

高压结合热处理对猪肉色泽及脂肪氧化的影响

郭丽萍,熊双丽*,黄业传,孙娟

(西南科技大学,生命科学与工程学院,四川绵阳 621010)

摘要:为研究高压结合一定的温度处理对猪肉色泽及脂肪氧化的影响,并建立两者之间的多元回归模型。以猪背脊肉为原料,以肉色参数红度(a^*)、黄度(b^*)、亮度(L^*)、总色差(ΔE)和脂肪氧化酸败指标TBARS、过氧化值(POV)、酸价(AV)为测定指标,研究不同温度(25~55℃)下不同压力(100~600 MPa)处理10 min对猪肉色泽及脂肪氧化的影响。结果表明:随着压力和温度的上升, L^* 值和 ΔE 值增加, a^* 值下降,肌肉逐渐失去红色变为灰白色,同时,TBARS值、过氧化值、酸价显著升高($p<0.05$)。利用SPSS软件逐步回归得到色度参数 a^* 、 b^* 和 L^* 与脂肪氧化酸败指标(TBARS、POV、AV)之间的三个最优多元回归方程,经统计检验极显著($p<0.01$),预测值与实际测量值之间差异较小,表明模型精确度较高。因此,在高压结合热处理过程中,可以通过色度参数定量预测脂肪氧化程度。

关键词:高压,热处理,色泽,脂肪氧化,回归模型

Effect of combined high pressure and thermal treatment on color and lipid oxidation in pork muscle

GUO Li-ping, XIONG Shuang-li*, HUANG Ye-chuan, SUN Juan

(College of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In order to study the effect of high pressure combined with thermal treatment on color and lipid oxidation in pork muscle, and to establish an optimal multinomial regression model, longissimus pig muscles were used as material in this paper. Seven parameters, including color parameters redness (a^*), yellowness (b^*), lightness (L^*), total color difference (ΔE), lipid oxidation (TBARS, POV, AV), were detected when the pressure was in the range of 100 to 600 MPa and the investigated temperatures were 25~55℃. Each experiment was conducted for 10 minutes. Results showed that with the increasing pressure color values L^* and ΔE increased, a^* values decreased and the meat becoming grey-white. Simultaneously, TBARS, POV, AV increased significantly ($p<0.05$). By calculating with SPSS, three optimal multinomial regression model between color parameters a^* , b^* , L^* and lipid oxidation (TBARS, POV, AV) were obtained. The results of significance test and the comparison between predicted value and actual value showed that they were on a high level of significance ($p<0.01$). Therefore, in the high pressure combined with thermal treatment process, the color parameters could be used to quantitative describe lipid oxidation.

Key words: high pressure; thermal treatment; color; lipid oxidation; regression model

中图分类号: TS251.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)16-0133-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.16.019

猪肉的色泽及色泽稳定性影响消费者的购买选择^[1],通过对猪肉颜色的感官分析可以简单快捷地判断肉的新鲜度和食用安全性。肉的颜色实质上是内在特性的外在表现,与肉的其他品质如脂肪氧化、pH等都有直接的关系。脂肪氧化是肉及肉制品贮藏过程中品质恶化的一个主要原因,氧化导致风味和营养价值(主要是脂肪酸和脂溶性维生素)严重损失。

食品超高压技术(ultra-high pressure, UHP)也称高静压处理^[2],能在不影响肉类风味和营养成分的前提下改善肉类嫩度,延长货架期,同时保持原有的色、香、味、形^[3],在肉类加工领域的应用越来越受到人们的重视。研究表明,高压对肉类脂肪氧化有极大的影响。而脂肪氧化与肉色有关,脂肪氧化产生的自由基促进高铁肌红蛋白的积累^[4],游离脂肪酸及肌肉

收稿日期: 2014-11-20

作者简介: 郭丽萍(1991-),女,在读硕士研究生,研究方向:食品生物化学, E-mail: 1359888108@qq.com。

* 通讯作者: 熊双丽(1977-),女,教授,研究方向:应用生物化学, E-mail: 372364129@qq.com。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31271892)。

磷脂会加速氧合肌红蛋白的自动氧化,这些都会造成猪肉发生褐变,丢失了原有的口感和色泽。

高压技术在肉类加工中的应用正朝着与热结合处理的方向发展,两者结合处理不可避免的造成肌肉的变色、脂肪氧化等。到目前为止,高压结合热处理对肉色、脂肪氧化及两者之间定量关系的研究未见报道。

