

腊肉加工过程中脂肪氧化分解及其与风味形成的研究进展

郭月红 李洪军 韩叙 (西南农业大学食品科学学院 重庆 400716)

摘要 脂肪在腊肉风味形成中起重要作用。本文综述了脂肪在腊肉加工过程中发生的水解和氧化,以及与风味形成之间的关系。

关键词 腊肉 脂解 氧化 风味

前言

腊肉是我国的传统腌腊肉制品,一般是原料肉用食盐、曲酒、酱油等辅料腌制后,经晾干或烘烤等加工而成的具有浓郁风味的肉制品。因其多在中国农历腊月加工,故名腊肉[1]。腊肉生产历史悠久,产品驰名中外。近些年,在研究和总结传统加工工艺的基础上,腊肉制品形成了较科学规范的标准化工业化加工模式,为我国传统肉制品的工业化做出了示范,也为推动我国传统肉制品工业的发展做了成功的探索。

随着消费者对经过深加工,新鲜而又方便的半成品需求的不断增长,人们的饮食结构向更为“健康”的脂质食品的倾斜;同时脂肪氧化降解产生的挥发性物质是形成肉品风味的重要基础,所有这些都强调更好地控制肉类中脂肪氧化的重要性[2]。脂肪的水解和氧化在腌腊制品的加工成熟过程中始终存在,只是变化程度随工艺条件的不同而表现不同的趋势。国外对腌腊制品加工成熟中脂肪的变化已有较深的研究,包括作用于脂肪变化的酶系统,脂肪在加工成熟中的生化变化,脂类变化与酶及加工成熟条件三者的关系等,但国内对这方面的研究还很少。

1 脂肪的水解

中性脂肪酸和磷脂的水解和氧化是脂类物质形成风味成分的基础[3]。水解和氧化两个途径密切相关,因为游离脂肪酸比中性脂肪更易于氧化。在通常的肉制品中,pH的高低都不足以形成脂质

的酸碱水解,腊肉中脂肪的水解主要是在酶的作用下进行的。

关于肌肉中脂肪水解酶的研究多有报道 Maria—Jose Motilva在研究干腌火腿腌制过程中脂肪水解现象时指出,酸性脂肪酶主要作用于中性脂肪和胆固醇,最适pH为4~5,中性脂肪酶的最适pH为7~7.5,碱性脂肪酶的最适pH为8~9[4]。干腌火腿的pH一般在5.5~6.2,因此水解作用主要是酸性脂肪酶和中性脂肪酶产生,它们都能水解中性脂肪和磷脂,其结果是形成了单甘酯和双甘酯及游离脂肪酸[5]。

酯酶的活力也可以在整个腌制过程中检测到,但其活力很低,酸性酯酶在腌制的前5个月活力较高,之后突然下降,中性酯酶的活力很低,在整个腌制过程中都表现地相当稳定[5],相对于脂酶而言,酯酶在火腿风味形成中的作用很模糊,整个加工过程中挥发性游离脂肪酸的含量十分低,含量最高的挥发性脂肪酸是乙酸,其它挥发性脂肪酸的含量很低,在2mg/100g以下,甚至可以忽略[5],这一结果除了与酯酶的活力低有关外,还与肉中酯酶底物(短链的脂肪酸甘油酯)的不充足有关,肉中的甘油酯和磷脂是长链脂肪酸酯[6],也说明酯酶在火腿腌制过程中的作用很小。

Chrstian S Vestergaard等[5]在研究意大利ParMa火腿脂肪水解情况时指出,酸性脂肪酶和中性脂肪酶在6个月时活力达到最大,半膜肌中酸性脂肪酶的活力高于股二肌中的酶活,这一结果与腌制

过程中半膜肌中的游离脂肪酸含量高于股二肌中游离脂肪酸的含量相一致。各种脂肪酸在腌制过程中的含量和变化趋势不完全相同,硬脂酸、油酸、亚油酸、棕榈酸含量相对较高,一般为3~4g/100g,棕榈油酸和花生四烯酸含量较低,最高含量为0.3g/100g,亚麻酸、豆蔻油酸、十五烷酸、十七烷酸含量很低,约为40~60mg/100g。棕榈油酸在整个腌制过程中其浓度一直上升,亚油酸和花生四烯酸在第5个月达到最大值,之后其含量突然下降到最高浓度的70%左右,并基本维持恒定,油酸在第5个月浓度上升到最大,之后基本维持不变,硬脂酸在第5个月上升到最高浓度,之后缓慢下降,十五烷酸在整个腌制过程中含量基本不变,十七烷酸和亚麻酸在第5个月达到最大值,之后有所下降,豆蔻酸在10~15个月上升幅度较大。这些不同的变化趋势除了取决于酶的水解程度之外,与游离脂肪酸的氧化、成酯反应密切相关,事实上,脂肪酸只是第一步反应的产物,它是第二级反应(如氧化反应和与蛋白质之间的反应等)的前体物质,第二级反应是形成风味物质的主要反应。游离脂肪酸还可以与脂质氧化所产生的醇发生反应生成酯,挥发性脂肪酸形成的酯可以赋予肉制品果香甜味的特征,长链的脂肪酸所产生的酯则会产生一种更具脂香特征的风味。

