

烹制方法对猪肉脂质氧化和挥发性风味物质的作用研究

王瑞花, 姜万舟, 汪倩, 陈健初, 叶兴乾, 刘东红

(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 馥莉食品研究院, 浙江省农产品加工技术研究重点实验室, 浙江省食品加工技术与装备工程中心, 浙江杭州 310058)

摘要: 研究对比了4种烹制方法(煮制、烤制、微波及油炸制(大豆油、花生油和葵花油))对猪肉脂质氧化及挥发性风味成分的影响。结果表明:烹制能够促进猪肉的脂质氧化,经不同方式烹制后,熟制猪肉的过氧化值(POV)和硫代巴比妥酸值(TBA)显著增加($P < 0.05$)。不同熟制猪肉之间脂质氧化程度存在显著性差异($P < 0.05$),其中烤制猪肉的脂质氧化程度最高,其次为微波和水煮,而炸制猪肉的氧化程度最低。气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术从熟制猪肉中共分离鉴定出68种挥发性风味成分,主要包括醛类、脂肪烃类、醇类、酮类、酯类等,总挥发性风味化合物含量在221.09(大豆油炸制猪肉)-1084.61 $\text{AU} \times 10^6/\text{g}$ (煮制猪肉)之间。醛类是主要的化合物,占总挥发性风味成分的73.78%(葵花油炸制猪肉)-78.79%(烤制猪肉),而已醛是最主要的醛类物质。TBA值与醛类、醇类及总挥发性风味物质呈显著正相关($p < 0.05$),而POV值与挥发性风味物质的相关性不显著($p > 0.05$)。主成分分析法(PCA)能够很好地区分经不同烹制方法得到的熟猪肉。

关键词: 猪肉;烹制方法;脂质氧化;挥发性风味物质;主成分分析法

文章编号: 1673-9078(2016)1-175-182

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.1.028

Effects of Different Cooking Methods on Lipid Oxidation and Volatile Compound Profile of Pork

WANG Rui-hua, JIANG Wan-zhou, WANG Qian, CHEN Jian-chu, YE Xing-qian, LIU Dong-hong

(Zhejiang University, College of Biosystems Engineering and Food Science, Fuli Institute of Food Science, Zhejiang Key Laboratory for Agro-Food Processing, Zhejiang R & D Center for Food Technology and Equipment, Hangzhou 310058, China)

Abstract: The effects of boiling, roasting, microwave heating, and frying in soybean oil, peanut oil, or sunflower oil on lipid oxidation and the volatile compound profile of pork were evaluated. The obtained results indicate that cooking may promote lipid oxidation in pork, and all the investigated cooking methods increased peroxide value (POV) and 2-thiobarbituric acid (TBA) value of pork. The pork samples treated with different cooking methods showed significant differences ($P < 0.05$) in the degree of lipid oxidation; the highest degree of lipid oxidation was found after roasting, followed by microwave heating, boiling, and frying. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analyses identified 68 volatile compounds in cooked pork, mainly aldehydes, aliphatic hydrocarbons, alcohols, ketones, and esters, and the contents of total volatile compounds ranged from 221.09 (pork fried in soybean oil) to 1084.61 (boiled pork) $\text{AU} \times 10^6/\text{g}$. The major volatile compounds were aldehydes, ranging from 73.78% (pork fried in sunflower oil) to 78.79% (roasted pork). Hexanal was determined to be the most abundant compound. TBA value correlated significantly with aldehydes, alcohols, and total volatile compounds ($P < 0.05$), while the correlation between volatile compounds and POV value was not significant ($P > 0.05$). Principal component analysis (PCA) can effectively distinguish pork samples cooked with different cooking methods.

Key words: pork; cooking methods; lipid oxidation; volatile compounds; principal component analysis

收稿日期: 2015-03-10

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAD04B01); 馥莉食品研究院基金(KY201303)

作者简介: 王瑞花,女,在读硕士,研究方向:现代调理食品的研究与开发

通讯作者: 陈健初,男,教授,研究方向:食品加工

中国饮食文化博大精深,素有“烹饪王国”的美誉。传统中式烹制肉的方法众多,如蒸、煮、烤、煎和炸等,烹制能赋予肉制品良好的口感和风味,并使其更有利于消化和吸收。然而,烹制方法由于热源和加热工艺的不同会造成肉制品在感官品质和营养成分方面

的差异。肉的烹饪方式根据热源的不同可分为干热法、湿热法和容积加热法：如，煮制属于湿热加工，能够降低肉的硬度，改善肉制品的感官品质；油炸是干热加工，可以使肉制品外焦里嫩并赋予特有的香味和金黄色；烤制为容积加热的一种，使肉制品表皮酥脆并具有特殊的香味^[1]。

生肉的风味是清淡的，一般只有咸味、金属味和血腥味，风味大都通过烹调产生^[2]。在加热过程中瘦肉和脂肪组织中的前体物质经过一系列变化产生的挥发性与非挥发性成分发生交互反应，最终形成肉的特征风味。加热时肉类特征风味形成的主要途径包括：(1) 脂质氧化；(2) 美拉德反应与斯特克勒降解反应；(3) 脂质与美拉德反应的交互作用；(4) 硫胺素降解^[3]。上述反应对烹制条件的要求各不相同，如，美拉德反应要求肉表面干燥且温度在 140 °C 以上，因此美拉德反应易发生在烧烤过程，而脂质氧化则主要发生在水煮过程；含硫化合物如噻唑，吡啶，硫醇化合物常见在低温 (70-100 °C) 烤肉中^[4]。由此可见，烹制方式对肉制品风味的影响深远。

