

干腌火腿的风味研究

章建浩 ,周光宏

(南京农业大学食品科技学院 ,南京 210095)

摘 要 :本文综述了意大利 Purma、法国 Bayonne、西班牙 Serrano、Iberian 干腌火腿的风味感官特征 ,挥发性和非挥发性芳香风味因素及其研究分析方法 ,滋味物质及其工艺因素以及挥发性成分与感官分析之间的相关性 ,旨在为我国金华火腿等的干腌火腿风味机理和工艺现代化研究提供一些理论参考与方法指导。

关键词 :干腌火腿 ;风味 ;挥发性物质 ;滋味 ;相关性

Abstract : The sensory chemistry of flavor , volatile and nonvolatile aroma compounds as well as analysis methods, processing factor contributing to meat taste , correlations of sensory and volatile compounds are summarized for Spanish "Serrano "and "Iberian " , Italian "Purma " , France "Bayonne " dry - cured ham. The article is supposed to be possibly helpful to modernizing the processing technology of chinese dry - cured ham such as Jinhua ham.

Key words : dry - cured ham; flavor; volatile compounds; meat taste; correlation

中图分类号 :TS251 · 1 文献标识码 :A 文章编号 :1002 - 6630(2003) - 03 - 0158 - 04

干腌火腿是地中海地区最为独特的传统畜产食品 ,如西班牙 Serrano 和 Iberian、意大利 Purma 和法国 Bayonne 火腿 ,金华火腿和宣威火腿作为中华民族最具地方传统特色的畜产品 ,也是名扬海内外。干腌火腿的高品质依赖于其独特的风味 ,而这些独特风味是由干腌火腿腌制干燥成熟过程中内源酶和外源微生物联合作用的结果 ,正是其不同产地特殊的环境条件和制作工艺才形成了干腌火腿不同的风味特色。因此 ,干腌火腿的风味分析是其传统工艺现代化研究的基础 ,受到国际传统特色肉制品研究人员和学者的关注。

1 干腌火腿的风味感官特征

风味即谓通过对摄入口腔的食物之化学感官所获得的印象 ,其中包括香味、滋味和化学感觉因子。国际上关于干腌火腿风味研究中使用的一些术语 ,如干腌风味、陈年口味、干火腿香味类型等 ,都是根据产品的工艺或来源而人为定义的。为了对产品的感官属性有一个完整具体和正确的描述性表征 ,Monica Flores 等人采用光谱描述性分析方法研究西班牙 Serrano 干腌火腿两种不同加工过程产品的风味感官属性 ,最具有代表性的描述词有 :脂肪复合芳香味、雄性猪膻味、牲圈味、酸味、减味、苦味等^[1]。干腌火腿的这些风味属性因在长期加工的火腿中会产生较多的挥发性脂肪酸而比在短期加工的火腿中要高^[2] ,其中酸味的增加可能是游离氨基酸、尤其是天冬氨酸和谷氨酸增加所造成 ,盐味则是由于长期加工 A_w 降低所造成。雄性猪膻味是一种与激素类气味相关联的风味属性 ,不仅与激素类化合物如雄甾烯酮、 $C_{19} - \Delta^{16}$ 类固醇等有关 ,同时与 3 - 甲基吡啶 (粪臭味)化合物有关 ,火腿干腌成熟过程中色氨酸的大幅增加可能是造成长期加工产品雄性猪膻味增加的原因^[3]。

2 影响干腌火腿芳香的因素

2.1 技术因素 肉品风味质量受包括宰前宰后因素及肉品深加工有关因素的影响 ,就干腌火腿而言 ,不同国家地方特殊的传统工艺过程形成了干腌火腿各自的风味特色。近年来对意大利 Purma、法国 Bayonne 和西班牙 Serrano 及 Iberian 干腌火腿中挥发性化合物进行鉴别和定量分析 ,大约有 261 中化合物被检出^{[3][1]} ,其中醛和醇的数目非常重要 ,意大利产品中鉴出的酯类化合物总数较高^[4]。由于技术因素限制 ,这些挥发性成分与风味感官特性之间仅建立起一些相关性^[5] ,在 Serrano 火腿中建立起来的这种相关性也不明显^[1] ;目前还设有迹象表明干腌火腿中的某些特殊化合物或成分有“火腿”芳香特征 ,说明干腌火腿挥发性成分非常复杂 ,研究确定与风味感官特性相关的挥发性特征指标非常困难。

