



干腌火腿脂类的研究现状

马华荣¹, 黄启超¹, 殷红², 徐志强¹

(1. 云南农业大学 食品科学与技术学院, 云南 昆明 650201;

2. 云南出入境检验检疫局技术中心, 云南 昆明 650228)

摘 要: 脂类物质在火腿成熟过程中有非常重要的作用, 是干腌火腿主要的风味前体物质。火腿中的脂类物质主要是甘油酯和磷脂, 对风味物质形成的贡献最突出。腌制过程中, 脂类物质主要发生了水解、氧化。本文综合论述了脂类物质在火腿加工过程中所发生的变化及变化机制, 并讨论了这些变化在火腿风味形成中的作用。

关键词: 火腿; 风味; 甘油酯; 磷脂

Research on Lipids of Dry-cured Ham

MA Huarong¹, HUANG Qichao¹, YIN Hong², XU Zhiqiang¹

(1. College of the Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Yunnan Kunming 650201;

2. Exit Inspection and Quarantine Technology Center of Yunnan, Yunnan kunming 650228)

Abstract: Lipids play an important role in the formation of ham flavour, which are main predecessor of flavour compounds. The main lipids are triglycerides and phospholipids which contribute more to ham flavour during curing, lipids mainly undergo hydrolysis and oxidation. This paper summarized the changes and change mechanisms of lipids during the ham process, discussed the role of these changes in the formation of ham flavour.

Key words: ham; flavour; triglycerides; phospholipids

中图分类号: TS205 文献标识码: A 文章编号: 1001-8123(2009)05-0006-05

火腿又名火肘、熏蹄、兰熏、风蹄, 历史悠久, 是一种用猪的后腿经腌制, 洗晒, 整形, 发酵等加工而成的名贵的腌腊制品。火腿腌制方法有干腌法、湿腌法、注射腌制法、混合腌制法等。而干腌火腿因其独特的风味和优良的品质深受国内外消费者的欢迎。上世纪九十年代, 国外学者对西方著名干腌火腿如西班牙的伊比利亚火腿(Iberian Ham)和Serrona火腿(Serrona 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)等的成熟机理和风味形成机理进行广泛研究, 同时近年来国内学者也对国内著名的干腌火腿有金华火腿(南腿)、如皋火腿(北腿)、宣威火腿(云腿)也做了大量研究工作。研究表明, 脂类物质在火腿风味形成中起重要作用, 他们既是形成风味物质的前体, 也是风味化合物蓄积的溶剂^[1]。

脂类物质广泛存在于动物体中, 一般家畜体

收稿日期: 2009-03-23

基金项目: 云南省省院省校科技合作计划: 火腿主要害虫综合防治技术与示范 (2006YX10)

