

香辛料精油对预制猪肉饼复热过熟味的影响

张凯华^{1,2} 臧明伍^{1,2} 张哲奇^{1,2} 李丹^{1,2} 李笑曼^{1,2} 王守伟^{1,2}

(1. 中国肉类食品综合研究中心, 北京 100068; 2. 肉类食品加工技术北京市重点实验室, 北京 100068)

摘要: 肉经加热-冷藏-复热, 会产生令人不愉悦的过熟味(Warmed-over flavor, WOF)。为了研究天然香辛料精油对肉制品复热 WOF 的抑制机制, 以预制猪肉饼为模型, 分析肉桂精油、丁香精油、肉豆蔻精油和花椒精油 4 种天然香辛料精油对其复热风味、WOF 和脂质氧化的影响。结果表明, 基于固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪, 从不同处理组样品中共鉴定出 57 种挥发性风味物质, 香辛料精油的添加使预制猪肉饼中烯烃类、醇类和酯类物质种类和含量显著增加($p < 0.05$); 4 种香辛料精油对经复热的预制猪肉饼均具有一定的抗氧化作用, 但肉桂精油、肉豆蔻精油和花椒精油对复热 WOF 抑制作用不显著($p > 0.05$), 丁香精油对复热 WOF 抑制效果最好, 优于合成抗氧化剂 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。因此, 丁香精油是潜在的 WOF 天然抑制剂。

关键词: 香辛料精油; 预制猪肉饼; 复热; 风味; 过熟味; 脂质氧化

中图分类号: TS251.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2020)S2-0449-08

Effect of Spicy Essential Oils on Reheating Warmed-over Flavor of Precooked Pork Patties

ZHANG Kaihua^{1,2} ZANG Mingwu^{1,2} ZHANG Zheqi^{1,2} LI Dan^{1,2} LI Xiaoman^{1,2} WANG Shouwei^{1,2}

(1. China Meat Research Center, Beijing 100068, China

2. Beijing Key Laboratory of Meat Processing Technology, Beijing 100068, China)

Abstract: Precooked meat products generated warmed-over flavor (WOF) after cooling and reheating, affecting the meat products' sensory quality and consumers' acceptance. It was especially necessary to find natural WOF inhibitors, due to the extensive attention for the safety of chemically synthesized antioxidants. The effect of four natural spicy essential oils at 0.03% level on the flavor compound profiles, WOF and lipid oxidation of precooked pork patties after cooling and reheating was investigated. These natural spicy essential oils included cinnamon essential oil, clove essential oil, nutmeg essential oil and pepper essential oil. Totally 57 flavor compounds were identified in all samples by solid phase microextraction - gas chromatography - mass spectrometry. The addition of natural spices essential oils increased the types and contents of volatile compounds for reheated samples, mainly including alkenes, terpene alcohols and esters ($p < 0.05$). Hexanal, heptanal, octanal, nonanal, (E)-2-octenal, (E)-2-decenal, (E,E)-2,4-decadienal, 1-octene-3-ol, and 2-pentyl furan were selected as the evaluation indicators of WOF. Four kinds of natural spice essential oils had antioxidant effects on precooked pork patties after cooling and reheating, but cinnamon essential oil, nutmeg essential oil and pepper essential oil had no significant inhibition on WOF ($p > 0.05$). Clove essential oil showed better inhibition on WOF and lipid oxidation than the synthetic antioxidant, dibutyl hydroxytoluene for precooked pork patties after cooling and reheating. This study revealed the clove essential oil as a potential natural inhibitor to WOF in precooked meat products after cooling and reheating.

Key words: spicy essential oil; precooked pork patties; reheating; flavor; warmed-over flavor; lipid oxidation

收稿日期: 2020-08-10 修回日期: 2020-09-12

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0400403)

作者简介: 张凯华(1990—),女,工程师,主要从事肉品科学研究,E-mail: zhkh.happy@163.com

通信作者: 臧明伍(1981—),男,教授,主要从事肉品科学研究,E-mail: cmrfood@126.com

0 引言

肉类食品在加热-冷藏-复热过程中会发生不同程度的脂质氧化、蛋白质氧化等,产生令人不愉悦的过熟味(Warmed-over flavor, WOF)^[1],影响消费者对食物的满意度。改进包装形式^[2]、添加抗氧化剂^[3]能够调节肉制品氧化反应进程、抑制 WOF 生成。2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(Butylated hydroxytoluene, BHT)等合成抗氧化剂^[3],以及美拉德反应产物^[3]、迷迭香提取物^[4]等天然抗氧化成分被证实对 WOF 有一定的抑制效果。化学合成抗氧化剂的安全性问题越来越受到关注^[5],寻找天然、有效、安全的 WOF 抑制剂尤为必要。

香辛料精油是从香辛料粉中提取的挥发性油,可以发挥调味料、天然抗氧化剂和抑菌剂的多重作用。黑胡椒精油^[6]、丁香精油^[7-8]、肉豆蔻精油^[9]可以减缓生鲜肉(糜)脂质氧化、抑制假单胞菌等腐败微生物生长。在熟肉制品中,丁香精油和肉桂精油可以延缓油煎火鸡肉饼脂质氧化^[10],添加 20 mg/kg 肉豆蔻精油可以提高香肠冷藏条件下脂质和微生物的稳定性^[11]。而关于香辛料精油对肉制品复热 WOF 的抑制效果,尚无相关报道。

