

CAMBIOS QUIMICOS DURANTE LA MADURACION DEL SALCHICHON.  
I: ALTERACIONES EN LA FRACCION LIPIDICA.

(CHEMICAL CHANGES DURING RIPENING OF A SPANISH DRIED  
SAUSAGE. I: CHANGES IN LIPIDS).

por

FRANCISCO LEON CRESPO y RAFAEL MILLAN\*

Durante el proceso de maduración de los embutidos desecados tiene lugar una serie de modificaciones que comunican al producto final sus deseadas características. Generalmente se acepta que los sabores distintivos de estos productos se deben en gran parte a cambios experimentados en los componentes grasos que pueden sufrir alteraciones de tipo hidrolítico y oxidativo (Alford *et al.*, 1971; Demeyer *et al.* 1974). Estos fenómenos se considera que están inducidos fundamentalmente por la flora microbiana que se desarrolla durante la maduración (Giolitti, 1967). Gran parte de estos microorganismos pertenecen a los géneros *Micrococcus* y *Lactobacillus* dotados de intensa actividad lipolítica (Coretti, 1965; Cantoni *et al.*, 1967 Debevere *et al.*, 1976).

La actividad degradativa de los microorganismos sobre los triglicéridos condiciona la aparición del enranciamiento hidrolítico con acumulación de ácidos grasos libres en el embutido. Esta fracción puede llegar a representar hasta un 7 p. 100 del peso total de los productos desecados (Stanculescu *et al.*, 1970). Estos ácidos grasos libres contribuyen al sabor y aroma, aunque en menor proporción que los productos de su degradación oxidativa, proceso que se instaura paralelamente.

El enranciamiento oxidativo de los lípidos se ve favorecido por el hecho de que los ácidos grasos se encuentren libres en el medio, ya que en estas condiciones son mas reactivos que cuando se encuentran unidos a la glicerina (Cheftel y Cheftel, 1976). También contribuye a la oxidación lipídica en los embutidos el hecho de que contengan agentes prooxidantes como el cloruro sódico y los pigmentos cárnicos (Greene y Price, 1975). Así mismo se ha señalado que los microorganismos podrían tener un papel activo en este proceso oxidativo (Alford *et al.*, 1971).

---

\* Cátedra de Tecnología y Bioquímica de los Alimentos. Facultad de veterinaria. Universidad de Córdoba.

Recibido para publicación el 20-7-77.

En el presente trabajo se ha evaluado la extensión de estos cambios en los lípidos del salchichón, durante la maduración, utilizando como índice de la lipólisis el contenido en ácidos grasos libres; y el índice de peróxidos como indicador del enranciamiento oxidativo.

### *Material y métodos.*

Los análisis se realizaron sobre muestras de salchichón preparado experimentalmente en el laboratorio, de acuerdo con la fórmula presentada en el cuadro I, en el que también se incluye el proceso de elaboración. En total se prepararon 40 unidades de salchichón de un peso medio, en fresco, de 250 g, y en cada período de análisis se emplearon cuatro unidades completas.

El contenido graso de las muestras de salchichón se determinó por el procedimiento estandar de extracción de la A. O. A. C. (1965). La extracción de las grasas para la valoración del contenido en ácidos grasos libres (AGL) y del índice de peróxidos (IP) se realizó básicamente de acuerdo con el procedimiento descrito por Pearson (1967). Para tal fin, 10 g de salchichón y 50 ml de cloroformo se homogeneizaron en batidora durante 1 minuto y la papilla resultante se filtró a un embudo de separación recogiendo aproximadamente 25 ml del filtrado. Se agitó este extracto con 10 ml de agua destilada y se dejó el embudo en reposo para la decantación. La capa separada inferior del cloroformo, se recogió en un matraz Erlenmeyer que contenía aproximadamente 1 g de sulfato sódico anhidro. Después de agitar suavemente, para evitar el contacto excesivo con el aire, se filtró y el filtrado se recogió en tubos de ensayo que se cerraron herméticamente y se llevaron al frigorífico para su análisis posterior.