目前，已有学者研究了不同烹制方式对马驹肉^[2]，鱼肉^[5]，羊肉^[6]脂质氧化及风味成分的影响，但是鲜见有关猪肉的研究报道。猪肉是人类肉食的重要组成部分，在中国，除个别少数民族外，绝大多数民族以食猪肉为主。因此，本文将以冷鲜猪肉为研究对象，探讨 4 种不同烹制方式（煮制、烤制、微波及油炸制（大豆油、花生油和葵花油））对猪肉脂质氧化及挥发性风味成分的影响，以为大众科学选择猪肉的烹制方法提供依据。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

1,1,3,3-四乙氧基丙烷 (TEP)、氯仿、甲醇、硫代巴比妥酸 (TBA)、乙二胺四乙酸 (EDTA)、三氯乙酸、硫氰酸钾、氯化亚铁、高纯氮气、氯化钠、无水乙醇均为分析纯。

GB204 型精密天平 (瑞士 METTLER TIKED)；SPME 进样器 (CAR 萃取头，美国 Supelco 公司)；Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪 (美国 Agilent 公司)；DB-5 毛细管色谱柱 (30 m×250 μm×0.25 μm，美国 Agilent 公司)；UV2550/2450 紫外-可见分光光度计 (日本岛津公司)；FSH-II 型高速电动匀浆机 (江苏金坛市振兴仪器厂)；Ti32 红外测温仪 (Fluke Corporation)；HH-10 数显恒温搅拌水浴锅 (金坛市科杰仪器厂)；电磁炉 (美的公司)；微波炉 (方太

W25800K-01AG)；绞肉机 (九阳 JYL-C16V)。

1.2 原料及烹饪处理

冷鲜猪肉 (背长肌, *M. longissimus dorsi muscle*) (5~6 个月, 80~100 kg) 购于杭州沃尔玛超市。猪背长肌剔去可见脂肪和结缔组织，将红色肌肉部分切成大小均匀的块状 (3 cm×2 cm×0.5 cm)，并将其分成 7 组，每组样品重约 300 g。其中一组作为空白对照，其余按下列方式进行烹制处理：电磁炉设定功率 300 W，沸水煮 40 min；微波炉设定频率为 2000 MHz，加热 10 min，每 2 min 翻一次；电烤箱达到设置温度 250 °C 后，开始计时，烤制 15 min，每 2 min 翻一次；100 mL 植物油 (大豆油 (B)、花生油 (P)、葵花油 (S)) 倒入油炸锅中，待油温达到 150 °C 后，炸制 10 min，油炸过程中需不停的翻转，以使样品受热均匀。实验重复三次，每次 3 个平行。待样品冷却后，绞肉机绞碎，真空包装置于 -20 °C 冰箱中备用。

1.3 试验方法

1.3.1 过氧化值 (POV) 的测定

过氧化值的测定参照李暮春^[7]的方法，并略作修改。准确称取 2.0 g 样品放入 50 mL 具塞试管中，加入冰冷的 15 mL 三氯甲烷-甲醇 (2:1, V/V) 混合溶剂，采用高速电动匀浆机均质 (11000 r/min, 30 s)，加入 3 mL 0.5% NaCl 溶液，然后在 4 °C 下 3000 g 离心 10 min，样品分成两相。从下面液相中取出 5 mL 样品液并转移至试管中，并加入 5 mL 冰冷的三氯甲烷-甲醇 (2:1, V/V) 溶液，使最终体积达到 10 mL，加入 25 μL 硫氰酸钾溶液，涡旋混合 3 s，再加入 25 μL 浓度 3.5 g/L 的氯化亚铁溶液混合 3 s。室温下放置 5 min 后，于 500 nm 波长处测定吸光度。通过与标准曲线的对照计算 POV 值，结果用 meq/kg (以肉样计) 表示。

1.3.2 硫代巴比妥酸值 (TBA) 的测定

TBA 值的测定参照 Jin^[8]的方法，并略作修改。取 10 g 肉样研细，加 50 mL 7.5 g/100 mL 的三氯乙酸 (含 0.1% EDTA)，用组织高速匀浆机连续均质处理 (15000 r/min, 30 s)，混合物用 Whatman No.1 滤纸过滤。取滤液 5 mL，加 5 mL 0.02 mol/L TBA 溶液，100 °C 沸水浴中保持 1 h，取出后用流动自来水冷却至室温，用紫外-可见分光光度计检测反应溶液在 532 nm 波长处的吸光度。通过与 TEP 标准曲线的对照计算 TBA 值，结果用 mg MDA/kg (以肉样计) 表示 (MDA 为丙二醛)。

1.3.3 固相微萃取 (SPME)

称取 2.0 g 肉样放入 20 mL 样品瓶中, 将经老化的 SPME 头插入封口顶空采样, 平衡 10 min, 以确保样品和样品瓶温度达到平衡, 60 °C 吸附 30 min^[6]。从样品瓶中拔出已抽回纤维头的萃取针, 立即插入气相色谱仪进样口, 250 °C 下解析 3 min。

1.3.4 GC-MS 分析

色谱条件: 毛细管柱为 DB-5 柱 (30 m×250 μm×0.25 μm, Agilent), 以高纯氦气为载气, 恒定流速为 1.0 mL/min。柱箱采用程序升温, 起始温度 40 °C, 保持 2 min, 以速度 5 °C/min 升到 160 °C, 保持 1 min, 再以 10 °C/min 升到 250 °C, 保持 4 min。进样口温度 250 °C, 分流进样模式 (分流比 10:1)。

质谱条件: 采用全扫描模式 (scan mode) 采集信号, 电离方式 EI, 电子轰击能量为 70 eV; 接口温度 280 °C, 离子源温度 230 °C, 四级杆温度 150 °C, 扫描质量范围 45.00~350.00 amu, 扫描频率 4.58/s。

1.3.5 数据处理

定性分析: 对检测结果的定性分析, 以计算检索与 NIST library 谱库和计算保留指数共同确定。保留指数根据式 (1) 计算^[9]:

$$I = 100 \times \left[n + \frac{\log t'(i) - \log t'(n)}{\log t'(n+1) - \log t'(n)} \right] \quad (1)$$

