

腌肉中亚硝酸钠的 使用及风味模型研究



宋永◎著

YANROUZHONG YAXIAOSUANNA DE
SHIYONG JI FENGWEI MOXING YANJIU



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

腌肉中亚硝酸盐的使用及风味模型研究

江苏工业学院图书馆
藏书章

宋永◎著

YANROUZHONG YAXIAOSUANNA DE
SHIYONG JI FENGWEI MOXING YANJIU



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

腌肉中亚硝酸钠的使用及风味模型研究/宋永著. —哈尔滨:黑龙江大学出版社,2008.6

(黑龙江大学学术文库)

ISBN 978-7-81129-061-5

I. 腌… II. 宋… III. 肉制品-腌制-使用-研究 IV. TS251.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 097950 号

责任编辑 赵丽华

封面设计 张 骏

腌肉中亚硝酸钠的使用及风味模型研究

YANROUZHONG YAXIAOSUANNA DE SHIYONG JI FENGWEI MOXING YANJIU

宋 永 著

出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府路 74 号 邮编 150080
电 话 0451-86608666
经 销 新华书店
印 刷 黑龙江省委党校印刷厂
版 次 2008 年 8 月 第 1 版
印 次 2008 年 8 月 第 1 次印刷
开 本 880×1230 毫米 1/32
印 张 4.75
字 数 100 千字
书 号 ISBN 978-7-81129-061-5/T·4

定 价 17.00 元

凡购买黑龙江大学出版社图书,如有质量问题请与本社发行部联系调换

版权所有 侵权必究

前 言

亚硝酸钠作为国家食品卫生法允许使用的食品添加剂,在肉制品加工中被广泛使用。其主要作用在于:首先,与肌红蛋白反应生成亚硝基肌红蛋白,呈粉红色,赋予肉制品诱人的色泽,即发色作用;其次,可以抑制微生物的繁殖,尤其是抑制肉毒梭状芽孢杆菌的繁殖,此菌可以产生肉毒毒素,引起食物中毒,即防腐作用;再次,亚硝酸钠的抗氧化能力可有效地抑制熟肉制品的“过热味(warm over flavor)”的产生。

当亚硝酸钠用量不足时,不能很好地改善肉制品的色、香、味及发挥防腐作用。而过量使用亚硝酸钠则会导致其在肉制品中大量残留,对人体健康产生危害。当人体内过量的亚硝酸钠积累时,可使血液中二价铁离子氧化为三价铁离子,使正常的血红蛋白转变为高铁血红蛋白,失去携氧的能力,出现亚硝酸钠中毒症状,如呕吐、心悸、血压下降、虚脱、呼吸麻痹,甚至危及生命;同时亚硝酸钠能与蛋白质分解产生的各种氨基化合物进行反应,生成致癌的N-硝基化合物,例如亚硝胺等。因此亚硝酸钠的安全性问题引起了人们的广泛关注。由于肉制品加工厂规模大小不一,从业人员素质良莠不齐,在实际使用过程中,亚硝酸钠的添加量往往带有一定的盲目性和经验性。因此研究添加的亚硝酸钠在肉制品中含量的规律既具有理论意义,又具有实践指导作用,可以指导亚硝酸钠在肉品中的投放量和控制其残留量。

腌腊肉制品是肉制品中的代表产品,种类繁多,但其腌制原理和加工过程基本相同,主要工艺为腌制、脱水和成熟。其中腌制是肉品贮藏的一种传统手段,也是肉品生产常用的加工方法。肉的腌制通常是添加食盐、亚硝酸钠(或硝酸钠)、蔗糖和香辛料等辅料对原料肉进行浸渍的过程。在肉的腌制或后续的干燥、成熟过程中,可形成产品诱人的独特风味。而对肉制品风味形成机理的研究一直是肉品科学工作者所关注的领域。一般来说,肉类中的前体物(如氨基酸、肽、核酸、糖类、类脂和维生素等)经过一系列变化,产生的挥发性与非挥发性的成分再发生交互反应,形成最终的风味化合物。而亚硝酸钠的使用对腌肉制品风味到底有何影响还存在争议,是能够形成新的风味化合物,还是因为其抗氧化作用?由于腌肉制品是一个复杂的体系,各种成分之间存在相互影响,为研究腌肉制品风味形成机理带来一定的难度,因此建立简化的肉品风味模型以研究亚硝酸钠对腌肉制品风味的影响,对研究腌肉制品风味形成机理具有一定的指导意义。

