

CNIC-01842

CSNAS-0143

控制辐照肉脂肪氧化技术的研究*

哈益明¹ 王 锋²

- (1. 中国农业科学院农产品加工研究所, 北京, 100094;
2. 农业部辐照产品质量监督检验测试中心, 北京, 100094)

摘 要

通过对辐照剂量、贮藏温度、氧气含量和抗氧化剂等影响脂肪氧化因素的研究,揭示了辐照肉脂肪氧化的机理。结果表明:辐照处理可以明显诱导肉的脂肪氧化反应;降低贮藏温度、减少包装中的氧气含量和添加抗氧化剂,对抑制辐照肉的脂肪氧化效果明显。

关键词: 辐照肉 脂肪氧化 过氧化值

* 基金项目:国家“十五”攻关食品安全重大专项(2001BA804A23-2)

Study of Inhibition on Lipid Oxidation of Irradiated pork (*In Chinese*)

HA Yiming¹ WANG Feng²

(1. Institute of Agro-science and technology, CAAS, Beijing, 100094;

2. Quality Inspection and Test Center of Irradiation products,
MOA, Beijing, 100094)

ABSTRACT

It was studied that the effect factors of irradiation dose, preservation temperature, oxygen content and antioxidant on lipid oxidation of irradiated pork. A mechanism was explained on lipid oxidation of irradiated pork. The results showed that irradiation might aggravate lipid oxidation of pork and that decreased preservation temperature and oxygen content of the packaging, added antioxidant also could effectively inhibit lipid oxidation of irradiated pork.

Key words: Irradiated pork, Peroxide value, Lipid oxidation

引言

食品辐照处理作为一种先进的食品贮藏保鲜技术,在保障食品的卫生安全,延长货架期等方面发挥着重要作用。通过辐照处理可以有效地杀灭或减少肉类中的微生物(包括致病菌),提高肉类的食用安全性,有效地减少食源性疾病的发生;同时辐照处理可显著地延长肉类商品的货架期,保障肉类的有效供应。研究发现,辐照还可以催化肉类中脂肪自由基的大量生成^[1],诱导脂肪加速自动氧化和水解反应^[2],从而导致令人不快的感官风味的变化和饱和脂肪酸的减少^[3]。在肉类及制品的加工和贮藏过程中,产品中的脂肪氧化是肉类品质降低的重要原因之一。研究表明,肉类被辐照后其诱导脂肪氧化产生的主要初级产物是不稳定的,这些过氧化物能参与很多复杂的分解和相互作用反应,进而产生无数个分子量、风味阈值及生物学意义完全不同的化合物^[1]。因此,探讨辐照诱导肉类食品中脂肪氧化机理,揭示辐照剂量等影响因子对脂肪氧化程度的关联效应,一直是当前国际食品辐照研究的前沿课题。本文在研究辐照诱导肉类脂肪氧化反应机理的基础上,揭示辐照剂量、贮藏温度、氧气含量和抗氧化剂等因素对肉类脂肪氧化的影响程度。进而阐明抑制辐照肉脂肪氧化反应的技术手段和工艺方法,为辐照肉的商业化应用提供科学的理论基础。

1 材料和方法

1.1 材料和装置

原料冷却猪肉由北京市中瑞食品有限责任公司提供;辐照装置采用中国农业科学院原子能利用研究所⁶⁰Co γ 辐照源;包装材料采用聚乙烯包装袋[23 °C下透氧率 2 ml/(m²·h·atm)](1 atm=101 325 Pa);包装用气体为北京氮谱北分气体工业有限公司按试验要求配置。

主要实验设备:Jasco V550 型紫外可见分光光度计;DQB-360w 多功能气调包装机(充气压力为 8.0 MPa)(上海青葩食品包装机械有限公司);恒温培养箱等。试验试剂均为分析纯。跟踪剂量计采用硫酸亚铁剂量计,与中国计量研究院辐照加工计量 NDAS 结果比对,剂量测量误差小于±3%。

1.2 试验方法

1.2.1 样品处理

从屠宰生产线获取猪的精五花肉,并按照试验要求进行预冷处理。为了保证总体实验每次取样的一致性和试验的重复性,进行样品前处理:首先把肉用孔径 3 mm 的绞馅机绞碎,接着进行分包装,包装袋为聚乙烯塑料袋,每袋 150 g;然后粘贴跟踪剂量计,放在冰水夹层控温箱(自制)中,以备进行辐照处理。辐照结束后立即将样品放入贮藏箱进行冷藏,待测。

