

盐类及超高压对猪脂肪氧化稳定性的影响

史智佳¹, 贡 慧¹, 田寒友², 杨 震², 陈文华^{1,*}

(1. 中国肉类食品综合研究中心, 北京 100068;

2. 肉类加工技术北京市重点实验室, 北京 100068)

摘 要: 脂肪氧化是导致肉制品品质劣化的重要原因。以猪背脂肪为原料, 在90 ℃、高氧条件下研究氯化钠、氯化钾、硝酸钠、亚硝酸钠、异抗坏血酸钠和三聚磷酸钠6种肉制品加工常用添加剂以及常温下超高压处理对其氧化诱导期的影响。结果表明: 添加盐类会导致猪背脂肪的氧化稳定性下降, 氧化诱导期缩短, 影响作用依次为异抗坏血酸钠>亚硝酸钠>氯化钾>三聚磷酸钠>氯化钠>硝酸钠; 超高压处理会降低猪背脂肪氧化稳定性, 其作用随压力增大而增大。

关键词: 脂肪; 盐; 超高压; 氧化; 诱导期

Effect of Salts and Ultra-High Pressure on the Oxidative Stability of Pork Back Fat

SHI Zhijia¹, GONG Hui¹, TIAN Hanyou², YANG Zhen², CHEN Wenhua^{1,*}

(1. China Meat Research Center, Beijing 100068, China; 2. Beijing Key Laboratory of Meat Processing Technology, Beijing 100068, China)

Abstract: Lipid oxidation is a major cause of the quality deterioration of meat products. The effects of six common salt additives including sodium chloride, potassium chloride, sodium nitrate, sodium nitrite, sodium erythorbate and sodium tripolyphosphate when added respectively as well as ultra-high pressure (UHP) processing on the oxidative stability (induction period, IP) of pork back fat under the condition of 90 ℃ and high oxygen concentration were studied. The results showed that all investigated salts decreased the oxidative stability and shorten the IP of pork back fat, and the effect decreased in the sequence of sodium erythorbate > sodium nitrite > potassium chloride > sodium tripolyphosphate > sodium chloride > sodium nitrate. Similarly, UHP processing could reduce the oxidative stability of pork back fat in a pressure-dependent manner.

Key words: fat; salt; ultra-high pressure (UHP); oxidation; induction period (IP)

中图分类号: TS251.6

文献标志码: A

文章编号: 1001-8123 (2014) 12-0010-04

脂肪对肉制品的风味、质构等感官品质具有重要作用, 同时还具有重要的生理功能, 是人体能量、脂溶性维生素、必需氨基酸及前列腺素的重要来源, 也是亲脂药物的载体。但脂肪在应用过程中不可避免的会发生氧化反应。经过酶促和非酶促氧化后的脂肪不仅会导致产品酸价等指标升高, 产生的挥发性小分子物质还会使火腿等高脂肉制品发生酸败而失去原有风味, 影响香肠或重组肉等高脂肉制品的质量与品质^[1]。

氯化钠、氯化钾、硝酸钠、亚硝酸钠、异抗坏血酸钠和三聚磷酸钠是肉制品加工中常用的盐类, 其在肉制品加工中的作用已有较多研究报道, 如氯化钠与产品质构特性密切相关^[2-5]; 氯化钾可作为氯化钠的替代物, 适量添加以调节产品中的钠/钾比例^[2,6-8]; 硝酸钠和亚硝酸钠可用作肉制品发色剂和防腐^[9-11]; 异抗坏血酸钠自身具

有还原性, 可用作发色助剂和抗氧化剂^[12-13]; 三聚磷酸钠可用作保水剂, 并对产品质构产生影响^[14-15]。热处理是肉制品加工的重要手段, 但已有报道鲜有研究高温条件下上述几种盐类对脂肪氧化稳定性的影响。此外, 超高压处理是非热加工技术的一个研究热点, 有关其对脂肪氧化稳定性影响的研究报道较少。为此, 本实验采用人工加速氧化法, 以脂肪氧化诱导期为评价指标, 系统研究了上述几种盐类及超高压处理对猪背脂肪氧化稳定性的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

猪背脂肪 北京二商大红门肉类食品有限公司。

收稿日期: 2014-09-11

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2014BAD04B05)

