

## 金华火腿加工过程中肌肉肌内脂的水解变化研究\*

余兴军 童群义

(江南大学食品学院, 无锡 214036)

**摘 要** 研究了金华火腿股二头肌(*biceps femoris*)肌内脂肪在加工过程中不同时期的水解变化情况。肌内脂使用氯仿-甲醇溶液提取,采用固相萃取法将中性脂(主要为甘油酯)、游离脂肪酸和磷脂分离,用毛细管气相色谱分别分析甘油酯、游离脂肪酸和磷脂脂肪酸的种类与比例。通过比较不同时期样品的色谱结果,发现在金华火腿原料中磷脂脂肪酸的不饱和脂肪酸百分含量较高,尤其是多不饱和脂肪酸的含量高达 49.22%。且在金华火腿成熟过程中,磷脂水解作用显著,而甘油酯脂肪酸百分比比例比较稳定,说明甘油酯水解作用相对较弱。

**关键词** 金华火腿,干腌火腿,固相萃取,磷脂,脂肪水解

金华火腿是我国优良的传统肉制品,其肉色红润、香气浓郁、皮薄骨细、形似竹叶,素以色、香、味、形“四绝”闻名,距今已有 1 200 多年的生产历史<sup>[1]</sup>。它与西式传统火腿(如西班牙 Iberian、Serrano 火腿、意大利 Parma 火腿、法国 Bayonne 火腿等)同属于干腌火腿(dry-cured ham),是一类高档的肉制品。金华火腿选用浙江金华地区特种猪“金华猪”后腿为原料,经低温下盐腌,并在自然条件下 8~10 个月的发酵成熟,得到的产品具有独特的风味,深受消费者喜爱。许多研究表明,干腌火腿的风味与脂肪水解以及继续进行的不饱和脂肪酸自动氧化作用密切相关<sup>[2,3]</sup>。

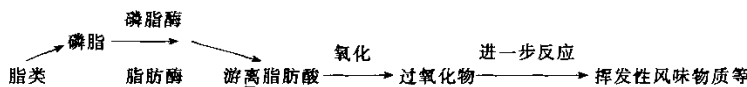


图1 脂肪水解与酶的作用(Fidel Toldrá, 1998)<sup>[7]</sup>

金华火腿风味独特、香气浓郁,与脂肪水解和自动氧化作用有重要的关系。本文主要研究金华火腿肌内脂的水解变化,特别是分别研究肌内脂中甘油酯、磷脂和游离脂肪酸在加工过程中的水解变化趋势,目的是进一步了解金华火腿成熟机理,并在生产中有利于原料的选择和生产的控制。

## 2 试验材料与方法

### 2.1 设备与仪器

氨基固相萃取小柱(Agilent AccuBOND II AMINO Cartridges),SHIMADZU(岛津)GC-14 型毛细管气相色谱,PEG20M 石英毛细管柱(30m×0.53

### 1 金华火腿脂肪水解过程

干腌火腿脂肪分为脂肪组织和肌内脂,脂肪组织又分为皮下脂肪和肌间脂<sup>[4]</sup>。

其中,肌内脂对干腌火腿的风味影响最为重要<sup>[5,6]</sup>。肌内脂的甘油酯和磷脂分别在脂肪酶和磷脂酶水解作用下,水解生成游离脂肪酸,其中的不饱和脂肪酸继续发生脂肪酸自动氧化作用,最后生成干腌火腿风味物质或风味物质前体(见图1)<sup>[7]</sup>。一般认为在干腌火腿加工前、中期以脂肪酸水解作用为主,而自动氧化作用主要在中后期<sup>[8]</sup>。

mm)。

### 2.2 样品加工与处理

取浙江金华地区特种猪“金华猪”后腿原料,加工生产金华火腿。加工过程和方法按照传统金华火腿生产工艺<sup>[1]</sup>。

### 2.3 脂肪提取

取金华火腿加工过程中不同阶段的样品(A)新鲜原料“金华猪”肉(0d)(B)盐腌结束时样品,即火腿加工1个月后(30d)(C)火腿加工3个多月后样品(100d)(D)火腿成熟样品,即为加工8个月后(240d)。取样部位为火腿肌肉的股二头肌(*biceps femoris*)<sup>[9]</sup>。

