

基础研究

脂肪氧化和美拉德反应与肉品风味质量的关系

杨红菊 乔发东 马长伟 吉·甘德迈( 中国农业大学食品科学与营养工程学院 北京 100083 )

摘 要 综述了肌内脂肪的氧化机理,阐明了脂肪氧化产物与美拉德反应之间的相互作用,重点指出了熟肉制品中典型风味化合物及蒸煮后肉品氧化中风味化合物的形成。脂肪通过其氧化产物影响美拉德反应,该反应会减少杂环化合物的形成,尤其是含硫杂环化合物的形成。熟肉的香气取决于脂肪氧化与来自美拉德反应产生的化合物之间的平衡。

关键词 脂肪 氧化 美拉德反应 肉品风味

脂肪氧化是导致肉在贮存和加工过程中品质劣化的一个重要原因,对此有人曾做过比较详细的论述。尽管人们已经对脂肪氧化的机理作过多种阐述,但对肌内脂肪氧化来说,还一直未能建立起其氧化模型。

多年来,很多研究都集中于磷脂在氧化中的作用,认为这类分子是脂肪氧化产生不良风味的前体物质。而认为美拉德反应是形成具有熟肉香味的挥发性化合物的重要途径,中性脂肪的影响被认为是可以忽略的。研究还发现,在加热熟制过程中,脂肪的水解和氧化产物与美拉德反应产物之间发生相互作用,有利于良好风味的形成,从而提出了一个全新的论点,即:肉品的风味是脂肪氧化和美拉德反应产物之间的一种微妙平衡。

本文就目前肌内脂肪氧化方面的研究成果以及脂肪氧化与美拉德反应产物对肉品风味的影响进行系统的阐述。

1 脂肪氧化

1.1 脂肪氧化的底物

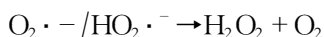
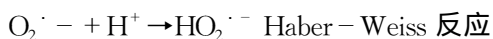
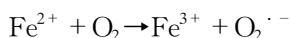
磷脂是肉制品脂肪氧化的主要底物,其次是三酰基甘油。磷脂降解的程度与肉的贮存期限、温度、烹调方法、动物种类以及肌肉的代谢类型有关。磷脂的高氧化活性首先来自其所含的长链多不饱和脂肪酸,这些脂肪酸非常易氧化;其次是因为磷脂是细胞膜的组成成分,与肌肉细胞水相中的脂肪氧化催化剂接触密切,其中磷脂酰乙醇胺对氧化的敏感度最高,因为它的长链多不饱和脂肪酸含量很高。表 1 列出了在烹饪过程中鸡胴体磷脂的变化,糖酵解

型肌肉的总磷脂含量稍有下降( 10% ),而小腿肌肉下降明显( 35% )( 鸡小腿肌肉大都是氧化型肌 )。在磷脂各种组分中,烹饪过程对磷脂酰乙醇胺的破坏程度较大( 40% - 45% ),而对卵磷脂的破坏程度较小( 0% - 22% )。烹饪也会导致磷脂中多不饱和脂肪酸的部分氧化,氧化程度随脂肪酸碳链上双键数目的增加而升高。因此,亚油酸损失较小( 0% - 45% ),而花生四烯酸的损失达到了 50% - 70% ,22 碳五烯酸或六烯酸的损失竟高达 70% - 100% 。

