

钙盐对肉与肉制品肉色的影响及其机理研究进展

张蒙蒙¹, 罗欣^{1,2}, 张一敏^{1,2}, 毛衍伟^{1,2}, 杨啸吟^{1,2}, 类红梅¹, 韩明山³, 梁荣蓉^{1,2,*}

(1. 山东农业大学食品科学与工程学院, 山东 泰安 271018; 2. 国家牛肉加工技术研发专业中心, 山东 泰安 271018; 3. 国家肉牛牦牛产业技术体系通辽站, 内蒙古 通辽 028000)

摘要: 在肉类工业中, 钙盐常用于改善生鲜肉的嫩度, 或者作为肉制品营养强化剂或低钠肉制品的部分替代盐类应用在肉制品中。但研究发现, 钙盐处理在以上应用过程中容易导致肉色的劣变。然而, 在目前关于钙盐与肉色关系的研究中, 有许多结论存在争议, 这可能与钙盐种类、添加剂量、加工方法以及诸多环境因素有关。因此, 为进一步明确钙盐对肉色影响的机制和当前的研究进展, 本文从钙盐与脂质氧化和高铁肌红蛋白还原活性的关系等方面探讨了钙盐影响肉色的可能机制, 并对近年来钙盐对肉与肉制品肉色和肉色稳定性影响的研究进展进行了概述, 以期为未来钙盐在肉类工业中的合理应用提供借鉴。

关键词: 钙盐; 肉色; 肉色稳定性; 高铁肌红蛋白还原活性; 脂质氧化

A Review of Recent Research on the Effect and Underlying Mechanism of Calcium Salts on Meat Color

ZHANG Mengmeng¹, LUO Xin^{1,2}, ZHANG Yimin^{1,2}, MAO Yanwei^{1,2}, YANG Xiaoyin^{1,2}, LEI Hongmei¹, HAN Mingshan³, LIANG Rongrong^{1,2,*}

(1. College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China;

2. National R & D Center for Beef Processing Technology, Tai'an 271018, China;

3. National Beef Cattle Industrial Technology System, Tongliao Station, Tongliao 028000, China)

Abstract: In the meat industry, calcium salts are often used in tenderness improvement, as nutritional fortifiers in meat products, or as a partial substitute for sodium chloride in low-sodium meat products. However, it has been found that calcium salt treatments can readily lead to meat color deterioration. Currently, there are many disagreements on the effect of calcium on meat color, which may be associated with the type and addition amount of calcium salts and various environmental factors. In order to clarify the mechanism underlying the effect of calcium on meat color, the relationship between calcium and lipid oxidation and metmyoglobin reducing capacity in meat is considered in this paper. Meanwhile, it reviews recent research on the effect of calcium on the color and color stability of meat and meat products. We hope that this review will provide a basis for reasonable application of calcium in meat production.

Keywords: calcium ion; meat color; meat color stability; metmyoglobin reducing activity; lipid oxidation

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181210-122

中图分类号: TS251.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2019) 23-0327-07

引文格式:

张蒙蒙, 罗欣, 张一敏, 等. 钙盐对肉与肉制品肉色的影响及其机理研究进展[J]. 食品科学, 2019, 40(23): 327-333.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181210-122. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Mengmeng, LUO Xin, ZHANG Yimin, et al. A review of recent research on the effect and underlying mechanism of calcium salts on meat color[J]. Food Science, 2019, 40(23): 327-333. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181210-122. <http://www.spkx.net.cn>

肉色是肉品的重要品质特征, 是消费者判断肉的新鲜和安全卫生程度的重要依据, 在很大程度上影响着消

费者的可接受性和购买欲望^[1]。生产中影响肉色的因素众多, 目前已有大量关于pH值、肌红蛋白含量及其化学状

收稿日期: 2018-12-11

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31871731); 现代农业产业技术体系建设专项(CARS-37);

山东省现代农业产业技术体系创新团队建设专项(SDAIT-09-09); 山东省重点研发计划项目(2019GNC106050)

第一作者简介: 张蒙蒙(1992—)(ORCID: 0000-0002-3219-6402), 女, 硕士, 研究方向为肉品科学。

E-mail: 2056615905@qq.com

*通信作者简介: 梁荣蓉(1979—)(ORCID: 0000-0002-8536-1520), 女, 副教授, 博士, 研究方向为肉品科学与肉类加工。

E-mail: lrr327@126.com

态、高铁肌红蛋白还原力、包装及贮藏方式等对肉色影响的研究报道^[2-3]，其对肉色的影响规律也比较清晰。然而，除以上因素外，研究发现钙盐对肉制品的肉色也会产生影响。但是，由于生产过程中添加钙盐的目的往往用于改善生鲜肉的嫩度，或者作为肉制品营养强化剂和低钠肉制品的替代盐，并非干预肉色，因而其对肉色的影响并未引起过多的关注。

钙可激活肌肉内源钙蛋白酶活性^[4-5]，促进蛋白质的降解进而提高肉品嫩度^[6-7]，因而，它往往应用于宰后肌肉的嫩化。但有学者发现该处理虽然能显著改善肉的嫩度，但是有时也会对肉色产生不良影响。Bunmee等^[6]在对牛背最长肌中注射10%的250 mmol/L氯化钙溶液时发现牛肉嫩度显著提高，但其肉色稳定性却显著降低。有学者在利用钙盐提高生鲜肉嫩度的研究中^[8-10]也发现了类似的问题。同样，在肉制品中添加钙盐时，也容易导致肉制品颜色发生劣变^[11-12]。此外，欧美国家很多企业在采用共挤胶技术生产法兰克福香肠时，为提高海藻酸钠的成膜特性，往往在香肠肉糜中添加钙盐^[13-15]，但是经常出现香肠中心肉色褐变的现象。然而，还有一部分学者得出了不同的结论，他们发现钙盐的使用在一定程度上改善了产品的肉色稳定性^[16-17]。此外，也有人发现钙盐处理并未引起肉色的改变^[18-20]。因此，钙盐对肉色的影响机理尚存在争议，这可能与钙盐的种类、添加的剂量和产品的加工工艺等有关。然而，遗憾的是，目前关于钙盐对肉色的影响及其影响机制的研究还较少。