为充分提取肌内脂中的甘油酯、磷脂和游离脂肪酸脂肪,采用氯仿-甲醇法(CM法)进行提取<sup>[10]</sup>。取样品5g,用60~90mL氯仿:甲醇(体积比1:2)混合液提取。

第一作者:硕士研究生。

\*国家星火计划项目资助(No. 2003EA700019)

收稿时间:2004-09-24,改回时间:2004-11-25

## 2.4 固相萃取法分离肌内脂

氯仿-甲醇法提取的肌肉脂肪内含有中性脂肪、游离脂肪酸和磷脂等,本试验采用固相萃取法进行分离<sup>[11]</sup>。取总脂肪 20 mg 于氯丙基固相萃取小柱(Agilent AccuBOND II AMINO Cartridges)中,用 5 mL 氯仿-丙酮混合液洗脱中性脂肪,5 mL 含 2% 冰醋酸的乙醚溶液洗脱游离脂肪酸,再用 5 mL 甲醇洗脱磷脂,分别收集洗脱液并分别用氮气吹干。

## 2.5 脂肪分析

中性脂肪主要研究甘油酯和磷脂分别皂化、甲酯化,游离脂肪酸也甲酯化,采用 SHIMADZU(岛津)GC-14 型毛细管气相色谱定性定量分别分析甘油酯脂肪酸甲酯、游离脂肪酸甲酯和磷脂脂肪酸甲酯<sup>[11]</sup>。色谱条件:PEG20M 石英毛细管柱(30m × 0.53 mm)程序升温:150℃保持 3 min,再以 3℃/min 升温至 240℃,保持 20 min。汽化室和 FID 检测器温度分别为 260、250℃。色谱输出结果对照脂肪酸标准保留时间定性脂肪酸,并用面积归一化计算脂肪酸的百分含量。

# 3 结果与讨论

## 3.1 甘油酯的水解变化情况

金华火腿在加工制作过程中,从原料(0 d)盐腌结束(30 d)加工过程中(100 d)到成熟样品(240 d),分析其肌肉肌内脂的甘油酯脂肪酸水解变化情况如表 1 所示。肌肉甘油酯中脂肪酸百分比例在不同加工阶段变化不大。其中油酸(C<sub>18:1</sub>)百分含量最高,为 50% 左右,其次为软脂酸(C<sub>16:0</sub>)。这与其他关于干腌火腿原料肌内脂中甘油酯脂肪酸组成和比例是相近的<sup>[6]</sup>。单不饱和脂肪酸(MUFA)比例最高,在原料肉中为 55.98%,而多不饱和脂肪酸(PUFA)百分比例在整个加工过程中都只有 10% 左右。而且,在整个金华火腿加工过程中,脂肪酸百分含量比较稳定。这可以推测是甘油酯脂肪酸在火腿加工过程中水解作用不明显所致。

## 3.2 肌肉磷脂脂肪酸水解变化

由表 2 可知,在金华火腿不同加工阶段,磷脂脂肪酸的百分比例发生很大的变化。在原料肉中(0 d),含量最高的是亚油酸(C<sub>18:2</sub>),百分含量为 43.52%,其次是含量为 24.20% 的油酸(C<sub>18:1</sub>)。而软脂酸(C<sub>16:0</sub>)含量与甘油酯中软脂酸(C<sub>16:0</sub>)相比就明显减少。亚油酸(C<sub>18:2</sub>)含量如此之高则是金华火腿原料(金华地区特种猪“金华猪”后腿)的显著特点,

这也可能就是金华火腿风味独特而且浓郁的重要因素。随着加工时间的延长,软脂酸(C<sub>16:0</sub>)百分含量增加到了 24.49%,亚油酸(C<sub>18:2</sub>)则显著减少,而油酸(C<sub>18:1</sub>)百分水平变化不显著。相应的,饱和脂肪酸(SFA)百分含量显著增加,多不饱和脂肪酸含量显著减少。从这里可以看出,在金华火腿加工制作过程中,多不饱和脂肪酸发生了大量的水解,以致其百分含量显著减少,而饱和脂肪酸发生水解较少,甚至很微弱,单不饱和脂肪酸则可能发生适中的水解。

