

# 干腌火腿中的滋味物质及其形成机制

赵改名 齐胜利 周光宏

( 1 南京农业大学农业部农畜产品加工及产品质量控制重点实验室 2 河南农业大学 )

**摘 要** 本文综述了近年来国内外关于干腌火腿风味物质的研究资料 ,重点介绍了干腌火腿中的小分子多肽和游离氨基酸在火腿滋味形成的作用 ,并对这些风味物质的产生机制进行总结。

**关键词** 干腌火腿 风味物质 多肽 游离氨基酸

干腌火腿是以猪后腿为原料 ,经以食盐为主的腌制剂干腌、干燥脱水和发酵成熟等主要工艺加工而成的肉制品 ,是世界最重要的传统肉制品类别之一。世界上著名的干腌火腿有西班牙的伊比利亚火腿( Iberian Ham )和 Serrano 火腿( Serrano Ham ) ,意大利的帕尔玛火腿( Parma Ham )和 San Danielle 火腿( San Danielle Ham ) ,法国的巴约纳火腿( Bayonne Ham )和科西嘉火腿( Corsica Ham ) ,以及中国的金华火腿、宣威火腿和如皋火腿等。这些火腿的共同特点是都经过长时间的腌制加工和发酵成熟过程 ,在此过程中肌肉蛋白质和脂肪发生了复杂的生物化学和物理化学变化 ,水解和氧化等反应过程的产物及其次级产物构成了干腌火腿的风味物质。不同的干腌火腿 ,原料腿品种和加工方法不同 ,因此 ,其风味特征也不同。干腌火腿的特征风味是各种干腌火腿最重要的质量指标 ,也是其深受消费者喜爱而长盛不衰的根本原因。因此 ,世界上干腌火腿主要生产国向来重视干腌火腿的风味研究 ,取得了不少有价值的成果。金华火腿是我国最著名的传统肉制品 ,但我国对干腌火腿的研究起步较晚 ,研究的深度和系统性远远落后于南欧一些干腌火腿主要生产国。金华火腿的国际竞争力有逐年下降之势 ,其命运令人担忧。为保着我国这一传统特产 ,提高其国际竞争力 ,如今对金华火腿的系统研究已被列入国家“ 863 ”计划。本文综述了国内外对干腌火腿滋味物质及其形成机制的研究成果 ,希望有助于对金华火腿特征风味物质的研究。

火腿的滋味物质主要包括由肌肉蛋白质水解产生的游离氨基酸和小分子多肽、由脂肪水解产生的水溶性脂肪酸、由核酸降解产生的核苷酸以及溶解于水相中的矿物离子等。火腿的滋味并不是这些物

质滋味的简单累积 ,而是由这些物质按一定比例共同形成。核苷酸是鲜肉的主要滋味物质之一 ,但竺尚武等对金华火腿的研究表明 ,火腿中测不出核苷酸 ,表明由鲜肉加工成火腿后 ,核苷酸可能已经完全降解 ,对火腿滋味的贡献不大。火腿中的矿物离子主要是氯离子 ,赋予火腿以咸味。火腿的咸度取决于火腿中的食盐含量和火腿的 pH 值。火腿中的食盐含量与腌制用盐量、腌制方法及腌制条件等因素有关 ,它不仅与火腿的咸度有关 ,由于氯离子对大部分肌肉内源酶都有不同程度的抑制作用 ,食盐含量过高 ,火腿不但咸度过大 ,而且难以产生足够的滋味物质和香气物质 ;相反 ,如果食盐含量过低 ,则难以控制腐败微生物的繁殖 ,肌肉蛋白质水解严重 ,容易导致火腿腐败变质或水解过度。通常 ,火腿中的食盐含量以 4 % ~ 6 % 为宜。此时 ,火腿的滋味物质主要取决于小分子多肽、游离氨基酸和水溶性游离脂肪酸的含量和比例构成。

## 1 小分子多肽

火腿中的小分子多肽主要是肌肉蛋白质在肌肉内源蛋白酶的作用下水解产生的 ,其中组织蛋白酶 B、L 和 D 以及钙激活中性蛋白酶起主要作用 ,特别是组织蛋白酶 B 或 B + L ,它们具有广泛的底物特异性 ,并且在干腌火腿加工的整个过程中都保持活性。钙激活中性蛋白酶主要在腌制前期起作用 ,因为研究表明它在火腿腌制结束之后已完全失去活性。组织蛋白酶 D 对肌肉蛋白质的水解力很强 ,但它在火腿加工至 5 ~ 10 个月之后也失去活性 ,因此推测可能在火腿加工前期起作用。此外 ,由于许多微生物都能够分泌对肌肉蛋白具有水解活性蛋白酶 ,因此 ,在发酵期间微生物生长严重的火腿 ,如金华火腿 ,微生物也可能起重要作用。有研究显示 ,由蛋白质水

