y. A. Ziprin // Meat Science. – 2001. – Vol. 57, iss. 1. – P. 105–112. DOI: 10.1016/S0309-1740(00)00083-8.

15. Окислительный стресс. Прооксиданты и антиоксиданты // Е. Б. Меньшикова [и др.]. – М. : Слова, 2006. – 556 с.

16. Magnesium deficiency enhances hydrogen peroxide production and oxidative damage in chick embryo Hepatocyte *in vitro* / Y. Yang [et al.] // BioMetals. – 2006. – Vol. 19. – P. 71–81. DOI: 10.1007/s10534-005-6898-1.

17. Calcium-induced lipid peroxidation is mediated by rhodnius heme-binding protein (RHBP) and prevented by vitellin / M. C. Paes [et al.] // Archives of insect biochemistry and physiology. – 2015. – Vol. 90 (2). – P. 104–115. DOI: 10.1002/arch.21248.

18. Adding blends of NaCl, KCl, and $CaCl_2$ to low-sodium dry fermented sausages: effects on lipid oxidation on curing process and shelf life / B. Alves dos Santos [et al.] // Journal of Food Quality. – 2017. – 8 p. DOI:10.1155/2017/7085798.

19. Sodium chloride or heme protein induced lipid oxidation in raw, minced chicken meat and beef / H. R. Gheisari [et al.] // Czech Journal of Food Sciences. – 2010. – Vol. 28, № 5. – P. 364–375.

20. Effects of brine concentration on lipid oxidation and fatty acid profile of hot-smoked tuna (*Thunnus albacares*) stored at 4 °C / N. Guizani [et al.] // 6th International CIGR Technical Symposium – Towards a Sustainable Food Chain: Food Process, Bioprocessing and Food Quality Management, 2011.

21. Hernrandez, P. Chloride salt type/ionic strength, muscle site and refrigeration effects on antioxidant enzymes and lipid oxidation in pork / P. Hernrandez, D. Park, K. S. Rhee // Meat Science. – 2002. – Vol. 61, № 4. – P. 405–410. DOI: 10.1016/S0309-1740(01)00212-1.

References

1. Cheng J. H. Lipid Oxidation in Meat. *International Journal of Nutrition and Food Sciences*, 2016, no. 6, pp. 494. DOI: 10.4172/2155-9600.1000494.

2. Sun Y.-E, Wang W.-D., Chen H.-W., Li C. Autoxidation of unsaturated lipids in food emulsion. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2011, vol. 51, no. 5, pp. 453–466. DOI: 10.1080/10408391003672086.

3. Valko M, Rhodes C.J., Moncol J., Izakovic M., Mazur M. Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer. *Chemico-Biological Interactions*, 2006, no. 160(1), pp. 1–40. DOI: 10.1016/j.cbi.2005.12.009.

4. Mandal S., Dahuja A., Kar A., Santha I.M. *In vitro* kinetics of soybean lipoxygenase with combinatorial fatty substrates and its functional significance in off flavor development. *Food Chemistry*, 2014, no. 146(1), pp. 394–403. DOI: 10.1016/j.foodchem.2013.08.100.

5. Ahmed M., Pickova J., Ahmad T., et al. Oxidation of lipids in foods. *Sarhad Journal of Agriculture*, 2016, vol. 32, no. 3, pp. 230–238. DOI: 10.17582/journal.sja/2016.32.3.230.238.

6. Medina-Meza I.G., Barnaba C., Barbosa-Cánovas G.V. Effects of high pressure processing on lipid oxidation: a review. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2014, vol. 22, no. 1, pp. 1–10. DOI: 10.1016/j.ifset.2013.10.012.

7. Choe E., Min D.B. Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods. *Journal of Food Science*, 2005, vol. 70, no. 9, pp. 142–159. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2005.tb08329.x.

8. Ladygin V.V. *Konstruirovaniye oksistabil'nykh kompozitsiy rastitel'nykh masel. Diss. kand. tekhn. nauk* [Development of Oxy-Stable Compositions of Plant Oils. Dr. eng. sci. diss.]. St. Petersburg, 2015. 150 p.

9. Rhee K.S., Anderson L.M., Sams A.R. Lipid peroxidation potential of beef, chicken, and pork. *Journal of Food Science*, 1996, no. 61, pp. 8–12. DOI: 10.1111/j.1365-2621.1996.tb14714.x.

10. Min. B., Ahn D.U. Mechanism of lipid peroxidation in meat and meat products: a review. *Food Science and Biotechnology*, 2005, vol. 14, no. 1, pp. 152–163.

11. Faralizadeh S., Zakipour Rahimabadi E., Khanipour A.A. The influence of sodium chloride replacement with potassium chloride on quality changes of hot smoked Kilka (*Clupeonella cultriventris caspia*) during storage at ±4 °C. *Iranian Journal of Fisheries Sciences*, 2016, vol. 15, no. 2, pp. 662–676.