因此，为明确钙盐对肉与肉制品肉色的影响规律和其影响机制，本文主要从脂质氧化和高铁肌红蛋白还原活性（metmyoglobin reducing activity, MRA）等方面探讨了钙盐影响肉色的可能机制，并总结了近年来钙盐对肉与肉制品肉色影响的研究进展，旨在为钙盐在肉类工业中的合理应用提供借鉴。

1 钙盐在肉类工业中的应用

1.1 提高肉的嫩度

嫩度是衡量生鲜肉品质的重要指标之一，是鲜肉食用品质的限制性因素^[21]，因此提高生鲜肉的嫩度在食品工业生产过程中至关重要。肉的自身嫩化过程主要是肉在贮藏过程中利用自身钙蛋白酶系统以及组织蛋白酶和半胱天冬酶系统中的蛋白水解酶的催化反应^[22]，破坏细胞骨架蛋白并加速肌原纤维降解，进而改善嫩度^[23]。而钙离子可以激活肌肉内源钙蛋白酶系统中的 m -钙蛋白酶活性，促进蛋白质的降解^[18,22-24]，因而，钙盐常用于宰后肌肉的嫩化，且取得了较好的嫩化效果。Ostoja等^[4]发现使用氯化钙溶液处理牛肉，可使其嫩度提高27%~34%。Cao Jinxuan等^[25]采用300 mmol/L氯化钙处理牛背最长

肌，发现该处理在贮藏第4天和第7天时可显著提高肌原纤维蛋白的水解程度进而改善嫩度。Klinhom等^[26]评估了0.05 mol/L柠檬酸、0.2 mol/L氯化钙以及两者的混合物对牛半膜肌肉质特性的影响，发现氯化钙溶液处理能增加牛肉的多汁性和嫩度。

1.2 高钙肉制品的钙源

钙盐除了用于提高肉类产品嫩度外，还可用于开发高钙肉类产品^[19-20]。钙是人类饮食中重要矿物质之一，对人体生理功能、骨骼健康都有着重要作用^[27]。牛肉中的钙质量分数为0.01%~0.09%^[28]，猪肉中的钙质量分数一般为0.5%^[29]，同时由于人们饮食结构和人体吸收等原因，肉中自身的钙含量满足不了消费者日推荐量，矿物质钙元素摄入不足已引起各国的关注。因此，人们在肉品加工中通过添加钙盐来提高钙的摄入量。有学者利用乳酸钙开发高钙水牛肉肉饼，发现添加质量分数1.25%的乳酸钙可以达到钙强化的最佳水平，同时，该处理还可改善产品嫩度，保持其良好的感官特性^[30]。也有人在高钙肠等肉制品中使用钙盐来提高产品钙的含量^[20]。

1.3 低钠肉制品中食盐的部分替代盐

钙盐还可以作为低钠肉制品中氯化钠的部分替代盐使用^[31-32]。氯化钠是食品加工过程中重要的成分，它对肉品的物理性质具有重要作用并能延长其保质期和改善适口性。然而，人体过量摄入氯化钠会导致血压升高进而增加心血管疾病的发病率，也会导致糖尿病、肾病等疾病^[33-34]。因此消费者越来越关注饮食中钠盐的摄入，开发低钠产品已成为一种新趋势。为保证产品的咸味和风味，很多学者利用钙盐替代部分氯化钠生产低钠产品^[11,31-32]。Choi等^[32]采用乳酸钾和抗坏血酸钙替代部分氯化钠（氯化钠质量的40%）用于生产低钠法兰克福香肠，发现30%乳酸钾和10%抗坏血酸钙处理组与对照组具有相似的保水性、质地和感官特性，因此利用这种混合盐有助于更好地开发低钠产品。

然而，在添加钙盐达到以上生产目的的同时，人们也发现钙盐的添加可能会影响最终产品的肉色和肉色稳定性^[4,25-26,35]。

2 钙盐影响肉色的可能机制

生鲜肉在冷藏过程中肌红蛋白不断氧化，肉色稳定性逐渐降低，这将使消费者对肉色的可接受程度降低^[36]。影响肉色稳定性的因素有很多，包括pH值、脂肪氧化、高铁肌红蛋白还原酶活性、线粒体氧气消耗、肌红蛋白氧化特性、乳酸脱氢酶活性等^[2,37-39]。研究认为，钙盐可能会通过改变体系pH值、促进脂质氧化或者降低高铁肌红蛋白还原力等途径来影响肉色稳定性。

2.1 钙盐影响肉的pH值

钙盐处理会影响肉的pH值,而pH值是影响肉品肉色的一个重要因素。Bekhit等^[40]在羊屠宰沥血结束后给胴体灌输占体质量大约10%的0.3 mol/L氯化钙溶液,发现该处理显著加快了羊宰后初期pH值的下降速率。而在宰后初期胴体温度较高时,较快的pH值下降速率容易导致灰白(pale soft exudative, PSE)肉的产生,使肉色苍白。同时,姜姗姗^[10]也发现氯化钙处理的猪背最长肌pH值下降速率加快,推测原因是氯化钙处理后肌肉中的钙离子浓度升高,激活了由钙离子/腺苷-5-磷酸(adenosine monophosphate, AMP)控制的磷酸化酶,加速了糖酵解进程^[41],进而使pH值降低。在肉制品中,Gimeno等^[42]在用抗坏血酸钙替代部分氯化钠开发低钠干发酵香肠时,发现随着抗坏血酸钙添加量增大,产品pH值不断降低,他们认为这不但与乳酸菌生长有关,还与钙盐的添加有关系。

