

# 火腿风味调味料加工过程中脂解的变化研究

郇延军, 王三丽, 张国农  
(江南大学食品学院, 江苏 无锡 214122)

**摘 要:**以复合蛋白酶和中性脂肪酶为发酵剂在微控条件下生产火腿风味调味料,研究了此生产过程中脂解的变化。通过比较不同时期样品的气相色谱结果发现:从鲜肉到酶解后游离脂肪酸均以棕榈酸,油酸,硬脂酸和亚油酸为主,且含量不断积累;整个加工过程中,脂肪酸的释放速率为硬脂酸>棕榈酸>亚油酸>油酸;后期的加工过程中,油酸和亚油酸发生氧化降解,分别从水解后的1.638%、0.8276%,下降到氧化后的1.218%、0.5975%;而饱和脂肪酸含量几乎不变。

**关键词:**火腿风味料;脂解;氧化;气相色谱;微控

## Study on Change of Lipolysis during Processing of Ham Flavoring Base

HUAN Yan-jun, WANG San-li, ZHANG Guo-nong  
(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Ham flavor base was produced under modulation with the enzyme combination of neutral proteases and neutral lipase. The changes of free fatty acids during processing of ham flavor base were studied with gas chromatography. It was found experimentally that the main free fatty acids in both fresh meat and hydrolysates at different hydrolysis stages are palmitic acid, oleic acid, stearic acid, linoleic acid, and their contents rise incessantly. The rates of fatty acids from lipid rank as: stearic acid> palmitic acid> linoleic acid> oleic acid during the whole processing. The oxidative degradation of oleic acid and linoleic acid occurs during the late processing, and their contents change from 1.638% to 0.218% and from 0.8027% to 0.5975%, respectively. However, saturated fatty acid content has no change.

**Key words:** ham flavoring base; lipolysis; oxidation; gas chromatography; modulation

中图分类号: TS251.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)12-0066-03

金华火腿是我国著名的干腌肉制品,也是世界著名的干腌火腿之一,以色、香、味、形闻名于世,具有除腥提味、滋补、药用和保健功能。风味是干腌火腿最重要的质量指标,是干腌火腿千百年来长盛不衰并深受消费者喜爱的重要原因<sup>[1]</sup>。而火腿风味料更是从本质上迎合了当代对高品质食品的要求。许多研究表明<sup>[2-3]</sup>,干腌火腿的风味与脂肪的水解以及继续进行的脂肪酸的氧化作用密切相关。游离脂肪酸的存在具有两面性,一方面游离脂肪酸的氧化产物对产品的酸败有促进作用,另一方面游离脂肪酸作为风味前体物,对火腿形成特有的风味有贡献,但目前仍不了解游离脂肪酸的实际组成和数量对风味的影响程度,有时高浓度的游离脂肪酸与良好风味成正相关,而有时却相反。利用现代生化技术和调控的方法快速形成火腿风味就成为了人民关心的问题。基于此点,通过外源酶调控控制游离

脂肪酸的组成和含量,快速生成风味前体物质,通过控温方式,缩短风味前体物质形成产品风味的时间,并提高风味品质的均一性,制备高品质火腿风味调味料。本研究在前期研究的基础上,通过测定微控条件下游离脂肪酸的组成,含量和变化,目的是为酶制剂的进一步选择、加入及控制建立基础,从而控制脂肪的水解和氧化程度,为生产出风味良好而又稳定的火腿风味料提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

新鲜猪后腿肉(脂肪含量14.47%),添加6%的食盐和1.5mg/kg的亚硝酸钠,混合,斩碎,在0~4℃下腌制30h,加入2.7%的中性脂肪酶(酶活900U/mg蛋白),4.3%的中性蛋白酶(酶活5000U/g酶制剂),43.4℃水解4h,灭酶。酶解物27℃发酵8d,35℃发酵6d,得到

收稿日期: 2007-10-09

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD05A03)

作者简介:郇延军(1963-),男,教授,博士,主要从事肉品科学与工程研究。E-mail: yanjunhuan@yahoo.com.cn

火腿风味调味料。

氯仿/甲醇溶液(2:1, V/V), 简称CM液; 丙酮/甲醇溶液(2:1, V/V); 十七酸(分析纯); 正己烷(分析纯); 三氯化硼/甲醇溶液(14%, V/V); 苯(分析纯); 甲醇(分析纯)。