1.2 脂肪氧化的机理

总的来说,脂肪酸氧化遵循自由基反应机理,其主要步骤包括:引发期、增殖期和终止期。引发期发生时,脂肪酸失去一个活性氢原子形成烷自由基( L· )。在增殖期时, L· 基和氧分子发生反应生成过氧化物处由基( LOO· ),然后过氧化物自由基又从另一脂肪酸分子中夺取一个氢形成氢过氧化物( LOOH ), LOOH 是自动氧化的主要产物;在终止期,两个自由基相互结合或一个自由基和一个质子供体之间反应形成稳定的分子。因为自旋障碍的存在阻止了空气中三线态的氧直接和单线态的不饱和脂肪酸发生反应,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不饱和脂肪酸中夺取氢形成烷自由基( L· )的分子。肉类食品中潜在大量可以催化脂肪氧化的引发因子和增殖因子,这些因子包括活性氧、氢氧基( OH· ),高铁基、亚铁基、二铁氧桥基和卟啉阳离子自由基( P - Fe<sup>4+</sup> = O )等化学物质或脂肪氧合酶、环氧酶以及依赖于 NAD(P)H, ADP - Fe<sup>3+</sup> 和 O<sub>2</sub> 的酶系统。这些可能的催化剂对

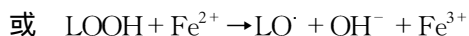
肌内脂肪氧化的作用仍有待于探讨。目前只知道铁离子在酶和非酶过氧化反应中起着重要作用,无论是游离态还是蛋白结合态、亚铁血红素或非亚铁血红素、氧化型或还原型的铁离子,都有能力氧化肌肉中的不饱和脂肪酸,但这些形式的铁对脂肪氧化的作用机理还没研究清楚。然而,金属离子催化脂肪氧化的一般机理还是很清楚的,铁离子既能直接又能间接地引发脂肪氧化。直接引发存在两种机制:一是高价铁( $\text{Fe}^{3+}$ ),可以从不饱和脂肪酸夺取氢产生烷自由基;二是低价铁( $\text{Fe}^{2+}$ )能形成铁氧结合物和高价铁离子复合物,从而直接产生烷自由基或通过 Haber-Weiss 反应并结合 Fenton 反应产生活性氧,反应过程概括如下:



Fenton 类型的反应是生物体系中形成氢氧自由基的主要反应。血红素亚铁和非血红素亚铁都可参与 Fenton 反应, $\text{OH}^{\cdot}$  的活性极高,具有从不饱和脂肪酸夺取氢原子的能力。而活性氧在肌内脂肪氧化中的作用令人置疑,因为这些活性氧主要是由酶系统产生的,需要 NADPH 或 ATP 等辅助因子的参与,而这些因子在动物屠宰后几小时就不存在了,而且活性氧主要在细胞的水相中产生,它们的活性很高,可以和周围环境中所有类型的分子结合(如糖、氨基酸、蛋白质等),所以活性氧几乎不可能从产生位点适移到膜的疏水部位。而先前由铁离子催化生成的氢过氧化物正好在氧化攻击的位点分解产生  $\text{OH}^{\cdot}$ ,所以只有这部分  $\text{OH}^{\cdot}$  最可能诱导脂肪的氧化。

超价位铁或铁氧复合物对脂肪氧化的作用仍然是一个存在争议的问题。因为超价位复合物分子结构巨大,而且从超价位态降至  $\text{Fe}^{3+}$  在生物系统内是瞬间完成的,超价位铁复合物一直被认为是亚铁血红素-蛋白和卟啉化合物的活性形态。 $\text{Fe}^{3+}$  可由多种酶(过氧化物酶、细胞色素 P-450、过氧化氢酶)及其他亚铁血红素-蛋白(肌红蛋白和血红蛋白)形成,所有这些亚铁血红素-蛋白都可直接催化脂肪氧化。

亚铁血红素和非亚铁血红素中的铁离子无论处于二价还是三价的状态都可间接地导致脂肪氧化,催化先前形成的氢过氧化物分解以形成过氧自由基( $\text{LO}^{\cdot}$ ,  $\text{LOO}^{\cdot}$ ),过氧自由基反过来又从不饱和脂肪酸中夺取氢,产生烷自由基。



需要注意的是,由于屠宰后肉的 pH 值呈酸性,涉及亚铁离子的第二个反应更可能发生。氢过氧化物的分解增加了脂肪氧化的速率,因为分解生成的这些基团夺取氢的能力比烷自由基( $\text{L}^{\cdot}$ )更强。

