

香辛料提取物对速冻牛肉丸脂肪氧化控制的研究

陈 璐, 孔保华*, 刘 骞, 李沛军
(东北农业大学食品学院, 黑龙江 哈尔滨 150030)

摘 要: 研究添加迷迭香、丁香、肉桂提取物对 -18°C 冻藏牛肉丸脂肪氧化、颜色稳定性和感官评定的影响。测定结果以肉丸在储存期间的硫代巴比妥酸值(TBARS 值)、过氧化物值(PV 值)、颜色(L^* 、 a^* 值)和感官评定指标。结果表明: 与对照组相比, 随着贮藏时间的增加, 添加香辛料提取物的各处理组能够显著延缓脂肪氧化($P < 0.05$); 亮度 L^* 值呈现出先下降后上升的趋势, 而红度 a^* 值逐渐降低; 贮藏 120d 后, 添加香辛料提取物的各处理组具有较好的滋气味与颜色。表明添加香辛料提取物在一定程度上可以减缓脂肪氧化速度, 同时还可以改善风味, 掩盖脂肪氧化酸败味。

关键词: 牛肉丸; 脂肪氧化; 香辛料提取物; 控制技术

Inhibition Effect of Spice Extracts on Lipid Oxidation in Quick-Frozen Beef Balls

CHEN Lu, KONG Bao-hua*, LIU Qian, LI Pei-jun
(College of Food Science, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: The effects of rosemary, clove and cassia extracts on lipid oxidation, colour stability and sensory evaluation of frozen (-18°C) beef balls stored for 120 days were investigated. Thiobarbituric acid reactive substances (TBARS), peroxide value (PV), color and sensory quality of balls were determined. The results showed that addition of spice extract could retard lipid oxidation significantly ($P < 0.05$), increase L^* -value, and decrease a^* -value. Samples with added spice extracts also had better sensory quality after 120 days of storage than that of control samples. This study demonstrates that spice extracts can delay lipid oxidation and improve the flavor of frozen beef balls.

Key words: beef ball; lipid oxidation; spice extract; inhibition

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)14-0281-05

贮藏时间延长会造成速冻食品中冰晶的重结晶, 冰晶变大, 对肉类食品组织形成挤压使细胞变形、破裂, 释放出氧化酶。虽然低温贮藏减弱了酶的活性, 抑制了微生物的生长, 但是脂肪水解和脂肪氧化仍然发生, 导致速冻肉类食品的风味与营养损失、变色变味。脂肪氧化是速冻类食品生产和贮藏中面临的最大问题, 为了防止食品变质以及变质所带来的危害, 抑制食品的脂肪氧化是非常重要的。而且防止脂肪氧化最直接的方法就是添加抗氧化剂, 国内外多使用化学合成抗氧化剂, 如二丁基羟基甲苯(BHT)、丁基羟基茴香醚(BHA)、没食子酸丙酯(PG)和特丁基对苯二酚(TBHQ)等。近年, 研

究人员对化学合成抗氧化剂的安全性问题进行了广泛研究, 动物试验结果证明, 将 BHT 及其代谢产物注射到雄性幼鼠腹膜内, 会使鼠肺细胞增生、肺组织增重。据悉, 由于合成的抗氧化剂具有一定的毒副作用, 不少发达国家已经明令禁止在食品或部分食品中使用合成抗氧化剂^[1]。天然抗氧化剂安全、无毒, 符合人们对健康、安全新需求, 因此对天然抗氧化剂研究开发日益受到重视并取得许多研究成果。早在 20 世纪 30 年代, 研究人员已经开始对香辛料的抗氧化作用进行研究。而且研究发现从香辛料中提取的天然抗氧化剂会表现很好的抗氧化效果^[2-3]。Basaga 等^[4]研究表明迷迭香提取物抗

收稿日期: 2011-06-21

基金项目: 国家公益性行业(农业)科研专项(200903012-02); 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(12511054)

作者简介: 陈璐(1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为畜产品加工。E-mail: cl880203@163.com