2.2 钙盐影响脂质氧化

脂质氧化可以促进肌红蛋白的氧化^[43]。肉中脂质氧化会产生很多自由基,并生成醛类、酮类以及环氧化合物等复杂氧化产物,其中以丙二醛(malondialdehyde, MDA)、4-羟基-2-壬烯醛(4-hydroxy-2-nonenal, HNE)、己烯醛等醛类产物为主^[44]。上述脂质氧化产物能促进肌红蛋白氧化、降低其氧化还原稳定性进而影响肉色及肉色稳定性^[3,36,44-45]。Chen Cheng等^[46]研究发现脂质氧化的醛类产物可损害线粒体的微观结构,增加其通透性,抑制线粒体介导的高铁肌红蛋白还原过程。作为脂质氧化产物,HNE能共价加合到肌红蛋白的组氨酸上,引起氨基酸序列改变^[45],改变肌红蛋白的三维结构并影响其稳定性,从而促进肌红蛋白的氧化和高铁肌红蛋白(metmyoglobin, MetMb)的形成。

研究发现钙盐的添加可能会促进脂质氧化进程,进而影响肉色^[47-48]。该方面的研究大部分集中在氯化钙。Harris等^[47]发现在未经VE加强饲喂组肉牛中,宰后氯化钙处理的背最长肌牛排在冷藏7 d后的硫代巴比妥酸反应产物(thiobarbituric acid reactive substances, TBARS)值显著高于未注射组和VE加强组,脂质氧化程度更高,这显著影响了牛肉展示期的肉色,虽然改善了宰后初期(1~3 d)的红度值,但是展示7 d后的肉色红度值迅速下降,这说明氯化钙处理加快了脂质氧化,而脂质氧化又促进了肌红蛋白的氧化,导致展示期肉色劣变。Bunmee^[6]和Bekhit^[40]等分别在奶牛肉中和羊肉中也发现了相似的结论,这与一些学者的研究结果^[5,47]是一致的。究其原因可能与钙盐具有一定的氧化催化特性有关^[9,47-49],也可能是因为氯化钙通过刺激脂氧合酶加速了脂质或肌红蛋白的自动氧化进程^[47,50],从而加速了MetMb的形成和

积累。同时,脂质氧化的次级产物又进一步加速了肌红蛋白氧化进而导致肉色劣变^[46]。此外,还有学者认为氯化钙处理可加速肌原纤维蛋白的水解,影响肌肉的光学性质,导致肉色发生劣变^[7-8,21,26]。

肉品中的抗氧化剂和促氧化剂之间的动态平衡影响脂质氧化和蛋白质氧化的稳定性^[51-52]。Lawrence等^[9]指出,乳酸钙和氯化钙是脂质氧化的促氧化剂,而抗坏血酸钙则能抑制脂质氧化。不同的钙盐对肉色的影响机制不尽相同,其产生的结果可能也不完全一致。因此,为了明确其内在机制并实现钙盐的合理利用,需对该机理进一步研究论证。

2.3 钙盐影响高铁肌红蛋白还原力

MRA是宰后肌肉通过酶和非酶促反应再生亚铁氧合肌红蛋白(oxygenated myoglobin, OxyMb)或者脱氧肌红蛋白(deoxymyoglobin, DeoxyMb)的能力^[53],MRA有助于肉色稳定性,是抑制MetMb形成的关键因素^[39]。它包括MetMb还原酶系统与非酶还原系统的还原活力,其中以MetMb还原酶系统的酶促还原反应为主^[54]。高铁肌红蛋白的相对含量是肉色劣变的重要指标^[55]。而MetMb的积累取决于亚铁肌红蛋白的自动氧化速率和MetMb的还原速率。

有研究发现钙盐处理可影响高铁肌红蛋白还原活性。氯化钙可加速脂质氧化和肌红蛋白的氧化速率,提高线粒体的通透性,抑制电子传递链介导的MetMb还原和还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(nicotinamide adenine dinucleotide reduced form, NADH)的产生^[46],从而降低了高铁肌红蛋白的还原力,促进肌红蛋白的氧化并加速肉色的劣变。Bekhit等^[40]发现经氯化钙处理的鲜羊肉与其他处理组(注水组、氯化锌处理组 and 对照组)相比,有更低的烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(nicotinamide adenine dinucleotide, NAD)浓度和较高的还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸(nicotinamide adenine dinucleotide phosphate, NADPH)浓度,同时氯化钙处理组对鲜羊肉肉色有负面影响,即有较高的MetMb积累率和较低的肉色指标。姜姗姗^[10]也发现氯化钙注射处理减弱了线粒体电子传递链对高铁肌红蛋白的还原能力,进而增加了线粒体中丙二醛含量,促进肌红蛋白的氧化,加速了肉的褪色。宰后注射氯化钙溶液使MetMb还原酶活性降低可能与氯化钙溶液会加快宰后肌肉pH值的下降有关,较低的pH值可能偏离了MetMb还原酶的最适pH值范围^[56];也有人认为这可能与注射氯化钙溶液后会促进宰后肌肉的脂质氧化有关,因为脂质氧化产生的自由基能降低还原酶的还原能力,破坏肉中的色素,导致肉色劣变^[46,57]。

而Kim等^[17]发现乳酸钙能通过提高NADH浓度,增高高铁肌红蛋白的还原活性,从而提高牛肉肉色稳定性,这可能是乳酸根的作用,其机制可能是乳酸被线

粒体中的乳酸脱氢酶氧化成丙酮酸,进而形成NADH和 H^+ ,NADH可将电子传递给MetMb的 Fe^{3+} 进而将它还原为 Fe^{2+} ,这个过程有助于MetMb转化为DeoxyMb进而氧合成OxyMb,提高肉色稳定性^[9,50]。因此,不同的钙盐对MRA的影响会存在差异。

