

# 撒坝火腿成熟过程中游离氨基酸的变化研究

王燕, 吉杰丽, 朱仁俊

(云南农业大学食品科学技术学院, 云南昆明 650201)

**摘要:** 以云南撒坝火腿为原料, 利用氨基酸自动分析仪检测腌制4月到9月股骨与髌骨之间偏腿背侧肌肉游离氨基酸的变化。结果表明肌肉中的游离氨基酸在成熟期间呈现出先增后降的趋势。腌制到7月时各种游离氨基酸含量最大, 占同时期产品质量的5.39%, 此阶段含量较高的游离氨基酸分别为Glu、Lys、Ala和Ile, 较低的分别为Met、Tyr、His、Asp。整个成熟期间, 含量较高的氨基酸Glu、Lys、Ala、Lys, 含量较低的氨基酸是Cys、Pro、Tyr、Arg。不同的游离氨基酸含量可能使干腌火腿产生不同的风味。

**关键词:** 撒坝火腿; 肌肉; 游离氨基酸; 风味

**文章编号:** 1673-9078(2013)5-1010-1013

## Changes of Free Amino Acids in Saba Ham during Fermentation

WANG Yan, JI Jie-li, ZHU Ren-jun

(College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

**Abstract:** The contents of amino acids in the leg back side muscle between femur and hip in Saba ham were determined by amino acid analyzer during fermentation. The results showed that the free amino acids in the muscles during fermentation first increased and then decreased. In the middle of fermentation, the content of free amino acids reached the largest value, accounting for 5.39% of the products. The free amino acids with high contents were Glu, Lys, Phe and Ile, and the lower-content ones were Cys, Pro, Tyr and Arg. Different free amino acids may play an important role of Saba ham flavor.

**Key words:** saba ham; muscle; free amino acid; flavor

撒坝火腿产于云南昆明市的禄劝县, 以当地撒坝猪及其杂交猪的后腿为原料, 采用独特腌料配方腌制而成的干腌火腿。撒坝火腿的特点在于腿肉切开时清香扑鼻, 色泽鲜艳, 瘦肉呈玫瑰红色, 肥肉呈乳白色且风味独特。目前为止, 国内外对于干腌火腿的风味形成机理进行了大量研究, 结果表明蛋白质分解后的肽与游离氨基酸 (Free Amino Acid, FAA), 以及脂肪分解氧化后的游离脂肪酸等非挥发性物质对干腌火腿的风味起了重要作用<sup>[1-3]</sup>, 且不同部位的肉中游离氨基酸的含量和比例存在差异<sup>[4]</sup>。游离氨基酸作为火腿风味的重要组成成分, 受猪品种、加工工艺、气候等影响。撒坝火腿属于自然发酵火腿, 制作过程中长时间的晾挂风干及特殊环境下的自然发酵为其风味的形成提供了物质基础。国内对于干腌火腿风味物质的研究主要集中在金华火腿, 宣威火腿和如皋火腿, 对云南撒坝火腿游离氨基酸的研究未见报道。本文以云南撒坝火腿为研究对象, 分析发酵成熟过程中游离氨基酸的变化, 为其风味形成的研究和品质改善提供资料。

### 1 材料与方

收稿日期: 2012-12-28

#### 1.1 试验材料

试验样品由云南省禄劝建国牌撒坝火腿厂提供。本批撒坝火腿的制作于12月中旬开始, 次年9月发酵成熟, 加工生产时间长达10个月。取不同腌制时长(腌制4月、5月、6月、7月、8月、9月)产品的股骨与髌骨之间偏腿背侧内部肌肉(皮下3 cm处)作为游离氨基酸测定试材。每次抽3条火腿采样, 现场切块包装, 在-20 °C条件下贮存备用。

#### 1.2 游离氨基酸测定方法

样品自然解冻后, 剔除可见脂肪和筋膜, 绞碎, 精确称取1 g左右, 然后加入10%磺基水杨酸20 mL混合均匀, 于4 °C下放置20 h, 4 °C高速离心10 min后取上清液, 用4 mol/L NaOH调整滤液pH值至6.0, 并定容至50 mL, 经10 kDa超滤膜超滤除去大分子, 装瓶上机, 用日立L-8800氨基酸自动检测仪(日本HITACHI)测定样品中游离氨基酸含量。色谱条件: 标准分析柱4.6 mm×60.0 mm, 反应柱温度: 57.0 °C, 反应器温度: 136.0 °C, 缓冲液流速0.4 mL/min, 茚三酮溶液流速0.350 mL/min, 自动进样20 μL。