式中: n 和 $n+1$ 分别为未知物流出前后正构烷烃的碳原子数; $t'(n)$ 和 $t'(n+1)$ 为相应的正构烷烃的调整保留时间; $t'(i)$ 为待测组分的调整保留时间, $t'(n) < t'(i) < t'(n+1)$ 。

定量分析: 依据单位质量被测样品的各挥发性物质 GC 图谱峰面积大小进行挥发性物质的量化处理, 以 $AU \times 10^6/g$ 样品为单位 (AU: area unite, 单位面积), 并采用峰面积归一化法求得各挥发性成分的相对质量分数。

1.4 数据统计

每个样品设 3 个平行, 采用 Origin8.5 和 SPSS 20.0 软件进行数据分析, 测定结果以平均值 ± 标准差 (means ± SD) 表示。实验数据采用 ANOVA 进行邓肯氏 (Duncan's) 差异分析, 以 $p < 0.05$ 表示差异显著。

2 结果与讨论

2.1 烹制方式对猪肉过氧化值 (POV) 的影响

烹制方式由于其热源和加热工艺的不同会导致猪肉脂质氧化程度的差异。Mottram^[10]研究发现肉类挥发性香气物质的 90% 来自脂质氧化, 因此脂质氧化程度直接决定着熟肉的风味品质。POV 值是反映脂质氧化程度的重要参数, 是测定脂质初级氧化产物--氢过

氧化物含量的理化指标^[11]。POV 值越高, 脂质氧化的初级产物积累越多。

4 种烹制方式对猪肉 POV 值的作用如图 1 所示。与生鲜猪肉相比, 经过烹制处理的熟猪肉其 POV 值均显著提高 ($P < 0.05$), 且不同熟制样品之间 POV 值差异显著 ($P < 0.05$)。这表明热加工能够促进猪肉的脂质氧化, 且脂质氧化程度受烹制工艺 (热源、温度、时间) 的影响, 该结果与 Lorenzo 等^[2]和 Zhang 等^[5]的报道一致。其中, 烤制样品的 POV 值最高, 由原料肉的 0.02 meq/kg (以脂肪计) 达到 0.22 meq/kg; 而煮制样品的 POV 值最小, 由原料肉的 0.02 meq/kg 达到 0.09 meq/kg。炸制和微波制得的样品 POV 值介于二者之间。另外, 图 1 表明油炸时使用不同种类的植物油对熟肉的 POV 值也会产生一定的影响, 且差异显著 ($P < 0.05$)。大豆油炸制的样品 POV 值最大, 其次为葵花油、花生油。这可能有两方面的原因引起: 其一, 各类植物油中所含的脂肪酸不同, 导致了油炸过程中植物油发生了不同程度的氧化; 其二, 不同植物油中的抗氧化物质, 如生育酚等存在一定的差异^[12]。

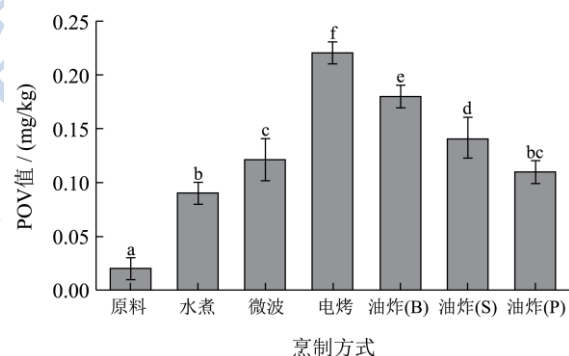


图 1 不同烹制方式对猪肉过氧化值 (POV) 的影响

Fig.1 Effect of different cooking methods on the peroxide value (POV) in pork

注: B.大豆油; S.葵花油; P.花生油; 不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$), 下同。

2.2 烹制方式对猪肉硫代巴比妥酸值 (TBA) 的影响

的影响

脂质氧化的初级产物不稳定, 能迅速分解为次级产物, 因此以测定次级产物作为脂质氧化程度的指标更适宜。TBA 值是指油脂中不饱和脂肪酸氧化分解所产生的次级产物如丙二醛等与 TBA 反应的结果, 广泛用于评价肉制品的脂质氧化程度。TBA 值一般与感官分析的数据有很好的相关性。

图 2 显示不同烹制方式对猪肉 TBA 值的影响。

由图可以看出,与空白组相比,烹制均显著提高了猪肉的 TBA 值 ($P<0.05$)。经不同烹制方式所得样品之间 TBA 值存在显著性差异 ($P<0.05$)。其中,烤制样品 TBA 值最高 (4.43 mg MDA/kg),炸制样品最低 (0.46 (花生油)、0.68 (葵花油)、0.95 (大豆油) mg MDA/kg),而微波和煮制介于二者之间。这表明,高温且长时能够促进猪肉的脂质氧化。微波猪肉具有较高的 TBA 值 (图 2),是因为在微波加热时微波与猪肉脂质相互作用,导致多不饱和脂肪酸的氧化^[13]。Yoshid^[14]研究证实了肉类经微波烹调后,由磷脂分解所得的多不饱和脂肪酸含量下降,而脂质氧化的次级代谢产物增加。炸制猪肉的 TBA 值最低 (图 2),一方面可能与脂质氧化产物同蛋白水解反应产物,如氨基酸、肽等在高温条件发生反应有关;另一方面油炸过程形成的丙二醛也可能部分溶于植物油中。