## 1.2 方法

### 1.2.1 取样

在火腿风味调味料的加工过程中, 分别取鲜肉、腌制后、水解后及氧化后样品, 进行游离脂肪酸的测定。

### 1.2.2 脂肪的提取<sup>[4]</sup>

准确称取样品10g, 置于三角瓶中, 加140ml氯仿/甲醇混合液(CM), 振摇抽提3h后过滤, 往滤液中加适量NaCl溶液, 静置分层后, 下层的氯仿即为脂肪提取液, 用无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥后, 在40℃水浴中用旋转蒸发器浓缩, 得到脂肪。

### 1.2.3 游离脂肪酸(FFA)的测定<sup>[5]</sup>

#### 1.2.3.1 Amberlyst-26(A-26)阴离子交换树脂的处理

称取A-26树脂5g, 加入50~60ml浓度为0.5mol/L的NaOH溶液, 振摇30min, 倾去NaOH溶液, 用去CO<sub>2</sub>蒸馏水洗3次, 每次振摇20min, 用40ml甲醇洗3次, 每次振摇20min, 重复处理1次, A-26保存于甲醇中。

#### 1.2.3.2 游离脂肪酸的测定

准确称取50~100mg脂肪于具塞三角瓶中, 加入15ml丙酮/甲醇溶液(2:1, V/V), 在加入100~200mg树脂及C<sub>17:0</sub>内标0.5ml, 以120r/min水平振摇30min, 静置后除去溶剂, 用丙酮/甲醇溶液(2:1, V/V)洗涤树脂5次, 室温下以氮气流吹干树脂, 将树脂转移至干试管中, 加入3ml甲酯化试剂, 盖紧试管塞, 在置于沸水浴中45min, 充分冷却后打开试管塞加入2ml己烷, 1ml蒸馏水, 振摇至两相清晰, 取1μl己烷层进气谱分析。

甲酯化试剂的组成: 1mlBF<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH(14%, V/V), 1ml苯和1ml甲醇。

定量计算: 采用内标法进行定量计算, 内标物为C<sub>17:0</sub>。

#### 1.2.3.3 气谱条件

进样口温度: 150℃; 检测器温度: 250℃; 载气: 氮气; 载气流速: 0.60kg/cm<sup>2</sup>; 分流比: 30:1; 尾吹气: 氮气; 柱升温程序: 起始温度150℃, 保持3min, 以3℃/min速度升至240℃, 保留20min。

## 2 结果与分析

### 2.1 鲜肉中主要FFA的组成及含量

从表1可看出, 鲜肉中游离脂肪酸主要有棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸, 其中棕榈酸的含量最高, 为0.0243g/100g脂肪, 占了游离酸总量的2.211%, 其次是硬脂酸、油酸和亚油酸为0.0160g/100g脂肪, 0.021g/100g脂肪, 0.010g/100g脂肪, 分别占了游离酸总量的1.453%、

表1 鲜肉中FFA的组成及含量

Table 1 Free fatty acid compositions and contents of fresh meat

脂肪酸种类	含量(g/100g 脂肪)	所占FFA百分比(%)
C <sub>16:0</sub>	0.0243	2.211
C <sub>18:0</sub>	0.0160	1.453
C <sub>18:1</sub>	0.021	1.909
C <sub>18:2</sub>	0.010	0.052

1.909%、0.052%。这些游离脂肪酸的产生主要是猪屠宰之前和屠宰时产生应激导致肾上腺素的释放影响脂肪水解酶的释放, 最终影响脂肪的水解和游离脂肪酸的含量<sup>[6]</sup>。

### 2.2 酶解后样品中主要FFA组成及含量

表2 酶解后主要的FFA组成及含量

Table 2 Main free fatty acid compositions and contents of hydrolysate

脂肪酸种类	含量(g/100g 脂肪)	所占FFA百分比(%)
C <sub>14:0</sub>	0.06830	0.7720
C <sub>16:0</sub>	0.6729	18.9099
C <sub>16:1</sub>	0.1232	1.3926
C <sub>18:0</sub>	1.1715	13.2421
C <sub>18:1</sub>	2.5552	40.1874
C <sub>18:2</sub>	1.1184	12.6420
C <sub>18:3</sub>	0.07113	0.6495