#### 1.3 数据统计分析

用Microsoft Excel统计处理, 用SPSS软件进行差

异显著性分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 游离氨基酸总量的变化

随着腌制时间的延长, 游离氨基酸总量的变化如图1。撒坝火腿在腌制4月到9月期间游离氨基酸的总量先升后降, 腌制4月到6月期间游离氨基酸增速缓慢, 6月到7月间含量迅速升高, 腌制7个月时其含量达到最高点为5.39%, 7月以后又缓慢下降。这可能与撒坝火腿中微生物的区系或微生物产生的酶类有关。不同腌制时间游离氨基酸总量差异较大, 其中, 4月和5月差异不显著 ( $P>0.05$ ), 6到9月差异显著 ( $P<0.05$ )。

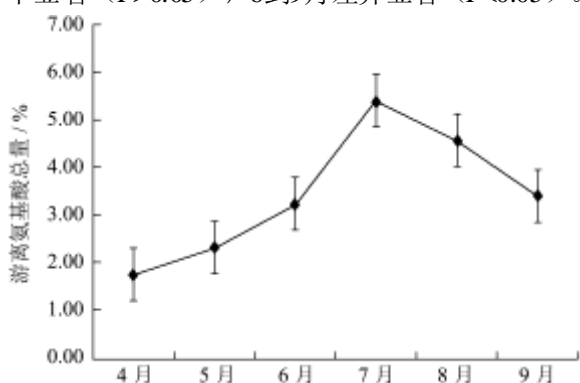


图1 游离氨基酸含量变化趋势

Fig.1 Content change of FAA

撒坝火腿腌制到第4个月时, 当地逐渐进入雨季, 湿度变化大, 微生物生长迅猛, 即为发酵的开始, 此时游离氨基酸含量为1.75%, 与章建浩等<sup>[5]</sup>研究报道的金华火腿盐后含量1.640%相当。腌制到7个月时, 游离氨基酸总量与金华火腿发酵中期含量5.348%相当, 而与金华火腿成熟中期的10.09%有较大差异, 本试验中撒坝火腿仅为5.39%。火腿加工过程中游离氨基酸含量与温度和水分含量相关性显著<sup>[6]</sup>。推测原因可能是云南撒坝火腿是在通风阴凉条件下自然发酵, 年平均气温为15.6℃, 平均降水量966.4 mm; 金华火腿的制作环境年平均气温17.6℃, 在7月和8月间进入高温成熟期(35~37℃), 年平均降水1476.5 mm, 发酵温度与空气湿度均高于撒坝火腿。

### 2.2 游离氨基酸在发酵期间的变化量

表1 撒坝火腿中游离氨基酸在发酵期间的变化量

Table 1 Development of FAA content during fermentation of Saba ham

项目	Saba ham		
	发酵前期 (5月6月)	发酵中期 (7月)	后期 (8月9月)
天数/d	60	30	60
FAA 增加量/(10 <sup>-2</sup> mg/g)	1477.76	2161.78	-2002.24
FAA 日增加量/(10 <sup>-2</sup> mg/g)	24.63	72.06	-30.37

撒坝火腿成熟期的氨基酸日变化量见表1。从腌制时间达到7个月开始, 游离氨基酸的含量变化较大, 腌制到7个月的时候增加了21.62 mg/g, 而到腌制8个月的时候减少了20.02 mg/g。在发酵中期(即腌制7个月)游离氨基酸日增加量最高, 达到0.72 mg/g, 高于章建浩<sup>[1]</sup>等研究的同期的金华火腿的0.62 mg/g。

### 2.3 各种游离氨基酸在成熟期间的变化

撒坝火腿各种游离氨基酸含量在成熟阶段的变化见表2。

各种游离氨基酸的含量均随撒坝火腿发酵成熟进程有不同程度的变化。大体可分为两种趋势, 其中天冬氨酸(Asp)、苏氨酸(Thr)、丝氨酸(Ser)、谷氨酸(Glu)、甘氨酸(Gly)、半胱氨酸(Cys)、缬氨酸(Val)、酪氨酸(Tyr)、苯丙氨酸(Phe)的含量先降低再升高, 腌制到7个月时升至最大值, 随后又逐渐降低; 而丙氨酸(Ala)、蛋氨酸(Met)、异亮氨酸(Ile)、亮氨酸(Leu)、赖氨酸(Lys)、组氨酸(His)、精氨酸(Arg)、脯氨酸(Pro)则是先逐渐升高, 腌制7个月后含量又下降。测得的17种游离氨基酸均在腌制7月时达到最高水平, 说明此时蛋白酶水解活性高, 形成的游离氨基酸多, 这可能与撒坝火腿在腌制过程中气候的变化条件有关。表中除Ala、Cys、Lys、Pro在前期增加不显著, Ala、Cys、Met、Phe、Arg在后期下降不显著外, 其它各种游离氨基酸在腌制过程中都有显著变化。