在没有发现有效的亚硝酸钠类替代品之前,它将被继续使用。本书探讨了试验条件下腌肉制品中亚硝酸钠含量的预测模型,并建立了适合研究腌肉制品风味的模型系统,以使对亚硝酸钠的使用起到一定的指导作用。

由于时间和能力所限,戕错之处在所难免,恳请读者批评指正。

宋 永
2008 年 4 月

目 录

1	绪 论	1
1.1	肉品生产中使用亚硝酸钠的利与弊	2
1.2	肉品风味化合物获取方法介绍	25
2	肉品中亚硝酸钠含量预测模型的建立	35
2.1	材料与方法	36
2.2	结果与讨论	42
	小 结	57
3	亚硝酸钠对腌肉己醛含量的影响	59
3.1	材料与方法	60
3.2	结果与讨论	64
	小 结	68
4	核糖相关腌肉风味反应模型的建立	69
4.1	材料与方法	70
4.2	结果与讨论	73
	小 结	86
5	核糖相关腌肉风味反应模型的性质	87
5.1	材料与方法	87
5.2	结果与讨论	90
	小 结	104

6 核糖相关物质反应活性及肉中核糖	
含量的变化	106
6.1 材料与方法	107
6.2 结果与讨论	111
小 结	118
附录	119
参考文献	131

1 绪 论

风味、色泽和质构是肉类食品的重要质量特征。新鲜的蒸煮肉是人们喜爱的肉品,但是在贮存过程中会产生异味。腌腊肉制品是肉制品中的代表产品,指原料肉经预处理、腌制、脱水、保藏、成熟而成的一类肉制品。腌腊肉制品除了能产生人们喜欢的色泽,保持微生物稳定性(安全性)外,还能在长期贮存过程中保持其特征风味。

腌腊肉制品包括火腿、腌肉、香肠、灌肠等,这些产品由于加工方法或所用调料的不同,名称繁多。例如,火腿可以分为中式火腿和西式火腿。中式火腿因加工方法、产地和调料不同,又可分为金华火腿、宣威火腿、如皋火腿等;西式火腿又可分为带骨火腿和去骨火腿。关于腌肉,国内有咸肉、腊肉、熏肉等名称,国外多称培根(Bacon)。

尽管腌腊肉制品种类很多,但其腌制原理和加工过程基本相同。其加工的主要工艺为腌制、脱水和成熟。其中腌制是肉品贮藏的一种传统手段,也是肉品生产常用的加工方法。

肉的腌制过程通常是以食盐为主,并添加亚硝酸钠(或硝酸盐)、蔗糖和香辛料等辅料对原料肉进行浸渍的过程。近年来,随着食品科学的发展,在腌制时常加入品质改良剂,如磷酸盐、异维生素 C、柠檬酸等以提高肉的保水性,获得较高的成品

率。而且腌制的目的已从单纯的防腐保藏发展到改善风味和色泽上,提高肉制品的质量,从而使腌制成为许多肉类制品加工过程中的一个重要工艺环节^[1]。

直到 20 世纪初,人们才了解到亚硝酸钠是腌制过程中的重要成分,它与食盐联合作用能够抑制细菌的生长、繁殖和肉毒梭状芽孢杆菌神经毒素的产生^[2,3];另外就是对腌肉的粉红色^[4]和风味^[3]的形成有重要作用;它还发挥抗氧化剂的作用,从而延迟肉品风味劣化的发生,延长肉制品的货架期^[5-8]。

1.1 肉品生产中使用亚硝酸钠的利与弊

虽然亚硝酸钠是一种多功能的食品添加剂,但在肉及肉制品中添加亚硝酸钠仍需引起关注,因为它可能形成 *N*-亚硝胺这类强的致癌物质,尤其在需要高温油炸的腌肉中容易形成,所以减少肉品中添加的亚硝酸钠量是一种有效地降低 *N*-亚硝胺生成的措施。但是由于存在肉毒杆菌污染的危险,肉类工业生产腌制品时仍要使用亚硝酸钠,通常用量在 $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 以上可以达到抑制微生物生长的作用^[9]。只有找到有效而安全的替代物时,减少肉制品中亚硝酸钠的使用量或禁止使用才是合理的。

