

欧姆加热与水浴加热对羊肉糜滋味物质及游离脂肪酸的影响

卢忆, 杜新, 戴瑞彤

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 畜产品北京高等学校工程研究中心, 北京 100083)

摘要: 分别以不同电压欧姆加热(5 V/cm、8 V/cm、11 V/cm)以及水浴加热的方法将羊肉糜加热至中心温度95℃,用高效液相色谱法(HPLC)测定其中重要滋味物质(游离氨基酸、5'-核苷酸及其降解产物和丁二酸)含量,同时测定水分、粗脂肪、粗蛋白与盐含量等基本指标,并用气相色谱法(GC)测定其在20 d贮藏期内游离脂肪酸的变化情况。结果发现:欧姆加热低中电压(5 V/cm、8 V/cm)组所得样品具有比水浴加热组样品更浓的鲜味,而高电压组(11 V/cm)滋味较淡。欧姆加热对游离脂肪酸产生具有促进作用,且电压越高,促进作用越强。但高电压组贮藏过程中多不饱和脂肪酸氧化作用较强,可能更易产生不愉快气味。综合来看,欧姆加热低中电压组羊肉糜具有较好的滋味与香味,且略优于传统水浴加热。

关键词: 欧姆加热; 游离氨基酸; 核苷酸降解产物; 丁二酸; 游离脂肪酸

文章篇号: 1673-9078(2015)12-362-369

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.12.054

Effect of Ohmic and Water Bath Heating on Flavor Compounds and Free Fatty Acids of Ground Lamb *Longissimus dorsi* Muscles

LU Yi, DU Xin, DAI Rui-tong

(College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing Higher Institution Engineering Research Center of Animal Product, Beijing 100083, China)

Abstract: Ground lamb *longissimus dorsi* muscles were cooked to a center temperature of 95 °C, in water bath or using ohmic heating with different voltages (5 V/cm, 8 V/cm and 11 V/cm). Taste-active compounds, including free amino acids, succinic acid, 5'-nucleotides and 5'-nucleotide degradation products, were evaluated with high-performance liquid chromatography (HPLC). Chemical components including moisture, protein, crude fat, and sodium chloride were also measured, and the free fatty acid changes during the 20-day storage were evaluated with gas chromatography (GC). The results showed that the samples treated with the low- and medium- voltage (5 V/cm and 8 V/cm) ohmic heating had stronger umami taste than those prepared in the water bath, but the sample treated with high-voltage (11 V/cm) heating had fewer taste-active compounds. Ohmic heating promoted free fatty acid production in a voltage-dependent manner. In the samples treated with high-voltage heating, the oxidation of polyunsaturated fatty acids in meat was strong during the storage, which may have led to the formation of unpleasant aroma. In summary, the samples treated with low- and medium-voltage ohmic heating showed relatively good flavor characteristics, which were slightly better than those prepared in the water bath.

Key words: ohmic heating; free amino acids; nucleotide degradation products; succinic acid; free fatty acids

欧姆加热,又名阻抗加热,是一种新型电加热技术,目前广泛应用于食品解冻、预热、杀菌、烹饪、提取等领域。欧姆加热时,电流通过食品,因食品自身的导电性及不良导体的电阻抗特性,在食品内部发生电能向热能的转化,从而引起食品温度的升高而达到加热目的。与传统加热方式(对流加热、热传导、热辐射)相比,欧姆加热的核心优点是加热速度快,烹饪损失小,温度分布均匀,营养物质保存性较好等。其优势在液态可泵送食品上表现的尤为明显,因此美国农业部(USDA)与食品药品监督管理局(FDA)倡导食品加工者在此类食品的灭菌中采用欧姆加热^[1]。

收稿日期: 2015-02-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31271894)

作者简介: 卢忆(1990-),女,硕士研究生,研究方向:肉制品加工

通讯作者: 戴瑞彤(1966-),女,博士,副教授,研究方向:肉制品加工与贮藏

目前欧姆加热在肉制品加工工业中的应用尚未达到商业规模,主要原因是整块肌肉加热时肌肉的不规则形状影响其与电极的良好接触、肌肉内部组分电导率的不均匀等。然而研究表明,绝大部分市售的肉

糜制品的性质是适合进行欧姆加热的^[2]。目前对于欧姆加热对肉制品品质的影响多集中于肉色、质构、微生物杀灭、脂肪氧化、感官特性及产品毒理性方面^[3]。

肉制品在烹饪过程中,发生一系列复杂的热诱导反应而产生大量的风味化合物,包括非挥发性的滋味化合物和挥发性的香味化合物。其中,滋味来源于肉中一系列的小分子水溶性呈味物质,包括无机盐、游离氨基酸和小肽、核酸代谢产物等,贡献肉制品的甜、咸、苦、酸等味道;香味则主要来源于脂肪氧化降解以及美拉德反应产生的挥发性物质。欧姆加热时,样品温度上升剧烈、加热时间短,其对于热诱导的蛋白质降解、核苷酸降解以及脂肪降解的影响很可能不同于传统加热。此外,在使用交流电进行欧姆加热的系统中,电子传递过程可以激发自由基的产生。前人研究发现,欧姆加热样品与传统加热相比,具有相对较高的氧化还原电位,且在高电压时更明显,高压组样品脂肪氧化程度高于低电压组^[2]。因此,欧姆加热不同电压可能通过影响脂质氧化而进一步影响香味物质产生。本文的目的是研究欧姆加热不同电压对羊肉糜

制品重要滋味物质(游离氨基酸、5'-核苷酸及降解产物、丁二酸)以及重要香味前体物质(游离脂肪酸)的影响,并与水浴加热进行对比,为探究欧姆加热对肉制品品质影响的机理奠定基础。

1 材料与方法

1.1 样品准备

所用样品为24条羊背最长肌,取自宰后24h的7月龄内蒙古巴美羊。对于每一羊背最长肌,取其结缔组织较少的中段(约长30cm),绞碎(Tenfly Thmgb 500 ah 不锈钢绞肉机,5.0mm孔径)成肉糜。称取肉糜重20%的冰水,2.0%的NaCl,0.02%的NaNO₂,配制成冰盐水溶液。将冰盐水分三次加入肉糜中,混合均匀,继续搅拌至肉糜盐溶蛋白析出,粘结成团,所得肉团重220±15g。每一羊背最长肌单独用于一次欧姆加热(OH)或水浴加热(WB)。每一指标测定均重复三次(样品来自三条不同羊背最长肌)。样品分配与处理见表1。

