

文章编号:1671-1513(2011)06-0027-05

调控氧化猪脂影响因素及其挥发性风味物质消长规律的研究

陈宏运, 吴肖, 孔令会

(广东汇香源生物科技股份有限公司, 广东广州 510663)

摘要:以猪脂氧化产物过氧化值(POV)、茴香胺值(p-AV)和酸值(AV)为理化指标,分别考察通气量、反应温度和反应时间等氧化反应控制因素对氧化产物的指标影响,并对猪脂控制氧化条件下的挥发性风味物质的消长规律进行分析。结果表明,反应温度和反应时间是猪脂调控氧化主要影响因素。氧化过程产生的挥发性风味物质主要是醛类、醇类和酸类,内酯类或酯类含量变化幅度不大,且不呈规律性。猪脂调控氧化反应温度为130~140℃,反应时间为3~4h时,不仅获得较高的POV、p-AV数值,可能的特征性风味物质如2,4-癸二烯醛、1-辛烯-3-醇及2-戊基呋喃也大量富集。

关键词:猪脂; 调控氧化; 挥发性风味物质; 消长规律

中图分类号: TS264.2

文献标志码: A

肉类的特征风味是由脂肪产生的,脂肪常温自动氧化产生酸败味,而加热控制氧化产生风味物质,这是在制备高品质肉味香精中添加脂肪和控制氧化脂肪的依据^[1-2]。控制氧化脂肪较之直接添加脂肪,不仅增强了肉类特征风味,而且脂肪用量大大减少^[2-3]。脂质化香精技术就是将动物脂肪在一定的条件下进行适度氧化降解形成的产物加入到肉的热反应体系中,形成具有明显特征肉香味的肉味香精产品^[4]。以脂肪调控氧化技术为核心的新一代肉味香精,具有广阔的应用前景,将对肉味香精行业的发展起巨大的推动作用^[5]。

脂肪自动氧化的机理就是自由基链式反应^[6]。油酸和亚油酸是猪脂中的2种最丰富的不饱和脂肪酸^[7],猪脂控制氧化产物的主要挥发性成分是醛类化合物,2,4-癸二烯醛是猪脂氧化的重要醛类化合物,具有油腻的脂肪味^[7-8]。此外,醇类、酯类和酮类化合物对猪脂氧化产生的猪脂香味有贡献^[8]。1-辛烯-3-醇是亚油酸自动氧化的产物,具有蘑菇香、青香、蔬菜香以及油腻的气息,在煮熟猪肉的挥发性

成分中含量很高。在加热猪脂时,形成的酯能够提升猪肉特征的风味,其中乙酸酯是最主要的挥发性物质^[1]。酯类进一步反应生成的内酯类化合物也是重要的香味成分之一,比如, γ -内酯会产生愉悦的油炸香味。其他挥发性化合物,如呋喃、脂肪酸、烷烃类化合物对猪脂香味也有贡献^[8]。2-戊基呋喃也是亚油酸自动氧化生成的产物,可能是含脂食品中重要的香味物质^[9]。

本研究以猪脂氧化产物过氧化值、茴香胺值和酸值为理化指标,分别考察通气量、反应温度和反应时间等氧化反应影响因素对氧化产物理化指标的影响,并对猪脂控制氧化产物的挥发性风味物质进行分析。为验证风味物质前体物,及优化肉味香精加工工艺提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

猪脂,自制。

收稿日期:2011-06-16

作者简介:陈宏运,男,硕士,主要从事微生物酶法香精及脂质肉味香精基料的研发工作;

孔令会,男,教授级高级工程师,主要从事香精的研究与开发工作。通讯作者。

JJ1000 型电子天平,常熟市双杰测试仪器厂; LZB-4WB 型玻璃转子流量计,宁波市科奥流量仪表有限公司; JB90-D 型电动搅拌机,上海标本模型厂; RS-608 型增氧泵,中山市日胜电器制品有限公司; ZCY-15A 型恒温油浴锅,宁波天恒仪器厂; 固相微萃取装置,美国 Sigma 公司; 7890A-5975C 型气质联用仪,美国 Agilent 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 猪脂氧化指标测定

过氧化值(POV)、茴香胺值(p-AV)和酸值(AV)的测定方法分别参照 GB/T 5538—2005、GB/T 24304—2009 和 GB/T 5530—2005 标准进行。