干腌火腿芳香风味中挥发性物质的研究也会受很多技术因素的影响 ,不同的工艺过程会影响挥发性物质的组成 ;不同的提取技术和分析方法 :如溶剂萃取、减压蒸馏、动态顶空等会对最终分析结果产生影响。减压蒸馏比动态顶空技术发现更多的羧酸、内脂和脂肪族碳氢化合物。由于挥发性物质与风味感官特性之间的相关性不明显 ,建立目前现有水平上的风味特征指标的意义也值得商讨。

2.2 主体风味物质组分、风味阈值及其芳香性 风味物质组分对整个芳香体系的影响取决于很多因素 ,如气味的阈值、在所测物质中的浓度、在水和脂肪中的溶解性及其温度等。经过专业培训的研究人员在嗅觉测试中反复报告了 44 种气味描述词 ,且造成这些气味的很多化合物已被鉴别出^[3]。

有些不饱和烃在一定程度上是很强的增味剂 ,烃的风味阈值高使其对干腌火腿的理想或不理想风味所作的贡献很小^[6]。

收稿日期 :2002 - 11 - 22

基金项目 :国家 863 计划课题资助项目 (2002AA248031)

作者简介 :章建浩 (1961 -) ,副教授 ,食品科学在读博士。

芳香族化合物有完全不同的性质,如邻二甲苯和对二甲苯分别具备甜香和果香^[7],在 Serrano 火腿中,间位或对位二甲苯产生一种被描述为烟熏—酚香的香味,而邻二甲苯产生的是甜果糖的风味^[3]。

醇的风味阈值比其他羰基化合物较高,其风味在肉制品中认为并不十分重要^[8]。已经证明,直链的一级醇相对来说是无风味的,但随着碳链的增长,风味增强,产生出清香、木香、脂肪香的特征^{[7][9]}。在 Serrano 火腿中仅有 3 种醇和特定的香味相关:1-戊烯-3-醇产生烤洋葱的香味,3-甲基-1-丁醇产生一种刺激性的清香气味,而 3-甲基-2-乙醇刚被认为具有土豆-小麦香^[3];Iberian 干脆火腿二氧化碳萃取挥发性物质中鉴别出与 Serrano 火腿基本不同的醇^[10],而金华火腿的顶空物质中没有发现醇^[11]。

醛是干腌火腿挥发性物质中最丰富的家族^[4]。在 Serrano 干腌火腿的顶空物质中鉴别了 4 种与芳香描述词有关的醛:3-甲基丁醛-干乳酪清香味相关,己醛-清香草香相关,辛醛-生嫩的新香,壬醛-清香。在金华火腿的顶空物质中也发现了 2 种:3-甲基丁醛和己醛^[11]。

Baines 和 Mlokiewicz^[12]报道了以碳链长为 1~10 的酸生成的酯会赋予猪肉一种果香甜味,而由长链脂肪酸产生的酯在牛肉中产生一种更具酯香特征的风味。在 Serrano 干腌火腿的顶空物质中发现,由碳链为 1~10 的酸所产生的酯产生果香和甜香蕉(丁酸甲酯)香味。

含硫化合物因具有低的风味阈值而成为肉品风味的重要因素^[8],在金华火腿的顶空物质中也发现 4 种含硫化合物^[4],他们一般由含硫氨基酸产生,如蛋氨酸,半胱氨酸和胱氨酸在肉品腌制过程中通过斯特雷克尔氨基酸反应产生硫醇。