本研究以猪肉色泽参数 a^* (红绿)、 b^* (黄蓝)、 L^* (黑白)、 ΔE (总色差)和脂肪氧化酸败指标 Thiobarbituric Acid Reactive Substances (TBARS), Peroxide Value (POV), Acid Value (AV) 为测定指标,与未处理原料肉作对照,研究不同压力、温度处理对原料肉色泽及脂肪氧化的影响,并建立猪肉色泽参数与脂肪氧化酸败三个指标间的最优多元回归模型,为高压结合热处理应用于肉制品产业化提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

白玉黑土猪 四川绵阳天农生态食品开发有限公司提供,为同批饲养,宰杀后冷却,取背最长肌约1 kg,快速运回实验室,剔除肉眼可见脂肪及结缔组织等,按20 g/份分装于真空透明封装袋中,于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保藏待用,原料肉使用前需在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下解冻24 h。对于所有测定颜色变化的实验,开袋后的样品尽快进行测定;氢氧化钾、无水乙醇、乙醚、碘化钾、三氯甲烷、冰乙酸、硫代硫酸钠、三氯乙酸 均为分析纯;淀粉、硫代巴比妥酸、1,1,3,3-四乙氧基丙烷 成都科龙化工试剂厂。

HPP.L2-800/1型食品高压设备 天津华泰森淼生物工程技术股份有限公司;DZ400-DZ(2L)型真空封装机 四川成都瑞昌仪器制造有限公司;NH300型电脑色差仪(光源为D65) 广东省深圳市三恩驰科技有限公司;UV1000型紫外可见分光光度计 上海天美科学仪器有限公司。

1.2 高压结合热处理

根据超高压装置厂家说明书,参数设置为:最高工作压力为800 MPa,升压速度约50 MPa/s,卸压速度约100 MPa/s。传压介质为葵二酸二辛酯液压油,将真空封装且解冻后的样品按照设定的温度、压力和时间进行处理。

1.3 颜色测定

采用色差仪测定背脊肉 L^* 值, a^* 值, b^* 值, ΔE (以未处理样品为对照)。 ΔE (总色差,它表示色差偏移的方向, ΔE 值越大说明色差越大)与 a^* 、 b^* 、 L^* 之间存在如下关系: $\Delta E = ((\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2)^{1/2}$,其中 Δa^* 、 Δb^* 、 ΔL^* 是与原料肉的 a^* 、 b^* 、 L^* 的差值。每组样品重复测定4次。

1.4 过氧化值、酸价、TBARS值的测定

1.4.1 过氧化值测定 样品处理按GB/T 5009.44—2003规定的方法操作^[5],按GB/T 5009.37—2003规定方法测定^[6]。

1.4.2 酸价 按GB/T 5009.44—2003的方法^[5]。

1.4.3 TBARS值测定 参考GB/T 5009.181—2003的

方法并稍作修改^[7]。

1.5 实验设计与数据统计分析

单因素实验设计以肉色参数 a^* 、 b^* 、 L^* 、 ΔE 和脂肪氧化酸败指标POV、AV、TBARS为评价指标,根据资料 and 大量预实验结果,研究压力(100~600 MPa)、温度(25~55 $^{\circ}\text{C}$)、保压时间10 min(保压时间是指压力达到设定值后保持的时间)对背脊肉颜色及脂肪氧化的影响,每组实验重复4次。

所有颜色参数值和脂肪氧化酸败结果利用SPSS 13.0统计软件(SPSS公司)计算平均值和标准误,以颜色参数值 a^* 、 b^* 、 L^* 为自变量,脂肪氧化酸败指标POV、AV、TBARS为因变量建立回归方程。