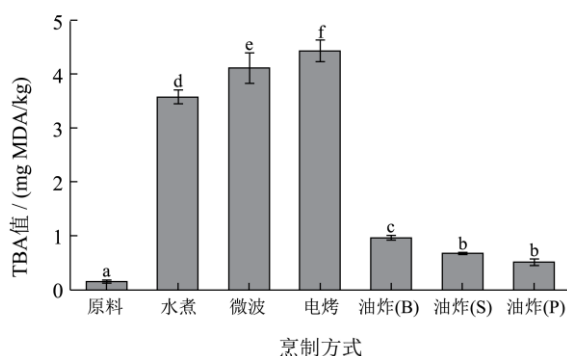


图 2 不同烹制方式对猪肉硫代巴比妥酸值 (TBARS) 的影响

Fig.2 Effect of different cooking methods on the thiobarbituric acid (TBA) levels in pork

2.3 烹制方式对猪肉风味物质的影响

生鲜猪肉经不同烹制方式处理后其挥发性风味化合物的含量 (峰面积 $\times 10^6$ g 计) 见表 1, 各类风味化合物占总挥发性风味成分的比例见图 3。采用 SPME 法从熟制猪肉中提取挥发性风味成分, 然后经 GC-MS 分析, 共鉴定出 68 种挥发性成分, 包括醛类 19 种, 脂肪烃类 16 种, 醇类 10 种, 酮类 8 种, 酯类 5 种及其他化合物 10 种。

图 1 显示不同熟制猪肉的挥发性风味化合物种类有差别且总挥发性风味成分的含量差异显著 ($P<0.05$)。烤制猪肉的挥发性风味化合物种类最多。而煮制猪肉总挥发性风味化合物的含量最高 (1084.61 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$), 其次微波 (805.13 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$) 和烤制 (614.61 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$), 而炸制猪肉的含量最低。不同植物油炸制的猪肉总挥发性风味成分的含量也存在显著性差异 ($P<0.05$), 葵花油炸制的猪肉含量最高 (536.01 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$), 其次为花生油 (301.86

$\text{AU}\times 10^6/\text{g}$)、大豆油 (221.09 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$)。煮制 (40 min) 比其他方式的烹制时间长, 这可能是煮制猪肉总挥发性风味成分含量高的原因。Mar Roldán^[6]等研究也发现烹制过程的高温、长时条件有利于羊肉特征风味的形成。

醛类是熟制猪肉中主要挥发性风味化合物, 占总挥发性风味成分的 73.78% (葵花油炸制肉) -78.79% (烤制肉) (图 3)。不同熟制肉的总醛含量差异显著 ($P<0.05$), 其中煮制猪肉的总醛含量最高 818.01 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$, 而炸制猪肉尤其是大豆油炸制的猪肉总醛含量最低 177.79 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$ (表 1)。醛的阈值一般都很低, 是肉香味的重要成分, 主要来自于脂质的氧化和降解^[11]。GC-MS 从熟制猪肉中共分离检测得到 19 种醛类物质, 其中己醛和壬醛是主要的醛类化合物。己醛是油酸、亚油酸和花生四烯酸的氧化产物, 同时也是其他不饱和醛, 如 2,4-癸二烯醛的降解产物, 壬醛是油酸的氧化产物^[2]。

熟制猪肉中共鉴定出 16 种脂肪烃类物质, 占总挥发性化合物的 1.31% (煮制) -9.79% (烤制) (图 3)。烤制猪肉中脂肪烃总量最高为 61.4 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$, 而煮制猪肉含量最低为 14.4 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$ 。壬烷是微波 (23.56 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$)、烤制 (36.01 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$)、葵花油 (26.55 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$) 及花生油炸制 (10.48 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$) 猪肉的主要脂肪烃, 而煮制和大豆油炸制猪肉中并未检测到该物质。煮制 (3.31 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$) 和大豆油炸制猪肉 (1.81 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$) 中的主要脂肪烃为正十五烷。

醇类主要来自猪肉中脂质自动氧化, 饱和醇风味阈值较高 (500-20000 $\mu\text{g}/\text{kg}$), 对猪肉整体风味影响不大, 而不饱和醇的风味阈值较低, 对风味的形成有一定的作用^[3]。熟制猪肉中共检测到醇类 10 种, 其中包括 3 种不饱和醇。醇类占挥发性化合物的比例 $<10\%$ (图 3), 不同熟肉的总醇含量存在显著性差异 ($P<0.05$)。1-辛烯-3-醇是熟制猪肉中的主要醇类物质, 其中煮制猪肉中的含量最高 61.52 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$ 。1-辛烯-3-醇是亚麻酸或其他多不饱和脂肪酸自动氧化的产物, 具有“蘑菇”风味, 是熟猪肉中最重要的特征化合物^[2]。

熟制猪肉中的酯类物质来自醇和羧酸的酯化反应。不同熟制肉中共得到 5 种酯类化合物, 其中煮制猪肉酯类 (68.46 $\text{AU}\times 10^6/\text{g}$) 含量显著高于其他样品 ($P<0.05$), 而在葵花油炸制猪肉中未检测到酯类物质。有研究表明, 高温条件不利于酯类物质的形成^[2]。猪肉中的酮类化合物是由不饱和脂肪酸的热氧化或降解以及氨基酸降解而产生, 多数酮类物质阈值较高, 对风味特征的贡献不大。熟制猪肉中共检测到 10 种酮

类, 酮类物质含量在 92.81 (煮制)~8.87 AU×10⁶/g (烤制), 占总挥发性风味物质的 1.5 (烤制)~8.35% (煮制), 不同样品之间含量差异显著 ($P<0.05$)。

注: (a) 为标准品; (b), (c), (d), (e), (f), (g) 分别为水煮、微波、烤、油炸 (B)、油炸 (S) 及油炸 (P)。

杂环及其他化合物 (主要是含硫含氮化合物) 共检出 10 种。含氮含硫及杂环化合物主要来源于氨基酸和还原糖之间的美拉德反应, 氨基酸的热降解和硫胺素的热解^[3]。这类化合物的阈值较低, 具有硫样香气、洋葱样香气, 多具有肉香, 对猪肉特征风味的形成起着至关重要的作用^[11]。