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。Morrissey et al.(1998)指出,动物死后铁从高分子量的蛋白分子(如血红蛋白、肌红蛋白、铁蛋白等)中释放出来,这部分铁可能是导致脂肪氧化的主要原因。事实上,游离态的铁会和有机酸、磷酸等各种分子相螯和,这些螯合物可能是肌肉等生物组织中脂肪氧化的主要催化剂。动物屠宰后,铁的促氧化作用更加显著,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。

### 1.3 过氧化物的分解和挥发性化合物的形成

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  $C_3 - C_{10}$  的醛、 $C_5$  和  $C_8$  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。

## 2 脂肪氧化和美拉德反应

氨基酸和还原糖之间发生的美拉德反应形成了三类不同的杂环化合物,它们对熟肉风味的形成贡献极大。这些化合物分别是含氧、氮和硫的杂环化合物,如呋喃、呋喃酮、吡嗪、吡啶、噻唑、噻吩和环状多硫化物。据报道,含硫的杂环化合物是熟肉的重要香味化合物,  $H_2S$  是形成这些杂环化合物的重要反应物,主要来自含硫氨基酸(半胱氨酸、胱氨酸、蛋氨酸)的 Strecker 降解。虽然大多数这些化合物的浓度很低,但它们的气味阈值也非常低。Mottram and Edward(1983)提出了磷脂参与熟肉香味形成的假设,此后,围绕磷脂在熟肉香味化合物形成机理方面展开了大量的研究。脂肪氧化和美拉德反应都受反应物、介质和其他反应产物的调节,反应过程非常复杂,因此,大多数的研究都采用模型系统来分析这两种类型的反应之间的相互作用。Mottram 和他的同事开发了一种肉的模型系统,该模型采用磷酸缓冲液,反应物包括氨基酸(主要是半胱氨酸或蛋氨酸)和核糖,还添加了各种磷脂的组成部分或磷脂。从研究中得到了如下结论:

1) 在只含有半胱氨酸和核糖的模型系统中,形成的主要挥发物是呋喃和含硫化合物,具有很强的硫味儿和烧焦的气味,是一种令人不太愉快的味道。

2) 当在系统中加入磷脂、不饱和脂肪酸或磷脂的极性基团,系统中出现大量的不饱和脂肪酸的氧化产物,含硫杂环化合物所占的比例明显下降而呋喃所占的比例只有微小的变化。

这时系统出现脂肪和熟肉的气味特征。含硫杂环挥发性化合物减少的最可能的解释是:来自脂肪酸氧化的醛类和  $H_2S$  发生了反应,因此减少了形成含硫杂环化合物的可能性;另一种可能的机制是来自还原糖的糠醛和氨基酸的氨基或磷脂的极性基团(如乙醇胺)之间发生了反应,通过向模型系统中添加乙醇胺导致糠醛的含量下降证明了该反应的存在。同样,来自脂肪氧化的醛类还可以和  $NH_3$  反应

形成非挥发性的席夫碱,从而减少了用于合成吡嗪和烷基吡嗪的  $NH_3$  的数量。

3) 美拉德反应和脂肪氧化相互作用产生的新化合物的种类和含量都非常小,并且对模型系统气味的变化不会产生影响。这证实了从肉制品中得到的结论:从各种熟肉制品中萃取了 1000 多种挥发性化合物,其中最多只有 32 种可能来源于美拉德反应和脂肪氧化的相互作用(牛肉 23 种,羊肉 5 种,猪肉没有),并且它们都是碳链长度等于或大于 4 的烷基取代化合物。

图 1 概括了脂肪对美拉德反应的影响方式。图 1 表明,脂肪是通过磷脂极性基团的氨基或脂肪酸氧化的裂解产物如醛类参与美拉德反应的,脂肪通过降低含硫化合物的含量以及提供挥发性化合物如羰基或醇等而改善肉的香味。由于脂类参与美拉德反应并没有产生很多新的挥发性化合物,所以磷脂对肉风味的有益作用似乎主要在于减少美拉德反应产物(主要是含硫化合物)的形成,当肌肉(如鸡肉)中多不饱和脂肪酸含量丰富时这种作用更为显著。