1.1.1 亚硝酸钠与肉的色泽

色泽是肉类食品重要的外观质量特征,是消费者购买肉和肉制品时主要的评判标准。尽管消费者期待的色泽由于肉制品的不同而有所差别,但是色泽应该与它们对某一特定产品所期待的色泽相一致。例如,消费者希望新鲜肉呈亮樱桃红色;腌肉

制品呈亮桃红色。

肉品色泽虽然受其水分和脂肪含量的影响,但最终是由色素蛋白的数量及其与周围环境的关系决定的^[10]。动物肌肉的红色主要是由肌肉细胞中的肌红蛋白(Mb)(70%~80%)和微血管中的血红蛋白(Hb)(20%~30%)构成,在放血屠宰后的胴体肌肉中90%以上是Mb呈色。细胞色素和过氧化物酶等虽然也含有血红素,但是数量很少,无足轻重。猪肉的色泽受色素(主要是Mb和少量Hb)含量、色素化学形式和肉的结构影响。肌肉色素含量在不同动物品种之间是有变化的,而且也与肌肉的代谢类型有关^[11,12]。红色的氧化型肌肉,如股直肌和股二头肌,其Mb含量分别为 $5.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $5.06 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,高于白色的糖酵解型肌肉,如背最长肌中Mb的含量为 $2.94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[13]。

Mb、氧合肌红蛋白(MbO)和高铁肌红蛋白(MMb)的相对含量影响鲜猪肉的颜色。亮粉红色与MbO有关,而Mb和MMb颜色灰暗或呈棕褐色。同时,肌肉蛋白的状态也影响肉的透明度^[14]。宰后糖酵解期间pH值下降导致肌肉内部反射增加^[15],增加了肉的亮度^[16],减少了光的穿透深度和光通过发色团(如Mb和Hb)时的选择性吸收。Mb、MbO和MMb在肉中的相对数量受氧的可获得性、Mb的自氧化速率和MMb的还原能力的影响。氧的可获得性依氧分压、氧渗透性及氧被肌肉消耗的速率而定。在肉表面形成一层MbO,下面是一层MMb,再下面是Mb。MbO层厚度即从表面到MMb层的距离,依氧的渗透性而定。氧扩散到肉中的深度依赖于肉消耗氧的速率、温度和外部氧压强^[17]。

腌肉制品的色泽主要靠肉中自然色素与腌制用盐发生的化学反应而变化。亚硝肌红蛋白(MbNO)在此加工过程中形成,

赋予产品特征色泽,发色机理见图 1-1^[18]。这是一个缓慢而复杂的过程,导致一系列的微生物、酶、化学反应,这些反应受许多因素,如肉的 pH 值、色素含量、氧化还原潜力、腌制剂的扩散、温度、水分等的影响^[19]。

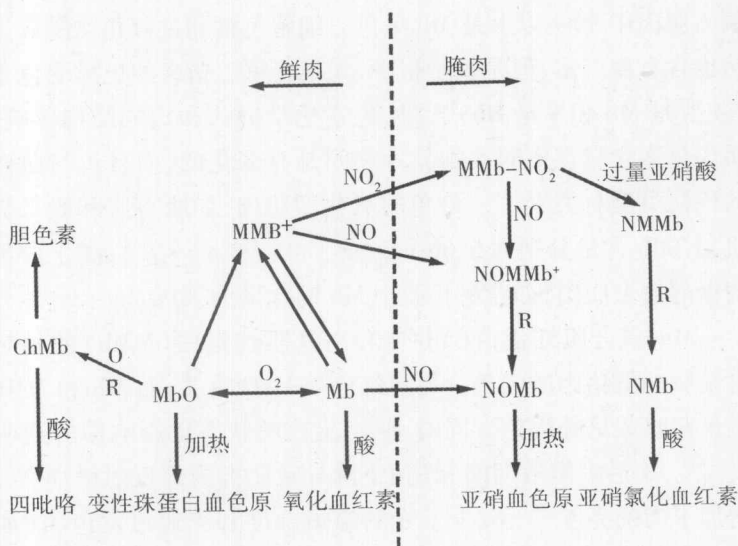


图 1-1 肉和肉制品中色素的反应^[18]