1.6 方程显著性检验

进行回归分析和方程显著性检验,进而将测定的 a^* 、 b^* 、 L^* 带入方程,算出的结果与实际测量值比较,进一步验证显著性检验的结果。

2 结果与分析

2.1 高压结合热处理对猪肉色泽的影响

图1显示了经过高压(100~600 MPa)结合热处理(25~55 $^{\circ}\text{C}$)后,背脊肉的颜色参数 L^* 、 a^* 、 b^* 和 ΔE 值的变化趋势。25 $^{\circ}\text{C}$ 时,200 MPa以下压力处理,肉样为红色,经200~300 MPa压力处理后变为粉红色,400 MPa及以上时变为灰白色,类似熟肉的颜色,感官评定结果显示组织结构变得更加致密和坚硬。在35 $^{\circ}\text{C}$ 和45 $^{\circ}\text{C}$ 下,除红色与室温下同压力处理后相比更浅外,其他变化基本相似。55 $^{\circ}\text{C}$ 时,随着压力的升高,色泽变化并不十分明显,可能由于在此温度下,大部分蛋白质发生了变性,少量未变性的蛋白质对色泽的影响不大。

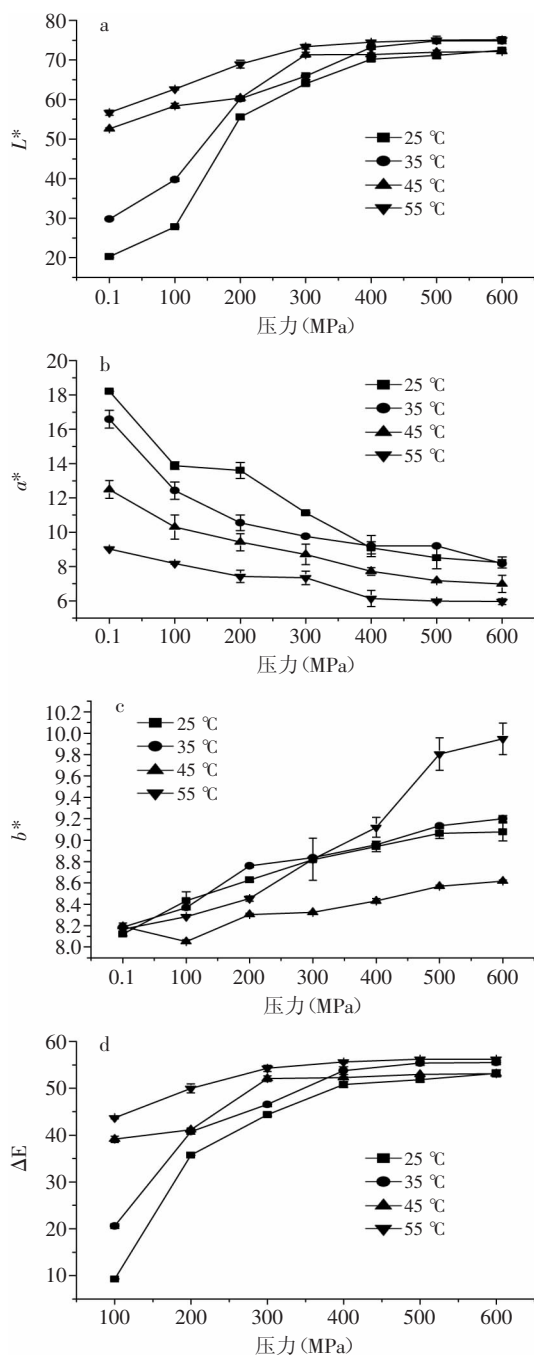
不同温度下, L^* 值、 a^* 值和 ΔE 值的变化如(图1a、b、d),400 MPa是一个关键点, L^* 值和 ΔE 值在400 MPa以前,随着压力的升高而增加, a^* 值随压力的上升而下降,高于400 MPa时则保持稳定。随着温度的升高,变化趋势趋于平缓。本结果与Shigehisa的结果相似,Shigehias通过对压力处理猪肉匀浆物颜色变化的研究后发现, L^* 值在压力为100~200 MPa时开始增加,300~400 MPa之间达到最大,随后即使压力增至600 MPa, L^* 值也无变化^[8]。红度 a^* 值的变化趋势与牛肉受高压处理^[9]所得的结果相似。这种现象的发生是热和压力导致蛋白质的变性造成的,45 $^{\circ}\text{C}$ 时,只有少部分蛋白发生变性,而随压力的升高会进一步导致蛋白质结构的变化,55 $^{\circ}\text{C}$ 时,相当部分蛋白质已变性,所以继续进行压力处理时,没有引起色泽的明显变化。

不同温度下, b^* 值的变化如(图1c),随着压力的增大, b^* 值虽然都有升高,但是不明显。除55 $^{\circ}\text{C}$ 处理下的变化幅度于400 MPa后增大较明显。