## 3 肉品风味

如上所述,磷脂对肉的风味既有积极作用又有消极的影响,虽然其氧化产生的挥发性物质对风味不利,但能够抑制美拉德反应中杂环化合物的过度生成。因此,肉的风味是脂肪氧化和美拉德反应产物之间达成一种微妙平衡的结果。对预煮肉形成的再加热异味(Warmed-Over-Flavour)的研究,很好地说明了肉在储存过程中的这种平衡关系,预煮肉在冷藏过程中熟肉香味逐渐变化,熟肉的典型香味逐步转化成一种令人不太愉快的再加热异味(WOF),这种气味归因于磷脂的氧化。但将预煮的火鸡肉在  $4^\circ C$  贮存 4 周,挥发性萃取物的变化结果显示,磷脂的氧化并不是唯一导致风味劣化的因素。事实上,在贮存的初期和末期,挥发性氧化产物的含量并没有大的变化,但观察到来自美拉德反应挥发物的含量显著下降。由此推断,典型熟肉香味的消失主要是由于美拉德反应产物的减少,而不是氧化味的出现。这个假设和 Farmer(1992)的结论相矛盾,在她看来,熟肉的再加热异味是由于脂肪氧化产生了越来越多的令人不愉快的气味,因此掩盖了所需要的香味特性,而不是美拉德反应形成的良好香味化合物减少所致。

控制脂肪氧化是避免肉品变质的一个办法。磷脂是肌肉氧化的主要底物,其脂肪酸组成以及膜内天然抗氧化剂的含量与磷脂的氧化活性有很强的相



关性。关于  $\alpha$ -生育酚对膜磷脂氧化的影响已有许多研究报道。向饲料中添加生育酚可以提高肌肉中维生素 E 的水平 ,从而显著提高肉的氧化稳定性 ;通过饲料改变磷脂的脂肪酸组成是控制膜脂肪氧化的一个补偿性方法 ,火鸡肉中脂肪酸的不饱和程度较高 ,非常容易被氧化 ,用含 6% 各种来源( 动物脂、大豆或菜籽油 )脂肪的基础饲料喂养雄火鸡 ,结果表明 ,膳食脂肪显著地影响了肉磷脂中  $n-3/n-6$  多不饱和脂肪酸的比例 ;而喂大豆的火鸡肌肉磷脂中  $n-6$  多不饱和脂肪酸的比例最高 ,喂菜籽油的动物中  $n-3$  多不饱和脂肪酸的比例最高 ,而喂动物脂肪的火鸡中  $n-3$  和  $n-6$  多不饱和脂肪酸的比例都最低。用从每一组火鸡的胸脯肉中萃取的磷脂制成脂质体 ,证明磷脂的多不饱和脂肪酸组成的变化显著影响了氧化过程中形成的挥发性化合物的含量和比例。用大豆和菜籽油喂养的火鸡 ,其肌肉中磷脂的氧化活性高于用动物脂肪喂养的火鸡 ,从每组动物肌肉中萃取到的挥发性物质的组成和磷脂的脂肪酸组成有很强的相关性。脂肪酸氧化产生的挥发性化合物的结构和比例与不饱和脂肪酸双键的数目和位置高度相关 ,这正好解释了上述的研究结果。因此 ,

表 1 烘烤对鸡肉中磷脂酸和脂肪的影响				
肌肉	大胸肌		小腿	
代谢类型	糖酵解型		多为氧化型	
	(1)	(2)	(1)	(2)
磷脂( mg/100g )				
总磷脂	465	- 50	801	- 278
PC	293	+ 2	399	- 88
PE	119	- 48	282	- 129
多不饱和脂肪酸 ( PUFA )				
( mg/100g )				
总 PUFA	122	- 42	219	- 132
n- 6	110	- 31	197	- 118
18 : 2	48	+ 2	98	- 42
20 : 4	48	- 24	82	- 59
22 : 4 + 22 : 5	10	- 7	16	- 14
n- 3	12	- 11	15	- 14
18 : 3	0	+ 1	1	- 1
22 : 5 + 22 : 6	12	- 12	14	- 13