作者简介: 马华荣(1984-), 女, 汉族, 山西孝义人, 硕士研究生, 畜产品加工方向, huarongma2007@163.com

通讯作者: 黄启超

内脂质含量约为其活重的10%~20%，肥育动物可高达30%以上。动物体内脂类分为脂肪(fat)和类脂(lipids)两大类。脂肪称之为中性脂肪和甘油三脂(triacylglycerol)。类脂包括磷脂(phospholipids)，糖脂(glycolipid)和胆固醇及其酯(cholesterol and cholesterol ester)。1994年Buscailhon发现脂类在火腿加工过程中首先水解使得游离脂肪酸积累，然后游离脂肪酸氧化产生氢过氧化物，再进一步分解为挥发性风味物的基础，Motilva在1993年研究发现在干腌火腿加工前，中期以酶水解为主，而氧化作用主要发生在中后期^[3]，而脂肪氧化与脂肪酸的不饱和程度有密切关系。在通常的肉制品中，pH的高低都不足以形成脂类的酸碱水解，火腿中脂类的水解主要是在脂类水解酶的作用下发生的。甘油酯和磷脂的酶水解和氧化是脂类物质形成风味成分。风味作为肉制品质量的一个重要指标，在肉制品原料及肉制品风味的研究中，种类繁多的风味化合物已经得到分离和鉴定，尤其在对火腿风味的研究中，许多研究者分别采用减压蒸馏技术^[4]，溶剂萃取技术，动态顶空技术^[5]和固相微萃取技术对多种火腿的风味化合物进行了鉴别和定量。结果表明没有哪一种化合物或哪一类化合物可以单独形成肉的风味，肉的风味是多种多类化合物在量上达到一定的平衡共同产生的^[6]。一些主要的风味化合物为烃、醛、酮、醇、酯、羧酸、内酯、含硫化合物、呋喃、吡嗪、吡啶、吡咯等，它们共同形成了火腿的特征芳香气味，但这些化合物并不都是由脂类物质产生，如醛，它可以由脂肪酸氧化产生，也可以由氨基酸经strecker降解产生，而酯、芳香烃则大多不是脂类物质的直接产物，其中脂肪产生的风味物质主要是醛类、酮类、醇类、羧酸类、呋喃类等。

1 脂类水解

在对火腿中脂类水解酶的研究多有报道，脂类水解酶主要有磷脂酶，脂肪酶，酯酶。1993年Motilva, Maria-Jose在研究干腌火腿腌制过程中脂肪水解现象时指出，脂肪酶有酸性、中性、碱性脂肪酶，酸性脂肪酶最适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^[7]。1996年Fidel Toldra指出干腌火腿的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的作用^[8]，它们都能水解脂肪和磷脂，其结果是形成了单甘酯和双甘酯及游离脂肪酸^[9]。

2000年christian在对Italian火腿成熟过程中的

水解变化的研究中发现酸性和中性脂肪酶的活性在前中期逐渐上升到最大，后期酶活逐渐下降，半膜肌中酸性脂肪酶的活力高于股二肌中的酶的活力^[9]。同时文章数据表明游离脂肪酸含量在前中期逐渐上升到最大，后期含量显著减少，半膜肌中游离脂肪酸的含量高于股二头肌游离脂肪酸的含量，这与酶活力的结果是一致的。Andres解释这种现象可能是一定浓度氯化钠含量的提高能促进水解的发生^[11]，所以成熟前酶活性和游离脂肪酸含量不断增加。同时Tucher认为到成熟后随着盐含量的增加会导致部分细胞结构和细胞器破坏，使溶酶体蛋白酶释放，从而对脂肪酶产生破坏作用，影响酶活力，同时盐浓度的增高带来了细胞质浓缩效应，也会导致酶蛋白变性^[12]，以及脂肪的过氧化物的“毒害”作用也会致使酶活力的下降。

各种游离脂肪酸的在腌制过程中的含量和变化情况也不相同，硬脂酸、软脂酸、油酸、亚油酸、棕榈酸含量相对较高，棕榈油酸和花生四烯酸含量较低，一般含量为2~0.3g/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。硬脂酸在第5个月上升到最高浓度，之后缓慢下降，棕榈油酸在整个腌制过程中其浓度一直上升，油酸在第5个月浓度上升到最大，之后基本维持不变，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，亚麻酸在第5个月达到最大值，之后有所下降，十五烷酸在整个腌制过程中含量基本不变^{[9][7]}。这些不同的变化趋势除了取决于酶的水解与游离脂肪酸的氧化程度之外，还与酯反应密切相关。事实上，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^[9]，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^[13]。

对火腿加工过程中磷脂酶活力变化情况的报道较少。2005年郇延军在对金华火腿磷脂酶的研究中发现磷脂酶的活力不断下降，至后熟(1)只有5.36%残留，在后熟(2)已经检测不到酶活^[14]。这与1996年Fidel Toldra等对干腌火腿脂类水解酶的变化和分析统计结果显示磷脂酶没有什么作用^[8]的结论是一致的。但这不能说明磷脂在风味形成中的作用小，相反1983年D S Mottram和R A Edwards在研究甘油酯和磷脂在蒸煮牛肉风味中的作用时发现，除去甘油酯时，肉的风味基本没有变化，当除去甘油酯和磷脂时，肉的风味有了很大的变化^[6]。