表1 样品分配与加热后处理方法

Table 1 Sample distribution and post-heating treatments of ground lamb *longissimus dorsi* muscles

测定指标	样品羊数	加热方式	加热后处理
滋味物质	12	欧姆加热(电压5V/cm、8V/cm、11V/cm)至肉样中心温度95℃;水浴加热至肉样中心温度95℃	真空包装后在-18℃下冻藏备用
游离脂肪酸	12	欧姆加热(电压5V/cm、8V/cm、11V/cm)至肉样中心温度95℃;水浴加热至肉样中心温度95℃	将每一柱状样品切分为5片厚2cm的肉片,真空包装后分别在4℃下冷藏0、5、10、15、20d。待达到相应冷藏期后取出进行冷冻干燥备用。

1.2 欧姆加热

欧姆加热设备为实验室自制,由供电箱、加热单元和温控箱组成。供电箱功率为3.5kW,可调节电压(0~250V)与频率(0~50Hz),加热时所用频率为50Hz。加热单元由一个聚四氟乙烯管(长16cm,内径4.2cm)和两个不锈钢电极组成。两不锈钢电极可通过螺纹固定在聚四氟乙烯管两侧,旋紧后电极间距为10cm。聚四氟乙烯管上开有三个侧孔(距一侧边缘距离分别为4、8、12cm)以方便进行温度测定。加热时需将肉样填满加热单元,以保持与电极充分的接触,所需肉糜盐水混合物总重为220±10g。加热后得到一个高约10cm、直径约4cm的圆柱状质地均匀的熟肉糜制品。温控箱包括热电偶与数字温度显示屏,热电偶外部配有玻璃套以消除其对电流传导的影响。加热时,热电偶通过侧孔插入至肉样中心轴位置,当三个热电偶读数均达到指定温度时,立即切断电源。

1.3 水浴加热

将220±10g肉糜样品灌入内径4cm塑料肠衣中,使样品长度为10cm。将样品放在95℃恒温水浴锅中进行加热,期间将热电偶穿透肠衣插至样品中心轴处测温,达到指定温度后立即将样品取出。

1.4 基本理化指标测定

1.4.1 水分含量的测定

水分含量的测定依据国标(GB 9695.15-2008)进行^[4]。

1.4.2 粗蛋白含量的测定

粗蛋白含量的测定依据国标(GB 50095-2010)进行^[5]。

1.4.3 粗脂肪含量的测定

粗脂肪含量的测定依据国标(GBT 14772-2008)进行^[6]。

1.4.4 食盐含量的测定

食盐含量的测定依据国标(GB 9695.8-2008)进行^[7]。

1.5 游离氨基酸含量 (FFA)

将样品绞碎, 取 10 g 溶解于 25 mL 5% 三氯乙酸 (TCA) 溶液中, 4 °C 下静置 3 h, 用 Whatman No.4 滤纸过滤。取样品 3 mL, 4 °C 下离心 (9200 g, 10 min) 后用 0.22 μm PVDF 滤膜过滤, 取滤液 1 μL 进样分析。

使用 Agilent-2000 高效液相色谱仪, 色谱柱为 Hypersil ODS C18 column (4.6 mm×250 mm), 紫外检测器, 检测波长为 338 nm。流动相 A 为: 8.00 g/L 乙酸钠, 5.00% 乙酸, 0.50% 四氢呋喃, 225 μL/L 三乙胺, 调节 pH 为 7.20。流动相 B 为: 8.00 g/L 乙酸钠, 2.00% 乙酸, 40.0% 乙腈, 40.0% 甲醇。流动相均使用超声脱气 40 min, 以 0.22 μm 滤膜过滤后使用。梯度洗脱程序为: 0~27.5 min, B 相由 8% 线性增加至 60%, 维持 B 相 60%, 4min; 31.5~34 min, B 相由 60% 线性增至 100%, 流速为 1 mL/min^[8]。

1.6 核苷酸及其降解产物含量

于 20 mL 5% (V/V) 高氯酸溶液中加入冻肉样 (5 g), 震荡混匀, 在 4 °C, 9200 g 下离心 10 min。弃去沉淀, 上清液用 1 M KOH 调节 pH 至 4.3, 以超纯水定容至 25 ml。样品经 0.22 μm 滤膜过滤, 取 10 μL 进样分析。

使用 Agilent-2000 高效液相色谱仪, 色谱柱为 Exformma Technologies Arcus EP-C18 column (4.6 mm×250 mm), 紫外检测器, 检测波长为 254 nm。采用 2% 甲醇/98% 0.05 M 磷酸二氢钾缓冲液 (pH=4.3) 等梯度洗脱, 流速为 0.7 mL/min^[8]。

1.7 丁二酸含量

取冻肉样 10 g, 置于 20 mL 超纯水中, 匀浆后, 在 10000 g 下离心 20 min。上清液用 22 μm 滤膜过滤, 取 10 μL 进样分析。

使用 Agilent-2000 高效液相色谱仪, 色谱柱为 Exformma Technologies Arcus EP-C18 column (4.6 mm×250 mm), 紫外检测器, 检测波长为 214 nm。流动 A 相为 5 mM 磷酸二氢钠缓冲液 (pH 2.4), B 相为甲醇。采用等梯度洗脱, 流动相 A: B 为 90%:10%。流速 0.6 mL/min^[9]。

1.8 滋味活度值 (TAV) 以及鲜味浓度值

(EUC) 的计算^[8]

滋味活度值 (TAV, Taste activity value) 表示肉中滋味物质浓度与这类物质在水中阈值的比值。某类

滋味物质的 TAV 值大于 1, 则认为其在食品中会产生强烈的滋味活性。各滋味物质在水中的阈值参照 Schlichtherle-Cerny & Grosch^[10]