PC 为卵磷脂 ,PE 为磷脂酰乙醇胺  
( 1 )磷脂中多不饱和脂肪酸的含量( mg/100g 鲜肉 )  
( 2 )磷脂中的 PE、PC 或多不饱和脂肪酸在烹饪时损失的数量( mg/100g 鲜肉 )  
注 摘自 Gandemer and Kim ,1993<sup>[13]</sup>

也许可以依据饲料的脂肪类型来辨别火鸡肌肉的挥发性成分 ,这个试验证实了磷脂氧化和肌肉中挥发性化合物的组成可以通过膳食脂肪来加以控制。某些动物( 如火鸡 )的肌肉氧化活性非常高 ,在饲料中用动物脂替代部分植物油能够提高肌肉的氧化稳定性 ,这种变化对肉风味产生的影响有待于进一步的评价。

4 结束语  
磷脂是肉类食品中脂肪水解和氧化的主要底物 ,对肉的风味产生负面影响 ,但同时又会影响美拉德反应从而对产品风味带来有益的作用。尽管本文描述肌肉中磷脂降解的部分途径 ,但至今人们对肌肉中磷脂水解和氧化的调节机制还了解不多 ,还不能实现对肉制品风味的形成进行完全调控。熟肉香味是美拉德反应形成的香味化合物和多不饱和脂肪酸氧化裂解所产生的不良气味化合物之间的一种微妙的平衡。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肉品风味形成有利的范围内。 ( 下转第 10 页 )

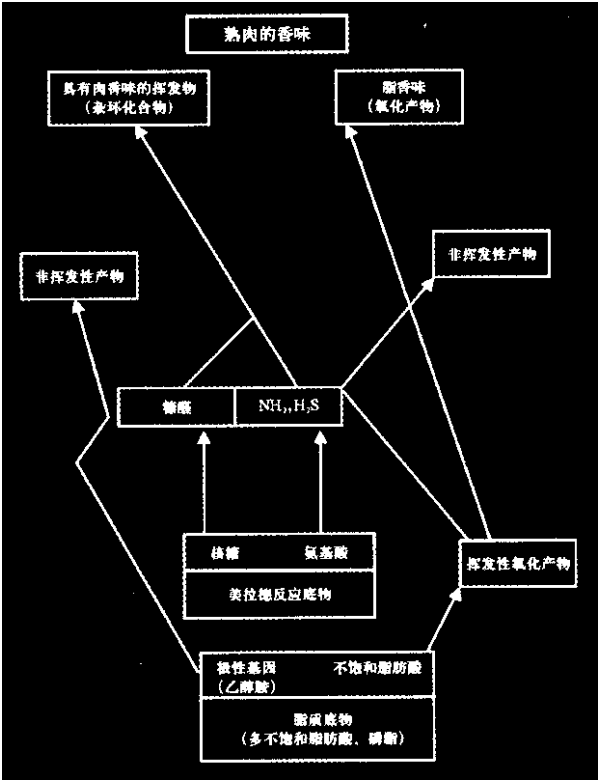


图 1 脂类参与美拉德反应可能的机理

店,有的产品被首都机场选为航空食品,到今天仍在采用。中心先后向全国 28 个省市 200 多个企业转让技术,其中双汇火腿肠的起始技术就是中心提供的。北京市二商局领导曾这样说:“中国肉研中心领导了北京肉类食品市场的新潮流”。