3 钙盐对生鲜肉肉色的影响

肌红蛋白是一种水溶性的蛋白质,在肌肉的有氧代谢过程中必不可少。在活体动物中,肌红蛋白可以结合氧气,作为氧的载体将氧传递到线粒体,维持肌体的正常生理功能^[58];动物宰杀充分放血后,肌红蛋白则成为肉的主要呈色物质。其含量的高低和所处的化学状态决定着肉的色泽。肌红蛋白在不同包装条件和加工条件下呈现不同的化学状态,这使肉呈现不同的色泽^[3]。在无氧环境条件下,肌红蛋白常以DeoxyMb(紫红色、易被氧化)的状态存在,使肉呈现紫红色;在氧气比较充足的条件下,它与氧结合形成OxyMb(鲜红色、易被氧化),使肉呈现鲜红色。这两种状态的肌红蛋白被氧化后形成MetMb(棕褐色)^[3],而MetMb的积累导致了肉色的劣变。当MetMb含量小于30%,肉品呈现鲜红色,甚至有时MetMb含量高达30%~40%时,肉色仍然是红色。但是,若MetMb含量处于45%~60%时,肉色则为棕红色,而MetMb含量高达60%~75%时肉色则为红褐色,高于75%时,肉色为棕灰色^[59]。当肉品体系内的肌红蛋白的氧化还原状况发生改变时,肉色会出现变化。诸多研究表明钙盐处理会影响肉色化学变化和肉的色泽。目前应用较多的钙盐有氯化钙、乳酸钙和抗坏血酸钙等,用于生鲜肉处理的钙盐以氯化钙或者乳酸钙为主,其他钙盐的研究相对较少。当前关于钙盐对肉色的影响尚无定论,且不同种类的钙盐对肉色稳定性的影响也存在一定的差异。

3.1 氯化钙对肉色的影响

大多数研究表明氯化钙处理会影响肉品的脂质氧化进程、肌红蛋白的氧化状况和肉的pH值^[40,47,50],进而导致肉色劣变^[6,8,49]。相关研究已经在猪肉和不同品种牛肉中进行。

为研究氯化钙对生肉肉色和肉色稳定性的影响,姜姗姗^[10]以猪背最长肌为研究对象,采用200 mmol/L氯化钙溶液(质量分数5%)处理猪背最长肌,在宰后4、12、24、72、120 h测定品质指标,结果发现氯化钙处理组的猪肉褪色加速,肉色稳定性降低,高铁肌红蛋白还原酶活性降低,MDA含量显著升高,肌红蛋白氧化速率加快。Bunmee等^[6]用250 mmol/L的氯化钙溶液(质量分数10%)处理奶牛牛背最长肌,发现该处理虽然加快了牛肉的嫩化进程,但是却增加了贮藏期的TBARS值,使

肉色稳定性降低,最终降低了产品的红度值和黄度值,这可能与氯化钙的氧化特性相关^[9,48-49]。在宰后注射氯化钙溶液提高水牛肉^[7]和阉牛牛肉^[8]嫩度的研究中也发现了类似的现象。他们认为红度值的下降是因为氯化钙处理加快了肌原纤维的小片化进而降低了肉的红度值^[21,26]。也有许多学者发现注射氯化钙溶液提高了脂质氧化程度,导致了肉色红度值的降低^[5,47]。这可能与钙离子作为金属离子本身具有一定的氧化催化特性有关^[9,47-49],还有学者认为,氯化钙处理可加速肌原纤维蛋白的水解,影响肌肉的光学性质和肉色^[7,8,21,26]。然而,Rajagopal等^[7]在宰后24 h给水牛的背最长肌中注射200 mmol/L的氯化钙(质量分数5%)溶液时发现,该处理显著增加了水牛肉嫩度,但并未对其pH值和肉色等品质指标造成负面影响,这与Bunmee^[6]和姜姗姗^[10]等的研究结论不一致,可能是牛肉品种不同的原因所导致。

3.2 乳酸钙对肉色的影响

为避免氯化钙在肉类嫩化过程中对肉色产生的不良影响,有学者采用乳酸钙替代氯化钙进行处理,发现乳酸钙可以改善肉色,提高肉色稳定性^[16]。Kim等^[17]认为乳酸钙可以降低脂质氧化水平,同时提高NADH浓度和MetMb的还原性,进而改善肉色。Lawrence等^[9]发现,相对于抗坏血酸钙和氯化钙处理组,在-1℃贮藏14 d后注射乳酸钙溶液的牛肉展现了更好的肉色稳定性,其机制与Kim等^[17]所述相同。Cruzen等^[60]研究也发现宰后早期注射200 mmol/L乳酸钙/3 mmol/L三聚磷酸钠(质量分数12%)溶液可以有效降低高氧包装条件下(80% O_2 + 20% CO_2)半膜肌、半腱肌、臀肌在展销期的脂质氧化程度,改善牛肉嫩度和感官品质。刘金鑫^[61]研究发现,乳酸钙处理显著延缓了牛肉冷藏期间的肉色劣变速率,肉色稳定性显著高于对照组,原因可能是乳酸钙减少了肌肉内线粒体的损伤,保护了线粒体内部结构,从而提高了肉色稳定性。

但也有学者得出了相反的结论,认为乳酸钙处理降低了肉色稳定性。Seyfert等^[49]在碎牛肉中添加乳酸钙,发现随乳酸钙浓度的提高,其脂质氧化程度提高,肉色稳定性降低,这可能是绞碎过程破坏了肌肉膜的完整性,暴露了膜脂,氧化程度增大的缘故^[62]。

3.3 抗坏血酸钙对肉色的影响

抗坏血酸钙在一定浓度范围内能抑制脂质氧化,但可加速肌红蛋白的氧化。Lawrence等^[9]对牛腰大肌中注射肉质量分数11%的不同浓度钙盐溶液(0.1、0.2、0.3 mol/L),研究发现抗坏血酸钙注射组的肉色货架期比氯化钙和乳酸钙处理组的货架期短,且随抗坏血酸钙浓度的提高,肉色劣变速率逐渐加快,他们认为这是因为抗坏血酸钙使肌红蛋白产生了更大程度的氧化,从而加快了肉的褪色;同时,该研究也发现氯化钙和乳酸钙