Fidel Toldra等[7]在研究干腌火腿脂肪酶的变化时指出,中性脂肪酶和酸性脂肪酶是主要的脂肪水解酶类,其研究和统计结果显示磷脂酶没有什么作用。但这不能说明磷脂在风味形成中的作用小。D. S. Mottram和R. A. Edwards在研究甘油三酸酯和磷脂在蒸煮牛肉风味中的作用时发现,除去中性脂肪时,肉的风味基本没有变化,当除去中性脂肪和磷脂时,肉的风味有了很大的变化,说明磷脂在风味形成中的重要作用[8]。磷脂也可以作为脂肪酶的底物在火腿腌制过程中产生水解。Solange Buscaillon等在研究法国干腌火腿加工过程中肌间脂肪的变化时指出,腌制过程中约有8%的脂肪产生水解作用,主要是磷脂,约有2/3的磷脂被水解,使其含量明显下降,中性脂肪受到的影响很小,也说明了磷脂在腌制过程中的重要作用[9,10]。

Stahnke[19]:用木糖葡萄球菌生产干发酵香肠,在研究其成熟过程中的脂肪降解时发现,游离脂肪酸组成中饱和脂肪酸占了75.9%,说明不饱

和脂肪酸比饱和脂肪酸更易释放。在各种不饱和脂肪酸中,亚麻酸(18:3)、亚油酸(18:2)和棕榈油酸(16:1)又比油酸更容易释放。而在所有脂肪酸中,棕榈酸的释放量最少。Demeyer等[20]也发现发酵香肠成熟中各种脂肪酸的释放速度不同,其顺序为:亚油酸>油酸>硬脂酸>棕榈酸。另有一些研究者通过添加抗生素抑制香肠的微生物菌群来探讨脂肪降解作用时发现,脂肪降解作用并未因添加抗生素而降低,干发酵香肠的脂肪降解作用似乎主要来自猪肉本身的脂肪酶和磷脂酶的作用[21,22]。

2 脂肪的氧化

脂肪的氧化与脂肪酸的不饱和程度密切相关。腌腊制品生产周期很长,在长时间的加工及保存过程中,这就为肌肉内和脂肪组织中发现的大量的不饱和脂肪酸的脂质分解和氧化降解提供了足够的时间。

脂类物质的氧化过程十分复杂,分为自动氧化和酶氧化两种情况,不管哪种情况都与脂肪中自由基的产生有关[11]。脂肪在氧化过程中,并不是与O₂直接作用的,这是由于脂肪酸与氧结合时,自由能(G)为很高的正值,而反应的活化能也很高,另外氧分子有两个平行自旋的不成对电子,由于受自旋阻遏的影响,O₂很难和具有成对电子结构的不饱和脂肪酸结合,因此不饱和脂肪酸通常被认为不可能直接与O₂结合而发生氧化。所以关于肉的脂肪酸氧化问题,我们只需要重点考虑那些能从饱和脂肪酸中夺取氢形成烷自由基(L[•])的分子。发生氧化的基础是自由基和氢过氧化物的产生。通常有两种过程,一种是活性氧的产生,一种是铁离子作用下过氧化物的产生[11]。

酶氧化主要是脂肪氧化酶催化不饱和脂肪酸发生的氧化反应,大多数的脂肪氧化酶以花生四烯酸为主要底物,猪骨骼肌中的脂肪氧化酶还可以亚油酸为底物[12]。这种对亚油酸较高的活性反映出在猪肌肉中亚油酸的浓度高于花生四烯酸。脂肪氧化酶使1个氧分子与脂肪酸结合,该酶主要作用是从不饱和的脂肪酸中的1,4-戊二烯结构中有立体取向地消除氢,随后发生氧合作用。但也有其它反应类型,如在底物的其它部位发生氧化,一级氢过氧化物的进一步氧化,一级氢过氧化物转化为环氧化物[11],当氢过氧化物通过均裂或