1.2.2 辐照剂量

参照美国 USDA(2000 年)批准的肉类使用的辐照剂量,结合本试验研究的目的。试验设计辐照剂量梯度分别为 1.0,2.0,3.0,4.0 和 5.0 kGy,剂量率为 7.13 Gy/min。辐照结束后 24 小时进行样品测定。

1.2.3 温度贮存

实验采用的肉两种贮存方式为冷藏和冷冻,控制实验温度分别为 4 °C 和 -18 °C。试

验设计辐照剂量梯度分别为 0, 2 和 4 kGy。

1.2.4 包装贮存

采用真空充气包装机分别进行真空和充气包装,真空时间是 4 s,充气时间是 5 s,充气压力是 0.1 MPa。具体试验设计见表 1。

表 1 包装形式和辐照剂量试验设计安排

编号	处理组别	包装	辐照剂量/kGy
A	真空未辐照组	真空包装	0
B	真空辐照组	真空包装	3
C	无氧辐照组	75%N ₂ +25%CO ₂	3
D	低氧辐照组	普通的排气包装	3
E	高氧辐照组	45%O ₂ +30%CO ₂ +25%N ₂	3

1.2.5 抗氧化剂

抗氧化剂筛选采用 L₉(3⁴)的正交试验,采用真空包装,辐照剂量 3 kGy,4 °C 贮藏。选用天然抗氧化剂茶多酚(TP):0 × 10⁻⁶(A₁),50 × 10⁻⁶(A₂),100 × 10⁻⁶(A₃);生育酚:0 × 10⁻⁶(B₁),50 × 10⁻⁶(B₂),100 × 10⁻⁶(B₃);抗坏血酸:0 × 10⁻⁶(C₁),50 × 10⁻⁶(C₂),100 × 10⁻⁶(C₃);氯化钠:0%(D₁),0.05%(D₂),0.1%(D₃);在每次分包装前按正交组合设计的配比混匀在样品中。试验设计见表 2。

表 2 抗氧化剂筛选正交表 L₉(3⁴)

列号	1	2	3	4
试验号	因素茶多酚/g	生育酚/g	抗坏血酸/g	氯化钠/g
符号	A	B	C	D
1	1(A ₁)	1(B ₁)	1(C ₁)	1(D ₁)
2	1(A ₁)	2(B ₂)	2(C ₂)	2(D ₂)
3	1(A ₁)	3(B ₃)	3(C ₃)	3(D ₃)
4	2(A ₂)	1(B ₁)	2(C ₂)	3(D ₃)
5	2(A ₂)	2(B ₂)	3(C ₃)	1(D ₁)
6	2(A ₂)	3(B ₃)	1(C ₁)	2(D ₂)
7	3(A ₃)	1(B ₁)	3(C ₃)	2(D ₂)
8	3(A ₃)	2(B ₂)	1(C ₁)	3(D ₃)
9	3(A ₃)	3(B ₃)	2(C ₂)	1(D ₁)

1.3 样品的测定

1.3.1 过氧化值(PV)

按国标 GB/T 5009.44—1996 取样,再按照国标 GB 5009.3—1996 方法测定 PV 值。PV 值表示每千克油脂中过氧化物氧的毫克当量数。重复试验结果允许差不超过

0.4 meq/kg油脂,求其平均数,即为测定结果,测定结果取小数点后第一位。

1.3.2 TBARS 值

TBARS 值指动物脂肪中不饱和脂肪酸氧化分解所产生的衍生物如丙二醛等,它与硫代巴比土酸在一定条件下发生呈红色的反应。反应程度在一定波长(531 nm)下会有特征性吸收,吸收强度和丙二醛等的浓度在一定范围之内存在线性关系。由此可定量地检测出肉品的氧化酸败程度,是反映肉类脂肪氧化程度的一个重要参数。