本文以预制猪肉饼为研究模型,选取肉制品加工中较常使用的 4 种香辛料精油:肉桂精油(Cinnamon essential oil, CEO)、丁香精油(Clove essential oil, CLEO)、肉豆蔻精油(Nutmeg essential oil, NEO)和花椒精油(Pepper essential oil, PEO),结合固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪(Solid phase microextraction - gas chromatography - mass spectrometry, SPME - GC - MS)分析复热风味及 WOF 变化,并结合脂质氧化指标,探究香辛料精油与抑制复热 WOF 生成、抑制脂质氧化之间的关系,以期为肉制品复热 WOF 控制机理提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

冷鲜猪后腿肉,北京永辉超市有限公司;2-甲基-3-庚酮, C₈-C₂₀ 正构烷烃,美国 Sigma 公司;正己烷(色谱纯),美国 Fisher 公司;肉桂精油 NF6609、丁香精油 NF6608、肉豆蔻精油 NF6619、花椒精油 NF6603,仲景食品股份有限公司;BHT,广州鸿易食品添加剂有限公司。

1.2 仪器与设备

50/30 μm 型聚二乙烯苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(DVB/CAR/PDMS)固相微萃取针,美国 SUPELCO 公司;GC-MS 联用仪、TG-Wax MS 型极

性柱,美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

1.3 方 法

1.3.1 样品制备

剔除猪后腿肉的可见脂肪、筋膜,用筛孔直径为 5 mm 的绞肉机将肉绞成肉糜。设置 5 个实验组和 1 个空白对照组。分别取 100 g 肉糜,分别添加 0.03% 肉糜质量的 CEO、CLEO、NEO、PEO 和 0.2 g/kg 的 BHT,放入搅拌机中搅拌均匀。将搅拌均匀的肉糜用圆饼形模具定型成直径 10 cm、厚度 1 cm 的肉饼。将肉饼放入蒸锅,100℃ 蒸制 30 min,冷却后得到预制猪肉饼。蒸煮样品经真空包装于 4℃ 条件下冷藏 5 d,以促进 WOF 的生成^[12]。将冷藏 5 d 的样品于 100℃ 复热 15 min,复热完后将样品取出,流水冷却至室温(20℃),按顺序依次编号为 CEO、CLEO、NEO、PEO 和 BHT。空白对照组猪肉糜未添加任何物质,编号 CT。

1.3.2 样品 SPME 处理及 GC-MS 分析

将样品在室温下切碎混匀。准确称取 3 g 装入萃取瓶中,加入 1 μL 0.816 μg/μL 的 2-甲基-3-庚酮作为内标物,旋紧瓶盖。将萃取瓶置于 55℃ 水浴锅中平衡 40 min,随后将 SPME 针头插入瓶中,纤维头处于顶空状态吸附 40 min 后取出,插入 GC 进样口,热解吸 5 min。每个样品平行 3 次。

GC 条件: TG-Wax MS 型极性柱(30 m × 0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度 250℃;升温程序:起始柱温 40℃,保持 2 min,以 4℃/min 升至 200℃,保持 1 min,再以 8℃/min 升至 230℃,保持 5 min;载气(He)纯度不小于 99.999%,流速 1.0 mL/min。

MS 条件:电离源电子能量 70 eV;传输线温度 230℃;离子源温度 280℃;检测器电压 1.2 kV;质量扫描范围 40~400(质荷比)。

定性分析:通过计算机检索 NIST 和 Willey 谱库,选取正反匹配比均大于 800 的化合物;同时借助系列正构烷烃计算挥发性风味化合物的保留指数,与标准化合物进行比对确定化合物,对挥发性风味物质进行定性鉴定。

定量分析:根据已知内标 2-甲基-3-庚酮含量及对应峰面积,按照化合物峰面积比值与含量呈正比的原理,计算待测样品中挥发性风味物质的含量。

1.3.3 风味成分评价

参照文献[12]的方法,采用气味活性值(Odor activity value, OAV)来评价风味物质对复热 WOF 整体风味贡献的大小。

1.3.4 脂质氧化测定

参照文献[13]方法,采用硫代巴比妥酸反应产物(Thiobarbituric acid reactive substances, TBARS)值

测定添加不同香辛料精油的预制猪肉饼复热后脂质氧化情况。

1.4 数据分析

采用 Microsoft Excle 2007 软件处理数据, 结果以平均值 \pm 标准差表示。利用 IBM SPSS 17.0 统计分析软件对数据进行显著性分析。利用 Unscramb X10.1 进行主成分分析和聚类分析。

2 结果与分析

2.1 不同处理组预制猪肉饼复热挥发性风味物质鉴定

基于 SPME-GC-MS, 添加不同香辛料精油的猪肉饼经加热-冷藏-复热后, 共鉴定出挥发性风味物质 57 种, 其中醛类 15 种、酮类 5 种、烃类 25 种、醇类 4 种、酯类 5 种、酸类 1 种、杂环 1 种、酚类 1 种

(表 1); 不同处理组共有的风味物质有 5 种, 分别是己醛、辛醛、壬醛、2-十一烯醛和 2,3-辛二酮。与 CT 组相比, 4 种香辛料精油处理组风味物质种类均增加, 主要为烯炔类、醇类和酯类, 均是香辛料精油重要的挥发性成分, 如 α -可巴烯、 β -石竹烯、4-萜烯醇、芳樟醇和乙酸芳樟酯等^[14-17]。芳樟醇、橙花醇和香叶醇互为同分异构体, 受热易发生异构变化^[18], 故 PEO 组除乙酸芳樟酯外, 还检出乙酸香叶酯和乙酸橙花酯。2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚作为添加成分, 在 BHT 组有检出。