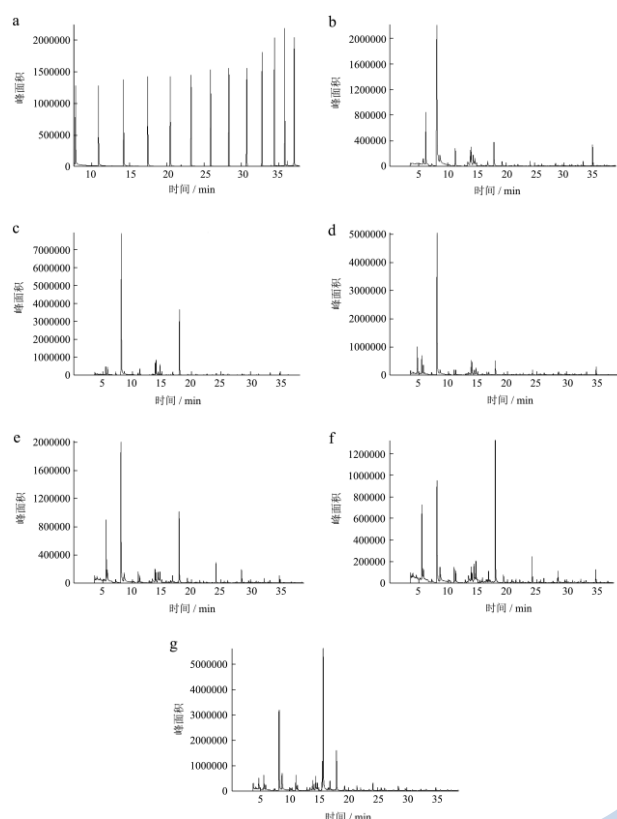


图 3 不同烹制方式对猪肉风味影响的质谱图

Fig.3 Effect of different cooking methods on volatile compounds in pork

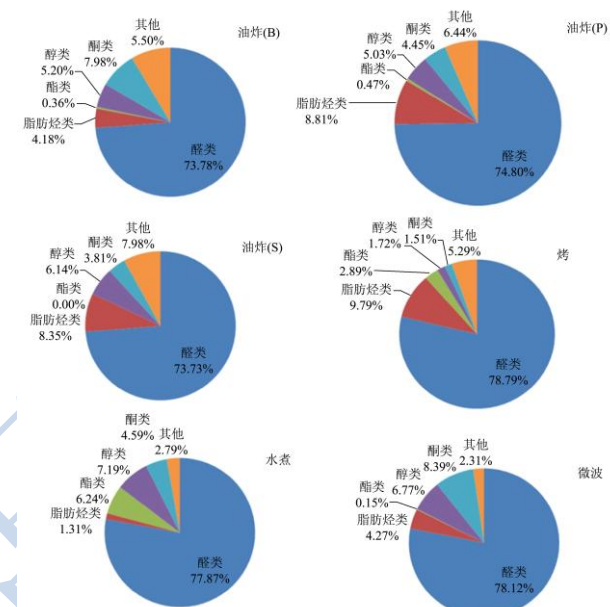


图 4 不同烹制方式对猪肉风味成分比例的影响

Fig.4 Effect of different cooking methods on the percentage of volatile compounds in pork

表 1 SPME-GC/MS 测得不同烹制方式对猪肉风味的影响(峰面积×10⁶/g)

Table 1 Effects of different cooking methods on volatile compounds (expressed as AU ×10⁶/g) in pork, obtained using SPME-GC/MS (mean ± standard deviation)

| 编码 | 出峰时间/min | RT ^a | 化合物 | 水煮 | 微波 | 烤 | 油炸(B) | 油炸(S) | 油炸(P) |
|-----|----------|-----------------|-----------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 醛类 | | | | | | | | | |
| A1 | 4.552 | - | 丁醛 | - | 5.64±0.21 | 6.86±0.39 | | 4.25±0.17 | 8.65±0.89 |
| A2 | 5.812 | - | 戊醛 | 24.30±3.88 | 20.78±0.00 | 19.42±0.98 | 15.88±5.01 | 17.17±2.92 | 9.16±0.54 |
| A3 | 8.114 | 811 | 己醛 | 569.47±7.35 | 395.62±5.05 | 305.83±5.43 | 97.83±0.33 | 256.90±5.85 | 96.77±1.06 |
| A4 | 11.289 | 914 | 庚醛 | 28.56±5.00 | 18.72±0.47 | 17.84±0.02 | 4.43±0.69 | 8.28±0.23 | 5.58±0.16 |
| A5 | 13.163 | 971 | (Z)-2-庚烯醛 | - | 1.86±0.01 | 3.49±0.23 | | 3.37±0.40 | |
| A6 | 13.422 | 978 | 苯甲醛 | 9.83±0.98 | 4.74±0.71 | 6.43±1.35 | 7.07±1.21 | 9.41±0.40 | 8.90±0.80 |
| A7 | 14.704 | 1016 | 辛醛 | 31.41±0.97 | 25.59±0.73 | 23.23±1.14 | 11.58±1.07 | 17.37±2.93 | 15.00±2.53 |
| A8 | 16.166 | 1062 | 苯乙醛 | | | | 1.49±0.11 | | 0.90±0.30 |
| A9 | 16.522 | 1073 | (E)-2-辛烯醛 | 4.58±0.77 | 3.14±0.01 | 5.18±0.71 | | 4.25±0.17 | |
| A10 | 16.529 | 1074 | (E)-2-癸烯醛 | | 0.88±0.00 | | 1.42±0.14 | | |
| A11 | 16.529 | 1056 | 月桂烯醛 | 1.83±0.06 | 3.53±0.55 | 2.67±0.30 | 2.68±0.21 | | |
| 总和 | | | | 818.01±9.16 ^f | 648.23±6.65 ^e | 503.64±1.71 ^d | 177.79±3.85 ^a | 408.89±1.11 ^c | 219.42±7.62 ^b |