在干腌火腿的挥发性物质中鉴别出 2 种呋喃,呋喃对煮熟或烤肉的总体风味有贡献;Serrano 火腿中还鉴别出 2 种吡嗪,他们具有坚果和烤炙坚果的香味^[3]。

2.3 脂质氧化 肌肉中的脂肪对风味的延续起到重要作用,它作为瘦肌肉组织中形成芳香挥发物的溶剂,是进一步反应的场所。干腌火腿长期成熟过程为肌肉和脂肪组织中大量不饱和脂肪酸的脂质分解和氧化降解提供了足够时间,其特征香味的产生与脂质氧化的开始是一致的。Forss 等人报道:已鉴别的 16 种醇的大多数物质是脂质氧化分解的产物,例如,1-戊醇来自于亚油酸,1-己醇可能由棕榈酸和油酸生成,亚麻酸酯的氧化是 1-丙烯-3-醇的最初来源,该醇具有一种刺激性的类似醚的草香气味^{[7][9]}。

很多醛由不饱和脂肪酸的氧化形成,如己醛来自亚油酸的氧化性分解。Drumm 和 Spenier^[8]报道了不饱和醛会发生进一步的氧化而产生碳链较短的醛;3 碳和 4 碳醛具有强烈的刺激性风味,5~9 碳醛具有清香、油香和牛脂香味,而较高相对分子质量的醛则具有柑橘皮的风味^[9]。已经证明,由醛引发风味响应的低阈值以及在脂质氧化中的快速生成,是造成理想风味总体损失的贡献因素。

脂肪族的酯由肌肉组织中脂质氧化产生的醇和游离脂肪酸

之间的相互作用而产生,是食品的重要组成部分。Barbieri 等人报道^[13]意大利干腌火腿芳香物质中酯的含量较高并独具特征,但西班牙火腿中没有发现酯,在法式火腿中仅有很低的酯含量。Purma 火腿加工过程没有使用硝酸盐,但在西班牙火腿和法式火腿中通常添加,硝酸盐或亚硝酸盐对脂质氧化的抑制效应,可能是造成西班牙和法式火腿较低酯含量的原因。由于 Purma 和西班牙火腿中微生物含量很低,故一般认为微生物对脂质氧化的影响很小。

不饱和酮是造成动物和蔬菜脂肪中特征风味标志的原因^[9]。酮也是通过脂质氧化产生,其中的 2-庚酮是亚油酸的一种氧化产物。在 Serrano 火腿中,3-羟基-2-丁酮被鉴别为产生一种红草莓甜冻浆香味,2,3-丁二酮是产生黄油风味的原因,而 2-己酮与苹果花香味相关^[3]。

2.4 工艺特征性挥发物 F Shahidi 等人研究表明^[3]:干腌火腿干燥成熟过程可以由 3-甲基丁醛,辛酸和二甲基二硫来区别,短期(7 个月)加工火腿比长期加工(12 个月)火腿有较高的浓度存在,短期加工火腿还可通过 2-甲基丙醇,1-戊烯-3 醇和 1-辛烯的高含量来显示其特征,长期加工火腿则因 2-丙醇、2-丙酮和己烷的高含量显示其特征。尽管火腿中因 2-戊基呋喃(类火腿香味)、1H-吡咯(肉香味)和 2-丁氧基乙醇(烤肉香)的存在检测到了一些肉香味,但是,没有一种所鉴别的化合物具有特征的腌制香味。

3 影响干腌火腿滋味的因素

3.1 内源酶作用 干腌火腿中蛋白质、氨基酸和肽类是改进肉品滋味的重要因素,加工过程中发生的很多风味滋味变化是由内源酶,诸如组织蛋白酶、Calpain 和氨基肽酶、脂肪酶等对蛋白质、脂肪水解而产生。Toldra-F 等人研究发现^[14]组织蛋白酶在火腿从腌制到成熟整个过程都是活泼的,而 Calpain 的活性则限制在最初的腌制阶段内,长期加工的西班牙 Serrano 干腌火腿,所增加的 5 个月腌制期使得活泼的蛋白质水解体系继续发挥作用而使游离氨基酸含量的质分数高于短期加工,Buscailhon 等人研究了法式干腌火腿加工过程中游离氨基酸浓度的变化^[15],腌制 6~9 个月,浓度显著降低,7~12 个月,除氨羧丙氨酸和谷氨酸外没有检测到浓度下降。成熟过程中游离氨基酸的增加是肌肉在中性条件下活跃的氨基肽酶作用的结果^[16],而丙氨酰氨基肽酶可能是造成氨基酸增加的主要原因,该酶具有高度专一性,且占猪骨骼肌中所发现的所有氨基肽酶总量的 80% 以上^[17]。