表 1 甘油酯(GLs)水解变化(以%甘油酯脂肪酸计)

	时 间/d			
	0	30	100	240
C <sub>12:0</sub>	0.58	0.72	3.84	1.39
C <sub>14:0</sub>	1.47	0.35	3.67	1.23
C <sub>16:0</sub>	22.66	24.12	19.64	21.86
C <sub>16:1</sub>	3.55	4.41	3.23	4.61
C <sub>18:0</sub>	9.24	10.32	11.27	8.50
C <sub>18:1</sub>	52.43	43.69	49.14	50.51
C <sub>18:2</sub>	7.68	13.89	2.96	7.46
C <sub>18:3</sub>	1.55	1.12	4.95	2.65
C <sub>20:0</sub>	0.47	0.93	0.59	1.20
C <sub>20:4</sub>	0.37	0.45	0.71	0.59
ΣSFA	34.42	36.44	39.01	34.18
ΣMUFA	55.98	53.10	52.37	55.12
ΣPUFA	9.60	10.46	8.62	10.70

表 2 磷脂(PLs)水解变化(以%磷脂脂肪酸计)

	时 间/d			
	0	30	100	240
C <sub>12:0</sub>	5.77	6.60	8.67	9.51
C <sub>14:0</sub>	2.20	1.24	2.84	1.46
C <sub>16:0</sub>	11.53	15.63	14.80	24.49
C <sub>16:1</sub>	2.73	4.46	2.10	2.57
C <sub>18:0</sub>	3.88	5.6	5.64	9.01
C <sub>18:1</sub>	24.20	20.82	25.37	23.25
C <sub>18:2</sub>	43.52	41.75	35.99	26.49
C <sub>18:3</sub>	1.67	3.56	2.67	1.21
C <sub>20:0</sub>	0.46	0.12	0.56	1.18
C <sub>20:4</sub>	4.03	0.22	1.36	0.83
ΣSFA	23.84	29.19	32.51	45.65
ΣMUFA	26.94	25.28	27.47	25.82
ΣPUFA	49.22	45.53	40.03	28.53

## 3.3 游离脂肪酸含量变化

在金华火腿加工过程中,游离脂肪酸含量变化较复杂,不管甘油酯或磷脂的水解程度如何,其水解的脂肪酸都成为游离脂肪酸。而与此同时,不饱和脂肪酸(尤其是多不饱和脂肪酸)发生脂肪酸自动氧化作用,生成金华火腿的风味物质或风味前体物质。在开始加工时期(0 d),原料肌内脂的游离脂肪酸含油酸

( $C_{18:1}$ )为 41.12%,这一比例与甘油酯中的油酸( $C_{18:1}$ )含量接近。其他游离脂肪酸含量较少,只有亚油酸( $C_{18:2}$ )含量为 14.29%。在金华火腿成熟时,脂肪酸的百分含量发生很大的变化。软脂酸( $C_{16:0}$ )油酸( $C_{18:1}$ )和亚油酸( $C_{18:2}$ )的百分含量分别为 20.17%、29.21%和 28.75%。这些数据与火腿成熟时磷脂脂肪酸比例更接近。这也说明,在金华火腿加工过程中,游离脂肪酸的含量与磷脂脂肪酸水解关系更密切。

3.4 讨论

在肌内脂脂肪酸中,甘油酯和磷脂的脂肪酸首先发生水解作用,释放出游离脂肪酸,而游离脂肪酸中不饱和脂肪酸会继续发生不同程度的脂肪酸自动氧化,生成金华火腿独特风味的物质和风味物质前体。图 3 为甘油酯、磷脂和游离脂肪酸中的总饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸,在金华火腿加工过程中的百分含量变化趋势。由图 3(a)脂肪酸( $\Sigma SFA$ )、单不饱和脂肪酸( $\Sigma MUFA$ )和多不饱和脂肪酸( $\Sigma PUFA$ )百分含量变化趋势可知,甘油酯脂肪酸在整个过程中变化比较稳定,说明甘油酯每种脂肪酸水解水平相似,或者更有可能是甘油酯脂肪酸水解作用较弱。在磷脂脂肪酸中[如图 3(b)],多不饱和脂肪酸发生大量水解使其含量急剧下降,而饱和脂肪