促进了脂质氧化,而抗坏血酸钙则抑制了脂质氧化,所以该结果说明在本研究中抗坏血酸钙虽然促进了肌红蛋白的氧化,但是并未促进脂质氧化。虽然抗坏血酸经常作为抗氧化剂用于抑制生鲜肉色素的氧化^[63],但是,在铁离子或铜离子存在的情况下,它有可能会作为一种促氧化剂^[64]。因此, Lawrence等^[9]猜测在钙离子存在的情况下,也可能会发挥与铁或铜离子相似的作用。同时, Sato等^[65]也曾研究了0~10 g/kg范围内抗坏血酸与脂质氧化和氧化产生的陈腐气味(warmed-over flavor, WOF)的关系,发现当抗坏血酸含量在0.05~0.1 g/kg时脂质氧化程度最大,而当抗坏血酸浓度在1 g/kg以上时脂质氧化被显著抑制。因此,当肉品体系中存在该浓度范围的抗坏血酸时,可能会导致肌红蛋白的氧化,具体原因还有待进一步的研究。

4 钙盐对肉制品肉色的影响

熟肉肉色与熟制前生肉中的肌红蛋白的氧化还原状态有关,因此影响鲜肉肉色的因素也会间接影响熟肉肉色。影响熟肉色泽的因素很多,主要包括原料肉的pH值、肌红蛋白的氧化还原状态、MRA和肌红蛋白的含量等内在原因,加热的温度和时间、包装方式、贮藏的温度和时间、氧气消耗速率、微生物数量以及添加剂等外在因素^[66-69]。在对肉进行热加工时,肌红蛋白暴露于热环境中致使其珠蛋白部分变性,结构展开,使血红素结构暴露出来,在此状态下的血红素结构比自然状态更容易被氧化^[3,66]。因此,熟肉制品的肉色也容易受到外界因素的影响。

许多学者发现在肉制品中添加钙盐也容易导致产品色泽的劣变。Eae等^[12]在制作法兰克福肠的过程中添加质量分数0.122%~0.487%碳酸钙和质量分数0.309%~1.237%柠檬苹果酸钙,发现添加钙盐淡化了法兰克福肠的肉色,降低了产品的红度值,但是,随着钙离子浓度的增加,产品的亮度值逐渐增加。Kim等^[11]用质量分数5%、15%、15%氯化钙(氯化钙占总质量的比例分别为:0.07%、0.21%、0.35%)部分替代法兰克福香肠中的氯化钠(质量分数1.4%),发现随着氯化钙替代比例的增加,产品的pH值逐渐降低,肉色、保水性、质构特性和总体接受性等品质也显著降低。

然而,也有许多学者在腌肉制品中发现了相反的结论,他们认为加入抗坏血酸钙或者乳酸钙在一定程度上能提高产品的肉色,改善腌肉的色泽。Gimeno等^[42]用质量分数2.92%抗坏血酸钙部分替代氯化钠制作低钠干发酵猪肉肠时发现处理组具有更高的红度值、黄度值和较低的亮度值,认为抗坏血酸钙在腌肉制品中可以促进腌肉发色,并起到抗氧化的作用。Choi等^[32]用抗坏血酸

钙和乳酸钾部分替代氯化钠,发现不同剂量(质量分数0.2%、0.4%、0.6%)的抗坏血酸钙处理均可增加低钠法兰克福肠的亮度值和红度值,是一种比较好的低钠肉制品的开发方法。

此外,也有学者指出某些情况下钙盐并未影响肉制品的肉色。Daengprok^[19]和Cáceres^[20]等用乳酸钙、葡萄糖酸钙和柠檬酸钙研发高钙熟肉肠时发现最终产品中钙含量为240、300 mg/100 g时,产品总体始终保持良好的肉色。而Daengprok等^[19]研究发现,在发酵猪肉肠里面添加更大剂量(956~3 182 mg/100 g)的乳酸钙量也不会影响肉色。Marta^[31]和Zhao Jing^[70]等发现低浓度的发现低浓度的氯化钙也未显著影响产品的色泽,这可能是氯化钙浓度较低导致的。

5 结 语

由于钙盐种类、添加剂量、原料肉状态和肉制品的加工方式(腌制、发酵)等的不同,钙盐对肉品肉色的影响可能也不同。因此,在使用过程中应注意以上因素的影响,优化钙盐使用方法,避免钙盐给肉色带来的负面影响。同时,深入探究钙盐对生鲜肉和肉制品肉色与肉色稳定性影响的机制和由其引起的肉色问题,开发适宜的控制技术,这对未来钙盐在肉类中的正常使用和高钙肉制品的开发将具有重要的意义。

参考文献:

- [1] SELLIMI S, KSOUDA G, SLIMA A B, et al. Enhancing colour and oxidative stabilities of reduced-nitrites turkey meat sausages during refrigerated storage using fucoxanthin purified from the Tunisian seaweed *Cystoseira barbata*[J]. Food and Chemical Toxicology, 2017, 107: 620-629. DOI:10.1016/j.fct.2017.04.001.
- [2] SUMAN S P, HUNT M C, NAIR M N, et al. Improving beef color stability: practical strategies and underlying mechanisms[J]. Meat Science, 2014, 98(3): 490-504. DOI:10.1016/j.meatsci.2014.06.032.
- [3] SUMAN S P, JOSEPH P. Myoglobin chemistry and meat color[J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2013, 4(1): 79-99. DOI:10.1146/annurev-food-030212-182623.
- [4] OSTOJA H, CIERACH M. Effect of calcium ions on the solubility of muscular collagen and tenderness of beef meat[J]. Nahrung, 2003, 47(6): 388-390. DOI:10.1002/food.200390087.
- [5] ST ANGELO A J, KOOHMAIAIE M, CRIPPEN K L, et al. Acceleration of tenderization/inhibition of warmed-over flavor by calcium chloride-antioxidant infusion into lamb carcasses[J]. Journal of Food Science, 1991, 56(2): 359-362. DOI:10.1111/j.1365-2621.1991.tb05280.x.
- [6] BUNMEE T, JATURASITHA S, KREUZER M, et al. Can calcium chloride injection facilitate the ageing-derived improvement in the quality of meat from culled dairy cows?[J]. Meat Science, 2014, 96(4): 1440-1445. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.11.002.
- [7] RAJAGOPAL K, OOMMEN G T, KUTTINARAYANAN P, et al. Effect of post rigor marination with calcium chloride on the tenderness,