3.2 pH 影响 食品中离子成分的滋味极大地依赖于 pH, Nishimura 和 Kato^[18]报道了肌肽(β -丙氨酸-组氨酸)和鹅肌肽(β -丙氨酸-1-甲基组氨酸)的含量在火腿长期加工过程中增加了,这两种二肽在 pH 大于 6.0 时具有重要的缓冲作用,在食品的滋味方面起着重要作用。

4 风味成分与感官分析之间的相关性

4.1 多变量因子解析法 研究干腌火腿中挥发性和非挥发性成分对风味所做的贡献是通过采用因子分析的多变量统计方法来进行^{[19][11][3]},多变量因子的解析包括 5 种因子。

因子 1 定义为 :腌制的时限。因为氨基酸的应变变量会在加工过程中发生显著增加 ,表现出对该因子最强的负载。

因子 2 定义为 :令人愉快的香味。如黄油香、焦糖香、坚果香、水果糖香、浓烤肉香、类火腿香等。

因子 3 定义为 :猪肉风味。由感官描述词“脂肪复合物”和猪肉味来定义。

因子 4 定义为 :异常风味。由盐味、雄性猪膻味、牲圈味等气味来定义。

因子 5 定义为 :腌制风味。由口感、酸味、若味等定义。

研究表明^{[1][19]}:因子 1 和因子 2 之间呈负相关,而与因子 3、4、5 呈正相关,也就是说“腌制时限”与“令人愉快的香味”呈负相关,与“猪肉味”、“异味”和“腌制风味”之间呈正相关。干腌火腿长期加工中因子得分平均值与因子 1 和 5 呈正相关,与因子 2、3、4 呈负相关;而短期加工的因子分值平均数与因子 1、5 呈负相关,与因子 2、3、4 呈正相关。根据各因子和加工过程方法之间的关系,可分析干腌火腿风味的产生,其中干燥成熟阶段的时长使“猪肉味”、“异味”和“腌制风味”增强,而使“令人愉快的风味”被掩盖。相反,短期加工程序(7 个月)使干腌火腿产生较多的“令人愉快的香味”。

4.2 风味成分与感观分析的相关性

Careri 等人的研究结果^[1]与上述分析部分一致,他们发现酯、芳香烃和环状含氮化合物对意大利式 Purma 火腿的熟化气味产生正面影响。F shahidi 等发现^[3]一些酮和干腌火腿“令人愉快的香味”之间的关系与某些醛和新鲜腌制的猪肉香味之间的关系存在着相似之处,但没有发现 1-丁醇对 Serrano 火腿香味有任何贡献。在西班牙 Iberian 干腌火腿中检测出的醛等挥发性化合物与干腌火腿的风味正相关^{[20][1]}。意大利、法式、西班牙干腌火腿中挥发性组分中的所有差别和他们之间的感官关系可能是因采用不同工艺方法,以及那些能影响产品最终感官质量的死前因素造成的。

干腌火腿非挥发性组分和风味之间关系的研究较少。F shahidi^[3]等检测到氨基酸(Glu、Asp、Met、Ileu、Leu、Lya)与加工时长及“腌制风味”、“猪肉风味”之间密切的相关性,而氨羧丙氨酸和肽 5 与“异常风味”呈负相关性。Careri 等^[19]研究了 Purma 火腿中非挥发性组分与感官属性之间的一些关系,如赖氨酸、酪氨酸与火腿熟化滋味质量提高有关,而氨羧丙氨酸对其有负面影响;谷氨酸对咸味有影响,苯丙氨酸和异亮氨酸对酸味有作用,酪氨酸和酸味之间有负相关性。在法式干腌火腿中氨基酸浓度变化与干腌火腿风味几乎没有影响^[5]。