转下页

接上页

脂肪烃类

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|------|------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| B1 | 13.174 | 972 | (Z)-2-庚烯 | | | 0.94±0.06 | 1.68±0.15 | | 0.91±0.25 |
| B2 | 13.86 | 990 | 壬烷 | 23.56±2.12 | | 36.01±1.41 | | 26.55±0.42 | 10.48±0.71 |
| B3 | 15.371 | 1038 | 2,2,11,11-四甲基十二烷 | | | 2.75±0.27 | | 2.24±0.03 | 0.76±0.10 |
| B4 | 15.667 | 1047 | D-柠檬烯 | 0.79±0.11 | | 1.09±0.15 | 0.74±0.14 | 1.20±0.08 | 1.70±0.00 |
| B5 | 16.683 | 1078 | 2,6-二甲基-辛烷 | 0.25±0.01 | | 0.34±0.00 | 0.86±0.18 | 1.05±0.01 | 0.84±0.00 |
| B6 | 17.526 | 1082 | 癸烷 | | | 4.14±0.23 | | 5.54±0.35 | 0.23±0.00 |
| B7 | 17.815 | 1113 | 4-甲基-十二烷 | | | 0.74±0.14 | | | 0.58±0.01 |
| B8 | 20.784 | 1212 | 十二烷 | 2.41±0.44 | 2.07±0.04 | 1.22±0.10 | 0.92±0.04 | 1.94±0.08 | 1.10±0.21 |
| B9 | 22.613 | 1278 | 1-乙基-2-甲基环戊烷 | | | | | | 1.82±0.08 |
| B10 | 23.562 | 1312 | 十三烷 | 1.40±0.14 | 2.87±0.01 | 1.34±0.06 | 0.70±0.00 | 2.61±0.49 | 0.84±0.01 |
| B11 | 23.558 | 1312 | 十九烷 | 1.31±0.13 | 0.95±0.00 | | 0.44±0.29 | | 0.82±0.08 |
| 总和 | | | | 14.4±0.62 ^b | 39.32±1.85 ^d | 61.4±1.64 ^f | 10.83±0.10 ^a | 52.12±0.48 ^e | 28.26±0.63 ^c |

酯类

| | | | | | | | | | |
|----|--------|------|---------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|--|------------------------|
| C1 | 13.298 | 975 | 草酸异壬基酯 | 0.44±0.08 | 0.46±0.04 | | | | 0.62±0.08 |
| C2 | 14.029 | 995 | 正己酸乙酯 | 67.32±2.12 | | 25.87±3.47 | | | |
| C3 | 25.417 | 1384 | 亚硫酸-2-丙基十二烷基酯 | 0.70±0.04 | 0.30±0.08 | 0.56±0.16 | 0.25±0.06 | | 0.25±0.06 |
| C4 | 30.991 | 1615 | 亚硫酸-2-丙基十三烷基酯 | | | | 0.55±0.15 | | 0.48±0.25 |
| C5 | 36.322 | 1943 | 十六烷酸甲酯 | | 0.46±0.04 | 0.58±0.13 | | | |
| 总和 | | | | 68.46±2.07 ^c | 1.22±0.08 ^a | 27.01±3.77 ^b | 0.80±0.21 ^a | | 1.35±0.39 ^a |

醇类

| | | | | | | | | | |
|----|--------|------|--------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| D1 | 4.548 | - | 环丁醇 | 3.26±0.33 | 11.59±0.78 | | | 1.71±0.48 | |
| D2 | 7.21 | - | 正戊醇 | 7.85±0.91 | 8.18±0.59 | 4.88±0.08 | 2.57±0.39 | 3.83±1.07 | 2.68±0.44 |
| D3 | 10.168 | 880 | 己醇 | 2.68±0.44 | 2.08±0.03 | 2.7±0.47 | | | |
| D4 | 13.875 | 991 | 1-辛烯-3-醇 | 61.52±0.88 | 27.54±1.84 | 31.63±1.88 | 8.54±0.07 | 27.05±0.42 | 10.91±0.62 |
| D5 | 15.633 | 1046 | (Z)-2-戊烯-1-醇 | | | | | | 0.73±0.01 |
| D6 | 15.521 | 1042 | 2-乙基己醇 | | | 0.78±0.08 | | | |
| 总和 | | | | 86.69±3.56 ^e | 62.55±0.60 ^d | 45.49±2.26 ^c | 13.94±0.80 ^a | 36.42±2.10 ^b | 17.20±0.55 ^a |

酮类

| | | | | | | | | | |
|----|--------|-----|-------------|------------|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| E1 | 10.925 | 901 | 2-庚酮 | 4.47±0.32 | 1.92±0.33 | 2.61±0.45 | 0.71±0.11 | 1.37±0.23 | 0.47±0.03 |
| E2 | 13.167 | 971 | 3-乙基环戊酮 | 1.18±0.04 | | 5.01±0.81 | | | |
| E3 | 13.268 | 974 | 2,3-二甲基-环戊酮 | | | | | | 0.52±0.16 |
| E4 | 14.021 | 994 | 4-壬酮 | 19.19±1.41 | | | 7.28±0.41 | | |
| E5 | 14.025 | 995 | 2,3-辛二酮 | 0.65±0.03 | 32.09±1.35 | | 8.05±0.68 | | 6.89±0.14 |