从表2可看出, 添加复合脂肪酶水解后, 主要游离脂肪酸有豆蔻酸、棕榈酸、棕榈油酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸。由表1、2知各种游离脂肪酸含量, 都大幅度增加, 其中油酸含量最高, 为2.5552g/100g脂肪, 占了总游离脂肪酸的40.1874%, 其次是棕榈酸、硬脂酸、亚油酸, 为0.6729、1.1715、1.1184g/100g脂肪, 分别占了总游离脂肪酸的18.9099%、13.2421%、12.6420%。因此无论是鲜肉中, 还是水解后, 其游离脂肪酸均以棕榈酸、油酸、硬脂酸和亚油酸为主。

### 2.3 火腿风味料加工中FFA解离程度

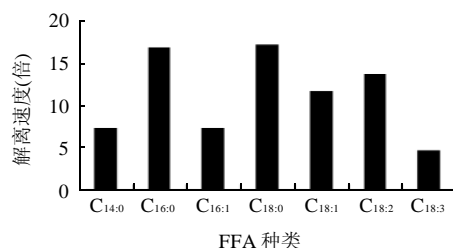


图1 火腿风味料加工中FFA的解离程度

Fig.1 Release rates of free fatty acids from lipid during processing of ham flavoring base

从图1可看出, 火腿风味料中硬脂酸的最大释放量是初始量的17.07倍, 就整个加工过程而言, 硬脂酸从脂肪上解离的速度最大。其次是棕榈酸、亚油酸、油酸, 解离速度分别是16.77、13.61、11.60。从整个总游离脂肪酸的解离程度来看, 外源酶的加入大大促进了脂肪的水解, 生成了许多风味前体物。

## 2.4 火腿风味料加工过程中主要 FFA 的变化

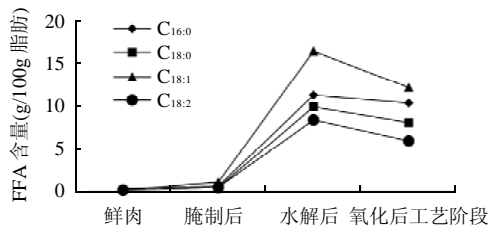


图2 火腿风味料加工过程中主要 FFA 含量变化

Fig.2 Content changes of main free fatty acids during processing of ham flavoring base

图2表明,鲜肉到水解后,棕榈酸、硬脂酸、油酸和亚油酸都有非常明显的增长,其中油酸的增长幅度最大,从鲜肉中的0.021%上升到水解后的1.638%,上升了1.617%。水解后到氧化后,棕榈酸和硬脂酸没有明显变化,主要是因为饱和脂肪酸不被氧化<sup>[7-8]</sup>。油酸发生了较大幅度的降解,从水解后的1.638%下降到氧化后的1.218%,下降了0.420%。亚油酸也发生了明显的降解,下降幅度比油酸稍小。油酸和亚油酸的减少恰好说明在后期加工过程中不饱和脂肪酸发生了氧化降解,形成了风味化合物。

## 2.5 火腿风味料加工过程中各种 FFA 的变化趋势

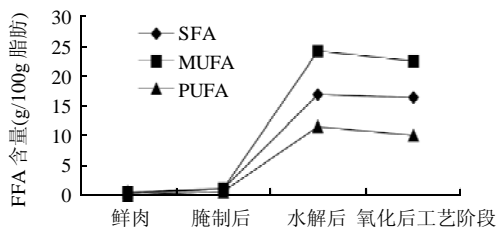


图3 火腿风味料加工过程中各种 FFA 的变化趋势

Fig.3 Content change tendency of free fatty acids during processing of ham flavoring base