作者简介: 史智佳(1982—), 男, 工程师, 硕士, 研究方向为肉品质量安全控制。E-mail: szj2006@sina.com

*通信作者: 陈文华(1964—), 女, 教授级高级工程师, 学士, 研究方向为肉品科学与加工。E-mail: chenwenhua99@sina.com

氯化钠、氯化钾、硝酸钠、亚硝酸钠三聚磷酸钠均为分析纯 国药集团化学试剂有限公司；异抗坏血酸钠（食品级） 武汉万荣科技发展有限公司；氧气（纯度99.99%） 北京顺安奇特气体公司。

1.2 仪器与设备

OXITEST型食品油脂氧化分析仪 意大利VELP公司；5615型超高压处理机 日本Ogawa Seiki公司；PD-500型高速均质机 日本Sanko Irika公司。

1.3 方法

1.3.1 前处理

取100 g切碎的猪背脂肪，分别加入1.0%、1.5%、2.0%氯化钠，1.0%、1.5%、2.0%氯化钾，0.005%、0.010%、0.015%硝酸钠，0.005%、0.010%、0.015%亚硝酸钠，0.05%、0.10%异抗坏血酸钠，0.25%、0.50%三聚磷酸钠，加热至50℃后使用高速均质机8 000 r/min均质2 min，使盐类充分分散于脂肪糊中，待测。

将100 g的猪背脂肪真空包装后置于超高压处理机的样品仓中，以水为介质，分别加压50、100、150 MPa并维持20 min，取出后加热至50℃并高速均质，待测。对照样品直接加热至50℃高速均质。

1.3.2 分析测试

称取10 g样品放入食品油脂氧化分析仪中，打开排气阀门，进行升温。待样品达到90℃后，先通氧气排尽样品仓中的空气，然后关闭排气阀并继续通氧气并达到0.6 MPa。到达设定压力后设备将自动关闭进气阀，进行氧化诱导期的分析测试。

1.4 数据分析

食品油脂氧化分析仪将自动记录样品分析过程中样品仓压力的变化，并通过OXI Software 3.1.3软件自带的最小均方法（least mean square, LSM）计算氧化诱导期。

2 结果与分析

2.1 添加2%氯化钠的猪背脂肪的氧化曲线

油脂氧化可分为酶促氧化、光氧化和自动氧化3种类型^[16]。本研究主要涉及脂肪的自动氧化。自动氧化可以分为诱导期、氧化期和终止期3个阶段。其中，氧化诱导期的长短是评价脂肪氧化稳定性的一个重要指标。氧化诱导期越长表明脂肪氧化稳定性越强，反之，则表明脂肪氧化稳定性较差。

在正常状态下，脂肪自动氧化由诱导期到氧化期的时间比较长，测定诱导时间费时费力。图1显示采用人工加速氧化法条件下，添加2%氯化钠的猪背脂肪的氧化曲线，其余各样品与此类同。图中，曲线1、曲线2和诱导期终点由OXI Software软件采用LSM法自动计算求得。

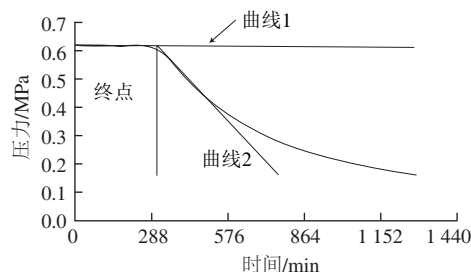


图1 添加2% NaCl的猪背脂肪的氧化曲线

Fig.1 Oxidation curve of pork back fat with 2% NaCl

曲线1的斜率代表诱导期内样品仓内氧气压力下降的速率，即氧气消耗速率，反映猪背脂肪在诱导期内的氧化速率。曲线2的斜率则反映猪背脂肪在氧化期内的氧化速率。氧化诱导期的终点则为曲线1和曲线2的交点。由图1可知，猪背脂肪在氧化诱导期内的氧化速率非常缓慢，样品仓内的氧气压力基本不变，氧化诱导期时长约为312 min。在此期间，脂肪中的不饱和脂肪酸及甘油酯在催化剂作用下发生裂解产生游离基R·和H·。而进入氧化期后，猪背脂肪氧化速率迅速上升，样品仓内的氧气压力则迅速下降。

2.2 不同盐类对猪背脂肪的氧化诱导期的影响

表1 盐及超高压处理后猪背脂肪的氧化诱导期
Table 1 Oxidation induction period of pork back fat after UHP and salts treatment