1.2.2 猪脂控制氧化实验

在装有电动搅拌机、水银温度计和回流冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中加入适量反应原料(预先熔化成液态油后加入),开始搅拌。待温度上升至指定温度时,通入预处理空气并计时,至指定时间停止反应,迅速冷却至常温,灌装包装后低温保存。另取样检测 POV、p-AV 及 AV。

1.2.3 固相微萃取

取适量在 80 °C 水浴中融化均匀的猪脂样品于螺口样品瓶中,加入磁转子,用聚四氟乙烯隔垫密封,于磁力搅拌器上加热平衡 10 min。用已活化好的 DVB/CAR/PDMS 50/30 μm 萃取头(270 °C 活化 30 min)顶空吸附 40 min 后,将萃取头插入 GC 进样口,解析 2 min。

1.2.4 气相色谱-质谱分析

气相色谱条件:DB-WAX 毛细管柱(60 m \times 250 μm , 0.25 μm),进样口温度 250 °C,不分流进样,升温程序 起始温度 40 °C,保持 4 min,以 5 °C/min 升至 230 °C,保持 10 min。

质谱条件:气相色谱-质谱接口温度 280 °C,离子源温度 230 °C,四极杆温度 150 °C,离子化方式为 EI,电子能量 70 eV,质量扫描范围 29 ~ 450 m/z。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对猪脂氧化指标的影响

研究以 200 g 猪脂为原料,控制通气量为 0.76 L/min,在不同温度条件下氧化作用 4 h,反应温度对 POV、p-AV 和 AV 的影响如图 1 及图 2。

结果表明,在 110 ~ 120 °C 时所有检测指标数值随温度上升变化不明显。在 120 ~ 130 °C 时 POV、p-

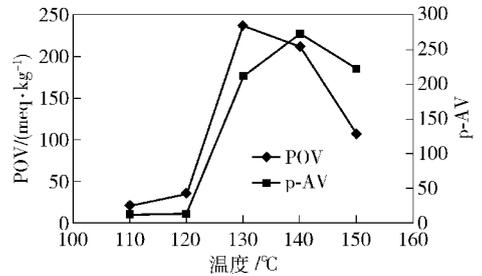


图1 反应温度对猪脂 POV 和 p-AV 的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on the POV and p-AV of lard

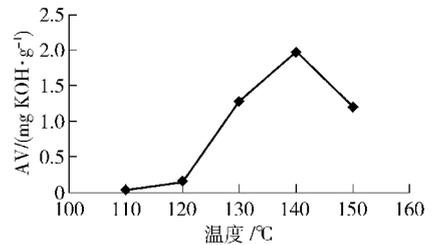


图2 反应温度对猪脂 AV 的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on AV of lard

AV 随温度上升而急剧增加。在 130 ~ 140 °C 时 p-AV 数值继续上升,而 POV 已处于较高数值而变化不明显。在 140 ~ 150 °C 时所有检测指标数据随温度上升均有明显下降。AV 在控制氧化过程中随温度升高变化趋势与 p-AV 变化趋势相似,但数值上始终处于较低数值(< 2.5 mg KOH/g)。POV 表征油脂氧化形成的初级产物——氢过氧化物的含量,虽然氢过氧化物不能提供香气,但它是次级产物的前体,氢过氧化物的分解可提供肉香味物质或肉香味前体物。p-AV 表征羰基化合物,特别是共轭烯醛类的含量,这类化合物可提供肉风味或作为肉风味的前体。而 AV 必须控制在较低范围,否则产生严重的酸败气味^[10]。由此推断,反应温度为 130 ~ 140 °C 时可能对获得较优氧化产物指标有利。

2.2 反应时间对猪脂氧化指标的影响

研究以 200 g 猪脂为原料,控制反应温度 130 °C 和通气量 0.76 L/min 条件下反应若干小时,反应时间对猪脂 POV、p-AV 和 AV 的影响如图 3 和图 4。

结果表明,在控制氧化 2 h 时,所有检测指标数值都有明显增加。2 ~ 3 h 时随着反应的进行,POV 和 p-AV 数值急剧增加。3 ~ 5 h 时两者均处于较高数值并略有升高,且 POV 数值变化幅度相对更小。在反应进行 5 h 后,POV 数值下降,而 AV 数值上升。AV 数值在控制氧化过程中随时间增加而增加,

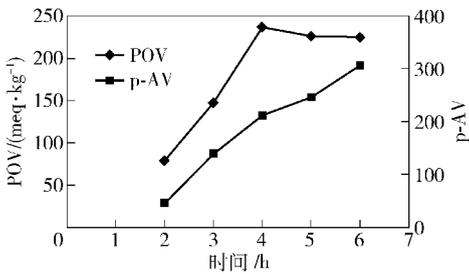


图3 反应时间对猪脂 POV、p-AV 的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on POV and p-AV of lard