从含量(质量比)看, 添加 CEO、CLEO 和 PEO 显著增加预制猪肉饼复热挥发性风味物质总含量 ($p < 0.05$); NEO 组与 CT 组无显著性差异 ($p > 0.05$)。此外, 香辛料精油中也含有挥发性醛, 比如肉桂醛是 CEO 的主要成分^[14-15]。CEO 组苯甲醛含

表 1 天然香辛料精油对预制猪肉饼复热挥发性风味成分 GC-MS 分析结果

Tab.1 GC-MS analytical results of volatiles compounds in precooked pork patties after cooling and reheating for adding spicy essential oils

类别	名称	定性方法	质量比/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
			CT	CEO	CLEO	NEO	PEO	BHT
	己醛	MS/RI	(1 203.64 \pm 224.14) ^c	(1 571.23 \pm 264.89) ^b	(102.47 \pm 16.62) ^d	(1 115.98 \pm 77.82) ^c	(1 981.92 \pm 294.12) ^a	(987.67 \pm 143.00) ^c
			庚醛	MS/RI	(127.45 \pm 10.98) ^a	(134.92 \pm 39.57) ^a	(34.26 \pm 8.17) ^c	(86.59 \pm 3.45) ^b
	辛醛	MS/RI			(213.96 \pm 49.52) ^{ab}	(182.53 \pm 35.60) ^b	(69.01 \pm 9.56) ^c	(228.60 \pm 22.14) ^{ab}
			壬醛	MS/RI	(1 431.78 \pm 147.75) ^{ab}	(1 497.37 \pm 211.65) ^a	(764.60 \pm 71.36) ^c	(935.02 \pm 114.20) ^c
(E)-2-辛烯醛	MS/RI	(46.44 \pm 5.66) ^b			(43.50 \pm 6.93) ^b	(5.78 \pm 1.13) ^d	(54.90 \pm 3.15) ^a	
		癸醛	MS/RI	(84.30 \pm 2.78) ^a		(1.43 \pm 0.25) ^c	(15.50 \pm 2.70) ^c	(59.96 \pm 16.32) ^b
苯甲醛	MS/RI			(122.60 \pm 61.14) ^b	(5 237.46 \pm 1 622.06) ^a	(128.25 \pm 14.14) ^b	(249.61 \pm 19.94) ^b	
		(E)-2-癸烯醛	MS/RI	(40.56 \pm 1.86) ^b		(44.72 \pm 8.49) ^b	(40.65 \pm 5.85) ^b	(74.49 \pm 17.35) ^a
(E)-2-丁基-2-辛烯醛	MS/RI			(14.90 \pm 0.53) ^{cd}		(46.21 \pm 5.96) ^b	(22.61 \pm 2.34) ^c	(106.86 \pm 21.03) ^a
		月桂醛	MS/RI	(21.35 \pm 0.91) ^c		(28.57 \pm 7.47) ^b	(27.10 \pm 1.59) ^{bc}	(60.58 \pm 1.19) ^a
对乙基苯甲醛	MS/RI			(19.67 \pm 1.96) ^{bc}		(37.60 \pm 3.00) ^a	(22.32 \pm 2.00) ^b	
		2-十一烯醛	MS/RI	(29.02 \pm 4.50) ^{ab}	(32.00 \pm 6.58) ^a	(31.05 \pm 9.05) ^a	(19.72 \pm 2.64) ^{bc}	(12.99 \pm 5.36) ^c
苯丙醛	MS/RI				(311.92 \pm 50.15) ^a	(310.35 \pm 8.14) ^a		
		(E,E)-2,4-癸二烯醛	MS/RI	(53.42 \pm 8.87) ^c	(99.05 \pm 14.96) ^a	(24.95 \pm 7.44) ^d	(76.03 \pm 1.50) ^b	
十四醛	MS/RI			(20.09 \pm 2.55) ^c	(23.01 \pm 3.98) ^{bc}		(28.86 \pm 3.04) ^b	(48.74 \pm 6.67) ^a
		总和		(3 429.17 \pm 523.15) ^{bc}	(9 132.98 \pm 2 256.38) ^a	(1 629.24 \pm 170.78) ^d	(2 923.48 \pm 262.37) ^{bcd}	(3 946.40 \pm 536.10) ^b