解为多肽的过程是火腿风味形成的限速步骤。

火腿中多肽的分子质量与加工期长短有关,加工时间较短的火腿,分子质量较大,而加工时间较长的火腿则分子质量较小,这可能是由于大分子多肽进一步降解为小分子多肽的结果。Rodriguez - Nunez 等对 Sarrano 火腿的研究表明,多肽的组成可分为 5 个分子质量范围,即 4500~2700Da、2700~1200Da、1200~500Da、500~375Da 和 375~160Da。研究发现,在火腿加工过程中 2700Da 以下的多肽,尤其是 1200Da 以下的多肽,数量显著增加,而 4500~2700Da 的多肽数量下降。Flores 等(1997)发现,在 Serrano 火腿加工过程中二肽如肌肽和鹅肌肽含量增加。Sforza 等对帕尔玛火腿的研究结果也发现,火腿中含有大量的低分子质量多肽,尤其是二肽,可能是二肽酶的作用。二肽特别是肌肽和鹅肌肽,具有很强的缓冲作用,通过调节肌肉 pH 值可以调节离子成份对滋味的影响,因此在改善火腿的风味方面可能具有重要的作用。

成熟火腿特征风味的形成与肽类成份密切相关。多肽一般呈苦味,亲脂性残基增强其苦味感。一些带有亲脂性侧链的小肽是导致苦味的物质,特别是分子量低于 1800Da 的寡肽。一般情况下,鲜腿中的组织蛋白酶活性越高,则生产出的干腌火腿的蛋白质水解越多。蛋白质水解最严重的火腿易感到苦味,并且苦味明显与高浓度的亲脂性氨基酸和亲脂性寡肽有关。因此,鲜腿的内肽酶活性和干腌火腿中出现特定亲脂性氨基酸及亲脂性寡肽可作为火腿苦味形成的分子标记。蛋白质的水解程度可用蛋白水解指数(即非蛋白氮占总氮的百分数,用 P. I. 表示)来表示,对于帕尔玛火腿而言,P. I. <22 表明蛋白质水解不够,火腿缺乏应有香气和滋味,而 P. I. >30 则表明蛋白质水解过度,火腿往往质地过软,有明显苦味或金属后味。过去对多肽功能的研究主要是集中在乳与乳制品领域,特别是对干酪中多肽的研究,结果表明,干酪中多肽的苦味对干酪的整体风味起良好作用,并且乳制品中的许多小分子多肽具有多种生物活性,如一些多肽具有金属载体作用、阿片样肽作用、抗高血压作用、抑菌作用或增强免疫作用等。干腌火腿中同样存在着大量的多肽,但由其形成的苦味对火腿风味的整体贡献尚没有最后定论,而火腿中的多肽可能具有的生物活性目前仍未见报道。中国民间一直有用金华火腿治疗腹泻、霉劳等疾病的习俗,其机制尚不清楚,可能与火腿中活性肽有关,有待深入研究。

## 2 游离氨基酸

在干腌火腿加工过程中,除牛磺酸、天冬酰胺和谷氨酰胺之外,肌肉中的其它游离氨基酸含量均增加,除 Buscailhon 等发现法国干腌火腿在成熟 6~9 个月阶段游离氨基酸浓度显著下降外,多数研究都发现火腿中的游离氨基酸浓度在整个加工过程中都增加,其中以干燥期增加最快,经过干燥阶段后,氨基酸态氮取代肽态氮成为主要的非蛋白氮(NPN)成份。火腿中的游离氨基酸浓度与加工温度及成熟期长短有关,加工温度越高、成熟期越长,则火腿中的游离氨基酸含量越高,如 Iberian 火腿就比帕尔玛火腿高。一般火腿中的游离氨基酸总含量比鲜猪肉高 10~20 倍,其中大部分氨基酸高 20~60 倍,个别氨基酸则高达数百倍。但组氨酸和精氨酸的增加量比估计的要低,这些氨基酸均具有与还原性化合物进行强烈美拉德反应的特点,而且各种干腌火腿存在大量的醛类化合物,因此,参与美拉德反应可能是这些氨基酸增加较少的原因。火腿中含量较高的游离氨基酸有谷氨酸、丙氨酸、亮氨酸、甘氨酸和赖氨酸等,是干腌火腿的重要风味物质。

火腿中的游离氨基酸主要由多肽和蛋白质在内源性氨肽酶的作用下水解产生,可能参与反应的氨肽酶主要有丙氨酰氨肽酶(AAP)、精氨酰氨肽酶(RAP)、亮氨酰氨肽酶(LAP)、酪氨酰氨肽酶(TAP)和焦谷氨酰氨肽酶(pGAP),其中丙氨酰氨肽酶占猪骨髓肌氨肽酶总活性的 80%,并具有广泛的底物特异性,可能是最为重要的氨肽酶。此外,由于生长在火腿表面的霉菌也能产生蛋白水解酶和氨肽酶,所以通常外层肌肉(如半膜肌)的游离氨基酸含量高于内层肌肉(如股二头肌)。