La cantidad de grasa extraída por este procedimiento se evaluó por evaporación de 5 ml de extracto, en estufa a 105° C, y cuantificación del residuo.

El índice de acidez se determinó básicamente de acuerdo con Pearson (1967). En un matraz Erlenmeyer de 100 ml se depositaron 50 ml de etanol con fenoltaleína (alcohol al 50 p. 100 con 4 ml/100 de una solución al 1 p. 100 de fenoltaleína en etanol absoluto) y se neutralizaron con NaOH 0,02 N. Se añadieron 10 ml de extracto y se volvió a titular con NaOH 0,02 N. La cantidad de ácidos grasos libres se expresó en ácido oleico, de peso molecular 282,5.

El índice de peróxidos se estimó por una modificación del método descrito por Pearson (1968). Se tomaron 2 ml del extracto en un matraz Erlenmeyer de 100 ml, se añadieron 20 ml de una mezcla acético/cloroformo (60:40) y 1 ml de solución de IK al 20 p. 100. Después de agitar suavemente, se dejó en reposo y en la oscuridad durante exactamente 2 minutos. Se añadieron entonces 25 ml de agua destilada y 2 gotas de indicador de almidón (solución de almidón al 1 p. 100 reciente-

CUADRO I. Fórmula empleada para la fabricación del salchichón.

---

Carne de vacuno picada . . . . .	5,0 Kg.
Carne de cerdo picada . . . . .	3,5 Kg.
Tocino descortezado picado . . . . .	3,5 Kg.
sal . . . . .	360 g.
sacarosa . . . . .	120 g.
glucosa . . . . .	120 g.
vino blanco . . . . .	60 ml
pimienta molida . . . . .	30 g
pimienta en grano . . . . .	8 g
nitrate potásico . . . . .	3,6 g
nitrito sódico . . . . .	1,2 g

---

*Preparación:* Se mezclaron todos los ingredientes hasta conseguir una pasta homogénea (control 0). La masa se mantuvo en refrigeración ( $10 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ) durante 48 horas y al final se prepararon los embutidos (control, 2 días), que se llevaron a una cámara de maduración mantenida a  $20^{\circ}\text{C}$  (HR aprx. 80 p. 100) durante 48 horas (control, 4 días). Finalmente se colocaron en una cámara de desecación, expuestos al medio ambiente natural, hasta el final del proceso. La temperatura se mantuvo entre  $9$  y  $15^{\circ}\text{C}$  y la HR entre el 70 y el 86 p. 100. Se tomaron muestras semanales.

CUADRO II. Lípidos totales extraídos durante la maduración del salchichón.

Días de maduración	Grasa extraída (mg/g)		(2)/(1) x 100	
	(1)	(2)		
0	326 ± 26	329 ± 28	100,9	NS
2	335 ± 33	309 ± 19	92,2	NS
4	341 ± 34	315 ± 4	92,4	NS
9	367 ± 17	319 ± 15	86,9	> 95 p. 100
16	370 ± 43	378 ± 25	102,2	NS
23	395 ± 10	408 ± 16	103,3	NS
30	430 ± 34	377 ± 20	87,7	> 95 p. 100
37	450 ± 24	433 ± 15	96,2	NS
44	450 ± 26	469 ± 18	104,2	NS
51	450 ± 10	477 ± 21	106,0	NS
58	467 ± 29	498 ± 18	106,6	NS

(1): grasa extraída por el método estandar de la A. O. A. C.

(2): grasa extraída con cloroformo.

NS: diferencia estadísticamente no significativa a nivel del 95 p. 100 entre (1) y (2).

> 95 p. 100. diferencia estadísticamente significativa, a nivel del 95 p. 100, entre (1) y (2).

CUADRO III. Acidos grasos e índice de peróxidos durante la maduración del salchichón.

