

不同等级金华火腿风味特点研究

郇延军^{1,2}, 周光宏^{2,*}, 徐幸莲², 刘扬岷¹, 王利平¹

(1. 江南大学食品学院 江苏 无锡 214036; 2. 南京农业大学食品科技学院 江苏 南京 210095)

摘 要: 随机取 5 条不同等级金华火腿的股二头肌为样品, 利用固相微萃取 (SPME) 和 GC/MS 系统进行风味成分研究。结果发现, 四级火腿中共检测到 116 种成分, 在 1~4 级火腿中分别检出 84、84、83 和 92 种成分。这些成分可归类为烷烃、芳香烃、醇、醛、酮、酸、酯、萜烯类、含氧杂环化合物、含氮杂环化合物、含硫化物、酰胺类物质和胺类物质。主成分分析显示, 第一主成分主要由丁酸、3-甲基丁酸、苯酚、丙酸和丁酸乙酯组成, 解释了不同等级金华火腿风味变化总方差的 71.6%。第二主成分主要由: 己醛、戊醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、1-辛烯-3-醇、丙酮和 2,3-丁二醇组成, 解释了不同等级火腿风味变化总方差的 20.5%。根据风味成分产生途径, 可以认为微生物是影响产品级别的第一要素。

关键词: 肉制品; 金华火腿; 风味; 主成分分析

Studying on Flavor Characteristics of Different Grades Jinhua Ham

HUAN Yan-jun^{1,2}, ZHOU Guang-hong^{2,*}, XU Xing-lian², LIU Yang-min¹, WANG Li-ping¹

(1. School of Food Science, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China;

2. College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Flavor study of different grades Jinhua ham was carried out under a SPME (solid phase microextraction)-GC/MS system, with *Biceps femoris* as samples that were taken out randomly from 5 Jinhua hams of different grades. Results showed that 116 flavors were detected in four grades hams, where as 84 flavors were detected in grade 1 Jinhua ham, while 84 in grade 2, 83 in grade 3, and 92 in grade 4, respectively. The flavor compounds could be clustered in the following chemical families: alkanes and alkenes, aromatic hydrocarbons, alcohols, aldehydes, ketones, carboxylic acids, esters, terpenes, oxygenous heterocycle compounds, nitrogenous compounds, sulphur compounds, amides and amines. Results of the principal component analysis showed that the first principal component was determined by butanoic acid, 3-methyl butanoic acid, phenol, propanoic acid and butanoic acid ethyl ester and the second was determined by hexanal, pentanal, 3-methyl butanal, 2-methyl butanal, 1-octen-3-ol, acetone and 2,3-butanediol. The first and second principal component explained 71.6% and 20.5% of the total variance of flavors in different grades Jinhua hams respectively. According to the generation pathway of flavors, it can be said that microorganism is the most important fact or affecting the product grade.

Key words: meat product; Jinhua ham; flavor; PCA (principal component analysis)

中图分类号: TS251.51

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)06-0039-07

风味是火腿最重要的质量指标。在较长的干腌火腿生产过程中, 脂肪、蛋白质等风味前体物质在各种因素的作用下发生了酶促或非酶变化, 如蛋白质酶解、Strecker 降解, 脂肪水解、氧化, 及美拉德反应等, 形成了众多风味成分。从已鉴定的成分看, 火腿风味物质可归类为: 醇、醛、酮、酸、酯、烷烃、芳香族化合物、含氧杂环化合物、含氮杂环化合物、含

硫化物、萜烯类物质、胺类物质等^[1~5]。这些成分的共同作用形成了火腿独特的风味。火腿风味形成途径复杂, 有些变化以内源酶的作用为基础发生, 有些变化则与微生物的生长繁殖密切相关。在当前金华火腿加工还以手工操作为主, 尚无原料标准化体系和标准生产工艺规程的情况下, 生产过程中由于原料腿的个体差异和工艺参数的差别, 如上盐量、浸腿、洗腿时间和温

收稿日期: 2005-09-20

*通讯作者

基金项目: 国家 863 计划课题资助项目 (2002AA248031); 教育部重点研究项目 (03092); 江苏省 973 预研课题 (BK2005213)

作者简介: 郇延军 (1963-), 男, 副教授, 博士, 主要从事食品科学方面的研究。

度,以及腌制、晾晒、成熟、后熟时间及腿的摆放位置的不同,使产品的风味、色泽、质构、含水量、含盐量、氧化程度、微生物情况等指标之间存在一定差异,表现最为突出的是火腿风味的差异,由此也形成了不同等级的火腿。目前金华火腿评级主要是由评级师通过对火腿的上、中、下三签部位进行风味综合评定判断火腿级别^[7]。提高1级火腿的出品率,是火腿生产企业长期追求的目标。

上世纪九十年代,欧洲启动了“欧洲计划”(European Project)^[6]对西方著名火腿的工艺和风味等质量指标进行了研究,实现了某些干腌火腿的工业化生产。金华火腿是我国著名的传统肉制品,该方面研究已得到普遍关注。研究不同等级火腿的风味特点,分析其风味差异形成原因,对于工艺改进具有重要意义。本文系统研究了不同等级金华火腿的风味成分组成,并对风味差异的成因进行了分析,同时采用主成分分析法对不同等级火腿风味之间的相关性进行了研究,以期为进一步优化金华火腿生产工艺的研究、实现金华火腿生产的工业化改造、提高优质产品得率提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

金华火腿浙江省食品工业公司金鑫火腿厂。产品按公司火腿分级方法^[7]分为1、2、3三个级别,另取有异味的腿(俗称等外腿)作为4级腿。从已分级的产品中,按级别随机取5条腿的股二头肌作为样品进行风味成分分析。样品取出后,立即真空封口,于-40℃冻藏,直至风味分析。