5 结 语

干腌火腿中来源于脂质、蛋白质和碳水化合物中的风味物质,在不同制作工艺和特殊环境条件下组合及其相互作用形成了各自的特殊风味。非挥发性成分、肽类和氨基酸构成了对干腌火腿最终风味有重大影响的滋味活性化合物;火腿成熟过程中内源酶和外源微生物联合作用产生的氨基酸和脂质氧化生成物形成了干腌火腿的风味挥发性物质,其中包括含硫化合物,甲基取代

的醛、醇和吡嗪等;酮、酯、芳香烃和吡嗪基本上是与“令人愉快的香味”挥发性化合物有关,而醛、含硫化合物则与短期的熟化-干燥过程相关;长期加工干腌火腿有较多的风味挥发性物质。目前,国际上干腌火腿风味挥发性物质的研究常常采用动态顶空-GC/MS 系统分析技术;意大利 Purma、法国 Bayonne、西班牙 Serrano 和 Iberian 等西式干腌火腿的研究方法和结果,将对我国中式火腿的风味机理和工艺现代化研究提供理论参考和方法指导。

参考文献:

- [1] Monica Flores et al. Correlation of sensory and volatile compounds of Spanish “Serrano” dry-cured ham as a function of two processing times. *Meat Science*, 1997, 45: 2178-2186.
- [2] Motilya et al. Muscle lipolysis phenomena in the processing of dry-cured ham. *Food Chemistry*, 1993, 48: 121-125.
- [3] F Shahidi. Flavor of meat, meat products and sea-foods. Aspen Publishers Inc, 1998. 320-341.
- [4] E Sabio et al. Volatile compounds present in six types of dry-cured ham from south European countries. *Food Chemistry*, 1998, 61: 493-503.
- [5] Buscailhon et al. Relations between compositional Traits and sensory qualities of French dry-cured hams. *Meat Science*, 1994, 37: 229-243.
- [6] Min D B S et al. Preliminary identification of volatile flavor compounds in the neutral fraction of roast beef. *J. Food Science*. 1979, 44: 639-642.
- [7] Shahidi F et al. Meat flavor volatiles: A review of the composition, techniques of analysis and sensory evaluations. *CRC Crit Rev, Food Science Nutr*, 1986, 24: 141-243.
- [8] Drumm T D et al. Changes in the content of lipid autoxidation and sulphur-containing compounds in cooked beef during storage. *J Agric Food chem*, 1991, 39: 336-343.
- [9] Forss D A. Odor and flavor compounds from lipids. *Prog Chem Fats and other Lipids*, 1972, 13: 181-258.
- [10] M L Timon et al. Volatile compounds in supercritical carbon dioxide extracts of Iberian ham. *J Agric Food Chem*, 1998, 46: 5143-5150.
- [11] M Du D Ahn. Volatile substances of chinese traditional Jinhua ham and cantonese sausage. *Food Chemistry and Toxicology*, 2001, 66: 827-831.
- [12] Baines D A, Mlotiewicz J A. The chemistry of meat flavour. In *Recent Advances in the Chemistry of Meat*. The Royal Society of Chemistry, London, 1984, 119-164.
- [13] Barbieri G. Flavor compounds of dry-cured ham. *J Agric Food Chem*, 1992, 40: 2389-2394.
- [14] Toldra - F, Flores - M. The role of muscle proteases and lipases in flavor development during the processing of dry-cured ham. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*,