处理方式	处理量/%	氧化诱导期/min	曲线1	曲线2
对照组	—	381	$Y = -0.0004X + 0.062$	$Y = -0.0706X + 1.066$
氯化钠	1.0	340	$Y = -0.0004X + 0.618$	$Y = -0.0670X + 0.995$
	1.5	310	$Y = -0.0003X + 0.621$	$Y = -0.0634X + 0.947$
	2.0	314	$Y = -0.0003X + 0.620$	$Y = -0.0611X + 0.939$
氯化钾	1.0	266	$Y = -0.0014X + 0.616$	$Y = -0.0837X + 0.981$
	1.5	207	$Y = -0.0023X + 0.613$	$Y = -0.0907X + 0.918$
	2.0	185	$Y = -0.0025X + 0.605$	$Y = -0.0997X + 0.906$
硝酸钠	0.005	340	$Y = 0.0001X + 0.618$	$Y = -0.0705X + 1.017$
	0.010	398	$Y = 0.0001X + 0.621$	$Y = -0.0725X + 1.029$
	0.015	328	$Y = 0.0003X + 0.622$	$Y = -0.0735X + 1.026$
亚硝酸钠	0.005	250	$Y = -0.0020X + 0.622$	$Y = -0.0724X + 0.915$
	0.010	191	$Y = -0.0034X + 0.619$	$Y = -0.0729X + 0.840$
	0.015	166	$Y = -0.0040X + 0.621$	$Y = -0.0744X + 0.816$
异抗坏血酸钠	0.05	120	$Y = -0.0049X + 0.614$	$Y = -0.0939X + 0.792$
	0.10	115	$Y = -0.0059X + 0.622$	$Y = -0.0976X + 0.798$
三聚磷酸钠	0.25	305	$Y = -0.0002X + 0.610$	$Y = -0.0766X + 0.998$
	0.50	287	$Y = -0.0001X + 0.606$	$Y = -0.0797X + 0.988$
超高压	50 MPa	290	$Y = -0.0008X + 0.597$	$Y = -0.0776X + 0.968$
	100 MPa	185	$Y = -0.0015X + 0.608$	$Y = -0.0852X + 0.866$
	150 MPa	151	$Y = -0.0025X + 0.636$	$Y = -0.1094X + 0.906$

由表1可知，添加盐类会导致猪背脂肪的氧化稳定性下降，氧化诱导期缩短，影响作用依次为异抗坏血酸钠>亚硝酸钠>氯化钾>三聚磷酸钠>氯化钠>硝酸钠。6种盐的加入，都不同程度的缩短了猪背脂肪的氧化诱导期，



也即导致猪背脂肪氧化稳定性下降。异抗坏血酸钠自身具有还原性,具有清除自由基的作用,在肉制品加工中普遍被用作抗氧化剂,具有抑制脂肪氧化的作用^[17-19]。杨佳艺^[20]、赵颖^[21]、王俊钢^[22]等的研究分别证实异抗坏血酸钠对腊肉、低温肉制品和冷却羊肉的脂肪氧化具有延缓作用。而本研究结果显示,添加异抗坏血酸钠不但不会延缓脂肪氧化,反而会加速其氧化。这是由于异抗坏血酸钠在有水的环境下,易受空气、金属离子、热或光作用发生氧化变质^[23]。崔乃杰等^[24]研究报道称,抗坏血酸在有氧条件下,将首先通过自氧化反应产生去氢抗坏血酸负离子自由基、超氧阴离子自由基和 H_2O_2 ,具有促进氧化的作用。异抗坏血酸与抗坏血酸性质相似,在90℃、高氧环境下,异抗坏血酸钠可能发生了自氧化反应,具有促进氧化的作用。

林玉海^[26]研究了亚硝酸钠添加量对Pepperoni氧化的影响,结果表明,亚硝酸钠的抗氧化功效显著依赖它的添加量,0.009%亚硝酸钠添加量具有最佳的抗氧化效果。向廷建等^[27]研究了亚硝酸盐添加量对中式香肠的脂肪氧化的影响,结果表明,添加有亚硝酸盐的中式香肠的脂肪氧化程度显著低于相较于零添加的中式香肠。本研究结果显示,亚硝酸盐具有促进脂肪氧化的作用,其原因可能与分析条件有关。酶促氧化是脂肪氧化的重要途径之一,因此前两者的研究结果可能与亚硝酸钠的抑菌作用有关。