酸含量却大幅上升,相对来说,饱和脂肪酸水解作用较弱。多不饱和脂肪酸剧烈水解,加上单不饱和脂肪酸适中的水解作用,可提供游离脂肪酸大量的不饱和脂肪酸,有利于其继续发生自动氧化。所以在图 3(c)中,游离脂肪酸的多不饱和脂肪酸含量急剧上升后,但随着自动氧化作用使其含量迅速下降。在成熟期(240 d)的游离脂肪酸中,单、多不饱和脂肪酸的含量都呈下降趋势,只有饱和脂肪酸上升,说明不饱和脂肪酸自动氧化,使其含量下降,而相应饱和脂肪酸含量上升。

表 3 游离脂肪酸含量变化(以 % 游离脂肪酸计)

	时间/d			
	0	30	100	240
$C_{12:0}$	5.89	5.93	0.49	0.84
$C_{14:0}$	4.03	0.81	0.00	0.00
$C_{16:0}$	9.97	17.31	17.40	20.17
$C_{16:1}$	4.52	3.70	4.67	2.55
$C_{18:0}$	9.16	4.83	7.00	10.57
$C_{18:1}$	41.12	17.30	39.67	29.21
$C_{18:2}$	14.29	30.40	22.39	28.75
$C_{18:3}$	3.23	12.81	4.73	0.32
$C_{20:0}$	3.92	1.88	1.11	6.74
$C_{20:4}$	3.88	5.05	2.55	0.85
$\Sigma SFA$	32.97	30.75	26.00	38.32
$\Sigma MUFA$	45.63	21.00	44.34	31.76
$\Sigma PUFA$	21.39	48.25	29.67	29.92

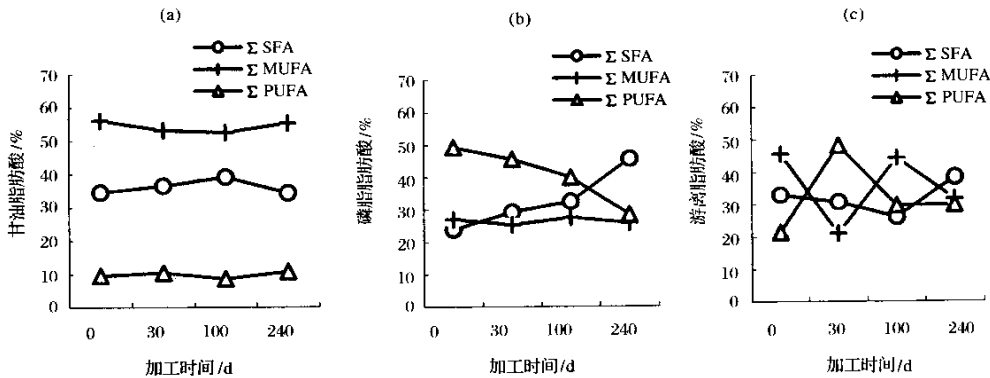


图 2 金华火腿加工过程中,甘油酯 3(a)、磷脂 3(b)和游离脂肪酸 3(c)中的总饱和脂肪酸( $\Sigma SFA$ )、单不饱和脂肪酸( $\Sigma MUFA$ )、多不饱和脂肪酸( $\Sigma PUFA$ )含量变化趋势

4 小结

在金华火腿加工成熟过程中,肌内脂水解和自动氧化是其形成火腿浓郁风味的重要因素。但火腿肌内脂中的甘油酯、磷脂的水解贡献作用是不相同的。

在金华火腿原料肌内脂中磷脂的多不饱和脂肪酸含量很高,且在火腿成熟过程中大量水解,为脂肪自动氧化提供大量的不饱和脂肪酸,而甘油酯脂肪酸在加工过程中比较稳定。因此,磷脂的水解作用显著,而甘油酯的水解作用相对弱些。