1.2 风味物质提取方法

样品于实验环境温度下(12~15℃)迅速剪成2~3mm大小的颗粒,取15.0g立即装于萃取小瓶(15cm×1cm i.d.)中,采用顶空固相微萃取(Headspace-Solid Phase Microextraction, SPME)方法进行风味成分的提取。复合式Car/PDMS萃取头(涂膜厚75μm)插入密封的萃取瓶内,萃取纤维暴露于瓶内样品上部的顶空中,于60℃萃取40min。

1.3 风味成分鉴定

利用气/质(GC/MS)联用仪(Trace GS, Finnigan)进行风味成分分析。气谱条件为:毛细管柱为DB-5MS(J&W scientific),柱长60m,内径0.32mm,膜厚1μm。载气为氦气,进样口温度为250℃,平衡时间为0.25min,不分流时间为2min,柱流速为2ml/min,分流比为10:1,采用三阶段阶梯式程序升温,初始温度40℃、保持1min,第一升温阶段从40℃至130℃,升温速率5℃/min,第二阶段从130℃至200℃,升温速率8℃/min,第三阶段从200℃至250℃,升温速率12℃/min,并于250℃保留7min。质谱条件为:离子化方式为EI⁺,发射电流200μA,电子能量70eV,接口温度250℃,离子源温度200℃,质量扫描范围为33~450m/z,检测电压350V。利用计算机比较样品和MAINLIB, NISTDEMO, REPLIB, WILLEY四个标准谱库的质谱数据进行成分鉴定,利用峰面积进行风味成分定量。

1.4 统计分析 利用SPSS11.0软件进行。

2 结果与分析

2.1 不同等级火腿的风味组成特点

表1 不同等级金华火腿股二头肌风味成分(%)
Table 1 Flavor compounds in Biceps femoris of different grades Jinhua ham (%)

序号	风味物质	等级1	等级2	等级3	等级4
烷烃					
1	戊烷	0.14±0.09	0.25±0.17	0.11±0.03	0.00±0.00
2	己烷	0.26±0.16	0.19±0.06	0.14±0.05	0.21±0.12
3	庚烷	0.05±0.05 ^a	0.00±0.00 ^a	0.23±0.04 ^b	0.71±0.08 ^c
4	辛烷	0.00±0.00 ^a	0.18±0.11 ^{ab}	0.47±0.12 ^b	0.00±0.00 ^a
5	壬烷	0.60±0.36 ^b	0.04±0.02 ^a	0.03±0.02 ^a	0.29±0.13 ^{ab}
6	癸烷	0.38±0.11 ^{ab}	0.42±0.28 ^{ab}	0.02±0.01 ^a	0.59±0.16 ^b
7	十一烷	0.00±0.00 ^a	0.01±0.02 ^a	0.00±0.00 ^a	0.19±0.04 ^b
8	十二烷	0.21±0.02	0.65±0.53	0.10±0.04	0.09±0.04
9	十三烷	0.14±0.06 ^b	0.00±0.00 ^a	0.01±0.01 ^a	0.02±0.02 ^a
10	十四烷	0.64±0.15 ^a	0.09±0.03 ^b	0.01±0.01 ^b	0.01±0.02 ^b
11	十五烷	0.71±0.09 ^a	0.02±0.02 ^b	0.01±0.01 ^b	0.02±0.01 ^b
12	2,6-二甲基辛烷	0.04±0.03 ^b	0.00±0.00 ^a	0.03±0.03 ^{ab}	0.00±0.00 ^a
13	2,6-二甲基壬烷	0.20±0.02 ^a	0.05±0.01 ^b	0.05±0.02 ^b	0.11±0.10 ^b
14	2-辛烯	0.07±0.01 ^a	0.01±0.01 ^b	0.00±0.00 ^b	0.01±0.01 ^b
15	1,3-辛二烯	0.04±0.03 ^a	0.00±0.00 ^a	0.38±0.05 ^b	0.04±0.03 ^a
16	3-甲基十一烷	0.03±0.01	0.06±0.11	0.00±0.00	0.00±0.00
17	丁基环戊烷	0.02±0.02 ^a	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b	0.00±0.00 ^b

(续表1)