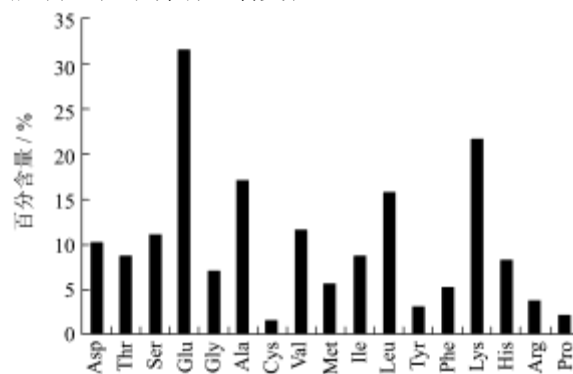


图2 成熟期间各氨基酸所占百分比

Fig.2 The percentage of each amino acid during ripening

各种氨基酸在测试过程中所占的比例如图2所示。在整个成熟过程中Glu、Lys含量较高, 所占百分比分别为31.59%和21.81%, 最高时接近7.00 mg/g, 其次为Ala、Leu, 均在15%以上, 这与乔发东<sup>[7]</sup>、章建浩<sup>[5]</sup>、CordobaJJ<sup>[8]</sup>所分别检测的宣威火腿和金华火腿、伊比利亚火腿结果一致。Glu和Ala作为鲜味氨基酸<sup>[6]</sup>, 相对较高的含量是产品风味的保证。含量较低的为Cys、Pro、Tyr、Arg, 含量均低于3%。撒坝火腿在后熟结束后, 除Asp含量下降50%左右外, 其余氨基酸含

量都升高, Cys和Arg接近成熟前期的10倍, 其它氨基酸都在1~3倍左右。

表2 撒坝火腿发酵期各游离氨基酸含量(10<sup>-2</sup>mg/g)