- colour and palatability traits of buffalo meat[J]. Nutrition and Food Science, 2015, 45(1): 20-38. DOI:10.1108/nfs-06-2014-0058.
- [8] JATURASITHA S, THIRAWONG P, LEANGWUNTA V, et al. Reducing toughness of beef from *Bos indicus* draught steers by injection of calcium chloride: effect of concentration and time postmortem[J]. Meat Science, 2004, 68(1): 61-69. DOI:10.1016/j.meatsci.2004.02.004.
- [9] LAWRENCE T E, DIKEMAN M E, HUNT M C, et al. Effects of calcium salts on beef *longissimus* quality[J]. Meat Science, 2003, 64(3): 299-308. DOI:10.1016/S0309-1740(02)00201-2.
- [10] 姜珊珊. 注射氯化钙溶液对冷却猪肉色泽及其稳定性的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2011: 30-48.
- [11] KIM G D, HUR S J, PARK T S, et al. Quality characteristics of fat-reduced emulsion-type pork sausage by partial substitution of sodium chloride with calcium chloride, potassium chloride and magnesium chloride[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 89: 140-147. DOI:10.1016/j.lwt.2017.10.033.
- [12] EAE B, ADDIS P B, EPLEY R J. Calcium fortified, reduced fat beef emulsion product[J]. Journal of Food Science, 1994, 59(5): 928-932. DOI:10.1111/j.1365-2621.1994.tb08160.x.
- [13] KAMENÍK J. Co-extrusion technology for comminuted meat products: alginate as a "casing" of casingless meat products[J]. MASO International Food Science and Technology, 2014, 1: 49-51.
- [14] COMAPOSADA J, MARCOS B, BOU R, et al. Influence of surfactants and proteins on the properties of wet edible calcium alginate meat coatings[J]. Food Research International, 2018, 108: 539-550. DOI:10.1016/j.foodres.2018.04.002.
- [15] COMAPOSADA J, GOU P, MARCOS B, et al. Physical properties of sodium alginate solutions and edible wet calcium alginate coatings[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 64(1): 212-219. DOI:10.1016/j.lwt.2015.05.043.
- [16] DIKEMAN M E, HUNT M C, KASTNER C L, et al. Effects of enhancing beef *longissimus* with phosphate plus salt, or calcium lactate plus non-phosphate water binders plus rosemary extract[J]. Meat Science, 2004, 67(1): 129-137. DOI:10.1016/j.meatsci.2003.09.015.
- [17] KIM Y H, KEETON J T, SMITH S B, et al. Evaluation of antioxidant capacity and colour stability of calcium lactate enhancement on fresh beef under highly oxidising conditions[J]. Food Chemistry, 2009, 115(1): 272-278. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.12.008.
- [18] 张美枝, 赵雪平, 李正英. 钙激酶基本特性与羊肉嫩化效果研究[J]. 农产品加工, 2015, 8(4): 10-12. DOI:10.3969/j.issn.1671-9646(X).2015.04.034.
- [19] DAENGPROK W, GARNJANAGOONCHORN W, MINE Y. Fermented pork sausage fortified with commercial or hen eggshell calcium lactate[J]. Meat Science, 2002, 62(2): 199-204. DOI:10.1016/S0309-1740(01)00247-9.
- [20] CÁCERES E, GARCIA M L, SELGAS M D. Design of a new cooked meat sausage enriched with calcium[J]. Meat Science, 2006, 73(2): 368-377. DOI:10.1016/j.meatsci.2005.12.016.
- [21] BEKHIT A A, HOPKINS D L, GEESINK G, et al. Exogenous proteases for meat tenderization[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2014, 54(8): 1012-1031. DOI:10.1080/10408398.2011.623247.
- [22] BHAT Z F, MORTON J D, MASON S L, et al. Role of calpain system in meat tenderness: a review[J]. Food Science and Human Wellness, 2018, 7(3): 196-204. DOI:10.1016/j.fshw.2018.08.002.
- [23] 周昌瑜, 楼霄玮, 杜筱婧, 等. 氯化钙注射对鹅肉成熟机制及品质影响的研究[J]. 现代食品科技, 2016, 32(10): 151-159. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.10.024.