研究表明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,1999年L.Martín在对Iberian火腿胫二头肌肌内脂肪的甘油酯,磷脂的变化研究中发现,磷脂中饱和和脂肪酸的含量比中性脂肪多,腌制前中期甘油酯中饱和和脂肪酸成分没有显著变化,磷脂中饱和和脂肪酸的含量发生显著减少^[10],这与2005年余兴军对金华火腿肌内脂肪的水解变化的研究结果是一致的^[15]。这些都说明磷脂在风味形成中的重要作用。

相对于脂酶而言,酯酶在火腿风味形成中的作用很模糊。在整个腌制过程中酯酶的活力也是可以检测到,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,中性酯酶活力也很低的,但在整个腌制过程中都表现地相当稳定。1993年Maria-Jose, Motilva研究数据显示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,这说明酯酶在火腿腌制过程中的水解作用很小^[7]。而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^[16]。

脂类因在动物体内沉积部位的不同而分为皮下脂肪,肌间脂肪和肌内脂肪,国内外学者对火腿皮下脂肪,肌间脂肪,肌内脂肪的脂类水解做了大量研究,2006年闫文杰在对金华火腿皮下脂肪水解的研究中发现皮下脂肪磷脂中脂肪酸含量都无显著性变化^[17]。2000年christian在对Italian火腿水解变化的研究中发现肌内脂肪中磷脂水解显著^[9]。肌间脂肪的研究相对却较少,在对金华火腿肌间脂肪的研究数据中得出磷脂中脂肪酸含量也无显著性变化^[18]。所以肌内脂肪对火腿风味贡献最大。

2 脂类氧化

干腌火腿脂类物质的氧化过程十分复杂,根据脂类氧化过程中氢过氧化物产生的途径不同可将脂类的氧化分为自动氧化和酶促氧化两种情况^[19]。

自动氧化是化合物和空气中的氧在室温下,未经任何直接光照,未加任何催化剂等条件下的完全自发的氧化反应,随反应进行,其中间状态及初级产物又能加快其反应速度,故又称自动催化氧化,是一种自由基链式反应。

(1)引发期:脂类分子产生自由基,如 $RH \rightarrow R \cdot + H \cdot$

(2)传播期: $R \cdot + O_2 \rightarrow ROO \cdot$

$ROO \cdot + RH \rightarrow ROOH + R \cdot$

(3)终止期: $ROO \cdot + ROO \cdot \rightarrow ROOR + O_2$

$ROO \cdot + R \cdot \rightarrow ROOR$

$R \cdot + R \cdot \rightarrow R-R$

酶氧化主要是在脂类氧合酶的催化下游离脂肪酸脂肪酸发生的氧化反应,大多数的脂类氧合酶以花生四烯酸为主要底物。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,随后发生氧化作用^{[20][21]}。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^{[20][21]}。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^{[21][22]}。醛、酮就是对火腿风味贡献很大的二级产物^{[22][23]}。

1999年L.Martín在对iberian火腿的研究的数据中显示饱和和游离脂肪酸的含量在中后期发生了显著减少^[10]。1997年Monica Flore,et,al已研究报道表明特征性风味物质的产生与脂类的氧化的开始是一致的^[23]。风味是通过对摄入口腔的食物的化学感觉而获得的印象,其中包括香味(嗅觉器官和感觉)、滋味(味觉器官和感觉)。风味物质是脂肪水解氧化的最终产物,数十年来,世界上干腌火腿主要生产国一直非常重视对干腌火腿风味的研究。目前欧洲许多研究者已经对其主要干腌火腿等的风味物质进行了大量研究,研究表明挥发性化合物对火腿风味的贡献是由其绝对含量、相对含量及风味阈值三方面决定的,一些含量低但风味阈值也很低的化合物也可能对火腿整体风味起重要作用,同时研究者们对火腿中挥发性化合物进行了分离和鉴定。