* 通信作者: 孔保华(1963—), 女, 教授, 博士, 研究方向畜产品加工。E-mail: kongbh@163.com

氧化活性是由于共存若干二萜酚类物质如鼠尾草酸、鼠尾草酚、迷迭香酚、迷迭香醌和二萜及迷迭香二酚,它们能够通过提供氢原子中断自由基链式反应。王文中等^[5]实验研究显示:迷迭香提取物在大豆油、花生油、棕榈油、菜籽油和猪油中有很强抗氧化能力,特别在大豆油和猪油中的抗氧化能力是BHT和BHA的4倍。Mansour等^[6]将绿茶、丁香和迷迭香的提取物应用于肉制品中,发现它们抑制脂肪氧化的能力与合成抗氧化剂相当。Sebranek等^[7]研究显示迷迭香提取物添加量为0.01%在预煮的冷冻香肠中保持较低的TBARS值与BHA/BHT同样的效果。刘士德等^[8]以迷迭香为原料采用有机溶剂萃取法提取其中的抗氧化成分Rosemary antioxidant (Rao),用碘量法检测了Rao对油脂(猪油、豆油)的抗氧化作用,结果表明,Rao具有较强的抗油脂氧化性能。孙伟^[9]对16种植物精油对DPPH自由基的清除作用的研究表明,丁香、肉豆蔻、月桂、茶树和当归5种精油具有较强的抗自由基活性,其中丁香精油的抗氧化作用达到80%以上。刘小红等^[10]通过对市售天然植物香料的抗氧化活性测定,发现丁香和桂皮有较强的抗氧化活性。

国内外的研究主要集中在人工合成抗氧化剂对脂肪氧化的抑制作用及香辛料提取物的作用机理,而香辛料提取物替代合成抗氧化剂应用于速冻食品中,对其脂肪氧化、颜色稳定性、风味的影响还未见报道。本实验目的为研究添加香辛料提取物对速冻牛肉丸脂肪氧化、颜色和感官结果等的影响,并与生产中常用的人工合成抗氧化剂BHA相比较,评价香辛料提取物在速冻肉丸制品中的作用效果,优化出可替代合成抗氧化剂的香辛料提取物的种类与添加量。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

牛臀尖肉 大庄园集团;猪背膘脂肪 东北农业大学肉灌制品厂。

迷迭香、丁香、肉桂 哈尔滨市购;复合磷酸盐、葡萄糖、亚硝酸盐、黄原胶 哈尔滨市道外区亿人食品添加剂公司。

1.2 仪器与设备

TU-1800紫外-可见分光光度计 北京普析仪器有限公司;ZE-6000色差仪 日本色电株式会社;TA-XT plus型质构分析仪 英国Stable Micro System公司;AL-104型精密电子天平 上海梅特勒-托利多仪器有限公司;超微细粉碎机 天津市泰斯特仪器有限公司;冷冻离心机 德国Beckman制造公司;N-1000型旋转蒸发器 上海爱朗仪器有限公司;冷冻干燥机 上海田枫实业有限公司。

1.3 方 法

1.3.1 香辛料提取物的制备

参照Zhang等^[11]的方法。将香辛料于45℃鼓风干燥箱中烘干,超微细粉碎机捣碎后,称取50g粉碎干粉于500mL烧杯中,加入400mL 95%食用酒精,置55℃恒温水浴电子搅拌器搅拌12h,用Whatman No.2滤纸过滤,残渣加入200mL食用酒精重提12h后过滤。合并滤液在旋转蒸发仪(50℃)中浓缩,取出浓缩液于-50℃进行真空冷冻干燥,真空度为0.07MPa,得到香辛料提取物,进行提取率的计算。将香辛料提取物保存于-20℃冰箱中待用。

$$\text{提取率}/\% = \frac{\text{干燥后香辛料提取物质量}}{\text{原料质量}} \times 100$$

1.3.2 牛肉丸加工方法

工艺流程:原料肉的选择整理→解冻→绞碎→配料→斩拌→添加辅料→继续斩拌→成型→煮制→预冷→包装→速冻→成品→贮藏。

具体配方:牛瘦肉400g、猪脂肪100g、盐12g、味精2g、复合磷酸盐2g、淀粉50、胡椒0.75g、肉蔻0.5g、小茴香0.15g、葡萄糖5g、水100g、亚硝酸盐0.025g、黄原胶1g;实验组:对照组为基础配方,其他各组样品分别添加0.04%迷迭香提取物,0.04%丁香提取物,0.04%肉桂提取物与0.02%BHA。