- [24] COLLE M J, NASADOS J A, ROGERS J M, et al. Strategies to improve beef tenderness by activating calpain-2 earlier postmortem[J]. Meat Science, 2017, 135: 36-41. DOI:10.1016/j.meatsci.2017.08.008.
- [25] CAO Jinxuan, YU Xiaohui, KHAN M A, et al. The effect of calcium chloride injection on shear force and caspase activities in bovine *longissimus* muscles during postmortem conditioning[J]. Animal, 2012, 6(6): 1018-1022. DOI:10.1017/S1751731111002047.
- [26] KLINHOM P, KLINHOM J, SENAPA J, et al. Improving the quality of citric acid and calcium chloride marinated culled cow meat[J]. International Food Research Journal, 2015, 22(4): 1410-1416.
- [27] SELGAS M D, SALAZAR P, GARCIA M L. Usefulness of calcium lactate, citrate and gluconate for calcium enrichment of dry fermented sausages[J]. Meat Science, 2009, 82(4): 478-480. DOI:10.1016/j.meatsci.2009.04.001.
- [28] 邱翔, 张磊, 文勇立, 等. 四川牦牛、黄牛主要品种肉的营养成分分析[J]. 食品科学, 2010, 31(15): 112-116.
- [29] 朱洪强, 王全凯, 殷树鹏. 野猪肉与家猪肉营养成分的比较分析[J]. 西北农业学报, 2007, 16(3): 54-56. DOI:10.3969/j.issn.1004-1389.2007.03.014.
- [30] IRSHAD A, SHARMA B D, AHMED S R, et al. Effect of incorporation of calcium lactate on physico-chemical, textural, and sensory properties of restructured buffalo meat loaves[J]. Veterinary World, 2016, 9(2): 151-159. DOI:10.14202/vetworld.2016.151-159.
- [31] MARTA A, RAÚL G, FIDEL T, et al. Physicochemical properties and microbiology of dry-cured loins obtained by partial sodium replacement with potassium, calcium and magnesium[J]. Meat Science, 2010, 85(3): 580-588. DOI:10.1016/j.meatsci.2010.03.009.
- [32] CHOI Y M, JUNG K C, JO H M, et al. Combined effects of potassium lactate and calcium ascorbate as sodium chloride substitutes on the physicochemical and sensory characteristics of low-sodium frankfurter sausage[J]. Meat Science, 2014, 96(1): 21-25. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.06.022.
- [33] BIELINSKA K, RADKOWSKI M, GROCHOWSKA M, et al. High salt intake increases plasma trimethylamine N-oxide (TMAO) concentration and produces gut dysbiosis in rats[J]. Nutrition, 2018, 54: 33-39. DOI:10.1016/j.nut.2018.03.004.
- [34] HAN S, CHENG D, LIU N, et al. The relationship between diabetic risk factors, diabetic complications and salt intake[J]. Journal of Diabetes and Its Complications, 2018, 32(5): 531-537. DOI:10.1016/j.jdiacomp.2018.02.003.
- [35] ISTRATI D, IONESCU A, VIZIREANU C. Effects of calcium chloride on sensorial characteristics of adult beef meat[J]. Lucrări Științifice, 2009, 52: 689-693.
- [36] WANG Z, HE Z F, GAN X, et al. Interrelationship among ferrous myoglobin, lipid and protein oxidations in rabbit meat during refrigerated and superchilled storage[J]. Meat Science, 2018, 146: 131-139. DOI:10.1016/j.meatsci.2018.08.006.
- [37] XIN Jianzeng, LI Zheng, LI Xin, et al. The effect of dehydrogenase enzyme activity in glycolysis on the colour stability of mutton during postmortem storage[J]. Journal of Integrative Agriculture, 2017, 16(11): 2646-2654. DOI:10.1016/S2095-3119(16)61622-2.
- [38] LI Meng, LI Xin, XIN Jianzeng, et al. Effects of protein phosphorylation on color stability of ground meat[J]. Food Chemistry, 2017, 219: 304-310. DOI:10.1093/mmy/myy036.
- [39] KING D A, SHACKELFORD S D, RODRIGUEZ A B, et al. Effect of time of measurement on the relationship between metmyoglobin reducing activity and oxygen consumption to instrumental measures of beef *longissimus* color stability[J]. Meat Science, 2011, 87(1): 26-32. DOI:10.1016/j.meatsci.2010.08.013.