续表 1

类别	名称	定性方法	质量比/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
			CT	CEO	CLEO	NEO	PEO	BHT
	2,3-辛二酮	MS/RI	(578.31 ± 87.16) ^{ab}	(463.78 ± 109.18) ^b	(19.99 ± 3.89) ^c	(646.83 ± 104.12) ^a	(714.59 ± 99.51) ^a	(446.28 ± 26.69) ^b
				(32.06 ± 6.70) ^b	(11.23 ± 0.45) ^c	(18.00 ± 3.34) ^c	(60.12 ± 12.49) ^a	
酮类	6-甲基-5-庚烯酮	MS/RI						
	2-壬酮	MS/RI			26.10 ± 0.23			
	侧柏酮	MS/RI				217.30 ± 10.66		
	香芹酮	MS/RI				9.45 ± 1.46		
	总和		(578.31 ± 87.16) ^{bc}	(495.84 ± 115.88) ^c	(57.32 ± 4.57) ^d	(664.82 ± 107.46) ^b	(1 001.46 ± 124.13) ^a	(446.28 ± 26.69) ^c
	α -蒎烯	MS/RI				(16.08 ± 1.15) ^a	(11.00 ± 0.50) ^b	
	2,4,6-三甲基癸烷	MS	(23.72 ± 6.08) ^a	(28.02 ± 4.75) ^a	(29.74 ± 1.66) ^a		(14.37 ± 3.86) ^b	(23.82 ± 3.09) ^a
	α -水芹烯	MS/RI				(7.76 ± 1.90) ^b	(1 859.44 ± 253.98) ^a	(83.98 ± 9.53) ^b
	α -蒎品烯	MS/RI				(60.42 ± 4.77) ^a	(28.90 ± 5.83) ^b	
	D-柠檬烯	MS/RI				(13.50 ± 3.02) ^b	(2 255.39 ± 145.45) ^a	
	十二烷	MS/RI	(16.82 ± 2.28) ^a					(10.50 ± 2.49) ^b
	β -水芹烯	MS/RI				44.96 ± 7.31		
	(E)- β -罗列烯	MS/RI					491.21 ± 17.73	
	(Z)-罗列烯	MS/RI					1 429.45 ± 119.70	
	γ -松油烯	MS/RI				155.35 ± 24.85		
	异丙基甲苯	MS/RI		(59.15 ± 21.02) ^{ab}	(32.50 ± 3.70) ^c	(53.45 ± 2.50) ^b	(70.85 ± 1.18) ^a	
	蒎品油烯	MS/RI					5.69 ± 1.72	
烃类	十三烷	MS/RI	(22.58 ± 5.03) ^a			(7.13 ± 1.80) ^b		
	1,3,8- <i>p</i> -孟三烯	MS/RI					110.28 ± 13.74	
	紫苏烯	MS/RI					40.49 ± 5.08	
	α -衣兰烯	MS/RI		(105.43 ± 42.22) ^a	(16.19 ± 0.94) ^b			
	α -可巴烯	MS/RI		(15 913.09 ± 2 985.17) ^a	(647.10 ± 62.72) ^b	(143.36 ± 16.49) ^b	(168.08 ± 16.12) ^b	(32.36 ± 3.21) ^b
	(-)- β -葎澄茄油烯	MS/RI		429.86 ± 133.35				
	β -石竹烯	MS/RI		(1 495.19 ± 410.96) ^b	(20 065.80 ± 1 433.14) ^a	(127.63 ± 12.75) ^c	(178.76 ± 17.23) ^c	(32.39 ± 3.63) ^c
	香橙烯	MS/RI		(76.13 ± 22.04) ^b	(270.98 ± 35.85) ^a	(38.42 ± 4.19) ^c		
	α -律草烯	MS/RI		(335.16 ± 54.50) ^b	(2 478.94 ± 279.30) ^a	(13.61 ± 0.64) ^c	(156.03 ± 19.93) ^{bc}	
	γ -衣兰油烯	MS/RI		(1 035.91 ± 187.84) ^a	(175.09 ± 20.19) ^b	(83.88 ± 6.68) ^b	(881.34 ± 162.74) ^a	
	衣兰油烯	MS/RI		(1 949.85 ± 338.12) ^a			(77.50 ± 15.74) ^b	
	α -法尼烯	MS/RI			100.03 ± 17.77 ^b			
	δ -杜松烯	MS/RI		(2 444.78 ± 375.36) ^a	(277.92 ± 35.86) ^{bc}	(21.39 ± 1.61) ^c	(400.45 ± 42.48) ^b	
	总和		(63.13 ± 13.39) ^c	(23 872.56 ± 4 575.33) ^a	(24 094.30 ± 1 891.12) ^a	(786.94 ± 89.63) ^c	(8 179.23 ± 843.00) ^b	(183.06 ± 21.95) ^c

续表 1

类别	名称	定性方法	质量比/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)					
			CT	CEO	CLEO	NEO	PEO	BHT
醇类	正戊醇	MS/RI	(71.10 ± 14.39) ^a	(62.13 ± 13.15) ^a	(70.74 ± 9.50) ^a			(74.47 ± 18.51) ^a
			(29.79 ± 9.48) ^c	(8.10 ± 0.22) ^{de}		(109.94 ± 18.48) ^b	(172.49 ± 5.30) ^a	(19.63 ± 2.50) ^{cd}
							16 562.70 ± 1 187.44	
醇类	4-萘烯醇	MS/RI				(672.30 ± 32.40) ^a	(164.06 ± 28.00) ^b	
								(848.04 ± 87.46) ^a
								319.89 ± 16.71
酯类	乙酸芳樟酯	MS/RI			(107.08 ± 18.61) ^a	(14.77 ± 4.43) ^b		
								(848.04 ± 87.46) ^a
								319.89 ± 16.71
酯类	乙酸橙花酯	MS/RI						
								15 779.09 ± 671.36
								470.91 ± 14.06
酯类	乙酸苜酯	MS/RI						
酯类	乙酸香叶酯	MS/RI						
酯类	乙酸苯乙酯	MS/RI						
酸类	乙酸	MS/RI	4.72 ± 0.74					
杂环	2-戊基呋喃	MS/RI	(168.41 ± 49.26) ^a	(156.13 ± 53.35) ^a	(10.12 ± 2.56) ^c	(156.01 ± 36.06) ^a		(80.35 ± 6.13) ^b
酚类	二丁基羟基甲苯	MS/RI						
合计			(4 344.64 ± 697.56) ^d	(33 727.75 ± 7 014.31) ^b	(25 968.80 ± 2 097.13) ^c	(5 392.63 ± 560.67) ^d	(47 444.28 ± 3 513.56) ^a	(24 659.75 ± 3 204.28) ^c