选择经兽医卫检合格的冻牛肉作为主要原料,解冻后的原料肉用绞肉机绞碎,绞肉机筛孔直径为4mm。把准确称量的原料肉(肥:瘦质量比1:4)倒在斩拌机里,添加食盐等辅料和适量的碎冰充分斩拌均匀。挤捏成直径约为2.5cm的圆球形肉丸子坯,煮制后捞出放入不锈钢盘中冷却。为防止结霜,煮制后的肉丸进行预冷,预冷温度0~4℃。当肉丸中心温度达到6℃以下时,进行包装。再进入-28℃速冻库冻结,使产品温度迅速降至-15℃以下,出库后迅速转入储藏库内。

1.3.3 过氧化物值(peroxide value, PV)的测定

按照GB/T 5009.37—2003《食用植物油卫生标准的分析方法》测定。

1.3.4 硫代巴比妥酸值(TBARS)的测定

参照Sinnhuber等^[12]的方法,并作适当修改。0.3g样品放入试管中,加入3mL硫代巴比妥酸溶液、17mL三氯乙酸-盐酸溶液,混匀后沸水浴中反应30min后,冷却。取4mL冷却后样品加入等体积的氯仿,3000r/min离心10min,取上层清液在532nm处读取吸光度(A_{532})。TBARS值以每1kg脂质氧化样品溶液中丙二醛质量表示。计算公式如下:

$$\text{TBARS}/(\text{mg}/\text{kg}) = A_{532} \times 9.48$$

1.3.5 色差的测定

参照 Zhang 等^[13]的方法, 略做改动。将待测样品切碎后, 用色差仪测定所有肉样 L^* 值、 a^* 值和 b^* 值。仪器经自检及零点、白板校正后, 试样铺满样品池底部置于载样台上进行测量, 肉样和样品池底部不能有空隙, 每个试样按一个方向旋转 3 次, 测定 3 次, 输出值为其平均值。

1.3.6 感官评价

选定 10 位经过培训的实验人员, 对煮制的牛肉丸进行感官指标的评价, 包括滋气味、酸败味、颜色、组织状态和总体可接受性。

具体方法: 滋气味、组织状态指标参照刘锋等^[14]的方法, 略作改动; 滋气味: 7 分为肉香明显、具有鲜味、无异味, 4 分为肉味正常、香气不足、无异味, 1 分为味道不好有异味; 组织状态: 7 分为以指压不裂开, 能迅速恢复原状, 切面致密, 有分布均匀的小气孔; 4 分为指压不裂开, 较快恢复原状, 切面细密, 有分布均匀的较大气孔; 1 分为指压表面会破裂, 切面粗糙, 有分布不均匀的大气孔。酸败味与颜色指标参照 Pohlman 等^[15]的方法, 略作改动; 酸败味: 7 分为无任何酸败味, 4 分为无明显酸败味, 1 分为具有强烈酸败味; 颜色: 7 分为颜色均匀新鲜, 4 分颜色均匀、无异色, 1 分为颜色灰暗不均; 总体可接受性: 对肉丸总体印象的评价, 7 分为可接受性高, 4 分为可接受性适中, 1 分为可接受性低。

1.3.7 统计分析

每个试验重复 3 次, 结果表示为“平均值±标准差”。数据统计分析采用 Statistix 8.1(分析软件, St Paul, MN)软件包中的 Linear Models 程序进行, 差异显著性($P < 0.05$)分析使用 Tukey HSD 程序, 采用 Sigmaplot 9.0 软件作图。

2 结果与分析

2.1 香辛料提取物提取率的测定

表 1 3 种香辛料乙醇提取物的提取率

Table 1 Extraction yields of ethanol extracts from rosemary, clove and cassia

香辛料种类	迷迭香	丁香	肉桂
提取率/%	18.57 ± 1.28	27.49 ± 0.94	16.51 ± 1.78

从表 1 可以看出, 3 种香辛料乙醇提取物的提取率范围从 16.51%~27.49% 香辛料提取物提取率由高到低依次为丁香>迷迭香>肉桂。

2.2 添加不同香辛料提取物对肉丸 PV 值的影响

由图 1 可知, 随着贮藏时间的延长, 过氧化物值

均逐渐增加, 说明脂肪氧化程度随贮藏时间延长而升高, 添加迷迭香、丁香、肉桂与 BHA 的样品过氧化物值显著低于对照组($P < 0.05$), 说明这几种物质对脂肪氧化有显著的抑制作用, 其中以添加 BHA 和迷迭香效果最好。脂肪氧化通过以下两种途径: 一是水解过程: 脂肪含有大量的水分、脂肪酸、甘油酯, 发生水解作用, 产生游离脂肪酸使油脂的酸值升高, 气味和滋味发生异常; 二是氧化过程: 不饱和脂肪酸可被空气中的氧缓慢地氧化, 通常称这种氧化为自动氧化。细胞受挤压变形、破裂, 释放出氧化酶、促氧化剂及其底物, 加速了脂肪的氧化^[15]。