序号	风味物质	等级 1	等级 2	等级 3	等级 4
	总含量	3.53 ± 1.12	1.97 ± 1.15	1.58 ± 0.26	2.29 ± 0.47
	总峰面积	79020836 ± 37959525	53020216 ± 48758384	53339535 ± 7145921	80892552 ± 8141559
	芳香族化合物				
18	甲苯	0.57 ± 0.27 ^b	0.03 ± 0.02 ^a	0.05 ± 0.04 ^a	0.41 ± 0.15 ^b
19	1,2-二甲基苯	0.69 ± 0.17 ^b	0.43 ± 0.19 ^{ab}	0.37 ± 0.02 ^a	0.61 ± 0.16 ^{ab}
20	乙基苯	0.06 ± 0.07	0.05 ± 0.03	0.06 ± 0.02	0.01 ± 0.01
21	1,2,3-三甲苯	0.02 ± 0.00 ^a	0.10 ± 0.06 ^b	0.07 ± 0.01 ^{ab}	0.04 ± 0.02 ^a
22	4-乙基-1,2-二甲苯	0.00 ± 0.00 ^a	0.00 ± 0.00 ^a	0.00 ± 0.00 ^a	0.11 ± 0.05 ^b
23	萘	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.01	0.08 ± 0.06
	总含量	1.39 ± 0.46 ^b	0.65 ± 0.17 ^a	0.59 ± 0.01 ^a	1.26 ± 0.29 ^b
	总峰面积	30131147 ± 10136630 ^{ab}	19222480 ± 5456631 ^a	20471546 ± 5035337 ^a	45182725 ± 11997830 ^b
	醇				
24	乙醇	0.55 ± 0.32 ^a	2.60 ± 1.83 ^{ab}	5.34 ± 0.98 ^b	0.00 ± 0.00 ^a
25	1-丙醇	0.00 ± 0.00 ^a	0.00 ± 0.00 ^a	0.09 ± 0.00 ^b	0.01 ± 0.01 ^c
26	1-丙烯-2-醇	0.00 ± 0.00	0.17 ± 0.30	1.70 ± 1.70	0.00 ± 0.00
27	1-戊烯-3-醇	0.94 ± 0.17	0.84 ± 0.57	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
28	1-戊醇	1.87 ± 1.29	0.27 ± 0.46	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
29	1-己醇	0.58 ± 0.44	0.72 ± 0.55	0.65 ± 0.11	1.22 ± 0.83
30	2-庚醇	0.07 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.10 ± 0.06
31	1-庚醇	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.05 ± 0.05
32	1-辛烯-3-醇	3.29 ± 0.54 ^a	0.14 ± 0.24 ^{ab}	0.00 ± 0.00 ^b	0.09 ± 0.09 ^b
33	3-甲基-1-丁醇	2.51 ± 0.67 ^a	1.27 ± 1.08 ^{ab}	0.67 ± 0.43 ^b	0.04 ± 0.05 ^b
34	2-甲基-1-丙醇	0.39 ± 0.18 ^a	0.20 ± 0.12 ^{ab}	0.05 ± 0.03 ^b	0.00 ± 0.00 ^b
35	2-甲基-1-丁醇	0.54 ± 0.40 ^a	0.00 ± 0.00 ^b	0.00 ± 0.00 ^b	0.00 ± 0.00 ^b
36	2-甲基-1-戊烯-3-醇	0.06 ± 0.02 ^a	0.00 ± 0.00 ^b	0.00 ± 0.00 ^b	0.00 ± 0.00 ^b
37	2-乙基-1-己醇	0.00 ± 0.00 ^a	0.14 ± 0.05 ^b	0.09 ± 0.02 ^b	0.00 ± 0.00 ^a
38	3-甲基-2-辛醇	0.00 ± 0.00 ^a	0.00 ± 0.00 ^a	0.10 ± 0.05 ^a	0.23 ± 0.10 ^b
39	2,3- 丁二醇	1.86 ± 0.83	5.24 ± 2.11	0.01 ± 0.01	0.50 ± 0.50
40	苯酚	0.32 ± 0.09 ^a	4.32 ± 2.14 ^{ab}	4.94 ± 1.17 ^b	2.86 ± 1.15 ^{ab}
41	2-甲基苯酚	0.00 ± 0.00 ^a	0.00 ± 0.00 ^a	0.07 ± 0.02 ^b	0.17 ± 0.04 ^c
42	4-甲基苯酚	0.08 ± 0.02 ^a	0.12 ± 0.01 ^{ab}	0.17 ± 0.02 ^b	0.12 ± 0.06 ^{ab}
43	苯乙醇	0.05 ± 0.02	0.09 ± 0.05	0.08 ± 0.04	0.17 ± 0.11
	总含量	12.99 ± 1.77 ^a	16.16 ± 5.09 ^a	14.02 ± 1.96 ^a	5.56 ± 0.27 ^b
	总峰面积	291052416 ± 103301270 ^{ab}	499907477 ± 271010677 ^a	476644280 ± 72987122 ^{ab}	198647211 ± 20489614 ^b
	醛				
44	戊醛	5.53 ± 1.63 ^a	2.06 ± 1.12 ^b	0.78 ± 0.08 ^b	0.55 ± 0.33 ^b
45	己醛	22.02 ± 1.86 ^a	17.09 ± 1.06 ^{ab}	10.95 ± 4.55 ^{bc}	6.22 ± 1.93 ^c
46	2-己烯醛	0.13 ± 0.12	0.06 ± 0.05	0.04 ± 0.02	0.05 ± 0.05
47	庚醛	3.00 ± 0.68 ^a	0.22 ± 0.13 ^b	0.21 ± 0.09 ^b	0.34 ± 0.11 ^b
48	2-庚烯醛	0.44 ± 0.42	0.34 ± 0.30	0.40 ± 0.04	0.30 ± 0.13
49	辛醛	0.23 ± 0.23	0.12 ± 0.09	0.10 ± 0.00	0.21 ± 0.12
50	2-辛烯醛	0.07 ± 0.02 ^a	0.10 ± 0.09 ^a	0.10 ± 0.00 ^a	0.34 ± 0.15 ^b
51	壬醛	0.23 ± 0.06	0.43 ± 0.15	0.28 ± 0.19	0.23 ± 0.10
52	2-壬烯醛	0.31 ± 0.19	0.06 ± 0.01	0.25 ± 0.22	0.42 ± 0.26
53	2- 甲基丙醛	0.88 ± 0.81 ^a	0.38 ± 0.26 ^{ab}	0.16 ± 0.01 ^{ab}	0.00 ± 0.00 ^b
54	2-甲基丁醛	5.82 ± 1.16 ^a	2.55 ± 1.58 ^b	0.88 ± 0.31 ^b	0.52 ± 0.16 ^b
55	2-甲基-2-丁烯醛	0.00 ± 0.00	0.15 ± 0.16	0.11 ± 0.11	0.17 ± 0.10
56	3-甲基丁醛	7.88 ± 1.80 ^a	4.39 ± 4.14 ^{ab}	2.04 ± 0.33 ^b	0.83 ± 0.36 ^b
57	3-甲硫基丙醛	0.07 ± 0.01 ^a	0.04 ± 0.03 ^{ab}	0.03 ± 0.00 ^b	0.02 ± 0.02 ^b
58	2-甲基-2-戊烯醛	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.01
59	苯甲醛	0.39 ± 0.23	0.41 ± 0.42	0.00 ± 0.00	0.38 ± 0.58
	总含量	47.01 ± 4.48 ^a	28.40 ± 11.29 ^b	16.33 ± 6.73 ^{bc}	10.57 ± 2.66 ^c
	总峰面积	1020778311 ± 149659064 ^a	814805268 ± 170862587 ^{ab}	607485298 ± 366329499 ^{ab}	380829012 ± 113080348 ^b
	酮				
60	丙酮	5.69 ± 2.63 ^a	1.61 ± 1.53 ^b	1.54 ± 1.54 ^b	3.20 ± 0.39 ^{ab}
61	2-丁酮	0.97 ± 1.69	1.90 ± 2.07	0.58 ± 0.58	2.24 ± 0.81
62	2-戊酮	0.81 ± 0.31 ^a	0.00 ± 0.00 ^b	0.00 ± 0.00 ^b	0.13 ± 0.14 ^b