- 1998, 38(4): 331 – 352.
- [15] Buscailhon S et al. Time – related changes in nitrogen fractions and free amino acids of lean tissue of French dry – cured ham. Meat Sci, 1994, 37: 449 – 456.
- [16] Toldra – F, Aristoy – MC, Flores – m. Contribution of muscle amino peptidases to flavor development in dry – cured ham. Food Research International, 2000, 33 (3/4): 181 – 185.
- [17] Flores M et al. HPLC purification and characterization of soluble alanyl aminopeptidase from porcine skeletal muscle. J Agric Food Chem, 1996, 44: 2578 – 2583.
- [18] Nishimura T, Kat H. Taste of free amino acids and peptides, Food Rev. Int, 1988, 4: 175 – 194.
- [19] Maria Careri et al. Sensory property relationships to chemical data of Italian – type dry – cured ham. Journal of Food Science, 1993, 58: 968 – 972.
- [20] L Martin et al. Evolution of volatile aldehydes in Iberian ham matured under different processing conditions. Meat Science, 2000, 54: 333 – 337.

山茱萸有效成分和药理作用的研究进展及其在食品工业中的应用

励建荣, 夏道宗

(杭州商学院食品、生物与环境工程学院, 杭州 310035)

摘 要 山茱萸是一种重要的野生植物资源,也是我国传统的中药材。山茱萸中含有多种具有药用价值的物质,从果肉中分离得到的主要成分可分为有机酸及其酯类、五环三萜及其酯类、环烯醚萜类、鞣质类、维生素、氨基酸和矿物质等。山茱萸的药理作用主要包括免疫作用、降血糖作用、抗炎作用和抗休克、强心作用等。目前国内和国外山茱萸产品并不多,大体上可以分为以下四类:补酒、口服液、饮料和果脯蜜饯、果酱、罐头等。

关键词 山茱萸化学成分;药理作用;应用

Abstract: *Cornus Officinalis* Sieb. et Zucc is an important wild plant resource and also a traditional Chinese medicinal material. It contained some medicinal worthily ingredients, the main compounds isolated from pulp involved the organic acids and their esters, five ring triterpenes and their esters, cycloalkene ether terpenes, tannins, vitamins, amino acids and minerals etc. The pharmacological functions mainly included immune function, blood sugar lowering function, anti – inflammation function, anti – shock function and heart strengthening function etc. Recently, only a few products of *Cornus Officinalis* Sieb. et Zucc. Were marketed in inland or foreign countries. The products included the tonic wine, the oral liquid, the beverage, the preserved fruit, the jam and the can food etc.

Key words: *Cornus officinalis* Sieb. et Zucc; functional compounds; pharmacological function; application
中图分类号:R284.1 文献标识码:A 文章编号:1002 – 6630(2003)03 – 0161 – 03

山茱萸 (*Cornus officinalis* Sieb. et Zucc.) 又名红枣皮、药枣、肉枣(《本草纲目》)、实枣儿(《救荒本草》)等^[1~4],是一种重要的野生植物资源,也是我国传统的中药材。全世界山茱萸科植物共 14 属,100 多种,分布于亚洲及北美洲的温带至亚热带^[3],但药用价值大的仅为我国山茱萸,其中又以浙江省杭州地区的品质为优,产量最大^[5]。山茱萸的药用历史已有 2000 年,始载于《神农本草经》“治心下邪气寒热,温中逐寒湿痹,去三虫,久服轻身”^{[2][6,7]},以后医书中以明代李时珍的《本草纲目》记载较详,认为山茱萸酸平味,无毒,有“温中、逐寒、湿痹、去浊、强阴、

益精,久服明目、强力、长寿”功能,是我国传统的强阴益精秘精固气的名贵中药材,也是治疗男性病、妇科病的必选之药^[8,9];

1 有效成分

山茱萸中含有多种具有药用价值的物质,从果肉中分离得到的主要成分可分为:

(1) 有机酸及酯类:没食子酸、苹果酸、酒石酸^{[7,8][10,11]}。

(2) 五环三萜及其酯类:齐墩果烷系皂甙水解后所形成的熊果酸(又名乌索酸,ursolic acid)、齐墩果酸(oleanolic acid)等甙

收稿日期:2002 – 04 – 20

基金项目:杭州市科委科技计划项目(2002122823)

作者简介:励建荣,(1964 –)男,博士,教授,主要从事食品科学、生物工程、农副产品精深加工方面的教学和科研。