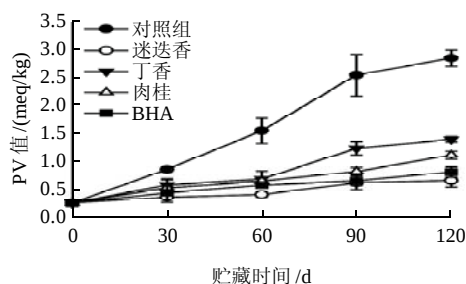


图 1 添加不同香辛料提取物对过氧化物值的影响

Fig.1 Effects of different types and amounts of spice extracts on PV in beef balls

2.3 添加不同香辛料提取物对肉丸 TBARS 值的影响

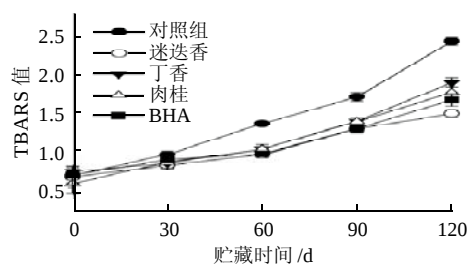


图 2 不同香辛料提取物对 TBARS 值的影响

Fig.2 Effects of different types and amounts of spice extracts on TBARS in beef balls

由图 2 可知, 随着贮藏时间的延长, 硫代巴比妥酸值均逐渐增加, 说明脂肪氧化程度随贮藏时间延长而升高, 添加迷迭香、丁香、肉桂与 BHA 的样品 TBARS 值显著低于对照组($P < 0.05$), 说明这几种物质对脂肪氧化有显著的抑制作用, 其中对脂肪抑制作用由大到小顺序为迷迭香、BHA、肉桂、丁香。虽然低温贮藏减弱了酶的活性, 抑制了微生物的生长, 但是脂肪水解和脂肪氧化仍然发生, 对肉的品质(包括颜色、风味、质地、气味)和营养特性都有不良的影响^[16]。

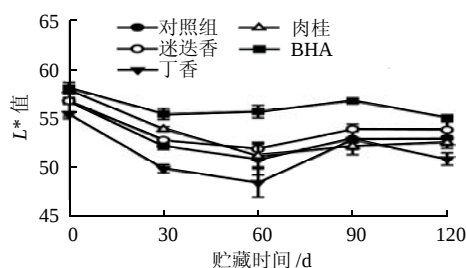
表2 添加不同香辛料对0d与120d感官评价结果的影响

Table 2 Effects of different types and amounts of spice extracts on sensory evaluation of beef balls stored for 0 and 120 day

贮藏时间 /d	对照组	迷迭香	丁香	肉桂	BHA	
0	滋气味	4.23 ± 0.35 ^B	4.46 ± 0.18 ^{AB}	4.44 ± 0.18 ^{AB}	4.69 ± 0.14 ^A	4.20 ± 0.38 ^B
	酸败味	5.03 ± 0.37 ^A	5.19 ± 0.26 ^A	5.13 ± 0.23 ^A	5.06 ± 0.18 ^A	5.15 ± 0.27 ^A
	组织状态	4.90 ± 0.53 ^A	4.93 ± 0.26 ^A	4.83 ± 0.44 ^A	4.96 ± 0.46 ^A	4.91 ± 0.50 ^A
	颜色	4.50 ± 0.46 ^B	4.78 ± 0.26 ^{AB}	5.13 ± 0.23 ^A	5.19 ± 0.38 ^A	4.53 ± 0.23 ^A
	总体可接受性	4.38 ± 0.44 ^B	4.98 ± 0.44 ^A	4.86 ± 0.32 ^A	5.01 ± 0.26 ^A	4.83 ± 0.23 ^A
120	滋气味	3.54 ± 0.25 ^{BC}	4.08 ± 0.47 ^B	4.25 ± 0.28 ^A	4.26 ± 0.31 ^A	3.93 ± 0.26 ^B
	酸败味	3.19 ± 0.32 ^B	4.73 ± 0.29 ^A	4.67 ± 0.27 ^A	4.56 ± 0.37 ^A	4.75 ± 0.33 ^A
	组织状态	4.50 ± 0.46 ^A	4.19 ± 0.36 ^A	4.38 ± 0.34 ^A	4.50 ± 0.24 ^A	4.56 ± 0.38 ^A
	颜色	4.21 ± 0.39 ^B	4.65 ± 0.29 ^A	4.53 ± 0.25 ^A	4.59 ± 0.34 ^A	4.33 ± 0.16 ^B
	总体可接受性	3.78 ± 0.28 ^C	4.78 ± 0.11 ^A	4.56 ± 0.12 ^B	4.72 ± 0.29 ^A	4.53 ± 0.14 ^B