肉样色泽变化的总体趋势, L^* 和 ΔE 值增加、 a^* 值降低; b^* 值基本维持不变,与高静压导致肌球蛋白的变性^[10]及高铁肌红蛋白的变性与复性^[11]相关。

2.2 高压结合热处理对猪肉脂肪氧化的影响

过氧化值、酸价、TBARS是用来衡量肉制品氧化酸败的三个重要指标。酸价是用来表示水解酸败程

图1 高压结合热处理对 L^* 、 a^* 、 b^* 和 ΔE 值的影响Fig.1 Changes of L^* , a^* , b^* and ΔE values after pressure treatment at different temperatures

度的指标,氧化变质的程度则用过氧化值和TBARS值来衡量,但是氢过氧化物只是油脂氧化初期的产物,只能用来衡量油脂初期氧化酸败的程度,随着氧化反应进行至后期,就要测定油脂的TBARS值,即丙二醛的含量。

2.2.1 高压结合热处理对过氧化值的影响 图2显示随着压力和温度的上升,过氧化物在猪肉中不断积累,其过氧化值保持上升的趋势。

温度越高,变化趋势越显著($p < 0.05$),因为温度的升高能加速酶反应的进程,从而加快脂肪氧化的速度。压力在300~400 MPa时,肌红蛋白和氧合肌红

蛋白转化成三价铁离子的高铁肌红蛋白,反应释放出的三价铁离子可能对脂肪氧化起到很重要的催化作用,而500 MPa及以上的压力处理猪肉过氧化值的增加,可能与膜的破坏有关。有研究表明鳕鱼肌肉在200~600 MPa压力下处理15~30 min,鱼油的过氧化值随压力的升高和时间的延长而增加^[12]。

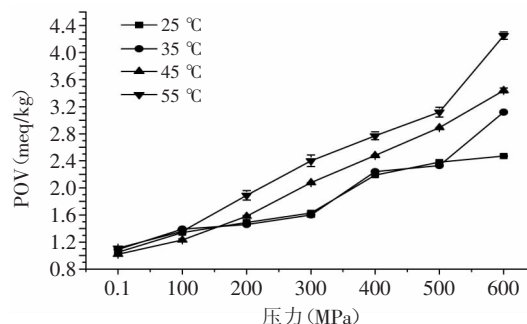


图2 高压结合热处理对过氧化值的影响

Fig.2 Changes of POV values after pressure treatment at different temperatures

2.2.2 高压结合热处理对酸价的影响 由图3可以看出,高压结合热处理过程中,猪肉的酸价在逐渐上升,说明猪肉中的游离脂肪酸在不断积累。在高压结合热处理过程中,中性脂肪和磷脂对游离脂肪酸的产生释放均有贡献,一般认为磷脂的贡献更大。肌肉组织中,约含有5%的脂肪,其中磷脂的含量占总脂肪比例为25%~50%,几乎细胞所含有的全部磷脂类都集中在生物膜中^[13]。而高压处理对磷脂细胞的破坏程度不同,导致磷脂与磷脂酶接触程度不同。压力越高,磷脂细胞的破坏程度越大,磷脂与磷脂酶的接触机率就越大,水解反应将越充分,从而导致更多游离脂肪酸的释放,致使酸价升高速率加快。

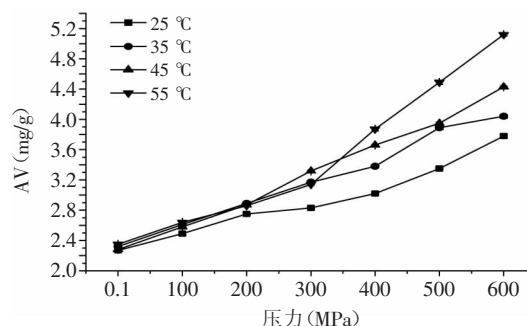


图3 高压结合热处理对酸价的影响

Fig.3 Changes of AV values after pressure treatment at different temperatures

2.2.3 高压结合热处理对TBARS值的影响 由图4可以看出,随着温度的增加,TBARS值逐渐增大,可能是由于加热处理促进铁蛋白中铁离子释放催化肌肉的氧化^[14]。随着压力的增加,400 MPa以前,TBARS没有明显变化,高于此压力时,TBARS值快速增加,600 MPa达到最高值,温度越高,趋势越明显。这种现象与Cheah and Ledward的研究结果^[15]极为相似。40 °C