注:同行不同字母表示差异显著($p < 0.05$),下同。

量与其它处理组差异显著($p < 0.05$),可能是添加 CEO 的猪肉糜在加热、复热过程,肉桂醛受热氧化降解所产生的^[19]。

对不同处理组复热风味数据进行主成分分析和聚类分析(图 1、2)可知,CT 组与 BHT 组、NEO 组样品间距离最为接近,其复热风味轮廓较为相似,CLEO 组、CEO 组和 PEO 组样品点间距离较远、在较远距离上聚为一类,故其复热风味轮廓与 CT 组

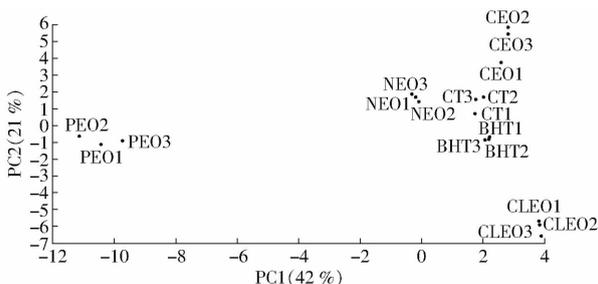


图 1 添加香辛料精油预制猪肉饼复热风味主成分分析
Fig. 1 PCA loading plot of volatile compounds of precooked pork patties after cooling and reheating for adding spicy essential oils

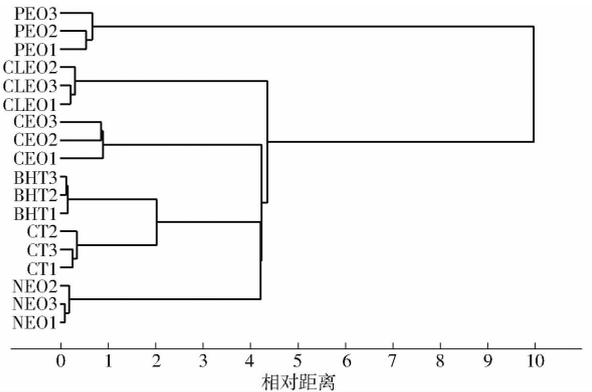


图 2 添加香辛料精油预制猪肉饼复热风味聚类分析
Fig. 2 Cluster analysis of volatile compounds of precooked pork patties after cooling and reheating for adding spicy essential oils

具有一定差异。

2.2 香辛料精油对预制猪肉饼复热 WOF 的影响

WOF 是肉经加热-冷藏-再加热产生的不良风味,己醛、庚醛、辛醛、壬醛、(E)-2-辛烯醛、(E)-2-癸烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、1-辛烯-3-醇、2-戊基呋喃多被视为预制肉制品复热 WOF 风味因

子^[12,20-22]。结合风味鉴定结果,分析不同香辛料精油对上述9种WOF风味因子含量及OAV的影响。

2.2.1 9种WOF风味因子含量分析

不同精油组分复杂,对不同WOF风味因子含量的影响也各有差异(表1)。如表1所示,与CT组相比,除(E)-2-癸烯醛外,添加CLEO显著降低其他8种WOF风味因子含量;BHT组己醛、辛醛和1-辛烯-3-醇含量变化不显著($p > 0.05$),其它WOF风味因子含量显著降低;添加CEO显著增加己醛和(E, E)-2,4-癸二烯醛含量($p < 0.05$);添加NEO显著促进(E)-2-辛烯醛、(E)-2-癸烯醛、(E, E)-2,4-癸二烯醛和1-辛烯-3-醇产生($p < 0.05$);添加PEO显著促进己醛、(E)-2-癸烯醛和1-辛烯-3-醇产生($p < 0.05$)。

己醛被认为是重要的复热WOF评价指标^[3,22]。与CT组相比,CLEO显著降低己醛含量($p < 0.05$),质量比由1203.64 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 降为102.47 $\mu\text{g}/\text{kg}$;添加CEO和PEO使己醛含量显著增加($p < 0.05$),NEO组和BHT组其含量变化不显著($p > 0.05$)。文献[23]将0.05%橡木提取物添加到冷藏猪肉饼中,

其己醛质量比由321.05 ng/g 降至8.57 ng/g ,与CLEO组相似,可能是两种天然提取物中均含有丁香酚。文献[3]发现,添加丁香粉和肉桂粉均使猪肉、牛肉和羊肉制品复热后己醛含量下降,且丁香粉效果好于肉桂粉,可能是肉桂粉中抑制己醛生成的关键组分挥发性弱,未被萃取到肉桂精油中。