ChMb 是胆肌红蛋白;MbO 是氧合肌红蛋白(Fe^{2+});MMb 是高铁肌红蛋白(Fe^{3+});Mb 是肌红蛋白(Fe^{2+});MMb·NO₂ 是高铁肌红蛋白亚硝酸钠;NOMMb 是亚硝高铁肌红蛋白;NOMb 是亚硝肌红蛋白;NMMb 是硝酸高铁肌红蛋白;NMb 是硝酸肌红蛋白;R 是还原剂;O 是强氧化剂。

使用亚硝酸钠其发色反应比使用硝酸盐更为迅速,一般湿腌时间可缩短约 1/3,干腌可缩短约 1/2 的时间,亚硝酸钠添加量应为肉量的 0.01% ~ 0.02%,多加可使发色更好,但是超过

0.06% 则表现腌渍过度,这可以认为是在亚硝酸的氧化作用下,肌红蛋白的卟啉核被破坏所导致的^[20]。另外,当亚硝酸钠超量使用时,会使肉品变硬,这样对质构造成不良影响。

在亚硝酸钠存在的情况下,肉品在加热过程中形成稳定的粉红色,蒸煮的亚硝酸钠腌制肉中色素的化学结构长期以来是争论的热点,起初认为 2 分子 NO 与 Fe-血红素复合物结合,在血红素平面的两边各有一个 NO 分子^[21]。后来经过研究发现 NO-Fe-血红素复合物含有一个 NO 基团而不是两个^[22,23],那么,对于铁含量为 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的肉制品,需要约 $25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的亚硝酸钠将肌红蛋白转化为亚硝基的形式^[3]。Pierson 等还总结了不同肉制品中发色所需要的亚硝酸钠的用量:腌肉和火腿需要 $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,培根需要 $30 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,维也纳香肠需要 $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,猪腰肉和乡村火腿需要 $70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,法兰克福香肠需要 $52 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

腌肉色泽可以通过测定血红素的含量和完整样品的反射而进行研究。Hornsey 的色素提取方法^[24]可以测定总色素的含量和发色率,所以,这项技术可以跟踪腌制肉品色泽的变化。

1.1.2 亚硝酸钠与肉的风味

1.1.2.1 风味的概念

风味是影响肉类食品总可接受性的一个重要的感官特性。风味有很多的定义,我国规定风味是指品尝过程中嗅觉、味觉和三叉神经感觉的特征的复杂结合,它包括人所能感觉到的食品的香气、味道、口感和外部特征^[25]。美国风味化学学会提出:风味是由吃入口中物质的性质决定的,这些物质通过刺激口中的味觉、嗅觉、痛觉、触觉等受体,所形成的特定的感觉^[26]。英国

标准学会对它的注释为:风味是味觉和嗅觉的结合,受痛觉、热觉和冷觉以及触觉的影响。对于食品风味的研究或评价,涉及生理学、心理学、生物学、化学和物理学等学科,受诸多因素的影响,因而是一个相当困难和复杂的研究领域^[27]。

肉的挥发性化合物决定了香气特性,并对肉的特征风味贡献最大^[28]。毕竟,即使在消费之前,香气也通常影响我们对一种食物的评价。

1.1.2.2 肉品风味形成途径

国内外很多化学工作者都通过实验证实,蒸煮肉制品的香气形成主要是肉类中的前体物(如氨基酸、肽、核酸、糖类、类脂和维生素等)经过一系列变化,产生的挥发性与非挥发性的成分再发生交互反应,形成最终的风味化合物^[26,29],其形成过程见图1-2^[30]。

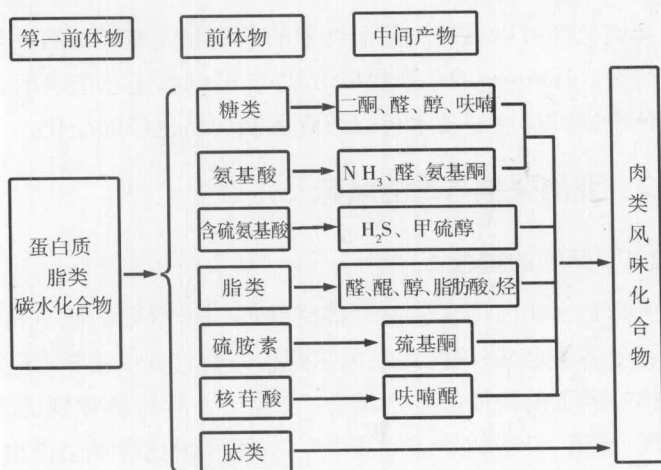


图1-2 肉品风味化合物的形成^[30]