参照文献 4 的方法,并加以改进。具体为:取 15 g 肉样,放入 150 mL 已加有 45mL 去离子水的烧杯中,用磁力搅拌器搅拌均匀(3 min)。用快速滤纸过滤,取 3 mL 滤液转入试管,加入 7.2%(乙醇溶液,V/V)BHT 600 μ L,15 mmol/L 的 TBA(硫代巴比妥酸)4.5 mL,15%的 TCA(三氯乙酸)1.5 mL。混合溶液旋涡混合,水浴(90 $^{\circ}$ C)保温 30 min,使变色。然后样品在冷水(8 $^{\circ}$ C \pm 1 $^{\circ}$ C)中冷却 10 min,转入离心管,3 000 转/min 离心 15min。上清液在 531 nm 处比色测定,空白包括 3 mL 去离子水和 4.5 mL TBA/1.5 mL TCA 溶液。丙二醛标准曲线用各已知浓度的 1,1,3,3-四乙氧基丙烷和 15 mmol/L TBA 试剂反应,与样品做相同的处理,分别测定其吸光度而获得。TBARS 值从标准曲线上计算得出,以每千克肉中丙二醛的毫克数来表示。

1.4 数据分析

试验所得数据均为重复 3 次的平均值,用 SPSS 软件(8.0 版)Duncan 新复极差法进行数据分析。

2 实验结果

2.1 辐照剂量对冷却肉脂肪氧化的影响

在 4 $^{\circ}$ C 贮藏环境下,辐照结束 24 小时后测定冷却肉的过氧化值的结果如图 1 所示。由图可知,对照样品冷却肉的过氧化值为 1.9 meq/kg,而经 2.0 kGy 和 5.0 kGy 辐照的冷却肉样品过氧化值分别为 5.9 meq/kg 和 8.1 meq/kg,比对照分别高出 210.5% 和 326.3%。比较 1~5 kGy 的辐照样品的过氧化值,最高剂量 5.0 kGy 比最低剂量 1.0 kGy 的过氧化值高出 47.0%。方差分析表明,辐照剂量与样品的过氧化值存在正相关极显著的差异($P < 0.01$)。辐照处理后,过氧化值普遍都急剧升高,说明辐照能够加速冷却肉的脂肪氧化。

2.2 温度对辐照肉脂肪氧化的影响

2.2.1 辐照冷却肉(4 $^{\circ}$ C)和冷冻肉(-18 $^{\circ}$ C)的过氧化值

辐照结束 24 小时后测定冷却肉和冷冻肉的过氧化值。从图 2 可以得出,随着辐照剂量的升高,冷却肉和冷冻肉的过氧化值都明显升高,这与 2.1 节的结论一致;但冷冻肉增加的幅度明显要小,辐照剂量为 4 kGy 的冷冻肉的过氧化值要比冷却肉的低 52%,表明降低辐照和贮藏温度可以抑制肉类脂肪氧化的升高。

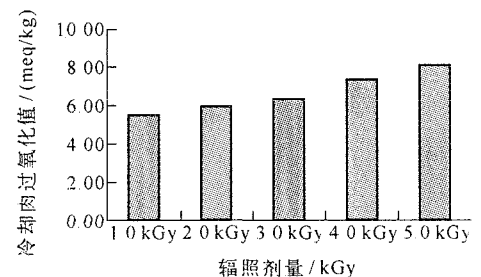


图 1 冷却肉过氧化值随辐照剂量的变化

2.2.2 冷却肉(4℃)和冷冻肉(-18℃)贮藏期间的过氧化值

由图3和图4可以看出,在贮藏期间辐照处理的肉品与常规贮存的未辐照的含脂食品一样,其过氧化值都是增加的,但辐照后的冷却肉和冷冻肉的过氧化值均表现为先升后降;比较图3和图4,表明辐照冷冻肉的过氧化值的最大值比冷却肉的要低150%。从而进一步说明,低温的确能够明显降低辐照肉的过氧化值,可以更长地保证肉类的食用品质。