Días de maduración	Acidos grasos libres		Índice de peróxidos
	(A)	(B)	
0	0,36 ± 0,04 <sup>a</sup>	0,12 ± 0,01 <sup>a</sup>	2,64 ± 0,39 <sup>a</sup>
2	0,46 ± 0,06 <sup>a</sup>	0,14 ± 0,02 <sup>a</sup>	2,34 ± 0,22 <sup>a</sup>
4	0,42 ± 0,06 <sup>a</sup>	0,13 ± 0,02 <sup>a</sup>	2,76 ± 0,51 <sup>a</sup>
9	0,76 ± 0,08 <sup>b</sup>	0,24 ± 0,02 <sup>b</sup>	2,68 ± 0,34 <sup>a</sup>
16	0,91 ± 0,06 <sup>b</sup>	0,34 ± 0,02 <sup>c</sup>	2,49 ± 0,24 <sup>a</sup>
23	1,35 ± 0,10 <sup>c</sup>	0,55 ± 0,03 <sup>d</sup>	2,69 ± 0,29 <sup>a</sup>
30	1,48 ± 0,08 <sup>c</sup>	0,56 ± 0,04 <sup>d</sup>	3,11 ± 0,21 <sup>a</sup>
37	2,24 ± 0,22 <sup>d</sup>	0,97 ± 0,06 <sup>e</sup>	3,81 ± 0,43 <sup>b</sup>
44	2,34 ± 0,24 <sup>d</sup>	1,09 ± 0,06 <sup>e</sup>	5,21 ± 0,48 <sup>c</sup>
51	4,43 ± 0,33 <sup>e</sup>	2,11 ± 0,04 <sup>f</sup>	4,89 ± 0,27 <sup>c</sup>
58	5,18 ± 0,59 <sup>e</sup>	2,49 ± 0,09 <sup>e</sup>	6,73 ± 0,53 <sup>d</sup>

(A): expresados como porcentaje de la grasa extraída.

(B) expresados como porcentaje del embutido.

a, b, c..... valores en la misma columna con diferente letra presentan diferencias estadísticas significativas.

mente preparada). la titulación se hizo con tiosulfato sódico 0,001 N. El índice de peróxidos se expresó como miliequivalentes de peróxidos por Kg de grasa extraída.

### *Resultados.*

En el cuadro II se exponen los resultados correspondientes al total de grasa extraída en los distintos períodos experimentales con el método estandar y con cloroformo, según se ha descrito anteriormente. A consecuencia de la escasa homogeneidad en las muestras se pudo apreciar una elevada variación en las determinaciones, indicada por el valor relativamente elevado de las desviaciones típicas de todos los datos. El valor de las desviaciones típicas en general fue mayor en los análisis efectuados con el método estandar, posiblemente debido a que en este tipo de análisis se utiliza una muestra más pequeña (aproximadamente 3 g) que para la extracción con cloroformo.

Al extraer las muestras con el cloroformo se consiguió una media del 98 p. 100 de la grasa total extraída por el método estandar. La falta de homogeneidad entre las muestras a que hemos aludido hizo que estos valores oscilasen entre el 86,9 p. 100 y el 106,6 p. 100, pero sólo se presentaron diferencias significativas en las muestras correspondientes a los 9 y 30 días de maduración. En el resto de las muestras las diferencias son explicables en base a la variabilidad experimental.

Los valores correspondientes al contenido en ácidos grasos libres y al índice de peróxidos se exponen en el cuadro III. En dicho cuadro el contenido en AGL se ha expresado de dos formas: como porcentaje de la grasa extraída y como porcentaje del producto original. Los resultados correspondientes a la grasa extraída permiten apreciar las variaciones sufridas por los AGL en la fracción lipídica del salchichón, de la que la grasa extraída con cloroformo puede considerarse representativa. En los valores relativos al peso del embutido original se aprecia la variación real en los AGL de la muestra, puesto que la fracción lipídica sufre modificaciones cuantitativas a lo largo de la maduración, como consecuencia de las pérdidas del peso del embutido.