裂变分解时,就形成了二级氧化产物,醛、酮就是对火腿风味贡献很大的二级产物[13]。

脂类物质在发生氧化时,不同部位的脂其氧化的程度也不完全相同。M L Timon等[14]研究了Iberian火腿的皮下脂肪、肌内脂肪和肌间脂肪的特点,皮下脂肪中的挥发件成分高于肌间脂肪中的挥发性成分,这是由于挥发性成分的形成涉及到脂的氧化,而表层脂肪较肌间脂肪易受氧气、光线



的作用从而易发生氧化,这也解释了表层脂肪的水解程度比较高,但多不饱含脂肪酸(PUFA)含量较低的原因。

生物系统是复杂的,在确定肌内脂肪氧化的主要反应方面存在一定的难度。在大多数关于细胞、膜和组织的研究中,很多条件仍然不能精确控制。生物系统总是一个不均一的系统,至少包括一个亲水的水相和一个疏水的脂相,脂肪氧化的开始必然发生的膜内部不饱和脂肪酸存在的位点,又因为大多数脂肪氧化的引发因子位于水相,因此脂肪氧化的引发阶段只可能发生在膜上、肌纤维间脂肪沉积处(如果活性分子扩散到了沉积脂肪的表面)、双分子层上或双分子层内。此时,铁和膜上蛋白的表面位点以及磷脂的磷酸部位相结合,从而促进脂肪的氧化。由水溶性铁催化的位于膜的疏水双分子层或脂肪沉积处发生的脂肪氧化反应人们还知之甚少。动物屠宰后,铁的促氧化作用更加显著,游离态的铁会和有机酸、磷酸等各种分子相螯和,这些螯和物可能是肌肉等生物组织中脂肪氧化的主要催化剂,因为此时保护性抗氧化的酶系统(超氧化物歧化酶、谷胱甘肽过氧化物酶、谷胱甘肽还原酶、过氧化氢酶等)失去了作用。

3 脂肪对形成腊肉风味的贡献

脂肪在形成肉制品风味方面发挥着极其重要的作用。腊肉是典型的风味浓郁的产品,腊肉的脂肪含量高达30%~40%,因此脂肪的变化对腊肉的风味及品质变化有非常重要的作用。脂肪对肉类风味的影响有以下两种方式:(1)不饱和脂肪酸氧化形成羰基化合物,这种羰基化合物含量适宜时,口感风味甚佳,如低于或高于一定的含量则形成异味的感觉;(2)脂肪中含有脂溶性化合物,热加工时产生挥发性物质,使得肉类的风味耐浓[23]。腊肉在加工过程中,晾干或烘烤都经历了适宜脂酶作用的温度(30~60℃),而且时间也相对较长,有利于脂质酶解反应的发生,同时腊肉加工中剔骨、切条、修整以及光、氧、热的作用,为脂质发生复杂的生物化学变化提供了条件,因此腊肉制品的独特风味无疑与脂质在加工中发生的变化有重要关系。

3.1 脂肪决定不同物种肉制品的特征风味

在二十世纪五、六十年代,人们试图评价脂肪和蛋白质对肉制品风味的贡献,研究发现[15],肌肉肉香成分的前体物质主要是水溶性成分,当把从不含脂肪的瘦牛肉和瘦猪肉中得到的提取物分别进行加热时,会得到相同的肉香。进一步研究证明[16],蛋白质提供给煮制肉的是肉香味,而且这种风味在所有煮制肉中都相同。不同物种的肉制品之间的香气差别不是由肌肉的水溶性成分引起的,则可能与脂肪有关。有实验证实[15],在真空或氮气中加热牛和猪的脂肪时,并不表现出该肉类独特的香气,而在空气中加热上述脂肪时,一开始就表现出该肉类的特征香气,说明脂肪氧化在特征肉香的生成上十分重要。进一步研究表明[16],脂肪组织提供给肉制品的风味随着物种的不同而不同,即不同物种肉制品风味的差别主要取决于脂质成分不同。脂质成分不同,氧化得到的挥发性成分也不同,因此导致了风味的不同,如绵羊体中含有甲基饱和脂肪酸,这种脂肪酸降解后的产物形成了羊肉特有的风味,而甲基饱和脂肪酸可能是羊体内生物合成代谢的结果。而脂质成分的差异与饲养体制有密切关系,因此饲养体制对肉制品的风味也有很大影响。D. K. L Arick研究发现[17],总磷脂以及磷脂的脂肪酸组成的变化与肌肉风味特性的改变有很高的相关性,在所有的脂肪酸组

分中多不饱和脂肪酸(PUFA)受饲养体制的影响最大,三酯酰甘油的脂肪酸组成几乎不受饲养体制的影响。磷脂由于多不饱和脂肪酸的含量较高,受饲养体制的影响也很大,与肉制品的风味变化有更高的相关性