Table 3 The content of FAA during Saba ham fermentation period

FAA	4月	5月	6月	7月	8月	9月
Asp*	104.90±6.36 <sup>cd</sup>	33.92±2.01 <sup>d</sup>	156.35±65.26 <sup>bc</sup>	208.91±33.65 <sup>ab</sup>	270.43±34.27 <sup>a</sup>	59.48±13.41 <sup>d</sup>
Thr	89.878±5.48 <sup>d</sup>	40.35±2.34 <sup>d</sup>	180.68±4.98 <sup>bc</sup>	249.26±46.58 <sup>a</sup>	221.08±25.48 <sup>ab</sup>	160.03±23.24 <sup>bc</sup>
Ser	113.27±4.06 <sup>c</sup>	27.62±1.02 <sup>d</sup>	172.58±25.56 <sup>b</sup>	235.49±27.88 <sup>a</sup>	228.61±10.87 <sup>a</sup>	173.36±25.68 <sup>b</sup>
Glu*	322.39±30.96 <sup>cd</sup>	310.58±29.81 <sup>cd</sup>	434.07±138.27 <sup>bc</sup>	699.90±5.23 <sup>a</sup>	581.75±46.03 <sup>ab</sup>	429.39±136.88 <sup>bc</sup>
Gly*	72.5±0.85 <sup>de</sup>	51.25±0.64 <sup>e</sup>	133.01±19.53 <sup>bc</sup>	246.27±12.97 <sup>a</sup>	168.50±34.36 <sup>b</sup>	116.97±17.21 <sup>cd</sup>
Ala*	170.76±2.75 <sup>c</sup>	205.56±3.31 <sup>c</sup>	317.14±35.55 <sup>b</sup>	510.47±78.67 <sup>a</sup>	396.36±21.87 <sup>b</sup>	342.67±38.43 <sup>b</sup>
Cys	17.47±2.45 <sup>c</sup>	16.22±4.78 <sup>c</sup>	24.55±4.60 <sup>c</sup>	245.61±42.02 <sup>a</sup>	175.24±4.72 <sup>b</sup>	181.44±0.79 <sup>b</sup>
Val	116.87±0.94 <sup>d</sup>	209.05±61.31 <sup>c</sup>	29.29±19.37 <sup>e</sup>	368.20±14.14 <sup>a</sup>	285.41±25.72 <sup>b</sup>	123.22±11.90 <sup>d</sup>
Met	56.72±4.50 <sup>c</sup>	103.68±8.23 <sup>ab</sup>	115.00±28.71 <sup>ab</sup>	147.91±19.68 <sup>a</sup>	134.91±33.67 <sup>a</sup>	119.37±29.80 <sup>a</sup>
Ile	85.52±7.32 <sup>e</sup>	134.92±6.40 <sup>cd</sup>	170.55±22.98 <sup>bc</sup>	234.44±28.23 <sup>a</sup>	212.12±11.43 <sup>ab</sup>	160.81±21.65 <sup>cd</sup>
Leu	156.58±9.08 <sup>e</sup>	233.98±13.60 <sup>d</sup>	285.04±43.33 <sup>bc</sup>	396.27±40.77 <sup>a</sup>	359.02±5.07 <sup>ab</sup>	277.41±42.16 <sup>d</sup>
Tyr	30.33±4.62 <sup>e</sup>	120.10±18.38 <sup>ab</sup>	83.84±8.97 <sup>cd</sup>	169.25±39.81 <sup>a</sup>	149.11±12.57 <sup>ab</sup>	104.94±12.33 <sup>bc</sup>
Phe	52.61±3.38 <sup>b</sup>	236.85±15.34 <sup>a</sup>	208.21±55.02 <sup>a</sup>	285.65±23.12 <sup>a</sup>	246.41±25.05 <sup>a</sup>	204.65±54.09 <sup>a</sup>
Lys	215.66±11.80 <sup>e</sup>	262.95±14.63 <sup>c</sup>	444.97±31.49 <sup>bc</sup>	682.81±50.06 <sup>a</sup>	532.72±63.75 <sup>b</sup>	430.99±30.54 <sup>cd</sup>
His	82.43±4.20 <sup>cd</sup>	96.04±4.90 <sup>cd</sup>	107.63±21.54 <sup>bc</sup>	179.47±8.44 <sup>a</sup>	137.06±11.09 <sup>b</sup>	101.70±35.21 <sup>cd</sup>
Arg	37.60±9.21 <sup>c</sup>	187.41±9.31 <sup>b</sup>	309.35±44.05 <sup>a</sup>	327.37±25.79 <sup>a</sup>	311.43±39.07 <sup>a</sup>	286.66±109.78 <sup>a</sup>
Pro	22.80±8.41 <sup>c</sup>	37.93±7.17 <sup>c</sup>	53.74±1.32 <sup>c</sup>	200.50±22.35 <sup>a</sup>	160.77±38.51 <sup>a</sup>	112.44±69.94 <sup>b</sup>
总和	1748.24±53.22 <sup>d</sup>	2308.42±112.12 <sup>d</sup>	3226.00±430.06 <sup>c</sup>	5387.78±306.92 <sup>a</sup>	4570.92±34.19 <sup>b</sup>	3385.54±519.35 <sup>c</sup>

注: 1) 同行数据的不同字母表示差异显著 (P<0.05), 2) “\*”为鲜味氨基酸<sup>[6]</sup>。

赵改名等<sup>[9]</sup>研究表明金华火腿肌肉中的游离氨基酸含量随加工进程逐渐升高, 且在成熟过程中升高最快, 成品火腿的游离氨基酸以Arg、Glu、Leu、Lys、Ala和Val等含量较高, 其中增加比例较大的有Lys、Asp、Ser、Tyr和Ile等。金华火腿加工过程中, 游离氨基酸与温度变化呈正相关, 与NaCl含量变化呈负相关<sup>[1,3]</sup>。金华火腿的游离氨基酸在整个加工过程中都有显著的升高(除了Cys、Arg), 大部分游离氨基酸比腌制前提高5~20倍<sup>[10]</sup>。撒坝火腿与其他火腿的游离氨基酸在同一阶段存在差异, 可能是由于火腿的优异风味品质的形成与其猪种、饲料, 加工过程和加工环境都有密切的关系<sup>[11]</sup>。