2.2.2 9种WOF风味因子OAV分析

不同WOF风味因子阈值不同,对整体风味的贡献也各有差异,OAV能够更科学地体现该风味物质对WOF整体感官风味的贡献程度。如表2所示,壬醛含量高、阈值低(1 $\mu\text{g}/\text{kg}$),(E, E)-2,4-癸二烯醛阈值低(0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$),其OAV较高,在6个处理组中对WOF整体风味的贡献较大。与CT组(1431.78)相比,CLEO、NEO和BHT组壬醛OAV分别降至764.60、935.02和793.96,且3个处理组间差异不显著($p > 0.05$)。CLEO和BHT组(E, E)-2,4-癸二烯醛OAV较CT组(763.15)显著降低($p < 0.05$),CEO组和NEO组OAV则分别增至1414.99和1086.13,呈现浓烈的油脂氧化味^[24]。

表2 添加香辛料精油的预制猪肉饼复热WOF风味因子OAV

Tab.2 OAV of WOF volatile compounds for precooked pork patties after cooling and reheating for adding spicy essential oils

化合物种类	OAV						阈值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
	CT	CEO	CLEO	NEO	PEO	BHT	
己醛	(267.48 ± 49.81) ^c	(349.16 ± 58.87) ^b	(22.77 ± 3.69) ^d	(248.00 ± 17.29) ^c	(440.43 ± 65.36) ^a	(219.48 ± 31.78) ^c	4.5
	(42.48 ± 3.66) ^a	(44.97 ± 13.19) ^a	(11.42 ± 2.72) ^c	(28.86 ± 1.15) ^b	(40.53 ± 3.62) ^a		
庚醛	(305.66 ± 70.75) ^{ab}	(260.76 ± 50.86) ^b	(98.58 ± 13.66) ^c	(326.57 ± 31.62) ^{ab}	(363.85 ± 81.22) ^a	(276.09 ± 21.29) ^{ab}	0.7
	(1431.78 ± 147.75) ^{ab}	(1497.37 ± 211.65) ^a	(764.60 ± 71.36) ^c	(935.02 ± 114.20) ^c	(1224.57 ± 106.34) ^b	(793.96 ± 30.84) ^c	
壬醛	(15.48 ± 1.89) ^b	(14.50 ± 2.31) ^b	(1.93 ± 0.38) ^d	(18.30 ± 1.05) ^a		(7.23 ± 1.01) ^c	0.3
	(135.19 ± 6.20) ^b		(149.05 ± 28.28) ^b	(135.50 ± 19.50) ^b	(248.29 ± 57.85) ^a	(75.21 ± 14.85) ^c	
(E)-2-辛烯醛	(763.15 ± 126.74) ^c	(1414.99 ± 213.78) ^a	(356.49 ± 106.32) ^d	(1086.13 ± 21.39) ^b		(511.22 ± 133.82) ^d	0.07
	(56.14 ± 16.42) ^a	(52.04 ± 17.78) ^a	(3.37 ± 0.85) ^c	(52.00 ± 12.02) ^a		(26.78 ± 2.04) ^b	
(E, E)-2,4-癸二烯醛	(29.79 ± 9.48) ^c	(8.10 ± 0.22) ^d		(109.94 ± 18.48) ^b	(172.49 ± 5.30) ^a	(19.63 ± 2.50) ^c	1

2.2.3 9种WOF风味因子总含量和总OAV分析

不同香辛料精油对预制猪肉饼复热WOF风味因子总含量及总OAV的影响如图3所示。从WOF风味因子总含量看,PEO较CT组显著增加($p < 0.05$),CEO组变化不显著($p > 0.05$),CLEO、NEO、BHT处理组显著抑制WOF形成($p < 0.05$),且

CLEO抑制效果显著优于BHT($p < 0.05$)。从总OAV看,CLEO组和BHT组显著降低($p < 0.05$),与WOF风味因子总含量降低趋势相一致;CEO组显著增加($p < 0.05$);(E, E)-2,4-癸二烯醛阈值较低(0.07 $\mu\text{g}/\text{kg}$),PEO组(E, E)-2,4-癸二烯醛未检出,故总OAV显著降低($p < 0.05$),与总含量增加

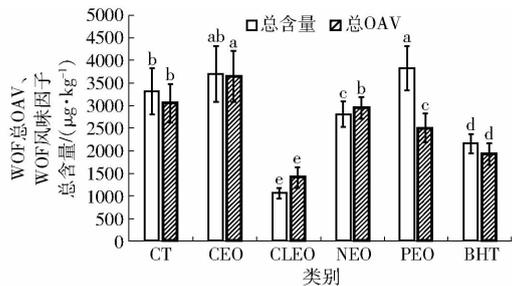


图3 天然香辛料精油对预制猪肉饼复热 WOF 风味因子总含量和总 OAV 的影响

Fig. 3 Total WOF volatile compounds content and OAV for precooked pork patties after cooling and reheating for adding spicy essential oils

趋势不一致。

尽管添加 BHT 能够抑制 WOF 生成,但聚类分析结果显示 BHT 组与 CT 组复热风味轮廓最为相似,消费者仍可感知不愉悦的 WOF,因此,结合复热风味聚类分析、WOF 风味因子含量和 OAV 分析可知,CLEO 在抑制 WOF 方面更具潜在优势,是较好的天然 WOF 抑制剂。