- [40] BEKHIT A, ALAYAN M, MORTON J, et al. Effects of calcium chloride, zinc chloride and water infusion on metmyoglobin reducing activity and fresh lamb colour[J]. Journal of Animal Science, 2005, 83(9): 2189-2204. DOI:10.2527/2005.8392189x.
- [41] PÖSÖ A R, PUOLANNE E. Carbohydrate metabolism in meat animals[J]. Meat Science, 2005, 70(3): 423-434. DOI:10.1016/j.meatsci.2004.12.017.
- [42] GIMENO O, ASTIASARÁN I, BELLO J. Calcium ascorbate as a potential partial substitute for NaCl in dry fermented sausages: effect on colour, texture and hygienic quality at different concentrations[J]. Meat Science, 2001, 57(1): 23-29. DOI:10.1016/S0309-1740(00)00070-x.
- [43] GUYON C, MEYNIER A, LAMBALLERIE M D. Protein and lipid oxidation in meat: a review with emphasis on high-pressure treatments[J]. Trends in Food Science and Technology, 2016, 50: 131-143. DOI:10.1016/j.tifs.2016.01.026.
- [44] FAUSTMAN C, SUN Q, MANCINI R, et al. Myoglobin and lipid oxidation interactions: mechanistic bases and control[J]. Meat Science, 2010, 86(1): 86-94. DOI:10.1016/j.meatsci.2010.04.025.
- [45] NAIR M N, SUMAN S P, LI S, et al. Lipid oxidation-induced oxidation in emu and ostrich myoglobins[J]. Meat Science, 2014, 96(2): 984-993. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.08.029.
- [46] CHEN Cheng, YU Qunli, HAN Ling, et al. Effects of aldehyde products of lipid oxidation on the color stability and metmyoglobin reducing ability of bovine *longissimus* muscle[J]. Animal Science Journal, 2018, 89(5): 810-816. DOI:10.1111/asj.12993.
- [47] HARRIS S E, HUFF-LONERGAN E, LONERGAN S M, et al. Antioxidant status affects color stability and tenderness of calcium chloride-injected beef[J]. Journal of Animal Science, 2001, 79(3): 666-677. DOI:10.1080/713655025.
- [48] CHENG J H, WANG S T, OCKERMAN H W. Lipid oxidation and color change of salted pork patties[J]. Meat Science, 2007, 75(1): 71-77. DOI:10.1016/j.meatsci.2006.06.017.
- [49] SEYFERT M, HUNT M C, LUNDESDJÖ A M, et al. Efficacy of lactic acid salts and sodium acetate on ground beef colour stability and metmyoglobin-reducing activity[J]. Meat Science, 2007, 75(1): 134-142. DOI:10.1016/j.meatsci.2006.06.022.
- [50] GEESINK G H, SMULDERS F J M, VAN LAACK R L J M. The effects of calcium-, sodium- and zinc-chlorides treatment on the quality of beef[J]. Sciences Des Aliments, 1994, 61(7): 666-670. DOI:10.1136/adc.61.7.666.
- [51] LUCIANO G, PAUSELLI M, SERVILI M, et al. Dietary olive cake reduces the oxidation of lipids, including cholesterol, in lamb meat enriched in polyunsaturated fatty acids[J]. Meat Science, 2013, 93(3): 703-714. DOI:10.1016/j.meatsci.2012.11.033.
- [52] UTRERA M, PARRA V, ESTÉVEZ M. Protein oxidation during frozen storage and subsequent processing of different beef muscles[J]. Meat Science, 2014, 96(2): 812-820. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.09.006.
- [53] ELROY N N, ROGERS J, MAFI G G, et al. Species-specific effects on non-enzymatic metmyoglobin reduction in vitro[J]. Meat Science, 2015, 105: 108-113. DOI:10.1016/j.meatsci.2015.03.010.
- [54] BEKHIT A E D, FAUSTMAN C. Metmyoglobin reducing activity[J]. Meat Science, 2005, 71(3): 407-439. DOI:10.1016/j.meatsci.2005.04.032.
- [55] POGORZELSKA E, GODZISZEWSKA J, BRODOWSKA M, et al. Antioxidant potential of *Haematococcus pluvialis* extract rich in astaxanthin on colour and oxidative stability of raw ground pork meat during refrigerated storage[J]. Meat Science, 2017, 135: 54-61. DOI:10.1016/j.meatsci.2017.09.002.
- [56] ROSENVOLD K, ANDERSEN H. The significance of pre-slaughter stress and diet on color and color stability of pork[J]. Meat Science, 2003, 63: 199-209. DOI:10.1016/s0309-1740(02)00071-2.
- [57] KILIÇ B, ŞİMŞEK A, CLAUS J R, et al. Encapsulated phosphates reduce lipid oxidation in both ground chicken and ground beef during raw and cooked meat storage with some influence on color, pH, and cooking loss[J]. Meat Science, 2014, 97(1): 93-103. DOI:10.1016/j.meatsci.2014.01.014.
- [58] WITTENBERG J B, WITTENBERG B A. Myoglobin function reassessed[J]. Journal of Experimental Biology, 2003, 206(12): 2011-2020. DOI:10.1242/jeb.00243.
- [59] FEINER G. Color in cured meat products and fresh meat[M]. New York: Elsevier Inc., 2016: 89-101. DOI:10.1016/B978-0-12-809598-0.00005-6.
- [60] CRUZEN S M, KIM Y H, LONERGAN S M, et al. Effect of early postmortem enhancement of calcium lactate/phosphate on quality attributes of beef round muscles under different packaging systems[J]. Meat Science, 2015, 101: 63-72. DOI:10.1016/j.meatsci.2014.11.004.
- [61] 刘金鑫. 不同包装体系中乳酸钙对冷却牛肉肉色稳定性的影响[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2018: 31-32.
- [62] DEVATKAL S K, NAVEENA B M, DEVATKAL S K, et al. Effect of salt, kinnow and pomegranate fruit by-product powders on color and oxidative stability of raw ground goat meat during refrigerated storage[J]. Meat Science, 2010, 85(2): 306-311. DOI:10.1016/j.meatsci.2010.01.019.
- [63] MITSUMOTO M, FAUSTMAN C, CASSENS R G, et al. Vitamins E and C improve pigment and lipid stability in ground beef[J]. Journal of Food Science, 1991, 56(1): 194-197. DOI:10.1111/j.1365-2621.1991.tb08010.x.
- [64] MAHONEY J R, GRAF E. Role of alpha-tocopherol, ascorbic acid, citric acid and EDTA as oxidants in model systems[J]. Journal of Food Science, 1986, 51(5): 1293-1296. DOI:10.1111/j.1365-2621.1986.tb13108.x.
- [65] SATO K, HEGARTY G R. Warmed-over flavor in cooked meats[J]. Journal of Food Science, 2010, 36(7): 1098-1102. DOI:10.1111/J.1365-2621.1971.tb0335.x.
- [66] SUMAN S P, NAIR M N, JOSEPH P, et al. Factors influencing internal color of cooked meats[J]. Meat Science, 2016, 120: 133-144. DOI:10.1016/j.meatsci.2016.04.006.
- [67] CLAUS J R. Color changes in cooked beef[R]. Centennial, Colorado: National Cattlemen's Beef Association, 2007.
- [68] SAKOWSKA A, GUZEK D, GLĄBSKA D, et al. Carbon monoxide concentration and exposure time effects on the depth of CO penetration and surface color of raw and cooked beef *longissimus lumborum* steaks[J]. Meat Science, 2016, 121: 182-188. DOI:10.1016/j.meatsci.2016.06.013.
- [69] BAO Y, PUOLANNE E, ERTBJERG P. Effect of oxygen concentration in modified atmosphere packaging on color and texture of beef patties cooked to different temperatures[J]. Meat Science, 2016, 121: 189-195. DOI:10.1016/j.meatsci.2016.06.014.
- [70] ZHAO Jing, XIONG Youling L.. Nitrite-cured color and phosphate-mediated water binding of pork muscle proteins as affected by calcium in the curing solution[J]. Journal of Food Science, 2012, 77(7): 811-817. DOI:10.1111/j.1750-3841.2012.02766.x.