鲜味浓度值 (EUC, Equivalent umami concentration) 表示为衡量呈现谷氨酸钠盐滋味活性的氨基酸类 (天冬氨酸, 谷氨酸) 与 5'-核苷酸整体对于食品鲜味的贡献, EUC 的计算参照 Chen & Zhang^[11], 按照如下公式计算:

$$Y = \sum a_i b_i + 1218 (\sum a_i b_i) (\sum a_j b_j)$$

注: Y 鲜味浓度值 (g/100 g); a_i 天冬氨酸和谷氨酸的浓度 (g/100 g); b_i 天冬氨酸和谷氨酸相对鲜味浓度 (Glu, 1; Asp, 0.077); a_j 每种 5'-核苷酸的浓度 (g/100 g) (5'-肌苷酸, 5'-腺苷酸, 5'-鸟苷酸); b_j 每种 5'-核苷酸的相对鲜味浓度 (5'-IMP, 1; 5'-AMP, 0.18; 5'-GMP, 2.3)。

1.9 游离脂肪酸

首先进行纯脂肪提取。取适量冻干样品, 加入二氯甲烷-甲醇 (2:1) 混合液中静置 1 h, 过滤, 加入 0.2 倍体积的盐水 (7.3 g/L NaCl, 0.5 g/L CaCl₂), 离心 (4 °C、2400 g、15 min) 后取上层液体, 在 44 °C 下旋蒸, 直至蒸干其中有机溶剂。将纯脂肪从旋蒸瓶内壁上刮下, 置于 -20 °C 下冷冻备用。

使用氨丙基硅胶小柱 (500 mg, 6 mL) 分离游离脂肪酸。将适量纯脂肪溶于溶解液 (0.02% 二丁基羟基甲苯溶于正己烷中) 中, 用洗脱液 (2% 乙酸, 98% 乙醚) 洗脱后用氮气吹干。所得物质用溶解 10% 三氯化硼/甲醇溶液中, 在 50 °C 水浴中保温 20 min 中进行甲酯化。甲酯化产物用正己烷提取后进行气相色谱分析。

气相色谱参数: 色谱仪为日本岛津公司 GC-2010 气相色谱仪, 色谱柱为 PEG-20M (CP-Wax, 30 m, I.D.0.32 mm×0.25 μm), 升温条件: 120 °C 保留 3 min, 以 10 °C/min 的速度升温至 190 °C, 以 3 °C/min 升温至 230 °C, 保留 20 min。汽化室温度为 250 °C, 检测器温度为 250 °C, 分流比为 1:1^[12]。

1.10 统计分析

利用 SPSS17.0 对数据进行方差分析, 并在方差分析结果显著时, 应用 Duncan 法进行多重比较。

2 结果与讨论

2.1 基本理化指标

由表 2 可知, 欧姆加热组中, 随着加热电压的增

大, 样品水分含量下降, 其中 11 V/cm 组显著低于 5 V/cm 组与 8 V/cm 组, 而水浴加热组水分含量显著低于三个欧姆加热组。水分含量高低与加热过程中样品汁液损失量有关。欧姆加热组中, 高电压梯度组升温快速, 蛋白质变性剧烈, 肌肉快速热膨胀, 使得其在加热过程中汁液损失量大于低电压组。水浴加热组升温速度慢, 但其加热时间远远长于欧姆加热, 较高的热积温效应可能导致了肌肉组织蛋白质更高的变性程度, 从而使得水浴加热组水分含量显著低于欧姆加热组。

各组粗蛋白、粗脂肪含量的分布与水分含量呈现出相反的规律。欧姆加热组中, 高电压梯度组粗蛋白、粗脂肪含量显著高于低电压梯度组。水浴加热组粗脂肪、粗蛋白含量则显著高于欧姆加热 5 V/cm 组与 8 V/cm 组。高电压梯度组与水浴加热组可能是由于水分的大量损失而显现出较高的粗蛋白、粗脂肪含量。

欧姆加热组中, 随电压升高, 氯化钠含量显著下降。水浴加热组氯化钠含量显著低于欧姆加热 5 V/cm 组与 8 V/cm 组。这可能是由于加热过程中氯化钠随汁液流失大量损失导致的。

表 2 基本理化指标分析

Table 2 Basic physicochemical characterization of ground lamb *longissimus dorsi* samples

	OH 5 V/cm	OH 8 V/cm	OH 11 V/cm	WB
水分含量/%	74.71±0.20 ^a	74.49±0.20 ^a	73.52±0.19 ^c	72.11±0.19 ^d
粗脂肪/%	3.45±0.14 ^a	4.08±0.15 ^b	4.56±0.15 ^c	4.90±0.14 ^c
粗蛋白/%	18.04±0.22 ^a	21.13±0.22 ^b	23.24±0.22 ^c	22.29±0.22 ^d
氯化钠/%	4.25±0.16 ^a	3.25±0.17 ^b	2.81±0.16 ^{bc}	2.39±0.17 ^c

注: a~d 表示不同加热处理组数值中有相同小写字母的差异不显著, $p>0.05$ 。

2.2 游离氨基酸含量

表 3 游离氨基酸、5' 核苷酸及其降解产物、丁二酸含量 (mg/100g)

Table 3 Free amino acid, succinic acid, 5'-nucleotide, and the 5'-nucleotide degradation product content in grounded lamb *longissimus dorsi* samples, following ohmic and water bath heating