和60℃温度下压力处理,变化趋势与室温下压力处理时相似,只是温度和压力结合处理造成脂肪氧化的程度更为剧烈^[11]。

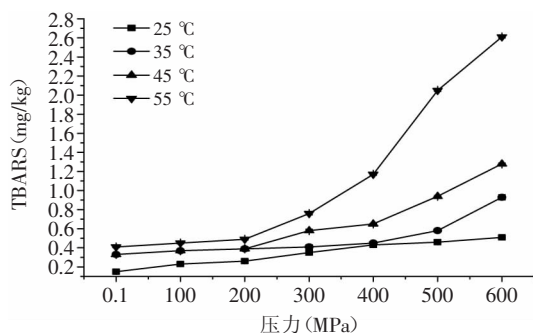


图4 高压结合热处理对TBARS值的影响

Fig.4 Changes of TBARS values after pressure treatment at different temperatures

同时,对比图4和图2可以看出,过氧化值开始上升的时候,TBARS值的变化趋势还很小,随后过氧化值迅速上升,TBARS值也迅速上升($p<0.05$)。TBARS值反映的丙二醛含量与过氧化物值反映的氢过氧化物含量有相关关系。当脂肪氧化开始,先产生氢过氧化物,在没有进一步累积、分解时,丙二醛的含量很低。而随着压力的升高,氢过氧化物累积、分解,丙二醛含量上升。

Sato和Hegarty认为,任何能引起肉类肌纤维膜系统破坏的处理过程,如绞碎、加热、高压等,都能导致易氧化的脂类成分暴露于氧气中,从而加速脂肪氧化过程^[13]。Decker and welch研究发现,铁离子从铁蛋白中的释放受温度、铁蛋白和还原剂浓度的影响,贮藏温度从2~37℃,铁离子的释放成倍增加,加热处理的铁蛋白具有更强的催化作用。二价铁离子比三价铁离子对氧化的催化作用更强,而高压能促进三价铁离子向二价铁的还原过程^[14],因此,这可能是高压处理导致脂肪氧化加速的另一重要原因。

尽管压力导致肌肉氧化的机制还不清楚,但本实验结果与以上这些结果类似,加热和400 MPa及其以上压力处理时,脂肪的氧化速度显著提高($p<0.05$),400 MPa对于减少肉的显著变化是一个关键的压力值,因为高压结合热处理对于色度参数的影响结果(图1)也显示400 MPa是一个关键点。此时,蛋白质结构发生变化,肌球蛋白、肌动蛋白及大部分肌浆蛋白变性,细胞膜结构被破坏,特别是色素蛋白(肌红蛋白、血红蛋白)的变性,有可能造成铁及其他过渡金属离子的释放,从而对脂肪氧化过程起到很强的催化作用。

2.3 基于色度的脂肪氧化酸败回归模型构建及验证

猪肉的色度参数和脂肪氧化酸败指标之间存在着紧密的联系,肉中脂肪氧化和肌红蛋白的氧化是相互促进的,脂肪氧化过程中会产生一些自由基,这些自由基会进攻肌红蛋白的血红素辅基部分,使血红素辅基中心的 Fe^{2+} 氧化成为 Fe^{3+} ;而产生的 Fe^{3+} 又是脂肪氧化的催化剂。即肌红蛋白氧化促进了脂肪氧

化,而脂肪氧化又反过来促进肌红蛋白的氧化。

因为, ΔE 值的变化受 a^* 、 b^* 、 L^* 值变化的影响,考虑到会出现多重共线性,故不将 ΔE 值作为自变量引入方程。

表1是当各步引入对回归方程影响最大的变量时有关的偏回归系数及 t 检验。

表1 偏回归系数及其 t 检验

Table 1 Partial regression coefficients and student t test

		非标准化系数			
模型		B	Std.Error	t	Sig.
POV	(常数)	-3.000	2.047	-1.466	0.158
	a^*	-0.191	0.044	-4.340	0.000
	b^*	0.788	0.208	3.788	0.001
AV	(常数)	-2.079	1.836	-1.133	0.270
	a^*	-0.157	0.039	-3.985	0.001
	b^*	0.782	0.187	4.189	0.000
TBARS	(常数)	-2.058	1.566	-1.314	0.204
	a^*	-0.232	0.049	-4.718	0.000
	b^*	0.767	0.149	5.131	0.000
	L^*	-0.029	0.009	-3.035	0.007