从图3可看出,无论是饱和脂肪酸,还是单不饱和脂肪酸、多不饱和酸,生产过程中都先呈上升趋势,说明这一阶段脂肪的水解速度大于氧化速度。之后由于氧化呈下降趋势。从鲜肉到水解后,饱和脂肪酸上升了1.6327%;单不饱和脂肪酸上升了2.392%,上升幅度最大,可能是由于不饱和脂肪酸更易受到脂肪水解酶的作用<sup>[9]</sup>,此外相对于多不饱和脂肪,单不饱和脂肪酸更稳定不易发生氧化<sup>[7-8]</sup>。多不饱和脂肪酸上升了1.125%,上升幅度最小,因为多不饱和脂肪酸易发生氧化。水解后到氧化后,饱和脂肪酸基本没有发生变化,而单不饱和和多不饱和脂肪酸含量下降,说明生产过程中主要是单不饱和和多不饱和脂肪酸发生了氧化降解,形成了风味。

## 2.6 火腿风味料加工过程中总 FFA 变化

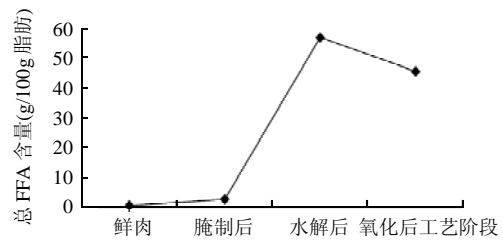


图4 火腿风味料加工过程中总 FFA 含量的变化

Fig.4 Content change of total free fatty acids during processing of ham flavoring base

图4表明,火腿风味料生产过程中总游离脂肪酸含量先呈现上升趋势,从鲜肉的0.0613%上升到水解后的5.6853%,上升幅度为5.624%。水解后到氧化后呈现下降趋势,从水解后的5.6853%下降到氧化后的4.5539%,下降幅度为1.1314%。其变化过程基本上可分为三个阶段,鲜肉到腌制后变化不明显;腌制后到水解后,游离脂肪酸含量大幅度提高,说明外源酶促进了脂肪的水解;水解后到氧化后游离脂肪酸含量出现明显下降,说明在外部调控下部分游离脂肪酸发生氧化,氧化产物在进一步与其它物质结合形成风味。

## 3 结论

从鲜肉到酶解后游离脂肪酸均以棕榈酸、油酸、硬脂酸和亚油酸为主,且含量不断积累;整个加工过程中,脂肪酸的释放速率为硬脂酸>棕榈酸>亚油酸>油酸;后期的加工过程中,油酸和亚油酸发生氧化降解,分别从水解后的1.638%、0.8276%,下降到氧化后的1.218%、0.5975%;饱和脂肪酸含量几乎不变。火腿风味料加工过程中总的游离脂肪酸从鲜肉的0.0613%上升到水解后的5.6853%,上升幅度为5.624%。水解后到氧化后呈现下降趋势,从水解后的5.6853%下降到氧化后的4.5539%,下降幅度为1.1314%。

## 参考文献:

- [1] ARNAL J, GOU P, COMPAPOSADA J. Dry-cured ham and fermented meat products: formulating for flavor [J]. ICoMST, in Brazil, 2003, 49: 126-136.
- [2] ZANARDI E, GHIDIINI S, BATTAGLIA A, et al. Lipolysis and lipid oxidation in fermented sausages depending on different processing conditions and different antioxidants [J]. Meat Science, 2004, 66: 415-423.
- [3] 邹延军, 周光宏, 徐幸莲. 脂类物质在火腿风味形成中的作用[J]. 食品科学, 2004, 25(11): 186-190.
- [4] PETRON M J, MURIEL E, TIMON M L. Fatty acids and triacylglycerols profiles different types of Iberian dry-cured hams [J]. Meat Science, 2004, 68: 71-77.
- [5] 傅樱花, 马长伟. 阴离子交换树脂及气相色谱法测定腊肉中的游离脂肪酸[J]. 食品科技, 2003 (3): 82-84.
- [6] BUSCAILHON M S, GANDEMER G, MONIN G. Time-related changes in intramuscular lipid of French cured ham [J]. Meat Sci, 1994, 37: 245-255.
- [7] TIMON M L, VENTANAS J, CARRAPISO A I, et al. Subcutaneous and intermuscular fat characterization of dry-cured hams [J]. Meat Sci, 2001, 58: 85-91.
- [8] GRAY J I, PEARSON A M. Rancidity and warmed over flavor[M]// PEARSON A M, DUTSON. Advances in meat research. New York: Van Nostrand, 1987.
- [9] TUCHER G A, WOOD L F J. 酶在食品加工中的应用[M]. 李雁群, 肖功年, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.