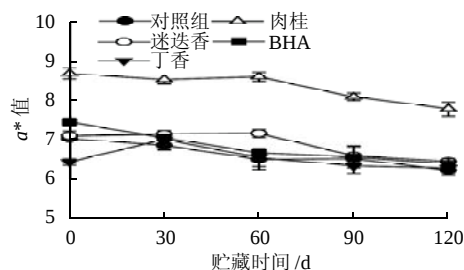
注：同行数据肩标大写字母相同表示差异不显著($P > 0.05$)，不同表示差异显著($P < 0.05$)。

2.4 添加不同香辛料提取物对肉丸 L^* 值的影响

图3 不同香辛料提取物对 L^* 值的影响Fig. 3 Effect of different types and amounts of spice extracts on L^* -value in beef balls

由图3可知，在0~0d贮藏过程中， L^* 值逐渐下降，且差异显著($P < 0.05$)，可能是由于贮藏时间延长，脂肪发生氧化导致肉色变暗，随着贮藏时间延长到90d L^* 值显著升高($P < 0.05$)，可能是由于蒸煮过程中油脂与水分流失，导致肉丸在色差测定过程中反射光源能力增强，亮度增大。

2.5 添加不同香辛料提取物对肉丸 a^* 值的影响

图4 添加不同香辛料提取物对 a^* 值的影响Fig. 4 Effect of different types and amounts of spice extracts on a^* -value in beef balls

肉的颜色本身对肉的营养价值和风味并无多大影响，但是它是影响消费者购买力的最重要因素。在冷

冻贮藏过程中，肉颜色会由于一系列反应的发生而发生变化，例如脂肪氧化和色素降解反应等^[17]。添加迷迭香、丁香、肉桂、BHA到速冻牛肉丸中，对 a^* 的影响如图4所示。由图4可知，随着贮藏时间的延长各组样品的 a^* 均有下降，由于肉桂提取物本身颜色为红褐色，添加后可以提高肉丸的红色值，且差异显著($P < 0.05$)。迷迭香与丁香在前30d的贮藏期内对肉丸有护色作用，但是随着贮藏时间的延长，氧化程度的加剧红色值逐渐下降。

2.6 感官评价结果

感官评定不仅仅是人的感觉器官对接触食品时的各种刺激的感知，而且还有对这些刺激的记忆、对比、综合分析等理解过程。主要评定产品的滋气味，酸败味，组织状态，颜色，总体可接受性。表2中，0d时各组均无明显酸败味，组织状态无明显差异。添加香辛料提取物可以改善滋气味和颜色，提高总体可接受性。

冻藏120d后，对五组样品进行感官评价。由于食品在冻结时生成的大量冰结晶，改变了食品的组织状态和胶体结构，使得某些制品在冻结和储藏过程中出现变硬、食味下降、口感差等质量问题，解冻后质地和风味下降，出现凝块，失去原有外观，除滋气味外，其余各项评价指标中迷迭香组分数最高，并且差异显著($P < 0.05$)，对照组在120d时总体可接受性变差，表现出不可接受的滋气味，有严重的酸败味，贮藏120d后添加迷迭香的总体可接受性最好，其次依次为肉桂、丁香、BHA。在整个贮藏过程中，添加香辛料提取物处理组的总体可接受性始终处于较高水平，与BHA处理组差异不显著($P > 0.05$)。这说明添加香辛料提取物可以延长熟肉糜的保质期，对感官无不良影响。