## 参 考 文 献

- 1 龚润龙. 金华火腿加工技术[M]. 北京: 科学普及出版社, 1987. 1~6, 26~45
- 2 Gilles Gandemer. Lipids in muscles and adipose tissues, changes during processing and sensory properties of meat product[J]. Meat Science, 2002, 62: 309~321
- 3 Fidel Toldrá, Mónica Flores, Yplanda Sanz. Dry-cured ham flavour: enzymatic generation and process influence[J]. Food Chemistry, 1997, 59, (4): 523~530
- 4 Timon M L, Ventanas J, Carrapiso A I et al. Subcutaneous and intermuscular fat characterization of dry-cured Iberian ham[J]. Meat Science, 2001, 58: 85~91
- 5 Ruiz-Carrascal J, Ventanas J, Cava R et al. Texture and appearance of dry-cured ham as affected by fat content and fatty acid composition[J]. Food Research International, 2000, 33: 91~95
- 6 Martín L, Córdoba J J, Ventanas J et al. Changes in intramuscular lipids during ripening of Iberian dry-cured ham[J]. Meat Science, 1999, 51: 129~134
- 7 Fidel Toldrá. Proteolysis and lipolysis in flavor development of dry-cured meat products[J]. Meat Science, 1998, 49: 101~110
- 8 Moltiva M J, Toldra F, Aristoy M C et al. Subcutaneous adipose tissue lipolysis in the processing of dry-cured ham[J]. J Food Biochem, 1993, 16: 323~335
- 9 Alberto Martín, Juan J. Córdoba, Félix Núñez. Contribution of a selected fungal population to proteolysis on dry-cured ham[J]. International Journal of Food Microbiology, 2004, 94: 55~66
- 10 大连轻工学院等合编. 食品分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994. 148~150
- 11 Garacía-Regueiro JA, Gilbert J, Díaz L et al. Determination of neutral lipids from subcutaneous fat of cured ham by capillary gas chromatography and liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1994, 667: 225~233

## Changes of Fatty Acid in Intramuscular Lipids during Processing of Jinhua Ham

She Xingjun Tong Qunyi

(Food School, Southern Yangtze University, Wuxi, 214036, China)

**ABSTRACT** Jinhua ham was analyzed by studying the changes of glycerides, phospholipids and free fatty acids in intramuscular lipids from biceps femoris muscle. Intramuscular lipids were separated by solid-phase extraction (SPE). The elutes were analyzed by capillary gas chromatography respectively. The results displayed a high proportion of polyunsaturated fatty acids (49.22%) of phospholipids in raw materials of Jinhua ham. And the proportion of fatty acid in phospholipids and free fatty acids changed greatly, but little change affected the fatty acid composition and proportion of glycerides during Jinhua ham processing. There seemed a close relationship between the lipolysis of phospholipids and the flavors of Jinhua ham, but glycerides contributed relatively less.

**Key words** Jinhua ham, dry-cured ham, solid-phase extraction, phospholipids, lipolysis

## 信息窗

## 第5届上海国际包装和食品加工技术展即将隆重举行

由中国食品和包装机械工业协会、中国包装和食品机械总公司和法国爱博展览集团共同主办的一年一届的中国上海国际包装和食品加工技术展(CHINA PACKTECH & FOODTECH)将于2005年5月18~20日在上海新国际博览中心如期举办第五届。自2000年建展以来,展会规模已经扩大了60%。在展会激烈竞争的今天,CHINA PACKTECH & FOODTECH这一新兴品牌已成为国内同行业中参观商选购设备、了解国内外食品机械和包装机械及相关产品发展趋势及现状的首选展会。

主要参展产品有:各类包装产品、包装材料和包装机械、包装工艺及系统;各类食品机械,包括糖果、糕点、面食、乳品、饮料、油脂、水果、蔬菜、方便休闲食品加工机械;食品、化工、医药化妆品产品的检测分析设备、保鲜设备、自动售货设备、商用设备等。

展会发展至今,主办方已不再满足于只做国内最具影响力的展会,而将目光投向了海外。从本届展会开始,法国爱博展览集团将充分利用其海外的网络优势,广泛宣传展会,吸引国际买家前来参观选购设备,使CHINA PACKTECH & FOODTECH展成为真正意义上的国际展。

此次展会承接以往仍将与中国国际食品饮料展(SIAL CHINA)同期同地举办,两大展会强强携手,将以22 000 m<sup>2</sup>的超大规模亮相,专业观众将达到4万人。