氯化钾通常作为氯化钠的替代物,用于加工低钠盐肉制品。王路^[28]研究了氯化钾替代氯化钠对艾草猪肉脯脂肪氧化的影响,结果表明,在氯化钾替代比为10%~40%范围内,随着替代比的增加,过氧化值和硫代巴比妥酸胺值呈先降低后升高的趋势,分析其原因与氯化钾比氯化钠更能提高过氧化氢酶(catalase, CAT)和谷胱甘肽过氧化物酶(glutathione peroxidase, GSH-Px)的活性有关。本研究结果显示,氯化钾较氯化钠更能促进脂肪氧化,结合考虑测试温度(90℃),其原因应该与钠和钾元素自身催化作用不同有关,而与CAT和GSH-Px的活性无关。目前国内尚无有关三聚磷酸钠、氯化钠和硝酸钠对脂肪氧化影响的研究报道。本研究结果显示,三者对猪背脂肪的氧化都具有促进作用。

2.3 盐类不同添加量对猪背脂肪的氧化诱导期的影响

由表1可知,不同盐类的不同添加量对猪背脂肪氧化稳定性的影响不同。对氯化钠而言,当其添加量达到1.5%后,其对猪背脂肪氧化诱导期的影响不再明显。对氯化钾和亚硝酸钠而言,猪背脂肪氧化诱导期随其添加量的增大而减小,但是趋势逐步趋缓。其中,添加1.5%氯化钾的猪背脂肪氧化诱导期时间相较于添加1.0%氯化钾时缩短59 min,而添加2.0%氯化钾相较于添加1.5%氯化钾则仅缩短了22 min;添加0.010%亚硝酸钠相较于添加0.005%亚硝酸钠时缩短了59 min,而添加0.015%亚硝酸

钠相较于添加0.010%亚硝酸钠则仅缩短了25 min。硝酸钠、异抗坏血酸钠和三聚磷酸钠3种盐类不同添加量之间对猪背脂肪氧化诱导期的影响不明显。

脂肪氧化可以划分为3个阶段,但彼此间并无清晰的界限。其中,诱导期的主要化学变化是产生游离基 $R\cdot$ 或 $H\cdot$,氧化期的主要变化是氧与游离基结合形成过氧化游离基,这种游离基夺取双键亚甲基碳原子上的氢原子形成较稳定的氢过氧化物,而被夺取氢的脂肪酸分子形成新的游离基。氯化钠、硝酸钠和三聚磷酸钠的曲线1的斜率与对照样品基本一致,曲线2的斜率略有减小,而氯化钾、亚硝酸钠和异抗坏血酸钠的曲线1和曲线2的斜率则都明显增大。这说明氯化钠、硝酸钠和三聚磷酸钠3种盐的加入尽管有助于游离基的产生(也即链引发),但作用相对较小;而氯化钾、亚硝酸钠和异抗坏血酸钠3种盐对脂肪氧化链引发作用相对较大。

2.4 超高压处理对猪背脂肪的氧化诱导期的影响

由表1可知,超高压处理会导致猪背脂肪氧化稳定性下降,且随着处理压力的增大,猪背脂肪的氧化稳定性逐渐下降。超高压处理促进脂肪氧化的作用,这与已有研究^[25]报道趋势一致,这是因为猪脂肪中含约有1.5 mg/L铁和0.4 mg/L铜,受高压处理时这2种过渡金属元素的离子能够从其复合物中释放出来而成为强有力的催化剂,这2种过渡金属元素的离子的释放与压力成正比。

3 讨论

综上所述,本研究结果显示,添加盐类会降低猪背脂肪的氧化稳定性,其作用强度依次为异抗坏血酸钠>亚硝酸钠>氯化钾>三聚磷酸钠>氯化钠>硝酸钠;超高压处理会降低脂肪的氧化稳定性,且其作用随着压力增大而增强。

热处理是肉制品加工的重要手段之一,脂肪氧化是肉制品风味形成的重要因素。本研究结果所揭示的现象对于在肉制品生产加工过程中,科学合理地利用不同盐类及超高压处理对脂肪氧化的影响,提高产品品质、保障产品安全具有重要意义。与此同时,本研究结果也从另一个角度在一定程度上揭示,这种在高压、高温、高氧条件下测定产品中脂肪的氧化诱导期,进而评价实际产品中脂肪的氧化稳定具有一定局限性,并不能完全真实反映食品加工手段对产品抗氧化性能的影响,人工加速氧化和实际氧化之间的关系需要进一步的深入研究。

参考文献:

- [1] 于海,秦春君,葛庆丰,等.中式香肠加工及贮藏中脂肪氧化对其品质特性的影响[J].食品科学,2012,33(13):119-125.