	滋味影响	OH5	OH8	OH11	WB
天冬氨酸 (Asp)	鲜味 (+)	3.95±0.12 ^a	2.01±0.10 ^b	2.15±0.21 ^b	1.57±0.22 ^c
谷氨酸 (Glu)	鲜味 (+)	9.81±0.13 ^a	7.69±0.20 ^b	6.24±0.10 ^c	8.09±0.21 ^b
丝氨酸 (Ser)	甜味 (+)	4.16±0.01 ^a	2.96±0.10 ^b	2.65±0.08 ^b	4.39±0.01 ^a
甘氨酸 (Gly)	甜味 (+)	10.05±0.22 ^a	8.98±0.20 ^b	6.46±0.21 ^c	9.47±0.21 ^b
苏氨酸 (Thr)	甜味 (+)	3.25±0.10 ^{ab}	3.02±0.11 ^a	2.15±0.09 ^c	3.35±0.12 ^b
丙氨酸 (Ala)	甜味 (+)	27.72±0.61 ^a	25.58±0.50 ^b	18.16±0.50 ^c	27.33±0.48 ^{ab}
精氨酸 (Arg)	苦味 (-)	7.42±0.12 ^a	6.69±0.11 ^b	4.62±0.10 ^c	7.46±0.01 ^a
组氨酸 (His)	苦味 (-)	0.61±0.01 ^a	0.11±0.01 ^b	0.12±0.00 ^b	0.19±0.01 ^c
酪氨酸 (Tyr)	苦味 (-)	2.69±0.10 ^a	2.29±0.12 ^b	1.54±0.13 ^c	2.61±0.08 ^a
缬氨酸 (Val)	苦味 (-)	2.57±0.09 ^a	2.35±0.10 ^a	1.54±0.08 ^b	2.52±0.11 ^a
苯丙氨酸 (Phe)	苦味 (-)	2.11±0.09 ^a	1.71±0.11 ^b	1.14±0.09 ^c	1.97±0.10 ^a
异亮氨酸 (Ile)	苦味 (-)	2.74±0.11 ^a	2.15±0.10 ^b	1.46±0.11 ^c	2.74±0.01 ^a
亮氨酸 (Leu)	苦味 (-)	4.64±0.20 ^a	4.39±0.21 ^a	2.54±0.20 ^b	4.51±0.20 ^a
蛋氨酸 (Met)	苦味 (-)	1.48±0.04 ^a	1.24±0.02 ^b	0.88±0.05 ^c	1.49±0.11 ^a
赖氨酸 (Lys)	无味	3.77±0.11 ^a	3.20±0.09 ^b	2.22±0.10 ^c	3.84±0.08 ^a
脯氨酸 (Pro)	无味	3.19±0.12 ^a	7.64±0.10 ^b	5.74±0.10 ^c	6.39±0.09 ^d
半胱氨酸 (Cys-s)	无味	0.33±0.01 ^a	0.10±0.01 ^b	0.11±0.00 ^b	0.16±0.00 ^b
5'-鸟苷酸 (5'-GMP)	鲜味 (+)	0.35±0.04 ^a	0.71±0.02 ^b	0.37±0.02 ^a	0.49±0.02 ^c
5'-肌苷酸 (5'-IMP)	鲜味 (+)	16.93±1.20 ^a	23.55±1.02 ^b	22.68±0.99 ^b	13.94±0.92 ^c
5'-腺苷酸 (5'-AMP)	甜味 (+)	2.19±0.05 ^a	3.37±0.07 ^b	3.06±0.06 ^c	3.87±0.05 ^d
次黄嘌呤 (Hx)	苦味 (-)	1.45±0.06 ^a	1.66±0.04 ^b	1.43±0.04 ^a	2.23±0.05 ^c
肌苷 (I)	苦味 (-)	25.43±1.33 ^a	31.12±0.89 ^b	26.27±0.99 ^a	27.13±0.88 ^a
丁二酸	酸味 (-)	3.18±1.02 ^a	10.22±1.00 ^b	31.00±1.01 ^c	30.05±1.00 ^c

注: a~d 表示不同加热处理组数值中有相同小写字母的差异不显著, $p>0.05$ 。

由表 3 可知, 羊肉糜样品中含量最丰富的游离氨

基酸包括丙氨酸、谷氨酸、甘氨酸以及精氨酸。除脯

氨酸外, 欧姆加热 5 V/cm 组样品中各游离氨基酸含量均高于欧姆加热 8 V/cm 组、11 V/cm 组。游离氨基酸含量总体随加热电压的升高而下降, 其中显著下降 ($p < 0.05$) 的氨基酸包括谷氨酸、甘氨酸、精氨酸、苏氨酸、丙氨酸、酪氨酸、蛋氨酸、苯丙氨酸、异亮氨酸以及赖氨酸。水浴加热组与欧姆加热组相比, 各游离氨基酸含量均与欧姆加热 5 V/cm 组或 8 V/cm 组相近 (无显著差异, $p > 0.05$), 而显著高于欧姆加热 11 V/cm 组 ($p < 0.05$)。从游离氨基酸总量上来看 (表 5), 水浴加热组与欧姆加热 5 V/cm 组无显著差异 ($p > 0.05$), 而均显著 ($p < 0.05$) 高于欧姆加热 8 V/cm 组。欧姆加热 11 V/cm 组游离氨基酸总量最低, 显著 ($p < 0.05$) 低于其他三组。

游离氨基酸是肉制品加工过程中肌肉蛋白质在内源酶以及热变性的作用下降解而形成的。肌肉蛋白质降解产生的多肽与游离氨基酸直接作用于滋味, 贡献甜、苦、咸、酸等多种滋味。而游离氨基酸作为肉制品香味产生的前体物质, 也间接作用于肉的香味^[13]。本实验中发现中高电压 (8 V/cm、11 V/cm) 组游离氨基酸含量显著低于低电压 (5 V/cm) 组, 可能是因为在中高电压组的剧烈升温以及较高氧化电势的条件下, 游离氨基酸发生脱氨、脱羧等反应而转化为烃、醛、胺等, 从而使其含量降低。欧姆加热低电压组游离氨基酸含量与水浴加热相近, 说明低电压条件下欧姆加热样品中蛋白质降解产生游离氨基酸的程度与相同温度的水浴加热相当。而提高电压后, 游离氨基酸含量因氧化分解而减少。

2.3 5'-核苷酸及降解产物, 丁二酸含量

5'-核苷酸及其降解产物呈现与游离氨基酸不同的变化规律 (表 3)。随着欧姆加热组加热电压的升高, 5'-核苷酸及降解产物含量先上升, 后下降。欧姆加热 8 V/cm 组 5'-鸟苷酸, 5'-腺苷酸, 次黄嘌呤以及肌苷含量显著高于欧姆加热 5 V/cm 组、11 V/cm 组。水浴加热组与欧姆加热组相比, 5'-腺苷酸与次黄嘌呤的含量显著高于欧姆加热各组, 而 5'-肌苷酸含量显著低于欧姆加热各组。从 5'-核苷酸及降解产物总量上来看, 欧姆加热 8 V/cm 组含量最高, 且显著 ($p < 0.05$) 高于欧姆加热 11 V/cm 组, 水浴加热组与欧姆加热 5 V/cm 组最低, 且之间无显著差异 ($p > 0.05$)。

核酸降解产物是肉制品中最重要的风味物质之一, 主要贡献鲜味。其中 5'-鸟苷酸 (5'-GMP) 与 5'-肌苷酸 (5'-IMP) 被认为是肉中最重要的滋味增加物质, 并同时贡献于一些香味物质的产生^[13]。畜禽肉类中的核苷酸是在熟化过程中热与酶的作用下由 ATP