12. Rhee K.S. Enzymic and nonenzymic catalysis of lipid peroxidation in muscle foods. *Food Technology*, 1988, vol. 42, no. 6, pp. 127–132.

13. Fieira C., Marchi J. F., da Trindade Alfaro A. Partial replacement of sodium chloride in Italian salami and the influence on the sensory properties and texture. *Technology Maringá*, 2015, vol. 37, no. 2, pp. 293–299. DOI: 10.4025/actascitechnol.v37i2.24912.

14. Rhee K.S., Ziprin Y.A. Pro-oxidative effects of NaCl in microbial growth-controlled and uncontrolled beef and chicken. *Meat Science*, 2001, vol. 57, iss. 1, pp. 105–112. DOI: 10.1016/S0309-1740(00)00083-8.

15. Men'shchikova E.B., Lankin V.Z., Zenkov N.K., et al. *Okislitel'nyy stress. Prooksidanty i antioxidanty* [Oxidative Stress. Pro-oxidants and Antioxidants]. Moscow: Slova Publ., 2006. 556 p.

16. Yang Y., Wu Z., Chen Y. Magnesium deficiency enhances hydrogen peroxide production and oxidative damage in chick embryo Hepatocyte *in vitro*. *BioMetals*, 2006, vol. 19, pp. 71–81. DOI: 10.1007/s10534-005-6898-1.

17. Paes M.C., Silveira A.B., Ventura-Martins G., et al. Calcium-induced lipid peroxidation is mediated by rhodnius heme-binding protein (RHBP) and prevented by vitellin. *Archives of insect biochemistry and physiology*, 2015, vol. 90(2), pp. 104–115. DOI: 10.1002/arch.21248.

18. Alves dos Santos B., Bastianello Campagnol P.C., Bittencourt Fagundes M., Wagner R., Rodrigues Pollonio M.A. Adding blends of NaCl, KCl, and $CaCl_2$ to low-sodium dry fermented sausages: effects on lipid oxidation on curing process and shelf life. *Journal of Food Quality*, 2017, 8 p. DOI:10.1155/2017/7085798.

19. Gheisari H.R., Møller J.K.S., Adamsen C.E., Skibsted L.H. Sodium Chloride or Heme Protein Induced Lipid Oxidation in Raw, Minced Chicken Meat and Beef. *Czech Journal of Food Sciences*, 2010, vol. 28, no. 5, pp. 364–375.

20. Guizani N., Rahman M.S., Al-Ruzeiqi M.H., Al-Sabahi J.N., Sureshchandran S. Effects of brine concentration on lipid oxidation and fatty acid profile of hot-smoked tuna (*Thunnus albacares*) stored at 4 °C. *6th International CIGR Technical Symposium – Towards a Sustainable Food Chain: Food Process, Bioprocessing and Food Quality Management*. 2011.

21. Hernrandez P., Park D., Rhee K.S. Chloride salt type/ionic strength, muscle site and refrigeration effects on antioxidant enzymes and lipid oxidation in pork. *Meat Science*, 2002, vol. 61, no. 4, pp. 405–410. DOI: 10.1016/S0309-1740(01)00212-1.

Гуринович Галина Васильевна
д-р техн. наук, профессор, заведующая кафедрой технологии мяса и мясных продуктов, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, тел.: +7 (3842) 39-68-57, e-mail: meat@kemtipp.ru

Патракова Ирина Сергеевна
канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры технологии мяса и мясных продуктов, ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет», 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6, тел.: +7 (3842) 39-68-57, e-mail: meat@kemtipp.ru

Кудряшов Леонид Сергеевич
д-р техн. наук, профессор, ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В. М. Горбатова» РАН, 109316, Москва, ул. Талалихина, 26, тел.: +7 (495) 676-95-11, email: pr@vniimp.ru

Galina V. Gurinovich
Dr.Sci.(Eng.), Professor, Head of the Department of Meat and Meat Products Technology, Kemerovo State University, 6, Krasnaya Str., Kemerovo, 650000, Russia, phone: +7 (3842)39-68-57, e-mail: meat@kemtipp.ru

Irina S. Patrakova
Cand.Sci.(Eng.), Associate Professor, Associate Professor of the Department of Technology Meat and Meat Products, Kemerovo State University, 6, Krasnaya Str., Kemerovo, 650000, Russia, phone: +7 (3842) 39-68-57, e-mail: meat@kemtipp.ru

Leonid S. Kudryashov
Dr.Sci.(Eng.), Professor, V.M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of Russian Academy of Sciences, 26, Talalikhina Str., Moscow, 109316, Russia, phone: +7 (495) 676-95-11, email: pr@vniimp.ru