- [2] 李庆云. 氯化钾、海藻粉和柠檬酸钠部分替代氯化钠对鸡胸肉肌原纤维蛋白热诱导凝胶特性的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2013.
- [3] 李继红, 彭增起. 温度、盐浓度和pH对盐溶蛋白热诱导凝胶影响的研究[J]. 肉类工业, 2004(4): 39-41.
- [4] 陈立德. 肌原纤维蛋白凝胶作用力影响因素的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2010.
- [5] 贾娜, 芦嘉莹, 刘登勇, 等. NaCl浓度对肌原纤维蛋白-食用胶混合物功能特性的影响[J]. 食品工业科技, 2014(11): 83-86.
- [6] 张兰威. 氯化钾乳酸钾和甘氨酸替代发酵肠中氯化钠[J]. 肉类工业, 1997(2): 39-42.
- [7] 吴海舟, 张迎阳, 黎良浩, 等. KCl部分替代NaCl腌制对干腌肉制品蛋白质水解和感官品质的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(1): 39-43.
- [8] 赵晓阳, 李可, 邹玉峰, 等. 组氨酸与氯化钾混合液对兔肉肌球蛋白特性的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(9): 6-10.
- [9] 李铁欣, 王玉田, 顾英. 灌肠制品中亚硝酸钠残留量及肉品发色率预测模型的建立[J]. 食品工业科技, 2010(2): 131-133.
- [10] 吴永年. 硝酸钠在不同条件下对香肚的发色效果[J]. 肉类研究, 1990, 4(1): 26-28.
- [11] 刘明. 浅谈硝酸钠和亚硝酸钠[J]. 肉类工业, 1999(7): 23-24.
- [12] 杨佳艺, 王国栋, 杨佳, 等. 添加抗氧化剂对冷藏(0℃)腊肉脂肪降解的影响[J]. 食品工业科技, 2012(7): 327-328.
- [13] 冯伟. 亚硝、Vc和异VcNa对蒸煮腌肉色光照稳定性的影响[J]. 肉类研究, 2002, 16(4): 28-30.
- [14] 刘学军, 周丽丽. 响应面法优化鸭胸肉保水工艺中复合磷酸盐配比[J]. 食品科学, 2014, 35(12): 65-69.
- [15] 孟宇竹, 雷昌贵, 蔡花真. 复合磷酸盐对鸡脯肉保水性的优化试验[J]. 肉类工业, 2014(10): 23-25.
- [16] 张明成. 油脂氧化机理及抗氧化措施的介绍[J]. 农业机械, 2011(8): 49-52.
- [17] AHN D U, NAM K C. Use of antioxidants to reduce lipid oxidation and off-odor volatiles of irradiated pork homogenates and patties[J]. Meat Science, 2003, 63: 1-8.
- [18] 王健, 赖志富. 食品添加剂在肉品加工中的应用[J]. 肉品卫生, 2003(12): 32-33.
- [19] 翁新楚. 抗氧化剂及其抗氧化机制[J]. 郑州粮食学院学报, 1993(3): 20-29.
- [20] 赵颖, 冯伟. 抗氧化剂延长低温肉制品保存期研究[J]. 中国食品添加剂, 2010(1): 181-185.
- [21] 王俊钢, 金新文, 卢士玲, 等. 冷却羊肉贮藏过程中脂肪氧化控制的研究[J]. 肉类工业, 2010(11): 30-35.
- [22] 杨佳艺, 王国栋, 杨佳, 等. 添加抗氧化剂对冷藏(0℃)腊肉脂肪降解的影响[J]. 食品工业科技, 2012(7): 327-328.
- [23] 宋忠祥, 夏延斌, 付浩华, 等. 良异抗坏血酸钠在肉制品中的应用研究[J]. 农产品加工: 学刊, 2014(1): 76-78.
- [24] 崔乃杰, 崔乃强, 傅强, 等. 维生素C抗氧化促氧化双向作用的研究[J]. 中国中西医结合外科杂志, 2004, 10(6): 419-421.
- [25] 竺尚武. 肉的超高压处理的研究进展[J]. 广州食品工业科技, 2004(3): 127-129.
- [26] 林玉海. 绿茶提取物和亚硝酸钠对Pepperoni氧化和品质的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2011.
- [27] 向廷建, 刘晓蓉, 秦洋, 等. 亚硝酸钠在中式香肠中抗氧化作用的研究[J]. 肉类工业, 2013(4): 28-32.
- [28] 王路. 复合盐对艾草猪肉脯品质特性及脂肪氧化的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.