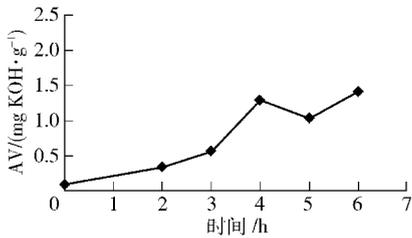


图4 反应时间对猪脂 AV 的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on AV of lard

但始终处于很低数值 ($< 2.0 \text{ mg KOH/g}$). 由此推断,反应时间为 3 ~ 5 h 时可能对获得较优氧化产物有利.

2.3 通气量对猪脂氧化指标的影响

研究以 200 g 猪脂为原料,控制反应温度 130 °C,在不同通气量条件下反应 4 h. 通气量对 POV、p-AV 和 AV 的影响如图 5 和图 6.

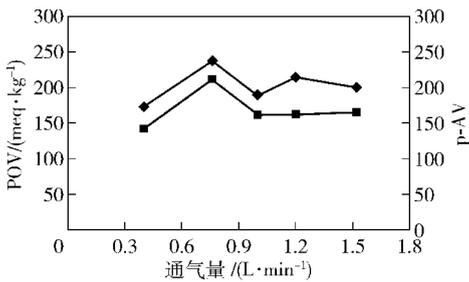


图5 通气量对猪脂 POV、p-AV 的影响

Fig. 5 Effect of ventilation on POV and p-AV of lard

结果表明,在试验通气量 0.4 ~ 1.52 L/min 范围内,POV、p-AV 和 AV 变化不大,且三者 in 通气量 0.76 L/min 时达到较高数值. AV 在控制氧化过程中随通气量增加数值始终处于很低值 ($< 2.0 \text{ mg KOH/g}$). 由此推断,在实验条件下,通气量的变化对氧化指标的影响较小.

综合考虑上述反应控制参数对猪脂氧化指标的影响大小可知,反应温度和反应时间是反应控制关

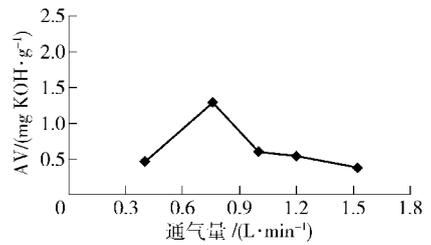


图6 通气量对猪脂 AV 的影响

Fig. 6 Effect of ventilation on AV of lard

键点. 需要对其风味物质进行进一步分析,以考察对应不同氧化指标条件下,所产生的风味物质种类和特征风味物质种类和含量的变化情况.

2.4 猪脂氧化挥发性风味物质分析

2.4.1 反应温度的影响

研究采用固相微萃取方法结合 GC-MS 检测,分析猪脂在不同温度条件下控制氧化反应所产生的挥发性氧化产物种类和含量差异. 结果如图 7.

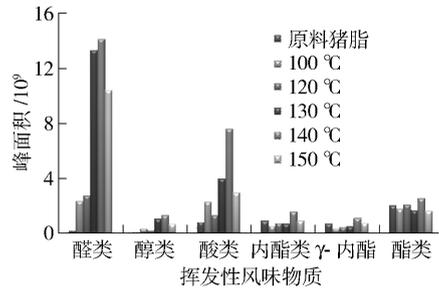


图7 反应温度对猪脂挥发性物质含量的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on volatile flavor products of lard

结果表明,猪脂经过加热控制氧化后生成大量的挥发性物质,成分主要为醛类、醇类、酸类、内酯类和酯类,部分条件样品还含有呋喃类及酮类等. 醛类是影响猪脂特征风味重要物质,其总含量在 110 ~ 120 °C 反应时就有较大增加,在 130 ~ 140 °C 反应时急剧富集,继续升温至 150 °C 时反而有所下降. 醇类显示出与醛类含量变化相似的趋势,不过含量较之醛类低很多. 酸类在 110 °C 反应时即有较大增加,120 °C 较之略低,但仍比原料高,在 130 ~ 140 °C 时达到较高数值,150 °C 时大幅下降. 此外,内酯类(含 γ -内酯)在 140 °C 时较之猪脂原料含量略增,酯类含量在这些反应条件下变化不明显. 由此推断,猪脂调控氧化的风味贡献物质可能主要是醛类、醇类和酸类三类挥发性物质. 在此基础上,进一步分析与可能的特征性猪脂风味有关的挥发性风味物质的含量变化,结果如图 8.