该图说明,有些前体物先生成中间产物,然后再交互反应生成最终产物;有些前体物可以直接降解成最终风味化合物。一般来说,肉类典型风味化合物的形成途径包括:氨基酸和肽类的分解,脂类的分解,硫胺素的分解,糖与氨基酸的美拉德(Mailard)反应等。

氨基酸和多肽的热降解作用需要较高温度,氨基酸通过脱氨、脱羧,形成烃、醛、胺等,其中挥发性羰基化合物是重要的风味物质^[26]。

含硫氨基酸主要指半胱氨酸或胱氨酸,它们在加热时,本身热分解产生一些化合物,如3,5-二甲基-1,2,4-三硫戊烷及噻唑类等,这些化合物都是肉类风味成分中所不可缺少的组成成分,而它们分解产生的巯基乙醛,若继续分解则产生乙醛及硫化氢,可与肉香中其他成分,如2-甲基-4-羟基-二氢呋喃酮等作用,生成更重要的杂环化合物,如2-酮基-3-甲基噻吩和2,4-二羟基-2,5-二甲基-二氢噻吩酮等,这些物质均具有显著的肉香风味。肉香成分中的2,5-二甲基-4-羟基-二氢呋喃酮与胱氨酸反应可得到噻吩类化合物,它们在肉类风味成分中占有极其重要的地位。另外乙醛、硫化氢等小分子亦会互相作用而形成风味化合物。

在较高的温度下,糖会发生焦糖化反应。戊糖生成糠醛,己糖生成羟甲基糠醛。进一步加热,会产生具有芳香气味的呋喃衍生物、羰基化合物、醇类、脂肪烃和芳香烃类。肉中的核苷酸,如肌苷单磷酸盐,加热后产生5-磷酸核糖,然后脱磷酸、脱水,形成5-甲基-4-羟基-呋喃酮。羟甲基呋喃酮类化合物很容易与硫化氢反应,产生非常强烈的肉香气。

硫胺素是一种含硫、氮的双环化合物,当受热时可产生多种

含硫和含氮挥发性香味物质。有研究认为,硫胺素降解的第一步是噻唑环中 C—N 及 C—S 键的断裂形成羟甲基硫基酮,这是一个非常关键的巯基酮中间产物,由此可以得到一系列的含硫杂环化合物。这其中的一些化合物存在于肉香气挥发成分中。据报道,已经鉴定的硫胺素分解产物有 68 种,其中一半以上是含硫化合物,包括脂肪链硫醇、含硫碳酰化合物、硫取代呋喃、噻吩、噻唑、双环化合物和脂环化合物,它们多数具有煮肉的诱人香味。

脂类物质降解可形成畜禽肉的特征风味,脂肪在加热过程中发生氧化反应,生成过氧化物,过氧化物进一步分解生成几百种香气阈值很低的挥发性化合物,包括脂肪族烃、醛类、酮类、醇类、羧酸和脂。脂肪不仅在加热反应中产生香味,而且与 Maillard 反应相互作用,产生一些具有长链烷基取代基的含 O, N 或 S 杂环挥发性化合物,使肉的香味更加和谐和浓郁。但脂质氧化、脂肪酸败也会产生不良的气味。

氨基酸与还原糖之间发生的美拉德反应是形成肉品风味最重要的途径之一。美拉德反应是糖类(单糖和多糖),醛、酮的羰基与氨基酸,多肽或蛋白质在一定条件下(时间、温度、pH 值)进行的一种反应。早在 1912 年,法国化学家美拉德曾发现甘氨酸与葡萄糖的混合物在加热时,会形成颜色为黑色的液体,同时也产生香味物质,称为非酶褐变反应。该反应十分复杂,产生大量的风味化合物,改善了肉类食品的色、香、味,然而也使食品中与风味有关的营养素(游离氨基酸和还原糖)受到一定的损失,而且反应产物又可以相互作用或与肉中其他成分发生反应。