3 结论

研究表明，随着贮藏时间的延长，各组PV值、TBARS值均逐渐上升，而添加迷迭香提取物的处

理组 PV 值与 TBARS 值在 120d 后最低, 说明添加香辛料提取物可以减缓脂肪氧化速度, 迷迭香抗氧化效果最好, 与 BHA 效果相当; 香辛料提取物在肉丸贮藏初期有一定的护色作用, 还可以改善风味, 掩盖脂肪氧化酸败味, 贮藏 120d 后添加迷迭香的总体可接受性最好。说明香辛料提取物具有很好的抗氧化活性, 能有效的抑制速冻肉丸的氧化, 而且对肉丸的感官质量无不良影响。

参考文献:

- [1] SUHAJ M. Spice antioxidants isolation and their antiradical activity: a review[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2006, 19(6): 531-537.
- [2] MATHEW S, ABRAHAM E T. Studies on the antioxidant activities of cinnamon (*Cinnamomum verum*) bark extracts, through various *in vitro* models[J]. Food Chemistry, 2006, 94(4): 520-528.
- [3] YOO, LEE K M, LEE C H, et al. Relative antioxidant and cytoprotective activities of common herbs[J]. Food Chemistry, 2008, 106(3): 929-936.
- [4] BASAGA H, TEKKAYA C, ACITEL F. Antioxidative and free radical scavenging properties of rosemary extract[J]. Food Science and Technology, 1997, 30(1): 105-108.
- [5] 王文中, 王颖. 迷迭香的研究及其应用: 抗氧化剂[J]. 中国食品添加剂, 2002(5): 60-65.
- [6] MANSOUR E H, KHALIL A H. Evaluation of antioxidant activity of some plant extracts and their applications to ground beef patties[J]. Food Chemistry, 2000, 69(2): 135-141.
- [7] SEBRANEK J G, SEWALT V J H, ROBBINS K L, et al. Comparison of a natural rosemary extract and BHA/BHT for relative antioxidant effectiveness in pork sausage[J]. Meat Science, 2005, 69(2): 289-296.
- [8] 刘士德, 余玉雯, 张建华, 等. 迷迭香抗氧化提取物的应用研究[J]. 食品科技, 2003, 28(2): 59-62.
- [9] 孙伟. 16种芳香植物精油抗氧化活性的比较研究[J]. 食品科技, 2004, 29(11): 54-57.
- [10] 刘小红, 张尊听, 段玉峰. 市售天然植物香料的抗氧化作用研究[J]. 食品科学, 2002, 23(1): 143-145.
- [11] ZHANG Huiyun, KONG Baohua, XIONG Youling. Antioxidant activity of spice extracts in a liposome system and in cooked pork patties and the possible mode of action[J]. Meat Science, 2010, 85(4): 772-778.
- [12] SINNHUBER R O, YU T C. The 2-thiobarbituric acid reaction, an objective measure of the oxidative deterioration occurring in fats and oils [J]. Journal of Japan Oil Chemists, Society, 1977, 25: 259-267.
- [13] ZHANG Xue, KONG Baohua, XIONG Youling. Production of cured meat color in nitrite-free Harbin red sausage by *Lactobacillus fermentum* fermentation[J]. Meat Science, 2007, 77(4): 593-598.
- [14] 刘锋, 芮汉明. 鸡肉丸配方组成对其质量影响的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 534-537.
- [15] POHLMAN F W, STIVARIUS M R, MCELYEA K S. The effects of ozone, chlorine dioxide, cetylpyridinium chloride and trisodium phosphate as multiple antimicrobial interventions on microbiological, instrumental color, and sensory color and odor characteristics of ground beef[J]. Meat Science, 2002, 61(3): 307-313.
- [16] BOONSUMREJ S, CHAIWANICH SIRI S, TANTRATIAN S, et al. Effects of freezing and thawing on the quality changes of tiger shrimp (*Penaeus monodon*) frozen by air-blast and cryogenic freezing[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80(1): 292-299.
- [17] NUNEZ M T, HAFLEY B S, BOLEMAN R M, et al. Antioxidant properties of plum concentrates and powder in precooked roast beef to reduce lipid oxidation[J]. Meat Science, 2008, 80(4): 997-1004.
- [18] DAIAS J, NUNES M L, MENDES R. Effect of frozen storage on the chemical and physical properties of black and silver scabbard fish[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1994, 66(3): 327-335.