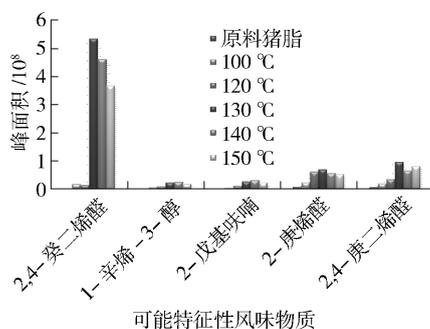


图8 反应温度对猪脂若干特征性风味物质含量的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature on characteristic flavors of lard

结果表明,作为重要的猪脂特征香味物质 2,4-癸二烯醛、1-辛烯-3-醇和 2-戊基呋喃,在猪脂原料中本不存在. 2,4-癸二烯醛含量在 130 °C 时达到最高值,此后随温度升高略有下降. 1-辛烯-3-醇和 2-戊基呋喃在控制氧化反应过程中富集产生,且在 130 ~ 140 °C 反应时相对较高. 2-庚烯醛和 2,4-庚二烯醛是存在于猪脂原料中仅有的两种醛类,因此反应过程中其含量变化对猪脂风味的影响可能有一定的比较意义. 有文献报道 2,4-庚二烯醛在猪脂挥发性成分中含量比 2,4-癸二烯醛略低,也是较多量生成的氧化产物^[11]. 2-庚烯醛含量变化趋势与 2,4-庚二烯醛类似,在 120 ~ 130 °C 时大幅增加,且在 130 °C 时达最大值. 2,4-庚二烯醛含量在 130 ~ 150 °C 达到较高数值.

2.4.2 反应时间的影响

研究采用固相微萃取方法结合 GC-MS 检测,分析猪脂在 130 °C, 0.76 mL/min 通气量下控制氧化反应不同时间所产生的挥发性氧化产物种类和含量差异. 结果如图 9.

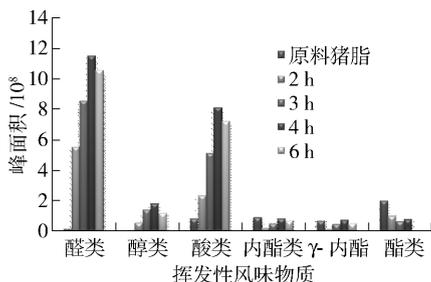


图9 反应时间对猪脂挥发性物质含量的影响

Fig. 9 Effect of reaction time on volatile flavor products of lard

结果表明,猪脂随着氧化反应时间的增加,重要挥发性风味物质如醛类、醇类、酸类大量富集. 这三

类物质含量皆在氧化反应 4 h 后达到最高值,而后略有下降. 醛类物质含量在反应开始后剧增,反应 2 h 即达到猪脂中醛类物质含量的 40 倍,4 h 后含量倍数增至近 80 倍,此后略有下降. 醇类和酸类变化趋势与醛类变化相似,只是生成物质含量相对较少. 而内酯类(含 γ -内酯)、酯类物质含量在反应开始后呈现不明显规律变化,且比原料猪脂物质含量略有降低. 由此可见,过长的反应时间不仅不能提高挥发性风味物质含量,还可能导致其含量损失. 在此基础上,进一步分析与可能的特征性猪脂风味物质有关的挥发性风味物质的含量变化,结果如图 10.

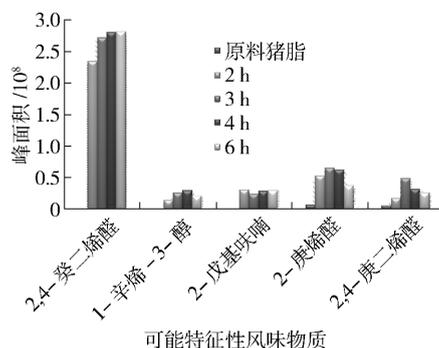


图10 反应时间对猪脂若干特征性风味物质含量的影响

Fig. 10 Effect of reaction time on characteristic flavors of lard

结果表明, 2,4-癸二烯醛、1-辛烯-3-醇和 2-戊基呋喃的物质含量均随着反应时间的增加得到富集. 2,4-癸二烯醛在 3 ~ 4 h 后达到较高值,4 ~ 6 h 增加平缓. 1-辛烯-3-醇在 4 h 时达最大值,而后稍有下降. 2-戊基呋喃在 2 h 即已达到较大值,而后变化平缓. 2-庚烯醛物质含量在反应 2 h 后迅速增加,3 ~ 4 h 达到较大值,随后有较大下降. 而猪脂原料中含有的 2,4-庚二烯醛含量在反应 3 h 后达最大值,此后随时间的增加而下降.