美拉德反应路线见图 1-3^[31], 反应的一般过程总结如下:
 起初, 还原糖和氨基化合物缩合形成席夫碱 (Shiff Base), 席夫碱经环化形成 *N*-取代糖基胺; 随后, *N*-取代糖基胺经重排形成 Amadori 重排产物 ARP (1-氨基-1-脱氧-2-酮糖); 接下

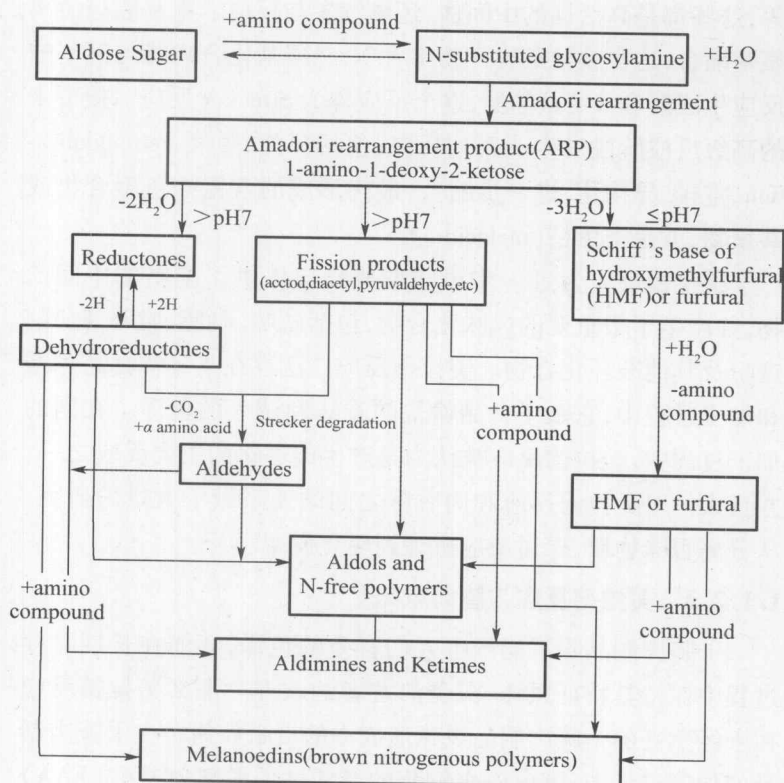


图 1-3 美拉德反应路线图^[31]

来 ARP 的降解路线依反应体系的 pH 值而异。酸性条件下主要是经 1,2 - 烯醇化反应,生成糠醛(戊糖参加反应时)或羟甲基糠醛(己糖参加反应时)。碱性条件下主要是经 2,3 - 烯醇化反应,产生还原酮类(如 4 - 羟基 - 5 - 甲基 - 2,3 - 二氢呋喃)和一系列的裂解产物,包括 1 - 羟基 - 2 - 丙酮、丙酮醛、二乙酰基等,这些都是高活性的中间体,还继续参与反应。羰基能与游离氨基缩合,这样就使最终产物中含 N,二羰基化合物能与氨基酸反应生成醛和 α - 氨基酮,这个反应称为 Strecker 反应。接下来的高级反应阶段发生一系列反应,包括环化、脱氢、retroaldolisation、重排、异构化,进一步缩合,最终形成的含氮棕色聚合物或共聚物,就是类黑精(melanoïdin)。

美拉德反应为进一步风味形成反应提供了丰富的中间产物,并产生了很重要的风味化合物,包括呋喃、吡嗪、吡咯、噻唑、噻吩及其他杂环化合物。美拉德反应广泛存在于日常食品贮藏和加工过程中,它赋予食品愉快的香味和诱人的色泽。在肉的加工过程中,美拉德反应被认为是产生肉香味的主要反应之一,并且人们对美拉德反应和肉香味之间的关系做了大量的研究,从分离香味物质、探讨反应机理到建立模型^[32,33]。

1.1.1.2.3 美拉德反应与腌肉风味

干腌肉制品除了能产生人们喜爱的色泽,还能在长期贮存过程中保持其特征风味,深受消费者的欢迎。那么美拉德反应在未经烹饪的干腌肉制品风味形成中的贡献如何?在干腌肉制品的加工过程中,蛋白质水解酶的高活性使游离氨基酸(FAA)浓度显著增加(表 1-1),肉中糖原和核苷水解会生成葡萄糖和核糖,这样就为风味物质的形成提供了前体物。