醛类 火腿中的直链醛、烯醛可以是不饱和脂肪酸氧化形成的过氧化物的裂解。醛类是干腌火腿挥发性物质中最丰富的家族^[24]是火腿中含量最多的挥发性化合物,由于醛风味阈值低及在脂质氧化中生成速率很快,因此认为它们是造成干腌火腿风味的重要贡献者^[25]。

醇类 醇类大多数是由脂质氧化分解而来的,包括直链醇、支链醇、烯醇、芳香醇、二醇等,大部分都是脂类的氧化产物。醇类化合物在金华火腿中的含量仅次于醛类,但由于醇的风味阈值与其他羰基化合物相比较,其风味在肉制品中被认为并不十分重要^[26]。1-戊醇来源于亚油酸,1-己醇来源于棕榈酸和油酸,1-辛醇来源于油酸氧化^[27]。

酸类 羧酸可能是甘油三酯和磷脂的水解产物,主要为 $C_1 - C_6$ 的的羧酸,使火腿呈酸味,会调整

碱性化合物,如吡嗪和胺对整体风味的影响,但含量过高会有损火腿的整体风味。

酮类 酮类物质也是脂肪氧化的产物,其中庚酮是亚油酸的氧化产物,甲基酮可能是 α -酮酸脱羧作用或饱和脂肪酸 α -氧化的产物。酮类的生成往往需要微生物参与^[19]。酮类是各种干腌火腿的重要挥发性成分,以法国火腿的成分含量最高,金华火腿挥发性成分中的酮类以甲基酮为主,不饱和酮是造成动物和蔬菜脂肪中特征风味标志的原因^[27]。

除了以上的风味物质外,还有一些其它的化合物也是由于脂质的氧化降解作用产生,如2-戊基呋喃被认为是亚油酸的一种氧化产物,但呋喃化合物的产生并不都是脂质的降解产物,还有一些风味化合物是通过脂质和美拉德反应间的相互作用生成的。

3 小 结

由于挥发性化合物对火腿风味的贡献是由其绝对含量、相对含量及风味阈值三方面决定的,再加之火腿中挥发性化合物的组成和来源极为复杂,所以研究者对火腿风味物质的具体贡献难以阐明,现阶段对风味的研究大部分研究仅限于火腿中挥发性化合物的分离和鉴定,比较不同工艺或品种的风味物质差别,以及比较少的也不完善的对风味物质的形成过程的研究。目前国内火腿腌制的工艺大多采用传统的腌制工艺,无定型生产工艺、无标准生产参数,对火腿成熟机理了解较少,通过对火腿加工过程中火腿的成熟机理,火腿脂类的变化规律及风味形成机制的研究,可以指导火腿生产工艺的改进,提高火腿产品质量,并使其实现规模化、工厂化的周年生产。