3 结论

通过分析氧化控制参数对猪脂氧化指标及其风味物质含量的分析结果可知,氧化反应温度和时间是猪脂调控氧化主要影响因素. 较高的 POV、p-AV 数值时对应检测出的挥发性风味物质大量富集. 氧化过程产生的挥发性风味物质主要是醛类、醇类和酸类等. 其他内酯类或酯类含量变化幅度不大,且不呈规律性. 猪脂调控氧化反应温度为 130 ~ 140 °C,反应时间为 3 ~ 4 h 时,不仅获得较高的 POV、p-AV 数值,可能的特征性风味物质如 2,4-癸

二烯醛、1-辛烯-3-醇及2-戊基呋喃也大量富集,且在130℃,4h时达最高数值。

研究制备的猪脂调控氧化产物为肉味香精制备风味前体,还需要进一步结合美拉德反应以制备高品质肉味香精。由于脂质控制氧化反应以及美拉德反应机理错综复杂,直接通过物质含量变化很难解析物质之间的必然联系,还需通过美拉德反应产物的风味物质分析,结合最终产物的感官分析,确定较优的肉味香精制备工艺条件和诠释验证可能的反应机理。这些工作均有待进一步的研究。

参考文献:

- [1] 文志勇,孙宝国,梁梦兰,等. 脂质氧化产生香味物质[J]. 中国油脂, 2004, 29(9): 41-44.
- [2] 孙寒潮,刘通讯. 脂肪对美拉德反应产物挥发性香气成分的影响研究[J]. 食品工业科技, 2007, 28(9): 87-91.
- [3] 谢建春,孙宝国,刘晶鑫. 氧化及未氧化脂肪对半胱氨酸-核糖体系热反应肉香味形成的影响[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(3): 1-5.

- [4] Eldon C L, Pierre J P P, John S, et al. Meat flavoring agents and process for preparing same: US, 4604290[P]. 1986-08-05.
- [5] 孙宝国. 中国第三代肉味香精生产技术[J]. 中国食品学报, 2010, 10(5): 1-4.
- [6] Ho C T, Hartman T G. Lipids in food flavors [M]. Washington, D C: American Chemical Society, 1994: 2-14.
- [7] 沈晓玲,李诚. 脂类物质与肉的风味[J]. 肉类研究, 2008(3): 25-28.
- [8] 徐永霞,张若洁,徐竞一,等. 猪脂控制氧化及挥发性氧化产物研究[J]. 食品科学, 2010, 31(21): 76-80.
- [9] Saxby M J. Food taints and off-flavours [M]. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1993: 150-201.
- [10] 孙宝国,文志勇,梁梦兰,等. 猪油控制氧化的工艺研究[J]. 中国油脂, 2005, 30(2): 48-51.
- [11] 徐永霞,陈清婵,赵洪雷,等. 顶空固相微萃取-气质联用技术分析猪脂控制氧化挥发性成分[J]. 食品工业科技, 2010, 31(5): 131-133.

Study on Factors Affecting Controlled Oxidation of Lard and Dynamic Changes of Volatile Flavor Products

CHEN Hong-yun, WU Xiao, KONG Ling-hui

(Guangdong H-BIO Biotech Co. Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: Peroxide value (POV), anisidine value (p-AV) and acid value (AV) of oxidation products of lard were used as the physical and chemical indicators. The factor that may affect the controlled oxidation reaction of lard was investigated in the paper, including ventilation, temperature and time. The dynamic changes of volatile flavor oxidation products were analyzed. The results showed that the oxidation temperature and time were the key factors. The main volatile flavor compounds of oxidation production were aldehydes, alcohols and acids. The content of lactones and esters changed slightly and showed no regularity with each other. When the oxidation temperature was 130~140℃, reaction time was 3~4h, not only the oxidized products of lard got higher POV and p-AV values, but also the possible characteristic flavors, such as 2,4-decadienal, 1-octen-3-ol, 2-pentylfuran were concentrated in large quantities.

Key words: lard; controlled oxidation; volatile flavor products; dynamic changes