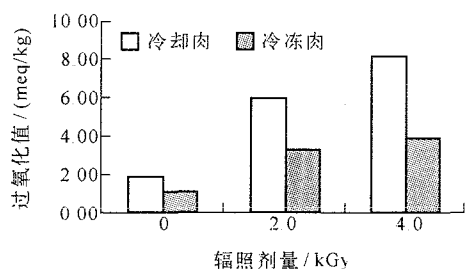


图2 冷却肉和冷冻肉的过氧化值变化

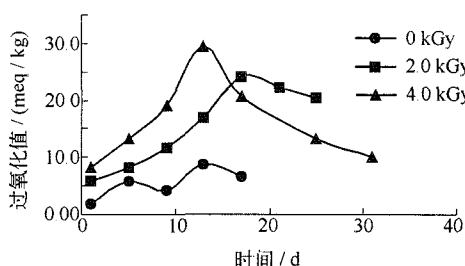


图3 贮藏期间冷却肉的过氧化值变化

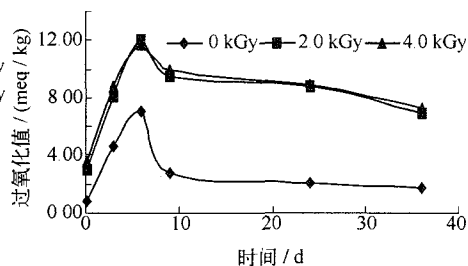


图4 贮藏期间冷冻肉的过氧化值变化

2.3 氧气含量对辐照肉脂肪氧化的影响

图5给出不同包装的辐照冷却肉过氧化值随贮藏天数的变化。可以看出,辐照组的过氧化值在各个时期均明显地高于未辐照的第一组,说明辐照的确能使肉的过氧化值升高,诱导和加速了肉类中的脂肪氧化;但在贮藏前期,有氧包装尤其是高氧组的过氧化值升高很快,说明辐照肉贮藏期间氧气的存在加速了脂肪氧化。

不同包装的辐照冷却肉的TBARS值随贮藏天数的变化的研究数据可以在图6得出。真空组和无氧充气组在整个贮藏期间TBARS值变化很小,在第20天时分别为0.170 mg/kg, 0.210 mg/kg, 0.291 mg/kg, 远低于1.0 mg/kg的肉类脂肪酸败界限。而高氧充气组和低氧充气组在贮藏20天时分别是0.418 mg/kg和0.548 mg/kg,与真空组和无氧组差异显著($P < 0.05$)。在辐照当天辐照组的TBARS值明显高于未辐照组,在贮藏前期各组TBARS值增长并不快;贮藏后期,有氧包装的TBARS值升高很快,而真空辐照组和无氧充气组增长缓慢,与未辐照组之间不存在显著差异,表明降低氧气含量可以很好地抑制肉类中的脂肪氧化。

2.4 添加抗氧化剂对辐照肉脂肪氧化的影响

添加抗氧化剂后辐照冷却肉贮藏期间过氧化值的变化情况已在图7中给出。实验表明:辐照冷却肉的过氧化值随着贮藏时间的延长在不断升高,未添加抗氧化剂的第1组过氧化值最大升高到29 meq/kg,而添加了抗氧化剂的第8和第9组最大值不超过3 meq/kg,表明添加抗氧化剂对抑制辐照冷却肉过氧化值升高效果明显。

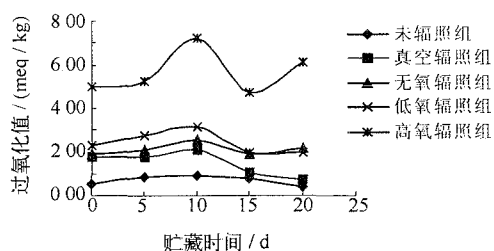


图5 不同包装的辐照冷却肉过氧化值随贮藏天数的变化

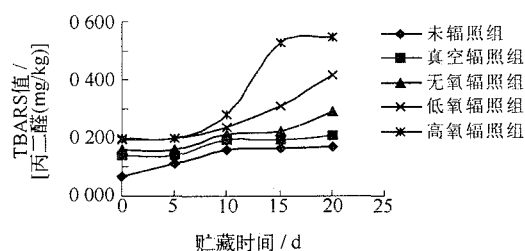


图6 不同包装的辐照冷却肉TBARS值随贮藏天数的变化

从图8可以看出,辐照冷却肉的TBARS值随着贮藏时间的延长在不断升高,未添加抗氧化剂的第1组TBARS值最大升高到1.13丙二醛mg/kg,而添加了抗氧化剂的第8组最大值不超过0.4丙二醛mg/kg,表明添加抗氧化剂抑制TBARS值升高效果明显。方差分析表明,第8组抗氧化剂处理效果最好,该组合中起主导作用的依次是茶多酚,维生素E,抗坏血酸和食盐。