由表1可得回归方程:

$$y_{\text{POV}} = -3.000 + 0.788b^* - 0.191a^*$$

自变量 a^* 和 b^* 所对应的 p 值分别为0.000和0.001,均小于0.01。

$$y_{\text{AV}} = -2.079 + 0.782b^* - 0.157a^*$$

自变量 b^* 和 a^* 所对应的 p 值分别为0.000和0.001,均小于0.01。

$$y_{\text{TBARS}} = -2.058 + 0.767b^* - 0.232a^* - 0.029L^*$$

自变量 b^* 、 a^* 和 L^* 所对应的 p 值分别为0.000、0.000、0.007,均小于0.01。

说明三个方程的回归检验均具有非常高的显著性。

由建立的三个方程可以看出,过氧化值、酸价、TBARS值都与肉色参数红度(a^*)和黄度(b^*)的变化密切相关。随着压力和温度的增加,红度值下降,黄度值缓慢增加,这可能与高铁肌红蛋白(Fe^{3+})的增加导致棕红色的产生和球蛋白变性、亚铁血红素被取代或释放有关,反应释放出的铁离子对脂肪氧化起到很重要的催化作用,造成脂肪氧化酸败,过氧化值、酸价、TBARS增加。值得注意的是,在 $y_{\text{TBARS}} = -2.058 + 0.767b^* - 0.232a^* - 0.029L^*$ 方程中, L^* 值与TBARS值呈负相关,这可能是由于当 L^* 值大幅度增加的时候,TBARS值的变化不是很明显,而当TBARS值快速增加的时候, L^* 值的变化又趋于平缓(图1和图4),这种不同步的增加趋势和不强的相关关系($r=0.469$)造成方程中 L^* 值的系数为负,但是,由于 L^* 值的系数0.029明显小于 b^* 值的系数0.767,所以,不会影响方程最后的结果。

由图5可以看出, $y_{\text{POV}} = -3.000 + 0.788b^* - 0.191a^*$ 、 $y_{\text{AV}} = -2.079 + 0.782b^* - 0.157a^*$ 、 $y_{\text{TBARS}} = -2.058 + 0.767b^* - 0.232a^* - 0.029L^*$ 三个方程的整体预测能力都很好,

实测值与预测值呈线性紧密分布,表明方程预测值对实测值的代表程度很高,回归性好。进一步比较发现, $y_{TBARS} = -2.058 + 0.767b^* - 0.232a^* - 0.029L^*$ 的预测准确性没有前两个方程的高,与显著性检验的结果一致。