2.3 添加香辛料精油对预制猪肉饼复热脂质氧化的影响

添加不同香辛料精油对预制猪肉饼复热后 TBARS 值的变化各有不同。与 CT 组(1.39 mg/(100 g))相比,CEO、CLEO、NEO、PEO、BHT 组分别为 0.62、0.22、1.09、0.56、0.27 mg/(100 g),5 个处理组 TBARS 值均显著降低($p < 0.05$),表明香辛料精油对加热-冷藏-复热的预制猪肉饼均在一定程度上抑制脂质氧化,抑制效果从大到小依次为 CLEO、PEO、CEO、NEO,CLEO 与 BHT 抑制脂质氧化效果相当($p > 0.05$)。NEO 经 100℃ 以上温度加热时,其抗氧化活性下降^[25],这可能是 NEO 抑制脂质氧化效果略弱的原因。

TBARS 值作为衡量肉制品复热 WOF 产生程度的指标,一直存在争议。本研究中,除 CLEO 和 BHT 外,其它精油处理组 TBARS 值变化与对 WOF 抑制效果不一致,CEO 和 PEO 对 WOF 并无显著抑制效果,TBARS 值却显著低于 CT 组。丙二醛等二烷醛与硫代巴比妥酸(TBA)反应形成的红色产物在

532 nm 处有吸收峰,而 WOF 风味因子如己醛等烷烃醛、2,4-二烯醛与 TBA 反应生成黄色产物,分别在 450、494 nm 处有吸收峰^[26],因此,TBARS 值的高低较难准确衡量复热 WOF 的产生程度。

2.4 讨论

肉制品复热 WOF 主要源于磷脂中油酸、亚油酸、亚麻酸等不饱和脂肪酸的酶促氧化和自氧化。不同香辛料精油成分各有差异,CEO 主要成分是肉桂醛^[13-14],CLEO 主要成分有丁香酚、 β -石竹烯等^[27],NEO 以烯炔类和萜烯醇类物质为主,PEO 则 D-柠檬烯、芳樟醇、芳樟酯类物质含量较高。丁香酚与猪肉糜中血红素铁和非血红素铁等金属离子螯合、降低金属离子催化效果,加热初期抑制脂肪氧合酶活性、减少氢过氧化物的生成,冷藏复热环节与自氧化产生的过氧自由基发生反应进而阻断或延迟氧化链式反应^[28-29],有效抑制了 WOF 的产生。肉桂醛受热会生成较为稳定的苯甲醛,以及 NEO 和 PEO 中的烯炔类、萜烯醇类物质无法螯合金属离子、抑制脂肪氧合酶活性,对自氧化产生的自由基可能具有一定的清除能力,故 WOF 抑制效果较差。

丁香酚和 BHT 化学结构相似,都含有酚羟基,对 WOF 具有较好抑制作用的迷迭香提取物其主要成分鼠尾草酸、鼠尾草酚和迷迭香酚同样含有酚羟基,推测酚羟基可能是 CLEO 具有抑制 WOF 产生的重要原因。

3 结束语

以预制猪肉饼为模型,结合 SPME-GC-MS、OAV 和 TBARS 值,分析 4 种香辛料精油对其复热 WOF 的抑制效果。结果表明,不同处理组样品中共鉴定出 57 种挥发性风味物质,香辛料精油的添加使样品中烯炔类、萜烯醇类和酯类物质种类和含量增加。4 种香辛料精油对经冷藏-复热的预制猪肉饼均具有一定的抗氧化作用,但 CEO、NEO 和 PEO 对复热 WOF 风味无显著抑制作用。0.03% CLEO 对预制猪肉饼复热 WOF 抑制效果较好,是潜在的复热 WOF 天然抑制剂。

参 考 文 献

- [1] AASLYNG M D, MEINERT L. Meat flavor in pork and beef-from animal to meal[J]. Meat Science, 2017, 132(8): 112-117.
- [2] LEPPER-BLILIE A N, BERG E P, BUCHANAN D S, et al. Effectiveness of oxygen barrier oven bags in low temperature cooking on reduction of warmed-over flavor in beef roasts[J]. Meat Science, 2014, 96(3): 1361-1364.
- [3] JAYATHILAKAN K, SHARMA G K, RADHAKRISHNA K, et al. Antioxidant potential of synthetic and natural antioxidants and its effect on warmed-over-flavour in different species of meat[J]. Food Chemistry, 2007, 105(3): 908-916.
- [4] NISSEN L R, BYRNE D V, BERTELSEN G, et al. The antioxidative activity of plant extracts in cooked pork patties as evaluated by descriptive sensory profiling and chemical analysis[J]. Meat Science, 2004, 68(3): 485-495.