3.2 脂肪氧化降解产生的挥发性物质是形成腊肉风味的重要前体物

脂质降解产生挥发性物质是形成肉制品风味的重要基础,有研究发现[3],在干腌火腿中有260种挥发性成分。大部分挥发成分来自脂质的自动氧化,六个碳原子以上的醛来自于游离脂肪酸(FFA)的氧化,醇及酮来自于 α -酮酸的脱羧作用,酯来自于各种醇与羧酸的酯化,游离脂肪酸来自于三酯酰甘油及磷脂的水解。

氢过氧化物的分解涉及一系列非常复杂的反应,在这方面人们已经展开过广泛的研究。研究热点主要集中于挥发性化合物方面,因为它们会对产品的风味产生影响。首先,单氢过氧化物分解产生烷氧基,随之脂肪链烷氧基上的C—C键断裂生成各种挥发性化合物如烷烃、醛、醇、酯和羧酸等。尽管这个机制能解释在食品系统中发现的大多数挥发性化合物的来源,但无法清楚地解释呋喃、酮、内酯和芳香族化合物的由来。从食物中萃取到的挥发性化合物的种类和相对比例取决于多种因素,其中脂肪酸的结构最为重要,因为它会影响到氢过氧化物异构体的数目和比例。另一个重要的因素是过氧化物形成和分解的条件,包括氧化机理(自动氧化、热氧化、光氧化等)和介质的条件(温度、pH、离子的存在等)。在不饱和脂肪酸氧化形成的众多挥发性化合物中,醛类、某些不饱和酮和呋喃衍生物是最重要的香气化合物,包括C₃—C₁₀的醛、C₅和C₈不饱和酮以及戊烷基或戊烯基呋喃。这些化合物具有多种香味特征,如植物油味、动物油味、深度油炸味、生果味、金属味、黄瓜味、蘑菇味和水果味等。来源于n—3多不饱和脂肪酸的挥发性化合物的气味阈值一般很低而且氧化活性较高,因此它们对风味的影响要大于n—6多不饱和脂肪酸,不过它们在肌肉磷脂和三酰基甘油中的含量低于n—6脂肪酸。

与甘油三酯相比较,对磷脂的特殊作用也进行了测试[26]。结构磷脂含有高比例的不饱和脂肪

酸,尤其是那些含有三个或更多个双键的,如花生四烯酸(20:4),根据预测,这些化合物在加热过程中会分解得到产物,该产物能够和美拉德反应产物继续发生反应。肉中的甘油三酯只会只含有非常低比例的不饱和脂肪酸,而这就可以解释脱脂肉中观察到的现象,这就意味着磷脂比甘油三酯对肉风味所起的作用更大[27]。

Flores等人报道[18],干腌火腿中特征香味的产生与脂质氧化的开始是一致的。脂肪烃和醇类大多数是由脂质氧化分解而来,由于醇的风味阈值与其它碳基化合物相比较,而其风味在肉品中被认为是不重要的。很多醛是由不饱和脂肪酸氧化形成的,多于6个碳原子的醛来自干游离脂肪酸的氧化。由于醛的风味低阈值低及在脂质氧化中生成率很快,因此它们是造成干腌火腿中特征风味的贡献因素[24]。酯来源于各种醇和羧酸的酯化,

α -内酯来源于 α -羟酸的脱水 and 结晶,脂肪酸酯对食品风味起重要作用,Baines等报道从一至十碳酸生成的酯会赋予猪肉一种果香甜味的特征。另外,挥发性成分中与特殊的芳香感官描述有关的酮、呋喃、吡嗪及含硫化合物等均来源于蛋白质和脂质分解氧化反应及其Strecker降解和Maillard反应[25]。

4 结语

腊肉的风味是腊肉质量的一个重要指标,腊肉风味形成的因素很多且机制复杂,风味成分也多种多样,没有哪一类化合物能够单独代表腊肉的风味。大量的研究表明,脂类物质是腊肉风味形成的前体,也是腊肉腌制过程中风味成分蓄积的溶剂,脂类物质经水解、氧化及氧化产物与其它物质之间的美拉德反应对腊肉风味形成贡献突出。目前腊肉腌制的工艺大多采用传统的腌制工艺,由于对腊肉风味形成机制和影响风味形成的因素了解较少,导致对腊肉风味的控制比较困难。总之,还需要人们进行更深入的研究,以阐明脂肪水解的调控机制以及脂肪水解和氧化之间的关系,更精确地探明肌肉细胞内影响脂肪氧化的各种因子,从而最终把脂肪氧化控制在对腊肉风味形成有利的范围内。

参考文献(略)

(因参考文献篇幅较长,故略,如有需要请致电本刊编辑部。) 肉