El contenido en AGL representó un  $0,36 \pm 0,04$  p. 100 de la fracción lipídica del embutido fresco y se elevó al  $5,18 \pm 0,59$  p. 100 en la fracción lipídica del embutido madurado durante 58 días. Esta variación supone un incremento de 14 veces en el contenido en AGL. La degradación de los lípidos, de acuerdo con estos resultados, alcanza valores significativos a los 9 días de la maduración, y a los 23 días los incrementos son otra vez significativos. Así mismo hay una elevación significativa del contenido en AGL a los 37 y a los 51 días.

El contenido en AGL aumentó desde un  $0,12 \pm 0,01$  p. 100 en la masa fresca a un  $2,49 \pm 0,09$  p. 100 en el embutido madurado durante 58 días; lo que supone un incremento real de 20 veces en los AGL del salchichón.

El índice de peróxidos presentó inicialmente un valor de  $2,64 \pm 0,30$ , que no se modificó significativamente hasta que el salchichón alcanzó los 37 días de maduración, en cuyo momento el índice se elevó a  $3,81 \pm 0,43$ . Posteriormente experimentó un marcado incremento y alcanzó valores de  $6,73 \pm 0,53$ , a los 58 días de maduración. En todos los períodos experimentales se observó una elevada variación individual, de orden similar a la encontrada en el resto de los análisis.

### *Discusión.*

El contenido del salchichón estudiado, del  $65,7 \pm 5,2$  p. 100, expresado en materia seca (MS), se incluye dentro de los márgenes del  $62,5 \pm 6,8$  p. 100 que Vandekerckhove y Demeyer (1975) encontraron en muestras de 30 tipos comerciales de Salami del mercado belga. Igualmente, nuestros resultados tampoco difieren de los valores del contenido graso ( $64,5 \pm 2,9$  p. 100 de la MS) de los embutidos empleados por Demeyer *et al.*, (1974) en sus pruebas experimentales. Todos estos valores tampoco son significativamente distintos de los contenidos grasos de embutidos desecados de tipos similares del mercado americano, estudiados por Palumbo *et al.*, (1976), en los que el valor medio, en 11 clases comerciales, fue del  $60,3 \pm 3,0$  p. 100 de grasa, en la M. S.

El contenido en AGL de nuestras muestras, al principio de la maduración, es inferior al señalado por Giolitti (1967), del 0,32 p. 100 de AGL, en muestras de Salami, a los 3 días de maduración. En nuestros resultados, a los 4 días de la fabricación del embutido el contenido en AGL fue sólo del 0,13 p. 100, expresado en la misma base. Este autor (Giolitti, 1967) observó un incremento de AGL durante la maduración, lo que supone un incremento de 4 veces el valor inicial. En comparación con nuestro incremento de 20 veces en el contenido en AGL inicial, descrito en los resultados, podemos deducir que en nuestras muestras hubo una actividad lipolítica mucho más intensa.

El contenido en AGL de nuestros embutidos es semejante al de los estudiados por Demeyer *et al.*, (1974), que señalaron que los AGL constituían un 5 p. 100 de la grasa total, a los 50 días de la maduración. Estos resultados son también muy parecidos a los de Maillet y Henry (1960), quienes encontraron un 5-7 p. 100 de AGL en la fracción lipídica de los embutidos madurados.

Estos valores, alrededor del 5 p. 100 de AGL, son notablemente superiores al 2-3 p. 100 que se considera como límite para la detección organoléptica del enranciamiento lipolítico en la carne de vacuno (Pearson, 1968).

El valor del índice de peróxidos en la grasa de nuestros embutidos frescos corresponde al límite máximo de las muestras de grasa fresca analizadas por Pearson

(1968). Dichas muestras no presentaban características organolépticas de rancidez detectable. El valor de 5 meq/Kg de grasa extraída, señalado por Pearson (1968) como límite detectable organolépticamente, se alcanzó en nuestros embutidos a los 44 días de maduración. De ello podemos deducir que el sabor del embutido, al final de la maduración, ha de verse influido notablemente por los compuestos químicos resultantes de estas modificaciones de los lípidos, confirmando anteriores estudios (Demeyer *et al.*, (1974).