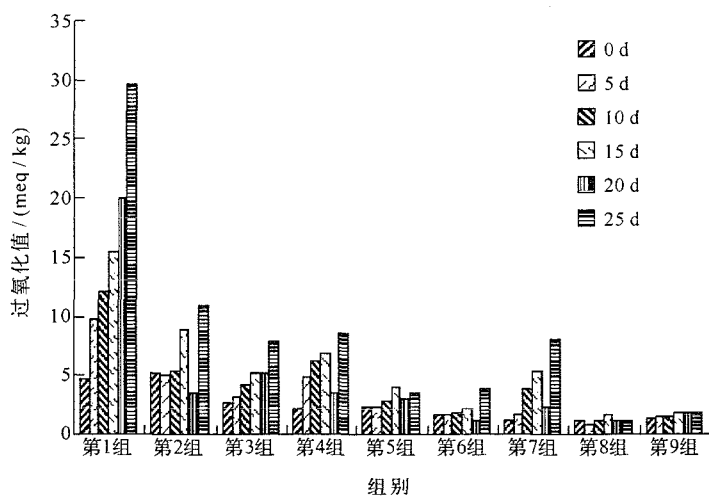


图7 添加抗氧化剂后辐照冷却肉贮藏期间过氧化值的变化

3 讨论与分析

脂肪氧化是指食品中的脂肪在光、射线、空气和细菌的作用下,食品表面和内部所发生的氧化。食品中含脂肪越多,储藏时间越长,发生氧化和氧化的程度就越强。对于含脂肪较高的动物源性食品如肉及制品,脂肪氧化后会在食品表面形成一层暗黄色或淡黄色的风干硬膜,肌肉浅层呈淡黄色,切开风干膜呈暗褐色。切开皮下脂肪可见氧化面,氧化的脂肪呈淡黄色无光泽,触摸有泥泞感,微粘手,稍有酸味或陈腐气味。脂肪氧化严重制约着肉品的贮藏保鲜和货架期,同时也给肉品的内在质量带来影响。

脂肪氧化是典型的自由基反应历程,其主要步骤如下(式中RH代表一个脂肪或脂肪

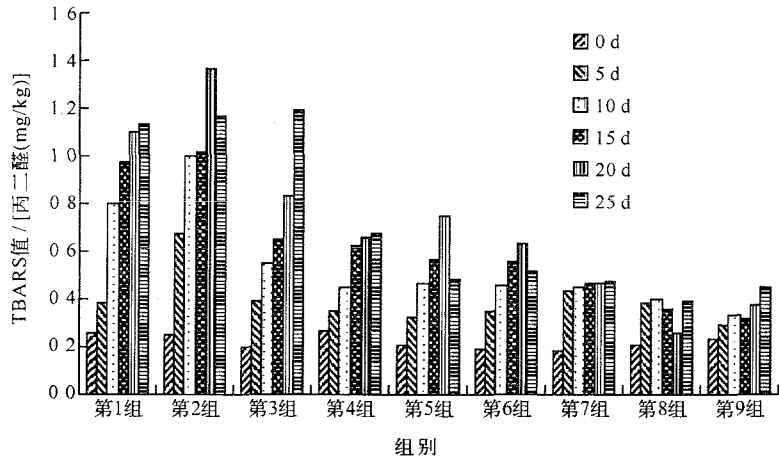
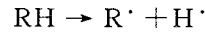


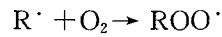
图8 添加抗氧化剂后辐照冷却肉贮藏期间TBARS值的变化

酸分子):

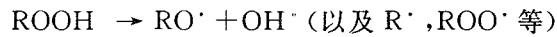
第一步: 引发期



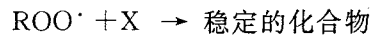
第二步: 传递期



第三步: 分解期



第四步: 终止期



在第一步反应中,少量不饱和脂肪酸被催化因子活化而分解为不稳定的自由基 $R\cdot$ 和 $H\cdot$,大量研究已经验证^[1],脂肪氧化对辐照处理表现得较为敏感主要是由于辐照提高了自由基生成的速度,引发了自由基的链式反应^[5],进而辐照处理可以加速肉品的脂肪氧化。