分解而来的, 其反应过程涉及 ATP 酶、腺苷酸激酶、AMP 脱氨酶、磷酸酯酶、核苷水解酶等酶类的参与, 这些酶类对温度相对稳定。本实验中 8 V/cm 组中含量高于 5 V/cm 组, 可能是由于 8 V/cm 组中更快的升温速度使得酶反应活性强、反应速度快。而 11 V/cm 组含量较低, 可能是由于其剧烈升温使得 5'-核苷酸迅速发生了进一步的分解而致使含量下降。

随着加热电压的提高, 丁二酸含量极显著 ($p < 0.01$) 升高, 欧姆加热 11 V/cm 时含量为 5 V/cm 时的 3.1 倍。水浴加热组与欧姆加热组相比, 丁二酸含量与 11 V/cm 组无显著差异, 而显著高于 5 V/cm 组与 8 V/cm 组。丁二酸, 即琥珀酸, 被认为是海产品中存在的滋味活性最强的物质之一。丁二酸本身具有酸味, 但其一钠盐和二钠盐都具有特殊的鲜味。本实验中发现欧姆加热高电压组以及水浴加热组丁二酸含量显著高于低电压组, 可能是高电压条件下或水浴加热条件下, 氧化反应速率更高或程度更大, 导致了更多丁二酸的形成。

2.4 滋味活度值 (TAV)

表 4 滋味活度值 (仅包括滋味活度值大于 0.1 的滋味前体物)

Table 4 TAV values (only taste-active compounds with TAVs higher than 0.1 are presented here)

	OH 5V/cm	OH 8V/cm	OH 11V/cm	WB
谷氨酸	0.33±0.01 ^a	0.26±0.01 ^c	0.21±0.02 ^b	0.27±0.01 ^c
精氨酸	0.15±0.01 ^a	0.13±0.00 ^c	0.09±0.00 ^b	0.15±0.01 ^a
丙氨酸	0.46±0.01 ^a	0.43±0.01 ^b	0.30±0.00 ^c	0.45±0.00 ^{ab}
5'-肌苷酸	0.68±0.02 ^a	0.94±0.02 ^b	0.91±0.02 ^b	0.56±0.02 ^c
丁二酸	0.32±0.08 ^a	1.02±0.07 ^b	3.10±0.07 ^c	3.00±0.08 ^c

注: a-d 表示不同加热处理组数值中有相同小写字母的差异不显著, $p > 0.05$ 。

滋味活度值是滋味物质对于整体滋味的贡献程度的表征, 滋味活度值大于 1 的物质被认为具有强烈的滋味活性。表 4 是对于本实验中滋味活度值大于 0.1 的滋味前体物进行的统计。在所有的游离氨基酸中, 只有谷氨酸、精氨酸、丙氨酸 3 种氨基酸的滋味活度值大于 0.1, 但均小于 1, 说明在所有游离氨基酸中此三种氨基酸对于样品滋味的贡献最大, 但仍未达到显著影响的水平。在 5'-核苷酸及其降解产物中, 5'-肌苷酸滋味活度值大于 0.1, 且在 8 V/cm 与 11 V/cm 组样品中的滋味活度值接近 1 (分别是 0.91 与 0.94), 说明其对 8 V/cm 组与 11 V/cm 组的鲜味具有较大的贡献。丁二酸在除欧姆加热 5 V/cm 的其余各组中的滋味活度值均 > 1 , 即说明其对各组样品的酸/鲜味具有显著贡献。其中 11 V/cm 组与水浴加热组中丁二酸的滋味

鲜度值最高,达到 3.00 及以上,说明此两组样品可能具有较明显的酸/鲜味。

2.5 滋味物质合计分析

表 5 滋味物质合计分析 (mg/g)

Table 5 Content of certain types of taste-active compounds and EUC values of grounded lamb *longissimus dorsi* samples following ohmic and water bath heating

	OH 5V/cm	OH 8V/cm	OH 11V/cm	WB
游离氨基酸总量 (FAA)	0.89±0.02 ^a	0.82±0.02 ^b	0.59±0.02 ^c	0.88±0.02 ^a
5'-核苷酸及降解产物总量	1.39±0.03 ^a	1.81±0.03 ^b	1.61±0.02 ^c	1.42±0.03 ^a
风味核苷酸含量 ¹	0.18±0.01 ^a	0.26±0.01 ^b	0.24±0.01 ^b	0.17±0.01 ^a
谷氨酸单钠氨基酸含量 (MSG-like) ²	0.13±0.00 ^a	0.10±0.00 ^b	0.08±0.00 ^c	0.10±0.00 ^b
鲜味浓度值 (EUC) ³	22.58±0.87 ^{ab}	24.39±0.86 ^b	18.93±0.90 ^a	15.82±0.88 ^c
苦味物质含量 ⁴	0.51±0.05 ^a	0.53±0.06 ^a	0.42±0.06 ^a	0.53±0.07 ^a
甜味物质含量 ⁵	0.47±0.01 ^{ab}	0.44±0.00 ^a	0.32±0.01 ^c	0.48±0.00 ^b

注: a~d 表示不同加热处理组数值中有相同小写字母的差异不显著, $p>0.05$; 1 风味核苷酸=5'-鸟苷酸+5'-肌苷酸+5'-腺苷酸; 2 鲜味物质 (谷氨酸单钠氨基酸)=天冬氨酸+谷氨酸; 3. 滋味活度值 EUC 的计算参见 1.8; 4 苦味物质=精氨酸+组氨酸+异亮氨酸+亮氨酸+蛋氨酸+苯丙氨酸+缬氨酸+酪氨酸+肌苷+次黄嘌呤; 5 甜味物质=丙氨酸+甘氨酸+丝氨酸+苏氨酸+5'-腺苷酸。