- [5] PATEIRO M, BARBA F J, DOMÍNGUEZ R, et al. Essential oils as natural additives to prevent oxidation reactions in meat and meat products: a review[J]. *Food Research International*, 2018, 113(2): 156–166.
- [6] ZHANG J, WANG Y, PAN D, et al. Effect of black pepper essential oil on the quality of fresh pork during storage[J]. *Meat Science*, 2016, 117(10): 130–136.
- [7] NAVIKAITE-SNIPAITIENE V, IVANAUSKAS L, JAKSTAS V, et al. Development of antioxidant food packaging materials containing eugenol for extending display life of fresh beef[J]. *Meat Science*, 2018, 145(1205): 9–15.
- [8] 张慧芸, 何鹏, 李鑫玲, 等. 丁香精油纳米胶囊对冷藏调理猪肉饼品质的影响[J]. *食品科学*, 2019, 40(3): 259–265. ZHANG Huiyun, HE Peng, LI Xinling, et al. Effect of clove essential oil nanocapsules on quality of refrigerated prepared pork patties[J]. *Food Science*, 2019, 40(3): 259–265. (in Chinese)
- [9] ZHU Y, LI C, CUI H, et al. Plasma enhanced-nutmeg essential oil solid liposome treatment on the gelling and storage properties of pork meat batters[J]. *Journal of Food Engineering*, 2020, 266(34): 109696.
- [10] LOIZZO M R, TUNDIS R, MENICHINI F, et al. Anti-rancidity effect of essential oils, application in the lipid stability of cooked turkey meat patties and potential implications for health[J]. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 2015, 66(1): 1–8.
- [11] ŠOJIĆ B, TOMOVIĆ V, KOCIĆ-TANACKOV S, et al. Effect of nutmeg (*Myristica fragrans*) essential oil on the oxidative and microbial stability of cooked sausage during refrigerated storage[J]. *Food Control*, 2015, 54: 282–286.
- [12] ZANG M, WANG L, ZHANG Z, et al. Changes in flavour compound profiles of precooked pork after reheating (warmed-over flavor) using gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry with chromatographic feature extraction[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2020, 55(3): 978–987.
- [13] 张凯华, 臧明伍, 张哲奇, 等. 不同复热方式对猪耳朵制品挥发性风味和脂肪氧化的影响[J]. *食品科学*, 2018, 39(14): 242–248. ZHANG Kaihua, ZANG Mingwu, ZHANG Zheqi, et al. Effect of reheating methods on volatile flavor constituents and lipid oxidation in cooked pig ear[J]. *Food Science*, 2018, 39(14): 242–248. (in Chinese)
- [14] SHENG L, ZHU M. Inhibitory effect of *Cinnamomum cassia* oil on non-O157 Shiga toxin-producing *Escherichia coli*[J]. *Food Control*, 2014, 46: 374–381.
- [15] JU J, XU X, XIE Y, et al. Inhibitory effects of cinnamon and clove essential oils on mold growth on baked foods[J]. *Food Chemistry*, 2018, 240(1): 850–855.
- [16] LI Z, HAN S, JIANG J, et al. Antitumor compound identification from *Zanthoxylum bungeanum* essential oil based on composition-activity relationship[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2013, 29(6): 1068–1071.
- [17] MUTHUKRISHNAN S, SUBHA P, SENTHILKUMAR S, et al. Phytochemical profile of *Erythrina variegata* by using HPLC and GC-MS analyses[J]. *Journal of Acupuncture and Meridian Studies*, 2016, 9(3): 142–166.
- [18] 罗婧文, 张玉, 黄威, 等. 食品中萜类化合物来源及功能研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(8): 267–272. LUO Jingwen, ZHANG Yu, HUANG Wei, et al. Sources and functions of terpenoids in foods[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(8): 267–272. (in Chinese)
- [19] CHUESIANG P, SIRIPATRAWAN U, SANGUANDEEKUL R, et al. Antimicrobial activity and chemical stability of cinnamon oil in oil-in-water nanoemulsions fabricated using the phase inversion temperature method[J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2019, 110(5): 190–196.
- [20] OSULLIVAN M G, BYRNE D V, JENSEN M T, et al. A comparison of warmed-over flavour in pork by sensory analysis, GC/MS and the electronic nose[J]. *Meat Science*, 2003, 65(3): 1125–1138.
- [21] KIM S, LI J L, LIM N R, et al. Prediction of warmed-over flavor development in cooked chicken by colorimetric sensor array[J]. *Food Chemistry*, 2016, 211: 440–447.
- [22] 任志伟. 鸭肉熟制品 WOF 异味抑制研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012.
- [23] SORIANO A, ALAÑÓN M E, ALARCÓN M, et al. Oak wood extracts as natural antioxidants to increase shelf life of raw pork patties in modified atmosphere packaging[J]. *Food Research International*, 2018, 111(5): 524–533.
- [24] 陈学敏, 朱国茵, 罗海玲, 等. 基于指纹图谱的欧拉羊肉挥发性风味物质定量分析[J/OL]. *农业机械学报*, 2020, 51(5): 349–355. CHEN Xuemin, ZHU Guoyin, LUO Hailing, et al. Quantitative analysis of Qula lamb meat volatile compounds based on fingerprint[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2020, 51(5): 349–355. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20200538&flag=1. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2020.05.038. (in Chinese)
- [25] TOMAINO A, CIMINO F, ZIMBALATTI V, et al. Influence of heating on antioxidant activity and the chemical composition of some spice essential oils[J]. *Food Chemistry*, 2005, 89(4): 549–554.
- [26] GUZMÁN-CHOZAS M, VICARIO I M, GUILLÉN-SANS R. Spectrophotometric profiles of off-flavor aldehydes by using their reactions with 2-thiobarbituric acid[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(7): 2452–2457.
- [27] RADÜNZ M, DA TRINDADE M L M, CAMARGO T M, et al. Antimicrobial and antioxidant activity of unencapsulated and encapsulated clove (*Syzygium aromaticum*, L.) essential oil[J]. *Food Chemistry*, 2019, 276: 180–186.
- [28] HUANG D J, OU B X, PRIOR R L. The chemistry behind antioxidant capacity assays[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(6): 1841–1856.
- [29] ITO M, MURAKAMI K, YOSHINO M. Antioxidant action of eugenol compounds: role of metal ion in the inhibition of lipid peroxidation[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2005, 43(3): 461–466.