(续表1)

序号	风味物质	等级 1	等级 2	等级 3	等级 4
63	2-庚酮	0.58 ± 0.24 ^a	0.23 ± 0.16 ^b	0.13 ± 0.03 ^b	0.32 ± 0.13 ^{ab}
64	2-十一碳酮	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.01	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.01
65	3-羟基-2-丁酮	0.74 ± 0.24 ^a	0.02 ± 0.04 ^c	0.00 ± 0.00 ^c	0.34 ± 0.17 ^b
66	3-戊烯-2-酮	0.00 ± 0.00 ^b	0.00 ± 0.00 ^b	0.00 ± 0.00 ^b	0.24 ± 0.24 ^a
67	3-甲基-2-丁酮	0.00 ± 0.00 ^a	0.16 ± 0.28 ^b	0.78 ± 0.28 ^d	0.00 ± 0.00 ^a
68	2-甲基-3-辛酮	0.00 ± 0.00 ^a	0.63 ± 0.56 ^b	0.00 ± 0.00 ^a	0.00 ± 0.00 ^a
69	3-乙基环戊酮	0.08 ± 0.07 ^a	0.03 ± 0.02 ^b	0.01 ± 0.01 ^b	0.00 ± 0.00 ^b
70	2,3-丁二酮	0.29 ± 0.30 ^b	0.00 ± 0.00 ^c	0.00 ± 0.00 ^c	0.40 ± 0.14 ^a
71	2,3-戊二酮	0.81 ± 0.56 ^c	0.18 ± 0.10 ^b	0.00 ± 0.00 ^a	0.00 ± 0.00 ^a
72	2,3-辛二酮	0.92 ± 0.51 ^a	0.00 ± 0.00 ^b	0.67 ± 0.48 ^a	0.07 ± 0.06 ^b
	总含量	10.90 ± 1.02 ^a	4.77 ± 1.17 ^d	3.70 ± 0.88 ^c	6.94 ± 0.87 ^b
	总峰面积	242722326 ± 75647605 ^a	138743136 ± 5847153 ^b	133944776 ± 61504283 ^b	248822759 ± 49708154 ^a
	酸				
73	乙酸	6.28 ± 0.47 ^{ab}	8.42 ± 2.06 ^c	7.67 ± 0.83 ^{bc}	5.00 ± 0.28 ^a
74	丙酸	0.18 ± 0.31 ^b	2.14 ± 1.79 ^b	5.59 ± 0.85 ^a	2.46 ± 2.46 ^b
75	丁酸	0.62 ± 0.55 ^a	14.63 ± 1.25 ^b	22.04 ± 4.70 ^c	15.29 ± 7.93 ^{bc}
76	戊酸	0.45 ± 0.14 ^{ab}	0.36 ± 0.34 ^{ab}	0.13 ± 0.13 ^a	0.72 ± 0.20 ^b
77	己酸	2.27 ± 0.66 ^b	1.68 ± 0.47 ^{ab}	0.87 ± 0.17 ^a	1.62 ± 0.86 ^{ab}
78	2-甲基丙酸	0.39 ± 0.17	4.56 ± 6.93	1.58 ± 0.48	1.89 ± 1.66
79	2-甲基丁酸	2.32 ± 1.21	1.46 ± 0.39	0.94 ± 0.95	1.80 ± 1.33
80	3-甲基丁酸	4.44 ± 0.62	2.75 ± 0.97	3.95 ± 0.77	6.84 ± 4.18
81	2-甲基-2-丁烯酸	0.00 ± 0.00 ^a	0.00 ± 0.00 ^a	0.00 ± 0.00 ^a	0.04 ± 0.04 ^b
82	4-羟基丁酸	0.00 ± 0.00 ^a	1.36 ± 0.30 ^b	0.33 ± 0.02 ^a	0.20 ± 0.20 ^a
83	苯乙酸	0.00 ± 0.00 ^a	0.00 ± 0.00 ^a	0.00 ± 0.00 ^a	1.11 ± 0.62 ^b
	总含量	16.96 ± 1.14 ^a	37.38 ± 7.04 ^{ab}	43.09 ± 7.16 ^b	36.96 ± 1.45 ^{ab}
	总峰面积	370972549 ± 77164528 ^a	1150993435 ± 451467539 ^b	1458560773 ± 200255609 ^b	1326324116 ± 206073901 ^b
	酯				
84	乙酸乙酯	0.00 ± 0.00 ^a	0.27 ± 0.33 ^{ab}	0.47 ± 0.03 ^b	0.05 ± 0.06 ^a