肉研中心对肉品添加剂的研究也发展到了较高水平。在肉研中心建成初期,这里的科研人员就已经掌握了用国产原料配制用于盐水火腿和香肠加工的添加剂。那时,虽然已有了一个生产添加剂的部门,利润也比较高,年盈利达 50 多万元,但技术人员大都是兼职,生产设备也很简单。为了把添加剂产业推上去,1992 年王英若率团去美国时,特选了在这方面有较强能力的一位青年科技人员一同赴美考察,回国后将肉品添加剂由车间调出,成立添加剂发展部。1996 年,为了进一步发展添加剂生产,中心又新建了一个添加剂生产车间,由刘国庆主持设计并组织装备了一条机械化生产线,使肉研中心肉品添加剂的生产实现了从上料、混合到定量灌装的机械化生产线。目前肉研中心的肉品添加剂已发展为我国长江以北最大的肉品添加剂供应商之一。

台湾专家在参观了中心后评价说:“称你们为亚太一流水平毫不过分”。

从 1992 年开始,日本每年派出官员和专家到中心对项目进行跟踪考察,他们多年的评价都认为肉研中心项目是日本对外农业援助项目中最好的项目之一。

1992 年,肉研中心就实现了经济自立,并取得了较高的经济效益。

对科研单位福利制度大胆改革创新

有人说,中国老一辈知识分子只知埋头搞科研,不懂管理和经营。但他们一班人却给说这话的人上了一课。

当中心还在搞基建时,他们就先把几间平房改造成肉食加工厂,以此解决先期的经费问题。80 年代末,当其他单位还在享受福利分房、取暖费和医疗费等福利时,肉研中心已经开始实行分房要交入住

费、取暖费和医疗费实行包干制。对此领导班子集体做出决定:“这些改革措施如果受到干预咱就集体辞职。”

说到领导班子缘何有如此超前的市场意识时,刘景洲说,我们也是边学边干。从一开始我们就想把中心干出个模样来。因此,我们做任何决定,都要看其是否有利于中心的发展。

做为科研机构的领导,他们最早呼吸到了深圳改革的气息。1992 年初,就在邓小平南巡并发表了重要讲话不久,他们马上来到深圳和顺德学习经验。这次深圳、顺德之行给他们最深的印象是,领导开明,不争先进,一心搞实实在在的事业,这与他们办中心的原则不谋而合。多年来,班子成员团结一心,不争名利。他们在任 15 年,党总支从未主动申报过先进集体和个人,当朱正喜主管的添加剂车间年创造可观利润时,中心决定添加剂需要独立发展,朱正喜没有任何怨言。

“中心从来都是一张皮”,朱正喜说。他坚持认为,肉研中心建所的最终目的与其他科研单位的区别在于参加建所的都是肉类科研人员,其目的就是要改善科研条件,为中国的肉类行业发展做点事情,所以大家的心往一处想,劲往一处使。中心从成立那天起就实行所长负责制,党政紧密配合从不搞“两张皮”。

也许有人要问:为什么这些科研人员有如此坚定的意志和协作精神?王英若说,她永远记得 1957 年,在毛主席访问莫斯科期间,接见留苏学生并发表重要讲话的情景:“世界是你们的,也是我们的,但是归根结底是你们的。你们青年人朝气蓬勃正在兴旺时期,好像早晨八、九点钟的太阳,希望寄托在你们身上”。王英若经历了那终生难忘的时刻。“这段话影响了我的一生”,王英若幸福地回忆着往事。刘景洲、朱正喜、刘国庆、董寅初对此受着相同的感受。他们说,我们那一代人受着共同的教育,有着共同的理想,就是国家花钱培养了我们,我们一定要为国家的繁荣昌盛贡献一份自己的力量。

(上接第 28 页)

## Effect of Lipid Oxidation and Maillard Reaction on Flavor Meat

Yang Hongju

**ABSTRACT** Oxidation mechanism of intramuscular fat and the action between lipid oxidative products and Maillard reaction were illustrated. the formation representative from cooked meat products and the formation of flavor compound during lipid oxidation after cooking were discussed. Lipid Oxidation had a effect on Maillard Reaction that decreased the formation of between lipid oxidation and Maillard reaction determined cooked meat flavor.

**KEY WORD** Lipid oxidation; Maillard reaction; Meat flavour