转下页

接上页

| | | | | | | | | | |
|-------|--------|-----|------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| E6 | 14.029 | 996 | 6,7-十二烷二酮 | | | | | 13.56±0.77 | 4.96±0.88 |
| E7 | 14.134 | 997 | 3-甲基-4-壬酮 | 33.33±4.24 | | | 1.41±0.17 | | |
| E8 | 14.167 | 998 | 3-辛酮 | 67.32±2.12 | | | | 5.29±0.42 | |
| 其他 | | | | | | | | | |
| G1 | 5.354 | - | 呋喃 | 0.39±0.36 | | 5.66±0.04 | | | |
| G2 | 7.371 | - | 甲苯 | | 1.49±0.07 | 2.54±0.23 | 2.47±0.33 | 5.52±0.49 | 2.26±0.02 |
| G3 | 11.052 | 906 | 甲氧基苯基脲 | 12.65±0.47 | 6.69±0.27 | 8.46±0.25 | 8.21±0.63 | 26.60±3.54 | 7.71±0.66 |
| G4 | 11.667 | 926 | 2,5-二甲基吡嗪 | | | 1.28±0.21 | 1.29±0.23 | | 1.69±0.15 |
| G5 | 12.871 | 963 | 2-巯基-4-苯基噻 | 1.78±0.47 | 1.57±0.18 | 2.48±0.43 | 1.83±0.05 | 6.09±0.59 | 2.77±0.13 |
| G6 | 14.134 | 997 | 噻 | 9.19±0.30 | 4.90±0.39 | 3.82±0.04 | 2.31±0.20 | | 1.46±0.01 |
| 总和 | | | | 30.57±1.51 ^b | 18.53±0.49 ^a | 31.11±1.00 ^b | 20.11±0.39 ^a | 42.32±2.79 ^c | 20.07±0.59 ^a |
| 总物质含量 | | | | 1084.61±11.67 ^f | 805.13±9.08 ^e | 614.61±8.41 ^d | 221.09±2.01 ^a | 536.01±3.23 ^c | 301.86±2.71 ^b |

注: a:为保留指数。

2.4 对不同方式烹制的猪肉 PCA 分析

猪肉脂肪氧化程度与主要挥发性化合物之间的相关性研究见表 2。由表 2 可知, TBA 值与猪肉挥发性风味成分中的醛类 ($r=0.78, p<0.05$)、醇类 ($r=0.75, p<0.05$) 及总挥发性风味物质 ($r=0.73, p<0.05$) 呈显著正相关。而 POV 值与猪肉中的挥发性风味物质的相关性不显著。醛类 ($r=0.99, p<0.01$) 和醇类 ($r=0.98, p<0.01$) 物质与总挥发性风味物质呈极显著正相关, 酯类 ($r=0.76, p<0.05$) 则与总挥发性风味成分呈显著正相关。这表明, 醛类、醇类和酯类是影响猪肉挥发性风味成分的主要物质。

2.5 对不同方式烹制的猪肉 PCA 分析

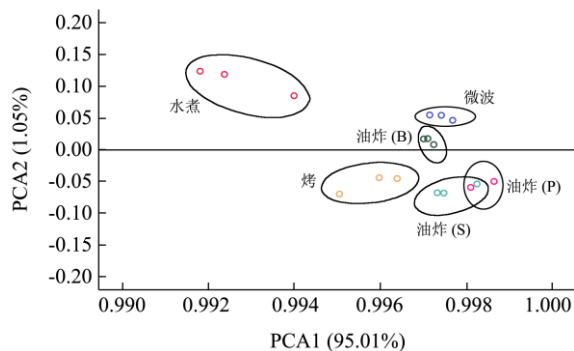


图 5 不同方式烹制的猪肉中挥发性风味成分的 PCA 图

Fig.5 Principal component analysis (PCA) plot of volatile compounds in pork cooked using different methods

对 GC-MS 采集到的数据进行 PCA 分析, 主成分得分图以散点图为基础, 每个点代表一个样品, 点之

间的距离代表样品之间特征差异的大小。从图 4 中可看出, 主成分 1 (PC1) 和主成分 2 (PC2) 的累积方差贡献率为 96%, 这说明 PC1 和 PC2 已经包含了较大的信息量, 能够反映样品的整体信息, 可将经不同烹制方式得到的熟制猪肉在 PCA 图中明显的区分开来。图 4 显示, 煮制猪肉和其他熟制猪肉的区别比较大, 有可能是水煮猪肉中含有较高含量的醛类物质 ($818.01 \text{ AU} \times 10^6/\text{g}$), 尤其是己醛 ($569.47 \text{ AU} \times 10^6/\text{g}$)。花生油炸制猪肉和葵花油炸制猪肉的区别度比较小, 有重叠部分, 说明经花生油和葵花油炸制的猪肉其挥发性物质比较相近。

3 结论

本文研究对比了 4 种烹制方法 (煮制、烤制、微波及油炸制 (大豆油、花生油和葵花油)) 对猪肉脂质氧化及挥发性风味成分的影响。与生鲜猪肉相比, 4 种烹制方式均能够显著促进猪肉的脂质氧化 ($p<0.05$), 其中烤制 ($250 \text{ }^\circ\text{C}, 15 \text{ min}$) 猪肉的 POV 值和 TBA 值最大, 表明脂质氧化程度最强, 而炸制 ($150\sim 180 \text{ }^\circ\text{C}, 10 \text{ min}$) 氧化程度最弱。Mottram^[15] 认为, 加热条件下脂质的适度氧化是猪肉产生良好风味的主要途径。实验进一步利用 SPME-GC-MS 对熟制猪肉的风味物质进行提取和分离检测, 共得到 68 种挥发性风味物质, 其中醛类是熟制猪肉的主要挥发性物质, 占总挥发性风味物质的比例 >70%, 尤其是己醛含量尤为突出。不同熟制样品所含挥发性风味成分种类有差别且总挥发性风味成分的含量存在显著性差异, 其中, 煮制猪肉总挥发性风味成分的含量最高,

而炸制猪肉的含量最低。对猪肉脂肪氧化程度与主要挥发性化合物之间的进行相关性研究表明, TBA 值与猪肉挥发性风味成分中的醛类、醇类及总挥发性风味物质呈显著正相关。而 POV 值与猪肉中的挥发性风味物质的相关性不显著。采用 PCA 分析方法对 GC-MS 采集到的数据进行分析, 结果表明煮制猪肉与其他熟