85	乙酸3-甲基-1-丁醇酯	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.27 ± 0.27
86	2-丙烯酸甲酯	0.26 ± 0.10 ^a	0.06 ± 0.07 ^b	0.01 ± 0.01 ^b	0.00 ± 0.00 ^b
87	丙酸乙酯	0.00 ± 0.00 ^a	0.34 ± 0.22 ^{ab}	0.58 ± 0.26 ^b	0.06 ± 0.06 ^a
88	丁酸甲酯	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01
89	丁酸乙酯	0.00 ± 0.00 ^a	3.37 ± 1.18 ^{ab}	5.64 ± 2.71 ^b	19.65 ± 2.03 ^c
90	丁酸丙酯	0.00 ± 0.00 ^a	0.10 ± 0.06 ^{ab}	0.35 ± 0.24 ^b	0.23 ± 0.24 ^{ab}
91	丁酸戊酯	0.00 ± 0.00	0.06 ± 0.07	0.02 ± 0.00	0.06 ± 0.06
92	2-甲基丁酸乙酯	0.05 ± 0.04	0.08 ± 0.05	0.13 ± 0.05	0.14 ± 0.07
93	3-甲基丁酸乙酯	0.13 ± 0.08	0.16 ± 0.18	0.37 ± 0.15	0.20 ± 0.17
94	辛酸乙酯	0.02 ± 0.01 ^a	0.07 ± 0.04 ^b	0.10 ± 0.02 ^b	0.08 ± 0.01 ^b
95	癸酸乙酯	0.00 ± 0.00 ^a	0.02 ± 0.02 ^{ab}	0.03 ± 0.02 ^b	0.02 ± 0.02 ^{ab}
	总含量	0.46 ± 0.20 ^a	4.51 ± 3.80 ^{ab}	7.71 ± 2.43 ^b	20.78 ± 2.02 ^c
	总峰面积	9507427 ± 2152722 ^a	142753095 ± 116324995 ^{ab}	282503100 ± 148089379 ^b	745112001 ± 136045344 ^c
	萜烯类				
96	柠檬烯	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.03
	总峰面积	863180 ± 240724	858290 ± 300065	1138067 ± 148494	847939 ± 805767
	含氮杂环化合物				
97	戊基呋喃	0.3 ± 0.04	0.27 ± 0.14	0.29 ± 0.09	0.32 ± 0.11
98	5-乙基-2-(3H)呋喃酮	0.36 ± 0.21	0.09 ± 0.16	0.11 ± 0.10	0.28 ± 0.33
99	5-丙基-2-(3H)呋喃酮	0.02 ± 0.04 ^a	0.00 ± 0.00 ^a	0.00 ± 0.00 ^a	0.17 ± 0.06 ^b
100	5-丁基-2-(3H)呋喃酮	0.03 ± 0.03 ^a	0.03 ± 0.01 ^a	0.02 ± 0.01 ^a	0.08 ± 0.01 ^b
101	5-戊基-2-(3H)呋喃酮	0.02 ± 0.02 ^a	0.03 ± 0.01 ^{ab}	0.02 ± 0.01 ^a	0.07 ± 0.04 ^b
102	1,3-异苯呋喃二酮	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.02	0.05 ± 0.01	0.21 ± 0.17
103	4(苯氧基)-2H-吡喃-3-酮	0.00 ± 0.00 ^a	0.00 ± 0.00 ^a	0.00 ± 0.00 ^a	1.54 ± 0.47 ^b
	总含量	0.78 ± 0.31 ^a	0.46 ± 0.18 ^a	0.48 ± 0.12 ^a	2.66 ± 0.15 ^b
	总峰面积	18082669 ± 10660741 ^a	14136030 ± 7275577 ^a	15945230 ± 1843608 ^a	94809573 ± 9214631 ^b
	含氮杂环化合物				
104	2,6-二甲基吡嗪	1.65 ± 0.09 ^a	0.00 ± 0.00 ^b	0.82 ± 0.21 ^c	2.98 ± 0.31 ^d
105	三甲基吡嗪	0.51 ± 0.28	0.17 ± 0.06	0.29 ± 0.06	0.52 ± 0.44