表 5 为不同加热组滋味物质的分类合计分析。其中,风味核苷酸含量、谷氨酸单钠盐氨基酸 (即似味精物质) 以及鲜味浓度含量三个指标从不同方面表征样品的鲜味。鲜味被定义为由谷氨酸单钠 (MSG) 的刺激所引起的味道特征。天冬氨酸单钠也具有相似的鲜味,但其味道强度仅为谷氨酸单钠的 7.7%。此外,5'-肌苷二钠 (IMP)、5'-鸟苷二钠 (GMP)、5'-腺苷二钠 (AMP) 也是产生鲜味的重要物质,它们与味精还具有鲜味协同作用。而鲜味活度值即是综合考虑各鲜味物质的味道强度与协同作用而计算得出的表征鲜味强度的数值。由表 5 可知,欧姆加热 8 V/cm 组与 11 V/cm 组风味核苷酸含量显著高于 5 V/cm 组与水浴加热组。而 5 V/cm 组与 8 V/cm 组鲜味浓度显著高于 11 V/cm 组与水浴加热组。对于谷氨酸单钠盐氨基酸含量,欧姆加热 5 V/cm 组最高,显著高于其他三个加热组。因此,总体来说,欧姆加热低中电压组 (5 V/cm 组与 8 V/cm 组) 样品鲜味最浓,高电压组次之,水浴加热组鲜味浓度最低。

甜味物质包括呈现甜味的游离氨基酸以及 5'-腺苷酸。欧姆加热 5 V/cm 组与水浴加热组甜味物质含量最高,8 V/cm 组次之,11 V/cm 组最低,即欧姆加热低电压组与水浴加热组甜味较浓。苦味主要来源于产生苦味的游离氨基酸以及肌苷与次黄嘌呤。苦味物质含量各加热组之间无显著差异。

总体来看,本实验中使用中低电压 (5 V/cm, 8 V/cm) 进行欧姆加热所得样品滋味物质含量可以达到传统水浴加热的水平,且具有比水浴加热更浓的鲜味。而欧姆加热高电压组 (11 V/cm) 滋味较淡,滋味物质含量显著低于水浴加热,可能是由于其过于剧烈

的升温过程,较短的加热时间和较高的氧化分解强度等。

2.6 游离脂肪酸

表 6 为不同加热组游离脂肪酸含量与组成在 20 d 贮藏期内变化的数据统计。共检测出六种游离脂肪酸,分别为棕榈酸 (C16:0)、棕榈油酸 (C16:1)、硬脂酸 (C18:0)、油酸 (C18:1)、亚油酸 (C18:2) 和亚麻酸 (C18:3)。在 20 d 贮藏期内,随着贮藏时间的延长,除棕榈油酸外的各游离脂肪酸均呈现先上升、再下降、再上升的规律,棕榈油酸则持续上升。游离脂肪酸含量变化是一个动态过程,一方面磷脂与甘油三酯在热、酶等作用下水解生成游离脂肪酸,使游离脂肪酸含量升高;另一方面游离脂肪酸 (尤其是不饱和脂肪酸) 氧化降解成一系列氧化产物,同时游离脂肪酸可以与脂质氧化生成的醇反应产生酯,使游离脂肪酸含量下降。游离脂肪酸随贮藏时间延长曲折上升,可能是这两种反应共同作用的结果。20 d 时,各游离脂肪酸含量在总游离脂肪酸中占的比例由高到低分别是油酸 (37.29%~47.74%)、棕榈酸 (27.03%~31.52%)、硬脂酸 (17.41%~21.84%)、亚油酸 (4.68%~6.57%)、棕榈油酸 (2.25%~2.71%) 和亚麻酸 (0.42%~0.57%),这与王永丽^[4]等的研究结果一致,即肌肉中水解产生的游离脂肪酸以棕榈酸、油酸、硬脂酸和亚油酸为主。

不同加热方式对游离脂肪酸含量有显著影响。20 d 贮藏期间,水浴加热组各游离脂肪酸含量及总含量随时间变化较平缓,且始终显著 ($p<0.05$) 低于各欧姆加热组。对于欧姆加热组,0~15 d 贮藏期间,11 V/cm 组各游离脂肪酸含量及总含量最高,8 V/cm 组其次,

5 V/cm 组最低。其中 11 V/cm 组脂肪酸含量随贮藏时间变化幅度较大, 而低电压组变化较平缓。15~20 d 贮藏期间, 欧姆加热 11 V/cm 组与 5 V/cm 组各游离脂肪酸含量及总含量大幅上升, 而 8 V/cm 组上升较平

缓, 20 d 时其含量低于 5 V/cm 组。这可能是贮藏后期水解反应与氧化反应共同作用的结果, 8 V/cm 组氧化作用可能强于 5 V/cm 组。

表 6 游离脂肪酸 (mg/g 肉)

Table 6 Free fatty acid content of grounded lamb *longissimus dorsi* samples following ohmic and water bath heating