### 3 结论

3.1 在整个发酵成熟过程中, 撒坝火腿肌肉中的游离氨基酸总量呈现出先增后降的趋势。成熟中期游离氨基酸含量最高, 占成品质量的5.39%, 而在后熟过程中逐渐降低, 这与章建浩等人<sup>[5]</sup>得出的金华火腿的游离氨基酸的结论是一致的。分析其原因可能是由于成熟中期适中的温度和相对较低的含盐量使蛋白酶水解活性提高, 加强蛋白质的水解, 使各种游离氨基酸在成熟中期达到最高点。而在后熟期下降可能是由于长

时间晾挂成熟使火腿中水分含量降低, 盐含量相对升高, 抑制了蛋白酶和氨肽酶的活性。

3.2 不同的游离氨基酸含量对干腌火腿的风味具有重要影响。当成熟火腿Asp、Met含量较高时呈苦味<sup>[12]</sup>。Careri等<sup>[11]</sup>研究发现Lys和Tyr与干腌火腿的熟化滋味相关, Trp、Glu对咸味有作用, Phe和Ile则对酸味有作用。意大利的干腌火腿含有较高的游离Tyr和Lys<sup>[13]</sup>, MCARERI等<sup>[14]</sup>研究表明在意大利干腌火腿中, 当Tyr和Lys含量较高时火腿感官特性较好。而西班牙伊利亚火腿和索拉娜火腿则含有较低的Tyr, 较高的Asp和Thr<sup>[15]</sup>。竺尚武在成品伊利亚火腿肉中, 发现Glu的含量最高, 而Glu和Asp都是伊利亚火腿的鲜味物质<sup>[16]</sup>。撒坝火腿在腌制过程中, Glu、Lys、Ala、Lys含量较高, Cys、Pro、Tyr、Arg的含量较低, 说明撒坝火腿具有较好的风味。

### 参考文献

[1] 章建浩,周光宏.干腌火腿的风味研究[J].食品科学, 2003, 24(3):158-161  
 [2] Fidel Toldra. Proteolysis and lipolysis in flavour development of dry-cured meat products [J]. Meat Science, 1998, (49): S101-S110

- [3] 章建浩,黄明,赵改名,等.干腌火腿工艺过程蛋白质与脂质分解氧化及其对风味的贡献[J].食品工业科技,2003,24(12):103-105
- [4] 陈清华,肖调义,吴松山,等.脆肉鲩肌肉游离氨基酸初步分析[J].水利渔业,2004,6:8-10
- [5] 章建浩,周光宏,朱健辉,等.金华火腿传统加工过程中游离氨基酸和风味物质的变化及其相关性[J].南京农业大学学报,2004,27(4):96-100
- [6] 姚翹,陶宁萍,王锡昌.宝石鱼肉氨基酸组成及营养评价[J].现代食品科技,2009,4(25):447-450
- [7] 乔发东,马长伟.传统宣威火腿品质特征及成因分析[J].食品科学,2004,25(8):55-61
- [8] Cordoba JJ, Rojas T A, Gonzalez C G, et al. Evolution of free amino acids and amines during ripening of Iberian cured ham [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(10): 2296-230
- [9] 赵改名,周光宏,柳艳霞,等.肌肉非蛋白氮和游离氨基酸在金华火腿加工过程中的变化[J].食品科学,2006,2:33-37
- [10] ZHAO G M, ZHOU G H, TIAN W, et al. Changes of alanyl aminopeptidase activity and free amino acid contents in *biceps femoris* during processing of Jinhua ham [J]. Meat Science, 2005, 71(4): 612-619
- [11] 竺尚武.西班牙的伊利比亚火腿[J].现代食品科技,2004,4(20):131-134
- [12] Ya Li Dang, Zhang Wang, Shi Ying Xu. Methods for extracting the taste compounds from water soluble extract of Jinhua ham [J]. Eur Food Res Technol, 2008, 228: 93-102
- [13] MARIA CARERI, ALESSANDRO MANGIA, GERMANA BARBIERI, et al. Sensory Property Relationships to Chemical Data of Italian-type Dry-cured Ham [J]. Journal of Food Science, 1993, 58 (5): 968-972.
- [14] M CARERI, A MANGIA, G BARBIERI, et al. Sensory property relationships to chemical data of Italian-type dry-cured ham [J]. Journal of Food Science, 1993, 58, (5): 968-972
- [15] R VIRGILI, G PAROLARI, C SORESI BORDINI, et al. FREE AMINO ACIDS AND DIPEPTIDES IN DRY-CURED HAM [J]. Journal of Muscle Foods, 1999, 10(2): 119-130
- [16] 竺尚武.西班牙的伊利比亚火腿[J].现代食品科技,2004,4(20):131-134