(续表1)

序号	风味物质	等级 1	等级 2	等级 3	等级 4
106	四甲基吡嗪	0.28 ± 0.16	0.14 ± 0.07	0.15 ± 0.06	0.18 ± 0.09
107	甲基吡嗪	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.11 ± 0.11	0.00 ± 0.00
	总含量	2.43 ± 0.45^a	0.31 ± 0.12^b	1.37 ± 0.22^c	3.67 ± 0.48^d
	总峰面积	54804099 ± 21910457^b	9445988 ± 3989751^a	$46357166 \pm 6609101^{ab}$	130330008 ± 10452391^c
	含硫化物				
108	二甲基二硫化物	0.51 ± 0.27^a	1.25 ± 0.90^a	3.64 ± 0.76^c	1.05 ± 0.15^b
109	二甲基三硫化物	0.46 ± 0.16^a	0.84 ± 0.41^a	1.95 ± 0.55^b	0.89 ± 0.14^a
110	甲硫醇	0.97 ± 0.89	1.12 ± 0.16	1.69 ± 0.55	1.28 ± 0.86
111	1,4-二甲基四硫化物	0.00 ± 0.00^a	0.00 ± 0.00^a	0.03 ± 0.03^b	0.00 ± 0.00^a
	总含量	1.94 ± 0.78^a	3.21 ± 1.13^a	7.31 ± 1.88^b	3.22 ± 1.16^a
	总峰面积	44732472 ± 27635280^a	99881029 ± 46498086^a	$265456503 \pm 126550988^b$	119749108 ± 59150358^a
	胺类物质				
112	二甲胺	0.00 ± 0.00^a	0.00 ± 0.00^a	0.00 ± 0.00^a	2.24 ± 0.69^b
113	三甲胺	0.00 ± 0.00^a	0.53 ± 0.92^a	0.00 ± 0.00^a	1.66 ± 0.16^b
	总含量	0.00 ± 0.00^a	0.53 ± 0.92^a	0.00 ± 0.00^a	3.90 ± 0.55^b
	总峰面积	0 ± 0.00^a	19368668 ± 33547517^a	0 ± 0^a	141249804 ± 39506050^b
	酰胺				
114	已酰胺	0.00 ± 0.00	0.05 ± 0.03	0.04 ± 0.02	0.08 ± 0.08
	总峰面积	0 ± 0	1544303 ± 898489	1562553 ± 1001373	3134167 ± 3291857
	其它物质				
115	吡咯	0.37 ± 0.52	0.14 ± 0.10	0.12 ± 0.12	0.00 ± 0.00
116	吡啶	0.00 ± 0.00^a	0.02 ± 0.02^b	0.00 ± 0.00^a	0.00 ± 0.00^a
	总含量	0.37 ± 0.52	0.16 ± 0.11	0.12 ± 0.12	0.00 ± 0.00
	总峰面积	6870927 ± 8854893	5149624 ± 3618255	3404137 ± 3023980	0 ± 0
	未检出成分	1.22 ± 0.20^a	1.42 ± 0.86^{ab}	3.63 ± 2.06^b	2.11 ± 0.83^{ab}
	总峰面积	27348219 ± 9446686^a	39651607 ± 16426753^a	114499366 ± 41844926^b	$72621266 \pm 18648113^{ab}$
	总含量	100	100	100	100
	总峰面积	$2196580408 \pm 480931985^a$	$3009356093 \pm 621293472^{ab}$	$3481012985 \pm 906970338^{ab}$	$3587427318 \pm 542622407^b$

注:1.各成分的定量以检出物峰面积占总峰面积的百分含量计;2.同行中标准差后具有不同角标者为差异显著($p < 0.05$)。

表1所示为不同等级金华火腿股二头肌的风味成分组成。四级火腿中共有116种成分检出,在1~4级火腿中分别检出84、84、83和92种成分。这些成分可归类为烷烯烃、芳香烃、醇、醛、酮、酸、酯、萜烯类、含氧杂环化合物、含氮杂环化合物、含硫化物、酰胺类物质和胺类物质。

烷烯烃类物质在不同级别火腿中含量变化不显著($p > 0.05$)。该类物质的呈味阈值较高,一般认为对风味贡献不大^[8]。部分芳香烃具有明显的气味,如邻二甲苯和对二甲苯分别呈现甜味和水果香味,而且呈味阈值较低,可能会对火腿风味产生重要作用。

在1级火腿中,醇类物质为第三大类成分,其总含量在1、2、3三个级别中变化不显著($p > 0.05$),4级火腿中醇含量明显下降。该变化可能是4级火腿中酸含量高,加剧了酯化反应所致。直链的低级一级醇(C2和C3-烷醇、2-烷醇)总体是无风味的,但随着碳链的增长,风味增强,表现出清香、木香、脂肪香的特征^[9]。多数醇类化合物的阈值较高,除非它们具有较高的含量(达 $\times 10^{-6}$ 数量级)或是非饱和醇,否则不会对风味产生很大影响^[10]。有些醇如1-辛烯-3-醇的阈值较低,它

在一级火腿股二头肌风味中的含量较高达3.29%,具有蘑菇味特征^[11],可能会对火腿风味产生一定的影响。

醛类物质在火腿的风味成分中是最重要的化合物,1级火腿中的含量为47.01%,是第一大成分。从1级到4级火腿,醛的含量呈下降趋势,且下降的比例比较一致,相邻两个火腿级别之间含量变化不显著,但隔级之间变化明显($p < 0.05$)。通过分析发现,醛含量与火腿级别之间具有良好的线性关系,其 R^2 值达0.9469。醛类成分的阈值很低,对火腿风味的贡献很大^{[8][11]}。3~4个碳原子的醛具有强烈的刺激性风味,5~9个碳原子的醛具有清香、油香、脂香风味,分子量较高的醛具有橘子皮似的风味^[12]。如辛醛和壬醛具有鲜草的青草气味或青气味,因此也称为叶醛;2-己烯醛具有苹果花香味,而支链醛则具有愉快的甜味或水果特征味,如3-甲基丁醛具有干果味、奶酪味和咸味。在Serrano火腿中,有四种醛被认为与火腿的芳香风味密切相关,3-甲基丁醛、己醛、辛醛和壬醛,它们具有清香的气味^[13]。Coutron-Gamboti等在研究火腿脂质氧化时,鉴定出己醛,庚醛,辛醛,壬醛,2-壬烯醛,2,4-壬二烯醛,2,4-癸二烯醛与Iberian火腿的风味相关^[14]。这些成分在

金华火腿中均被检出。

从烷烃、醇和醛的变化情况可以看出,从1级到4级火腿,这些化合物的含量总体呈下降趋势,其各自的总峰面积也呈下降趋势。这些化合物的直链物质来自于脂肪氧化,而支链物质多来自于氨基酸降解^[12]。这些化合物含量下降的原因可能与微生物生长有关。从1级到4级火腿,微生物的生长繁殖增强,有时在3级火腿表面能发现由于微生物生长而产生的粘液,而4级火腿微生物的生长繁殖现象则十分明显。由于微生物的生长,导致了其它物质如酸的大量产生,另外微生物的生长也会消耗氧气,使脂肪的氧化速率下降,从而使这些物质相对含量下降。