El hecho de que la elevación del índice de peróxidos se haga estadísticamente significativa sólo a partir de los 37 días de maduración, con posterioridad a la liberación significativa de ácidos grasos, que se produce a los 9 días, parece confirmar las observaciones de Contoni *et al.*, (1967), según las cuales los peróxidos se generan en los embutidos desecados fundamentalmente a partir de los ácidos grasos liberados durante la lipólisis.

#### *Resumen.*

Se han estudiado las modificaciones experimentadas por el índice de acidez y el índice de peróxidos de la grasa del salchichón durante el proceso de maduración. Se ha observado una intensa lipólisis, con aumento de 20 veces en la concentración de los ácidos grasos libres, que al final del proceso representaban un 2.49 p. 100 del total del embutido. Así mismo se ha apreciado un considerable aumento del índice de peróxidos con valores, al final del proceso, superiores a los considerados como límite de detección sensorial del enranciamiento.

#### *Summary.*

The changes in the lipid fraction during ripening of a Spanish dried sausage (salchichón) have been studied. The free fatty acids increased 20 times after processing, amounting 2.49 p. 100 of the whole sausage. The peroxide value also increased above levels considered as limit for sensory detection.

#### *Bibliografía.*

- Alford, J. A.; J. L. Smith y H. D. Lilly, 1971.—Relationship of microbial activity to changes in lipids of foods. *J. Appl. Bact.*, 34: 133.
- A. O. A. C., 1975.—Official methods of analysis. 10th Ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington.
- Cantoni, C, M. R. Molnar, P. Renon y G. Giolitti, 1967.—Lipolytic micrococci in pork fat. *J. Appl. Bact.*, 30: 190.



- Cheftel, J. C. y Cheftel, 1976.—Introduction a la biochimie et a la technologie des aliments. Entreprise Moderne d'Editions. Paris. p. 303.
- Coretti, K. 1965.—Vorkommen und Bedeutung lipolytischer Mikroorganismen in Dauerwürsten. *Fleischw.*, 45: 21.
- Debevere, J. M.; J. P. Voets, F. De Schryver y A. Huyghebaert, 1976.—Lipolytic activity of a *Micrococcus* sps. isolated from a starter culture in pork fat. *Lebensm. Wis. Technol.*, 9: 160.
- Demeyer, D., J. Hoozee y H. Desdom, 1974.—Specificity of lipolysis during sausage ripening. *J. Food. Sci.*, 39: 293.
- Giolitti, G. 1967.—Ricerche sul la microbiologia degli insaccati. Atti XIV Congresso Soc. Ital. Microbiologia.
- Greene, B. E. y L. G. Price, 1975.—Oxidation induced color and flavor changes in meat. *Agric. Food. Chem.*, 23: 164.
- Maillet, J. y M. Henry, 1960.—Etude de quelques produits de la proteolysis et de la lipolyse dans le saucisson cru. Sixième Symp. Subst. Etranges dans les Aliments. Paris.
- Palumbo, S. A.; L. L. Zaika J. C. Kissinger y J. L. Smith, 1976.—Microbiology and technology of the pepperoni process. *J. Food. Sci.*, 41: 12.
- Pearson, D. 1967.—Assesing beef aceptability. *Food Manufacture*, Nov., 1967.
- Pearson, D. 1968.—Application of chemical methods for the assesment of beef quality. III.—Methods related to fat spoilage. *J. Sci. Food Agric.*, 19: 553.
- Stanculescu, C.; C. Sandulescu y C. Sbircea, 1970.—Variation of compounds resulted from the principal biochemical changes, on zones, during the ripening of raw Rumanian sausage. Proc. 16th European Meeting of Meat Research Workers. Bulgaria.
- Vandekerckhove, P. y D. Demeyer, 1975.—Die Zusammensetzung belgischer Rohwurst (Salami). *Die Fleischw.*, 55: 680.