电压		0 d	5 d	10 d	15 d	20 d
棕榈酸 (C16:0)	OH5	1.08±0.01 ^{av}	2.76±0.04 ^{ax}	1.10±0.02 ^{avw}	1.23±0.01 ^{aw}	11.02±0.07 ^{ay}
	OH8	0.79±0.01 ^{bv}	4.64±0.04 ^{bw}	3.03±0.02 ^{bx}	1.07±0.01 ^{by}	2.73±0.07 ^{bz}
	OH11	0.55±0.01 ^{cv}	8.12±0.04 ^{cw}	1.32±0.02 ^{bx}	1.70±0.01 ^{cy}	12.77±0.07 ^{cz}
	WB	0.60±0.01 ^{dv}	2.50±0.04 ^{dw}	0.96±0.02 ^{bx}	1.36±0.01 ^{dy}	1.35±0.07 ^{dy}
棕榈油酸 (C16:1)	OH5	0.07±0.00 ^{av}	0.10±0.00 ^{aw}	0.04±0.00 ^{ax}	0.08±0.00 ^{av}	1.11±0.01 ^{ay}
	OH8	0.11±0.00 ^{bv}	0.16±0.00 ^{bw}	0.11±0.00 ^{bx}	0.10±0.00 ^{by}	0.20±0.01 ^{bz}
	OH11	0.05±0.00 ^{cv}	0.12±0.00 ^{cw}	0.12±0.00 ^{cw}	0.16±0.00 ^{cx}	1.22±0.01 ^{cy}
	WB	0.02±0.00 ^{dv}	0.07±0.00 ^{dw}	0.05±0.00 ^{dx}	0.15±0.00 ^{dy}	0.10±0.01 ^{dz}
硬脂酸 (C18:0)	OH5	0.67±0.00 ^{av}	2.70±0.04 ^{aw}	0.81±0.01 ^{ax}	0.76±0.05 ^{avx}	7.09±0.05 ^{ay}
	OH8	0.46±0.00 ^{bv}	5.33±0.04 ^{bw}	2.97±0.01 ^{bx}	0.67±0.05 ^{by}	1.86±0.05 ^{az}
	OH11	0.36±0.00 ^{cv}	6.39±0.04 ^{cw}	0.88±0.01 ^{cx}	1.11±0.05 ^{cy}	8.42±0.05 ^{az}
	WB	0.43±0.00 ^{dv}	1.68±0.04 ^{dw}	0.59±0.01 ^{dx}	0.98±0.05 ^{dy}	0.93±0.05 ^{az}
油酸 (C18:1)	OH5	0.45±0.00 ^{av}	2.53±0.06 ^{aw}	1.05±0.01 ^{ax}	1.75±0.02 ^{ay}	19.45±0.13 ^{az}
	OH8	0.57±0.00 ^{bv}	2.90±0.06 ^{bw}	2.77±0.01 ^{bx}	1.36±0.02 ^{by}	3.42±0.13 ^{bz}
	OH11	0.48±0.00 ^{cv}	12.84±0.06 ^{cw}	1.50±0.01 ^{cx}	2.67±0.02 ^{cy}	21.83±0.13 ^{cz}
	WB	0.56±0.00 ^{bv}	3.10±0.06 ^{dw}	0.92±0.01 ^{dx}	1.91±0.02 ^{dy}	1.59±0.13 ^{dz}
亚油酸 (C18:2)	OH5	0.23±0.00 ^{av}	0.48±0.01 ^{aw}	0.26±0.00 ^{ax}	0.34±0.00 ^{ay}	1.91±0.01 ^{az}
	OH8	0.19±0.00 ^{bv}	0.51±0.01 ^{bw}	0.52±0.00 ^{cx}	0.24±0.00 ^{by}	0.46±0.01 ^{bz}
	OH11	0.17±0.00 ^{cv}	0.96±0.01 ^{cw}	0.25±0.00 ^{bx}	0.38±0.00 ^{cy}	2.29±0.01 ^{cz}
	WB	0.19±0.00 ^{bv}	0.39±0.01 ^{dw}	0.25±0.00 ^{abx}	0.36±0.00 ^{dw}	0.28±0.01 ^{dw}
亚麻酸 (C18:3)	OH5	0.01±0.00 ^{av}	0.05±0.00 ^{aw}	0.02±0.00 ^{ax}	0.03±0.00 ^{ay}	0.17±0.00 ^{az}
	OH8	0.02±0.00 ^{bv}	0.04±0.00 ^{aw}	0.05±0.00 ^{bx}	0.02±0.00 ^{bv}	0.05±0.00 ^{by}
	OH11	0.01±0.00 ^{cv}	0.14±0.00 ^{bw}	0.02±0.00 ^{cx}	0.04±0.00 ^{cy}	0.21±0.00 ^{cz}
	WB	0.01±0.00 ^{dv}	0.05±0.00 ^{cw}	0.02±0.00 ^{dx}	0.03±0.00 ^{ay}	0.02±0.00 ^{dz}
总脂肪酸	OH5	2.50±0.10 ^{av}	8.61±0.84 ^{aw}	3.28±0.28 ^{abx}	4.19±0.24 ^{abx}	40.75±1.56 ^{ay}
	OH8	2.13±0.10 ^{bv}	13.58±0.84 ^{bw}	9.45±0.28 ^{cx}	3.46±0.24 ^v	8.71±1.56 ^{bx}
	OH11	1.63±0.10 ^{cv}	28.57±0.84 ^{cw}	4.08±0.28 ^{bvx}	6.06±0.24 ^{cx}	46.74±1.56 ^{cy}
	WB	1.81±0.10 ^{bcv}	7.80±0.84 ^{aw}	2.79±0.28 ^{ax}	4.78±0.24 ^{by}	4.27±1.56 ^{by}
UFA/SFA	OH5	31.70±0.46 ^{av}	16.60±0.23 ^{aw}	20.25±0.31 ^{ax}	16.59±0.26 ^{aw}	9.19±0.20 ^{ay}
	OH8	23.40±0.46 ^{bv}	15.39±0.23 ^{bw}	16.60±0.31 ^{bx}	15.05±0.26 ^{bw}	12.24±0.20 ^{by}
	OH11	26.14±0.46 ^{cv}	7.83±0.23 ^{cw}	14.23±0.31 ^{cx}	12.84±0.26 ^{cy}	9.76±0.20 ^{az}
	WB	25.73±0.46 ^{cv}	12.25±0.23 ^{dw}	21.47±0.31 ^{dx}	15.99±0.26 ^{ay}	15.28±0.20 ^{cy}
PUFA/MFA	OH5	0.46±0.01 ^{av}	0.19±0.00 ^{aw}	0.25±0.00 ^{ax}	0.19±0.00 ^{aw}	0.10±0.00 ^{ay}
	OH8	0.30±0.01 ^{bv}	0.18±0.00 ^{bw}	0.19±0.00 ^{bx}	0.18±0.00 ^{bw}	0.14±0.00 ^{by}
	OH11	0.35±0.01 ^{cv}	0.08±0.00 ^{cw}	0.16±0.00 ^{cx}	0.15±0.00 ^{cy}	0.11±0.00 ^{az}
	WB	0.35±0.01 ^{cv}	0.14±0.00 ^{dw}	0.27±0.00 ^{dx}	0.19±0.00 ^{dy}	0.18±0.00 ^{cy}

注: a~d 表示相同贮藏时间不同加热处理组数值中有相同小写字母的差异不显著, $p>0.05$; v~z 表示相同加热处理组不同贮藏时间数值中有相同小写字母的差异不显著, $p>0.05$ 。

从以上数据可以得出, 欧姆加热对于脂肪水解有较强的促进作用, 其脂肪酸产生量大于水浴加热。而欧姆加热高电压组对脂肪水解的促进作用又大于低电压组。这可能是因为欧姆加热高电压组温度上升快, 加快了酶促反应速率。同时, 欧姆加热组贮藏期间游离脂肪酸含量随时间变化幅度较大, 可能是其脂肪氧化作用较强导致的, 在 5~10 d 期间最为显著。且高电压组此现象更为明显。