制猪肉的区别较大, 而花生油炸和葵花油炸制的猪肉的区别度不大, 可能是因为醛类尤其是己醛含量的差异而导致。本研究主要探讨了不同烹制方式对猪肉脂质氧化及挥发性风味成分的影响, 未来需进一步研究不同烹制方式对猪肉营养成分的作用, 以期科学选择烹制方式提供参考。

表 2 猪肉脂肪氧化程度与主要挥发性成分之间的相关系数

Table 2 Correlation coefficients between lipid oxidation and major volatile compounds in pork

| | TBA | POV | 醛类 | 脂肪烃类 | 酯类 | 醇类 | 总挥发性物质 |
|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|--------|
| TBA | 1.00 | 0.16 | 0.78* | 0.29 | 0.53 | 0.75* | 0.73* |
| POV | 0.16 | 1.00 | -0.37 | 0.47 | -0.24 | -0.4 | -0.43 |
| 醛类 | 0.78* | -0.37 | 1.00 | 0.09 | 0.74* | 0.99** | 0.99** |
| 脂肪烃类 | 0.29 | 0.47 | 0.09 | 1.00 | -0.24 | 0.01 | 0.04 |
| 酯类 | 0.53 | -0.24 | 0.74* | -0.24 | 1.00 | 0.77* | 0.76* |
| 醇类 | 0.75* | -0.4 | 0.99** | 0.01 | 0.77* | 1.00 | 0.98** |
| 总挥发性物质 | 0.73* | -0.43 | 0.99** | 0.04 | 0.76* | 0.98** | 1.00 |

注: “*” 和 “**” 分别表示 $P < 0.05$ 和 $P < 0.01$ 。

参考文献

- [1] 顾伟钢. 煮制猪肉蛋白降解产物及保鲜方法研究[D]. 浙江大学硕士学位论文, 2012
GU Wei-gang. Study on protein degradation products and preservation method for boiled-pork [D]. Master Dissertation of Zhejiang University, 2012
- [2] Jos é M Lorenzo, Rub én Dom ínguez. Cooking losses, lipid oxidation and formation of volatile compounds in foal meat as affected by cooking procedure [J]. Flavor and Fragrance Journal, 2014, 29: 240-248
- [3] 吕东坡, 朱仁俊. 猪肉中风味物质的研究进展[J]. 食品工业科技, 2009, 30(8): 352-355
LV Dong-po, ZHU Ren-jun. Research progress of pork flavor compounds [J]. Science and Technology of Food Industry, 2009, 30(8): 352-355
- [4] Elisabeth Almela, Maria Jose Jordan, Cristina Martinez, et al. Ewe's diet (pasture vs grain-based feed) affects volatile profile of cooked meat from light Lamb [J]. Journal of Agricultural And Food Chemistry, 2010, 58: 9641-9646
- [5] Jinjie Zhang, Dan Wu, Donghong Liu, et al. Effect of cooking styles on the lipid oxidation and fatty acid composition of grass carp (*Ctenopharynyodon Idellus*) fillet [J]. Journal of Food Biochemistry, 2013, 37: 212-219
- [6] Mar Rold án, Jorge Ruiz, Jos é Sánchez del Pulgar, et al. Volatile compound profile of *sous-vide* cooked lamb loins at different temperature-time combinations [J]. Meat Science, 2015, 100: 52-57
- [7] 李暮春, 孔保华, 孙方达, 等. 肉桂提取物降低哈尔滨风干肠中亚硝胺作用的研究[J]. 现代食品科技, 2015, 03: 228-234
LI Mu-chun, KONG Bao-hua, SUN Fang-da, et al. Decreasing the nitrosamine content in Harbin dry sausages by cassia extract [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 03: 228-234
- [8] Guofeng Jin, Jinhao Zhang, Xiang Yu, et al. Lipolysis and lipid oxidation in bacon during curing and drying-ripening [J]. Food Chemistry, 2010, 123(2): 465-471
- [9] Hui-Zi Yu, Shun-Sheng Chen. Identification of characteristic aroma-active compounds in steamed mangrove crab (*Scylla serrata*) [J]. Food Research International, 2010, 43: 2081-2086
- [10] Donald S. Mottram. Flavor formation in meat and meat products: a review [J]. Food Chemistry, 1998, 62(4): 415-424
- [11] 张进杰, 顾伟钢, 吕兵兵, 等. 杨梅果渣提取物在鲜、熟猪肉中抗菌和抗氧化作用研究[J]. 中国食品学报, 2011, 11(5): 100-107
ZHANG Jin-jie, GU Wei-gang, LV Bing-bing, et al. Antioxidative and antibacterial actions of bayberry pomace extract in raw and cooked pork [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2011, 11(5): 100-107
- [12] Amira Mnari Bhourri, Hanene Jrah Harzallah, Madiha Dhibi. Nutritional fatty acid quality of raw and cooked farmed and wild sea bream (*Sparus aurata*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58: 507-512
- [13] Broncano JM, Petron MJ, Parra V, et al. Effect of different

- cooking methods on lipid oxidation and formation of free cholesterol oxidation products (COPs) in Latissimus dorsi muscle of Iberian pigs [J]. *Meat Science*, 2009, 83: 431-437
- [14] Hiromi Yoshida, Yuka Tomiyama, Yuki Hirakawa, *et al.* Microwave roasting effects on the oxidative stability of oils and molecular species of triacylglycerols in the kernels of pumpkin(*Cucurbita spp.*) seeds [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2006, (19): 330-339
- [15] Donald S Mottram. The effect of cooking conditions on the formation of volatile heterocyclic compounds in pork [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1985, 36(5): 377-382

现代食品科技