脂肪氧化作为一种化学反应,温度越高,反应速度就越快。上面的研究中 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻肉的氧化速率和极值都明显小于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷却肉的变化结论也证实了这一点。在自由基反应历程中,氧气作为反应物之一起着重要的传递作用,所以试验中真空包装和无氧充气包装的脂肪氧化程度都明显偏低,因此较低的氧气含量可以阻断自由基反应的途径。Chen等^[6]研究报道了肉品烹调后可以除去肉品中的氧气,真空包装对阻止肉品脂肪氧化至关重要。这与本文的研究结论是一致的。添加抗氧化剂如茶多酚具有灭活自由基的功能,可以与脂肪氧化的中间产物—— $R\cdot$, $RO\cdot$ 和 $ROO\cdot$ 自由基发生反应,生成稳定的酚基自由基,终止链式反应,从而达到抑制脂肪氧化的效果。L. S. Sant'Ana等^[7]比较了鱼(pacu)膳食中添加不同的抗氧化剂、 V_E 、BHT和迷迭香提取物,结果显示添加抗氧化剂能改变脂肪酸的结构,并且能降低由辐照引起的脂肪氧化,其中 V_E 的效果是最好的。Ahn和Nam等^[8~10]报道了

采用辐照真空包装并添加了抗氧化剂的猪肉饼,脂肪氧化水平明显降低,感官特性变化不大。说明添加抗氧化剂能够有明显抑制脂肪氧化的效果,从本试验研究的结果中也可以得出相同的结论。

4 结 论

通过综合以上实验数据的讨论,辐照诱导脂肪氧化产生机理的分析以及抗氧化剂抑制效应的微观解释,可以得出辐照剂量、贮藏温度、氧气含量和抗氧化剂等因素对辐照肉脂肪氧化的影响结论如下:

(1)辐照处理提高了肉中自由基的生成速度,引发了自由基的链式反应,会诱导和加速肉中脂肪的氧化。

(2)降低辐照剂量和贮藏温度能够明显地降低脂肪氧化反应的速度,可以对辐照肉中脂肪的氧化过程起到明显的抑制作用。

(3)在辐照处理和贮藏期间,降低包装中的氧气含量,采用无氧包装或真空包装可以有效地阻止辐照肉中脂肪的氧化。

(4)添加抗氧化剂可以起到灭活自由基、终止链式反应的功能,能够有效抑制辐照肉中脂肪的氧化,且天然抗氧化剂茶多酚作用明显。

参 考 文 献

- 1 张映,刘桂林等编. 食品生物化学. 太原:山西高校联合出版社,1995
- 2 Wills E D. Studies of lipid peroxide formation in irradiated synthetic diets and the effects of storage after irradiation. *Int J Radiat Biol*, 1980, 37: 383~401
- 3 Delincee H. Detection of food treated with ionizing radiation. *Trends Food Sci. Technol*, 1998, 59 (11): 1164~1166
- 4 Jo C, Ahn D U. Fluorometric analysis of 2-thiobarbituric acid reactive substances in turkey. *Poultry Science*, 1998, 77: 468
- 5 Xin W J, Zhao B L, Shi H L, et al. Studies on the effects of GTP on lipid free radicals. *Inter on nat anti-oxidant: Molecular Mechanis and Health Effects*, 1995, Beijing, China, 1995. 126
- 6 Chen X, Ahn D U. Antioxidant activities of six natural phenolics against lipid oxidation induced by Fe^{2+} or ultraviolet light. *American Oil Chemists Society*, 1998, 75(12): 1717~1721
- 7 L. S. Sant Ana, J. Mancini-Filho. Influence of the addition of antioxidants in vivo on the fatty acid composition of fish fillets. *Food Chemistry*, 2000, 68: 175~178
- 8 Ahn D U, Nam K C, et al. Analysis of volatile components and the sensory characteristics of irradiated raw pork. *Meat Science*, 2000, 54: 209~215
- 9 Ahn D U, Nam K C, et al. Cholesterol oxidation products in irradiated raw meat with different packaging and storage time. *Meat Science*, 2001, 58: 431~435
- 10 Ahn D U, Nam K C. Use of antioxidants to reduce lipid oxidation and off-odor volatiles of irradiated pork homogenates and patties. *Meat Science*, 2003, 63: 1~8