各加热组样品中不饱和脂肪酸与饱和脂肪酸含量的比值 (UFA/SFA) 随贮藏时间的延长而上升, 变化具有显著性 ($p < 0.05$), 说明贮藏过程中不饱和脂肪酸的水解产生速率大于饱和脂肪酸。欧姆加热 11 V/cm 组与水浴加热组在贮藏期间不饱和脂肪酸比例始终高于欧姆加热 5 V/cm 组与 8 V/cm 组, 但只在 15 d 与 20 d 时具有显著 ($p < 0.05$) 差异, 说明 11 V/cm 组与水浴加热组具有更高的不饱和脂肪酸产生速率。各加热组样品中多不饱和脂肪酸与单不饱和脂肪酸含量的比值 (PUFA/MUFA) 随贮藏时间的延长而显著 ($p < 0.05$) 下降, 说明贮藏过程中多不饱和脂肪酸氧化速率大于单不饱和脂肪酸。20 d 贮藏期间各加热组不饱和脂肪酸组成比例有显著差异。欧姆加热低电压组多不饱和脂肪酸比例高于高电压组 (5 V/cm 组 > 8 V/cm 组 > 11 V/cm 组), 水浴加热组多不饱和脂肪酸比例显著高于欧姆加热 11 V/cm 组, 而与 5 V/cm、8 V/cm 组相近。说明在欧姆加热高电压组样品中多不饱和脂肪酸氧化速率较高。

游离脂肪酸的产生以及适度氧化是肉制品特征风味生成的重要环节, 研究表明, 除了在升温比较剧烈的烧烤条件下, 肉类加热所产生的挥发性风味物质绝大部分源于脂肪氧化, 而这种氧化作用在游离脂肪酸被分解出来之后更加容易进行^[15]。然而, 不饱和脂肪酸尤其是多不饱和脂肪酸的过度氧化又会带来肉制品不愉悦的酸败气味。在本实验中, 欧姆加热组尤其是高电压组中游离脂肪酸的生成量显著高于水浴加热组, 其挥发性风味物质形成量可能更高, 而形成比水浴加热更浓的香味。但高压组贮藏过程中多不饱和脂肪酸氧化作用较强, 可能更易产生不愉悦气味。

3 结论

分别以不同电压欧姆加热 (5 V/cm、8 V/cm、11 V/cm) 与水浴加热的方法将羊肉糜加热至 95 °C, 测定其中重要的滋味物质含量, 以及 20 d 贮藏期内游离脂肪酸的变化情况。发现欧姆加热中低电压 (5 V/cm、8 V/cm) 组所得样品滋味物质含量可以达到传统水浴加热的水平, 且具有比水浴加热更浓的鲜味。而欧姆

加热高电压组 (11 V/cm) 则鲜味较淡, 滋味物质含量显著低于水浴加热。因此欧姆加热较低电压组具有较好的滋味。欧姆加热对于脂质分解为游离脂肪酸的过程具有促进作用, 其游离脂肪酸产生量显著高于水浴加热, 且电压越高, 促进作用越明显。因此, 欧姆加热样品具有比水浴加热组更浓的香味。但高电压组贮藏过程中多不饱和脂肪酸氧化作用较强, 可能更易产生不愉悦气味。综合来看, 欧姆加热中低电压组羊肉糜具有较好的滋味与香味, 且优于传统水浴加热。

参考文献

- [1] FDA-CFSAN (Food, Drug Administration-Center for Food Safety, Applied Nutrition). Kinetics of microbial inactivation for alternative food processing technologies. Ohmic and inductive heating, 2000
- [2] Piette G, Buteau M, Halleux DD, et al. Ohmic cooking of processed meats and its effects on product quality [J]. *Journal of Food Science*, 2004, 69(2): fep71-fep8
- [3] Yildiz-Turp G, Sengun I, Kendirci P, et al. Effect of ohmic treatment on quality characteristic of meat: A review [J]. *Meat Science*, 2013, 93(3): 441-448
- [4] GB 9695.15-2008 《肉与肉制品水分含量测定》
National Standard 9695.15-2008, "Methods of Moisture Content Measurement in Meat and Meat Products"
- [5] GB 50095-2010 《食品中蛋白质的测定》
National Standard 50095-2010, "Methods of Crude Protein Content Measurement in Foods"
- [6] GBT 14772-2008 《食品中粗脂肪的测定》
National Standard 14772-2008, "Methods of Crude Fat Content Measurement in Foods"
- [7] GB 9695.8-2008 《肉与肉制品 氯化物含量测定》
National Standard 9695.8-2008, "Methods of Chloride Content Measurement in Meat and Meat Products"
- [8] Dai Y, Chang H J, Cao S X, et al. Nonvolatile taste compounds in cooked Chinese Nanjing duck meat following postproduction heat treatment [J]. *Journal of Food Science*, 2011, 76(5): C674-C679
- [9] Liu Y, Zhang C, Chen S. Comparison of Active Non-volatile Taste Components in the Viscera and Adductor Muscles of Oyster (*Ostrea rivularis* Gould) [J]. *Food Science and Technology Research*, 2013, 19(3): 417-424
- [10] Schlichtherle-Cerny H, Grosch W. Evaluation of taste compounds of stewed beef juice [J]. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A*, 1998, 207(5): 369-376

- [11] Chen D W, Zhang M. Non-volatile taste active compounds in the meat of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) [J]. Food Chemistry, 2007, 104(3): 1200-1205
- [12] Gecgel U. Changes in some physicochemical properties and fatty acid composition of irradiated meatballs during storage [J]. Journal of Food Science and Technology, 2013, 50(3): 505-513
- [13] Dermiki M, Phanphensophon N, Mottram D S, et al. Contributions of non-volatile and volatile compounds to the umami taste and overall flavour of shiitake mushroom extracts and their application as flavour enhancers in cooked minced meat [J]. Food Chemistry, 2013, 141(1): 77-83
- [14] 王永丽,章建浩,靳国锋,等.风干成熟工艺对风鸭脂质分解氧化影响的研究[J].食品科学,2009,14:81-86
- WANG Yong-li, ZHANG Jian-hao, JIN guo-feng, et al. Effects of Air-drying Ripening Processing on Lipolysis-oxidation of Dry-cured Duck [J]. Food Science, 2009, 14: 81-86
- [15] 龙卓珊.广式腊肠风味形成机理及贮藏期变化研究[D].华中农业大学,2010
- LONG Zhuo-shan. Analysis of Chinese Cantonese sausage flavor formation mechanism and Variation during storage [D]. Huazhong Agricultural University, 2010