火腿中的游离氨基酸与火腿风味的形成密切相关,是火腿酸味、甜味和苦味的前体物。Careri 等对意大利火腿的研究发现,酪氨酸、赖氨酸等含量高的火腿感官评价得分最高。游离氨基酸的感官性质已经很清楚,除谷氨酸和天冬氨酸具有鲜味外,根据侧链不同,L-氨基酸呈甜味、苦味或酸味,当带亲脂性侧链时呈苦味。Virgili 等研究表明,内肽酶活性高与成熟火腿苦味强烈有关,并与蛋氨酸、亮氨酸和异亮氨酸浓度高相关。这三种氨基酸以苦味阈值低著称。此外,通常被认为具有中立滋味的谷氨酰胺和天冬酰胺也与苦味成高度正相关。适当的苦味可能对火腿的整体风味有利,但苦味过重则有损火腿的质量,与肌肉内源酶活性过高和蛋白质水解过度有关。蛋白质水解过度的火腿,游离氨基酸还可能

降解产生胺类物质 ,不仅对有损于火腿的风味 ,而且还会危及消费者的健康。Cordoba 等研究发现 ,虽然火腿中的胺类物质浓度较高 ,但不在有毒范围内。此外 ,游离氨基酸通过 Strecker 降解反应或美拉德反应 ,对火腿香气物质形成也有重要贡献。在火腿的挥发性化合物中 ,带侧链的化合物一般是由游离氨基酸参与形成的 ,如带侧链的醛和甲基酮等 ,这些物质往往是火腿的特征风味物质。

3 脂肪酸

脂肪特别是磷脂在脂肪酶的作用下产生的低级脂肪酸( C1~C6 )是火腿酸味的主要来源 ,同时也是火腿挥发发生风味物质的组成成份。研究表明 ,法国火腿和意大利火腿均含大量羧酸 ,西班牙伊比利亚火腿也含有羧酸 ,但 Serrano 火腿中羧酸较少 ,可能与所使用的原料腿和加工工艺不同有关。酸味是火腿的正常风味成份之一 ,但酸味过重是火腿质量不良的表现。火腿的酸味与发酵成熟味呈负相关。

4 结论

滋味物质是干腌火腿风味物质的重要组成部分 ,并且与挥发性风味物质的形成密切相关。小分子多肽和游离氨基酸是火腿滋味物质的核心组成成份 ,它们不仅本身形成了火腿的鲜味、甜味、酸味和苦味等滋味 ,而且因为其缓冲作用 ,通过调节火腿

pH 值而影响离子成份对火腿风味的贡献。这些物质主要是在内源蛋白酶和肽酶的作用下 ,由肌肉蛋白质水解产生 ,火腿表面的微生物生长也可能参与其形成过程。火腿的滋味主要取决于内源酶的活性变化 ,受腌制用盐量、加工环境温度及成熟期长短等因素的制约 ,只有在蛋白质适度水解的情况下才能形成火腿的良好滋味。

参考文献

- 1 Flores M. et al. Non - volatile components effects on quality of ' Serrano ' dry - cured ham as related to processing time. J. Food Sci. , 1997 ,62( 6 ) : 1235 - 1239
- 2 竺尚武等 . 金华火腿口味及呈味物质的研究 . 食品科学 ,1993 ,15( 3 ) 8 - 11
- 3 Verplaetse A. Influence of raw meat properties and processing technology on aroma quality of raw fermented meat products. In Proceedings of 40th International Congress of Meat Science and Technology. The Hague , The Netherlands. 1994 ,40
- 4 Toldra F. et al. Dry - cured ham flavour : enzymatic generation and process influence. Food Chemi. , 1997 ,59( 4 ) : 523 - 530

Taste Substances in Dry - cured Hams and Their Forming Mechanism

Zhao Gaiming Qi Shengli Zhou Guanghong

**ABSTRACT** The recent research documents home and abroad on flavor substances of dry - cured hams are reviewed. The effects of low mass peptides and FAA formed in dry - cured hams on the formation of ham taste are mainly introduced and the possible mechanism forming the flavor substances is summarized in the article.

**KEY WORD** dry - cured ham ; flavor substances ; peptide ; FAA

天津首推生鲜食品超市验收标准

近日 ,天津市生鲜办出台了《天津市生鲜食品超市验收标准( 试行 )》,详细定义了生鲜食品超市 ,并对其经营范围、面积、配套等做了相应规定 ,这一举措在全国尚属首次。

《标准》规定 ,生鲜食品超市其经营主体由具有法

人资格的公司经营 ,服务半径一般不低于 500 至 1000 米 ,项目规模原则上不低于每万人 1500 平方米的基础比例。而生鲜食品超市的经营范围包括 :粮、油、果、菜、肉、禽、蛋、水产、半成品、熟制品、调味品等。