酮的变化与上述化合物有相似之处。1级到3级火腿其含量呈下降趋势,而4级火腿酮含量有所升高,且区别显著($p < 0.05$)。这可能与4级火腿中微生物的大量生长有关,因微生物的生长繁殖会产生甲基酮^[15],4级火腿中丁二酮含量约为1级火腿中含量的3倍。本实验结果中,1级火腿股二头肌中的丙酮含量很高,几乎占酮总含量的50%,该结果与Sanchez-Pena研究法国火腿和西班牙火腿所得实验结果相似^[16]。在其它研究中,丙酮也有较高的含量^[17]。多数的酮具有清香的气味、或奶油味或果香味^[3],是火腿香味的重要组成部分^[12]。

1级火腿中,酸为第二大类成分,但在4级火腿中则成为风味物质的第一大类成分。由1级到4级,酸总峰面积和含量均不断升高。一般认为,法国和意大利火腿含有较多的酸,但其在火腿风味成分中的含量一般不超过10%。金华火腿如此高的酸含量成了金华火腿的特点之一。羧酸可来自于中性脂肪和磷脂的降解^[13]和氨基酸脱氨反应或来自于微生物的生长繁殖。一些低分子量的羧酸如乙酸、丁酸、丙酸等则更有可能来自于微生物的作用^[10]。酸类物质中变化最大的是丁酸,这与3、4级火腿中微生物的生长繁殖密切相关。酸能使火腿产生酸味,且能使吡嗪和胺所表现的风味特征发生变化。

酯的变化与酸相似,从1级到4级火腿其含量和总峰面积都有明显提高。其中丁酸乙酯的变化最大。酯类物质在Bayonne、Corsican、Iberian、Parma、Serrano火腿中的含量分别为0.1%、0.17%、0.1%、0.14%、1.3%^[6],也有报导在意大利Parma火腿中酯的含量高。在1级金华火腿股二头肌中其含量为0.46%,与西方干腌火腿相比没有很大区别。 $C_{11}-C_{18}$ 的短链酯具有愉快的水果甜味特征,与火腿风味特征呈正相关,如丁酸乙酯、乙酸乙酯都具有较好的水果风味。长链脂肪酸酯则表现出油脂味。本实验结果中,所检出酯类基本都是10个碳原子以下的酯。从1级到4级火腿,酯含量不断升高,但却未给火腿带来明显的愉快风味,异味却明显增强,其原因是一些含硫化合物和胺类物质阈值很低,在较低含

量时就会对风味产生很大的作用,而这些物质在3、4级火腿中含量都较高,在4级火腿的股二头肌中二甲胺和三甲胺的总含量已达3.9%,由此强烈掩盖了酯所带来的愉快香味。

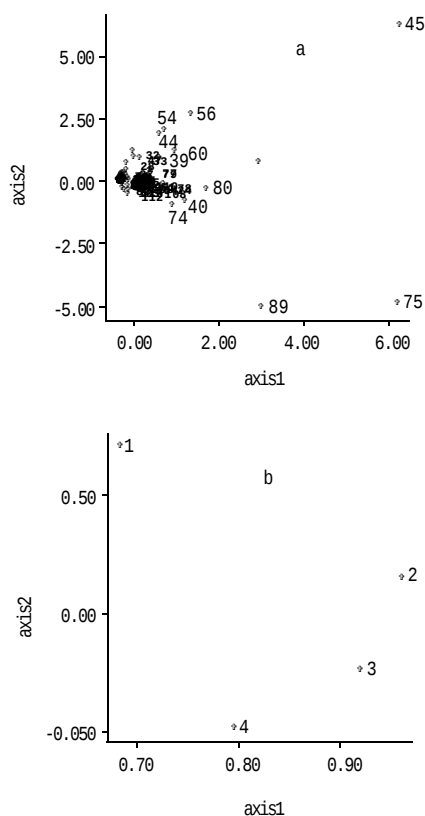
含氧杂环化合物在1、2、3三级火腿中的含量和总峰面积变化不显著($p > 0.05$),4级火腿有较明显的提高。呋喃酮和吡喃酮具有焦糖味、甜味、果香味、干果味和烧烤味。而吡嗪风味差异较大,烷基吡嗪具有烧烤的干果味,甲氧基吡嗪一般具有土生蔬菜风味。这些物质可经美拉德反应产生^[10]。

含硫化合物一般具有不愉快的臭味,是含硫蛋白质、氨基酸的降解产物,其阈值很低,因此对风味的影响很大。从1级到4级火腿其含量总体呈上升趋势。含硫化合物含量的上升与微生物的生长繁殖有关,3、4级火腿中微生物的生长繁殖比较明显,有时甚至会出现胀腿现象。至于3级火腿中含硫化合物含量明显高,可能是取样的个体差异造成的,其标准差很大。

本实验中,检测出二甲胺和三甲胺二种胺类物质,该类物质具有比较低的阈值,具有强烈的氨臭味和腥臭味,是典型的由于微生物生长繁殖造成蛋白质氨基酸分解产生的,一般情况下可作为肉品新鲜度的检测指标。2级火腿胺类物质含量为0.53%,1、3级火腿中未检出。但2级火腿中胺类物质含量的标准差是0.92,高出平均值,因此可以认为,2级火腿中胺的检出存在很大个体差异。4级火腿股二头肌中胺类物质含量明显提高,这是由于微生物的大量生长繁殖造成的。另外在火腿中还检测出吡啶和吡咯等产物,它们在浓度低时呈现愉快的香味,但含量高时会产生恶臭味,对火腿风味不利。