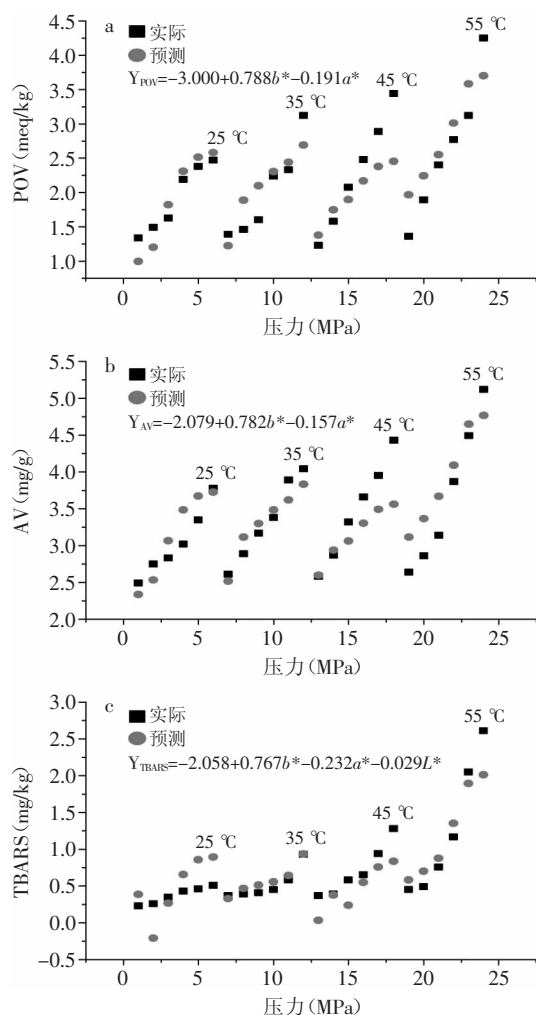


图5 预测值与实际值的比较

Fig.5 Comparison of the predicted value and the actual value

通过方程预测能力检验,进一步验证了显著性检验的结果。所以,利用建立的三个回归方程,在高压结合热处理过程中,可以通过色度参数定量预测脂肪氧化酸败程度。

3 结论

在高压结合热处理猪肉过程中,随着压力和温度的上升, L^* 和 ΔE 值增加, a^* 值下降,肌肉逐渐失去红色变为灰白色,同时,随着压力的增加,TBARS、过氧化值和酸价均呈单峰型增大,当压力大于400 MPa时,TBARS值显著增加,肌肉氧化变质,失去了原有的色泽和口感。色泽和脂肪氧化结果都表明,400 MPa

对于减少肉的显著变化是一个关键的压力值。通过SPSS软件逐步回归(STEPWISE)建立色度参数 a^* 、 b^* 和 L^* 与脂肪氧化指标(POV、AV、TBARS)之间的三个多元回归模型,显著性检验和预测能力检验结果均为极显著($p < 0.01$),表明方程 $Y_{POV} = -3.000 + 0.788b^* - 0.191a^*$ 、 $Y_{AV} = -2.079 + 0.782b^* - 0.157a^*$ 、 $y_{TBARS} = -2.058 + 0.767b^* - 0.232a^* - 0.029L^*$ 是最优多元回归模型,利用此三个方程,在高压结合热处理过程中,可通过色度参数定量描述脂肪氧化酸败程度。

参考文献

- [1] 王伟,汤祥明,金邦荃. 高铁肌红蛋白含量和高铁肌红蛋白还原酶活性与冷鲜肉肉色稳定性关系的研究[J]. 食品科学, 2008, 29(7): 94-98.
- [2] 杨公明,马成林. 食品高压加工技术的最新发展[J]. 农业工程学报, 1995, 11(4): 101-104.
- [3] Aymerich T, Picouel P A, Monfort J M. Decontamination technologies for meat products[J]. Meat Science, 2008, 78(1/2): 114-129.
- [4] Mei-chin Yina, Cameron Faustman. The influence of microsomal and cytosolic components on the oxidation of myoglobin and lipid *in vitro*[J]. Food Chemistry, 1994, 51(2): 159-164.
- [5] GB/T 5009.44—2003, 肉与肉制品卫生标准的分析方法[s].
- [6] GB/T 5009.37—2003, 食用植物油卫生标准的分析方法[s].
- [7] GB/T 5009.181—2003, 猪油中丙二醛的测定[s].
- [8] Shigehisa T, Ohmori T, Saito A, et al. Effect of high hydrostatic pressure on characteristics of pork slurries and inactivation of microorganisms associated with meat and meat products[J]. International Journal of Food Microbiology, 1991(12): 207-216.
- [9] Cheah P B, Ledward D A. Inhibition of metmyoglobin formation in fresh beef by pressure treatment[J]. Meat Science, 1997(45): 411-418.
- [10] Mor-Mur M, Yuste J. High pressure processing applied to cooked sausage manufacture: physical properties and sensory analysis[J]. Meat Science, 2003, 65(3): 1187-1191.
- [11] Defaye A B, Ledward D A, Macdougall D B, et al. Renaturation of metmyoglobin subjected to high isostatic pressure[J]. Food Chem, 1995(52): 19-22.
- [12] Ohshima T, Nakagawa T, Koizumi C. In seafood science and Technology, ed. E. G. Bligh[M]. Fishing News Books, Oxford, UK, 1992: 64.
- [13] 宁正祥, 赵谋明. 食品生物化学[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2005: 22.
- [14] Decker E A, Welch B. Role of ferritin as a lipid oxidation catalyst in muscle food[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1990(38): 674-677.
- [15] Sato K, Hegarty G R, Hewing H K. The inhibition of warmed-over flavor in cooked meats[J]. Journal of Food Science, 1997(38): 398-403.

《食品工业科技》愿为企业铺路、搭桥!