参考文献

- [1] DS Mottram, R A Edwards. The role of triglycerides and phospholipids in the aroma of cooked beef[J]. J Sci Food Agric, 1983, 34: 517-522.
- [2] Buscailhon S, Berdague J L, Bousset J, Cornet M, Gandemer G, Touraille C Monin G Relations between compositional traits and sensory qualities of French dry-cured ham [J]. Meat Sci 1994 37: 229-243.
- [3] Motilva M-J, Toldra F, Nieto P, Flores J Muscle lipolysis phenomena in the processing of dry-cured ham. [J] Food Chem 1993 48: 121-122.
- [4] Garcia C, et al. Volatile components of dry cured Iberian ham[J]. Food chem, 1991, 41: 23-32.
- [5] Hinrichsen L L, Pedersen S B. Relationship among flavour, volatile compounds, chemical changes, and microflora in Italian-type dry-cured ham during processing[J]. J Agric Foodchem, 1995, 43: 2932-2940.
- [6] D S Mottram, R A Edwards. The role of triglycerides and phospholipids in the aroma of cooked beef[J]. Sci Food Agric, 1983, 34: 517-522.
- [7] Maria-Jose Motilva, et al. Muscle lipolysis phenomena in the processing of dry-cured ham[J]. Food Chem, 1993, 48: 121-125.
- [8] Fidel Toldra, et al. Pattern of muscle proteolytic and lipolytic enzymes from light and heavy pigs[J]. Sci Food Agric, 1996, 71: 124-128.
- [9] Christian S, Bestergaard, et al. Lipolysis in dry-cured ham maturation[J]. Meat sci, 2000, 55: 1-5.
- [10] L. Martín, J. J. Córdoba, et al. Changes in intramuscular lipids during ripening of Iberian dry-cured ham [J]. Meat science 1999, 51: 129-134.
- [11] Anderes A I cava marin D lipolysis in dry-cured ham influence of salt content and processing conditions [J] food chem 2003, 90: 523-533.
- [12] Tücher G A Woods L F G 酶在食品加工中的应用 [M] 李雁群, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2002, 210-216.
- [13] Baines D A, Mlotkiewicz J A. The chemistry of meat flavour. In Recent advances in the chemistry of meat, Ed A J Bailey [M] London: The Royal society of chemistry, 1984, 119-164.
- [14] 邹延军, 周光宏, 徐幸莲 应用响应曲面法研究金华火腿生产过程中磷脂酶的变化[J] 食品与发酵工业 2005 Vol 31 No 2 120-123.
- [15] 余兴军, 童群义. 金华火腿加工过程中肌肉肌内脂的水解变化研究[J]. 食品与发酵工业, 2005 Vol 31 No 1 140-142.
- [16] Leseigneuf-Meynier A, Gandemer G. Lipid composition of pork muscle in relation to the metabolic type of the fibers[J]. Meat Sci, 1991, 29: 229-241.
- [17] 闫文杰, 李兴民, 安媛, 刘毅, 杜燕 传统金华火腿加工过程中皮下脂肪的变化[J] 食品科技 2006. No 2 114-117.
- [18] 闫文杰, 李兴民, 江玉霞 金华火腿中肌间脂肪和皮下脂肪的脂肪酸分析[J] 食品与发酵工艺 2005 Vol 31 No 2 124-126.

- [19] Sabio E , Vidal-Aragon M C Bernalte M J , et al , volatile compounds present in six types of dry-cured ham from south European countries [J]Food Chemistry 1998 , 61(4):493-503
- [20] 方允中,李文杰. 自由基与酶[M]. 北京:科学出版社,1994.
- [21] E N Frankel. Lipid oxidation: mechanisms, products and biological significance[J].JAACS,1984,61(12):1908-1917.
- [22] F Shahidi. 肉制品与水产制品的风味[M]. 李洁, 朱国斌, 译. 北京:中国轻工出版社.2001,278-291.
- [23] Monica Flores,et al.correlations of sensory and volatile compounds of Spanish "Serrano" dry-cured ham as a function of two processing times[J].J Agric Foodchem, 1997,45:2178-2186.
- [24] E Sabio. Flavor compounds present in six types of dry cured ham from south European countries[J]Food Chemistry,1998,61:493-503.
- [25] CareriM, Mangia A.Sensory property relationship to chemical data of Italian type dry-cured ham[J].Food Science,1993,58:968-972.
- [26] Shahidi F. 肉制品与水产品的风味[M]. 李洁, 朱国斌, 译. 北京:中国轻工业出版社,2001,278-293.
- [27] Fross D A odor and flavor compounds from lipids [J] progress in the chemistry of fats & other lipids 1972, 13(4):181-285.