2.2 不同等级火腿风味主成分分析

图1所示为不同等级金华火腿股二头肌风味主成分分析。从图1-a可知,第一主成分(axis1),主要由丁酸、3-甲基丁酸、苯酚、丙酸和丁酸乙酯组成,解释了不同等级金华火腿股二头肌风味变化总方差的71.6%。其中丁酸、3-甲基丁酸、丙酸等的产生与微生物密切相关^[10],由此可以认为,微生物是影响级别的重要因素。第二主成分(axis2)主要由:己醛、戊醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、1-辛烯-3-醇、丙酮和2,3-丁二醇组成,解释了不同等级风味变化总方差的20.5%。这类成分中,醛类、醇类物质主要来自于脂肪氧化和蛋白质、氨基酸降解,但丙酮、2,3-丁二醇则可能来自于微生物变化^[10]。图1-b为金华火腿各级别的位置点,可以看出,1、2两个级别在坐标的第一象限,3、4两个级别在第四象限,四个级别的位置点十分清晰,由级别1到级别4,其位置从第一象限转入第四象限。说明从1级到4级,风味由第二主成分向第一主成分变化。综合分析图1-a、b两图可知,1、2两级火腿股二头肌风味



a : 风味成分位置点 (图中数字为表 1 中各风味成分的序号)
b : 火腿级别位置点

图 1 不同等级金华火腿股二头肌风味成分主成分分析
Fig.1 Principal component analysis of flavor compounds in *Biceps femoris* of different grades Jinhua ham

主成分主要由第二主成分体现, 3、4 两级火腿股二头肌主成分主要由第一主成分体现。综合分析 1、2 两个主成分产生的途径可知, 微生物的生长繁殖产生的成分对级别的影响最大。因此在传统生产工艺条件下, 要提高优质火腿得率, 主要应从控制微生物的生长繁殖入手。

3 结 论

1 级火腿风味成分中醛类物质含量最高, 具有火腿特有的青香味。随着级别的增高, 醛类物质含量降低, 酸类物质含量升高, 且含硫化物、胺类物质含量增大, 这是产品风味变坏的根本原因。综合分析主成分分析结果和风味成分产生的途径, 可以认为微生物对不同级别火腿的风味差异产生了重要影响, 是决定级别的

第一要素, 在传统生产工艺条件下, 采用科学的工艺参数和方法控制微生物的生长繁殖是提高产品优质品率的重要因素。

参考文献:

- [1] Ruiz J, Ventanas J, Cava R, et al. Volatile compounds of dry-cured Iberian ham as affected by the length of the curing process[J]. Meat Sci, 1999, 52: 19-27.
- [2] Martin L, Timon M L, Petron K J, et al. Evolution of volatile aldehydes in Iberian ham matured under different processing conditions[J]. Meat Sci, 2000, 51: 129-134.
- [3] Huan Y J, Zhou G H, Zhao G M, et al. Changes of flavor compounds in Chinese Jinhua ham during processing[J]. Meat Sci, 2005, 71: 291-299.
- [4] Buscailhon S, Berdagué J L, Bousset J, et al. Relations between compositional traits and sensory qualities of French dry-cured ham[J]. Meat Science, 1994, 37: 229-243.
- [5] Jorge R, Jesús V, Ramón C, et al. Volatile compounds of dry-cured Iberian ham as affected by the length of the curing process[J]. Meat Science, 1999, 52: 19-27.
- [6] Sabio E, M C Vidal-Aidal-Aragon, M J Bernalte, et al. Volatile compounds present in six types of dry-cured ham from south European countries[J]. Food Chem, 1998, 60: 493-503.
- [7] 金华火腿分级标准[S]. 浙江省食品工业公司内部资料.
- [8] Garcia C, Berdague J J, Antequera T, et al. Volatile compounds of dry-cured Iberian ham[J]. Food Chem, 1991, 41: 23-32.
- [9] Forss D A. Odor and flavour compounds from lipids[J]. Prog Chem Fats and Other Lipids, 1972, 13: 181-258.
- [10] Heath H B, Reineccus G. Flavor chemistry and technology[M]. The AVI publishing company, Westport, Connecticut. 1986.
- [11] Sabio E, Vidal-Aragon M C, Bernalte M J, et al. Volatile compounds present in six types of dry-cured ham from south European countries[J]. Food Chem, 1998, 61(4): 493-503.
- [12] 邹延军, 周光宏, 徐幸莲. 脂类物质在火腿风味形成中的作用[J]. 食品科学, 2004, 25(1): 186-190.
- [13] Monica Flores, et al. Correlations of sensory and volatile compounds of Spanish "Serrano" dry-cured ham as a function of two processing times[J]. J Agric Food Chem, 1997, 45: 2178-2186.
- [14] Coutron-Gamboti C, Gros J B. Lipolysis and oxidation in subcutaneous adipose tissue during dry-cured ham processing[J]. Food Chem, 1999, 64: 95-101.
- [15] Postorelli G, Magni S, Rossi R. Influence of dietary fat on fatty acid composition and sensory properties of dry-cured Parma ham[J]. Meat Sci, 2003, 65: 571-580.
- [16] Sanchez-Pena C M, Guadalupe Luna, Garcia-Gonzalez D L, et al. Characterization of French and Spanish dry-cured hams: influence of the volatiles from the muscles and the subcutaneous fat quantified by SPME-GC[J]. Meat Sci, 2005, 69: 635-645.
- [17] Dirinck P, Opstaele-F-Van, Vandendriessche F. Flavor differences between northern and southern European cured hams[J]. Food Chem, 1997, 59: 511-521.