

SDE-GC-MS结合GC-O对比熟湖南腊肉和熟广东腊肉的挥发性风味成分

蒲丹丹^{1,2,3}, 孙杰^{1,2,3}, 陈海涛^{1,2,3,*}, 孙宝国^{1,2,3}, 张玉玉^{1,2,3}

(1.北京工商大学, 食品营养与人类健康北京高精尖创新中心, 北京 100048; 2.食品质量与安全北京实验室, 北京 100048; 3.北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048)

摘要: 采用同时蒸馏萃取法提取熟广东腊肉和熟湖南腊肉的挥发性风味成分, 并结合气相色谱-质谱联用技术和气相色谱-嗅闻技术对萃取成分进行鉴定。结果显示, 熟广东腊肉共鉴定出挥发性成分共31种, 其中酯类10种(49.20%)、醛类14种(27.37%)、酮类1种(1.50%)、杂环类3种(2.51%)、醇类1种(0.82%)、酚类1种(0.41%)、烃类1种(0.11%); 熟湖南腊肉的挥发性成分共71种, 其中酚类19种(46.46%)、烷烃类17种(13.62%)、醚类3种(12.45%)、苯类8种(4.41%)、醛类9种(4.65%)、醇类3种(3.02%)、酮类7种(1.80%)、杂环类5种(1.33%)。经气相色谱-嗅闻确定熟湖南腊肉中的8种关键性风味成分为: 2-甲基吡嗪、2-环戊烯-1-酮、壬醛、5-甲基糠醛、苯甲醛、愈创木酚、十六醛、丁香酚; 熟广东腊肉中的5种关键性风味成分为: 2-乙酰基呋喃、1-辛烯-3-醇、反,反-2,4-壬二烯醛、反-2,4-癸二烯醛、2-十一醛。两产地腊肉挥发性成分的主要差异在于酚类、酯类及醛类化合物的种类和含量。

关键词: 湖南腊肉; 广东腊肉; 挥发性成分; 同时蒸馏萃取; 气相色谱-质谱联用; 气相色谱-嗅闻

Comparative Analysis of Volatile Flavor Compounds of Cooked Hunan and Guangdong Bacon by Simultaneous Distillation and Extraction Combine with Gas Chromatography-Mass Spectrometry (SDE-GC-MS) and Gas Chromatography-Olfactometry (GC-O)

PU Dandan^{1,2,3}, SUN Jie^{1,2,3}, CHEN Haitao^{1,2,3,*}, SUN Baoguo^{1,2,3}, ZHANG Yuyu^{1,2,3}

(1. Beijing Innovation Center of Food Nutrition and Human Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China; 2. Beijing Laboratory for Food Quality and Safety, Beijing 100048, China; 3. Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing 100048, China)

Abstract: The volatile flavor components in cooked Hunan and Guangdong bacon were analyzed and compared by simultaneous distillation and extraction (SDE) combine with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-olfactometry (GC-O). The results showed that 31 volatile compounds were identified in Guangdong bacon, which belong to several classes of chemicals including 10 esters (49.20%), 14 aldehydes (27.37%), 1 ketone (1.50%), 3 heterocyclic (2.51%), 1 alcohols (0.82%), 1 phenolic (0.41%), and 1 hydrocarbon (0.11%) while 71 volatile compounds were identified in Hunan bacon, including 19 phenols (46.46%), 17 hydrocarbons (13.62%), 3 ethers (12.45%), 8 benzene (4.41%), 9 aldehydes (4.65%), 3 alcohols (3.02%), 7 ketones (1.80%), and 5 heterocyclic (1.33%). Eight key aroma compounds were evaluated in Hunan bacon by GC-O, including 2-methylpyrazine, 3-methyl-2-cyclopenten-1-one, nonanal, 5-methyl furfural, benzaldehyde, guaiacol, and hexadecanal, eugenol, while five key aroma compounds in Guangdong bacon, including 2-acetyl furan, 1-octen-3-ol, (*E,E*)-2,4-nonadienal, (*E,E*)-2,4-decadienal, and 2-undecanal. The main differences between Hunan and Guangdong bacons were in the composition and contents of phenolics, volatile flavor esters and aldehydes.

Key words: Hunan bacon; Guangdong bacon; volatile flavor compounds; simultaneous distillation and extraction; gas chromatography-mass spectrometry; gas chromatography-olfactometry

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2015)24-0131-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201524023

收稿日期: 2015-05-08

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2014BAD04B06; 2011BAD23B01)

作者简介: 蒲丹丹(1991—), 男, 硕士研究生, 研究方向为香精香料。E-mail: 1163792028@qq.com

*通信作者: 陈海涛(1973—), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为香精香料。E-mail: chenht@th.btbu.edu.cn

腊肉是一种具有中国传统色彩的腌制类肉制品,其风味独特。目前,市场上最为畅销的腊肉有湖南腊肉、四川腊肉、广东腊肉。湖南腊肉一般是将盐腌制的五花肉或者大腿肉烟熏一个月左右,形成鲜美异常的独特风味;与湖南腊肉不同,广东腊肉在腌制过程中会放入料酒、糖,然后烘烤一段时间,从而形成腊肉特有的香味^[1]。湖南腊肉不仅有肉香、咸味,而且还有浓烈的烟熏香味,广受消费者喜爱。由于其风味独特多与其他蔬菜炒制,以炖腊肉、辣椒炒腊肉最受欢迎。

目前,国内很多学者都对不同产地的腊肉挥发性风味进行了深入的研究。白卫东等^[2]研究了广东腊肠、腊肉的风味物质;赵冰等^[3]对湘西腊肉的挥发性成分进行了分析;郭昕等^[4]采用固相微萃取(solid-phase microextraction, SPME)结合电子鼻对湖南腊肉、四川腊肉和广东腊肉3种腊肉进行了对比;章慧莺等^[5]对柴沟堡熏肉挥发性风味成分进行了分析。结果表明醛类、酚类、含硫含氮及杂环化合物对熏肉的风味可能有较为显著的影响。而国外主要研究香肠、火腿的风味,Bianchi等^[6]对不同类型的意大利香肠进行了区分鉴定分析;Ruiz等^[7]研究了风干加工工艺对于火腿风味的影响。以上研究是对初加工腊肉制品的风味进行分析,且以SPME方法为主,而对于腊肉菜肴风味分析的研究较少。

SPME是一种无溶剂的,将吸附、浓缩、解吸、进样集于一体的便捷萃取技术,主要用于挥发性成分萃取^[8]。SPME萃取的挥发性成分都是生腊肉的香气成分,其分析结果对于模拟腊肉菜肴风味的贡献不大,尤其在香精的调配中只对于腊肉香精的头香有参考价值,而对基香和尾香参考价值不大。而采用同时蒸馏萃取(simultaneous distillation and extraction, SDE)方法萃取的风味成分更接近腊肉主体,对于腊肉香精的基香、尾香更有意义。SDE方法是一种将分离、提取、富集于一体且针对于挥发、半挥发组分的萃取技术^[9]。因此,本实验采用SDE并结合气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术和气相-嗅闻(gas chromatography-olfactory, GC-O)技术对熟的烟熏和非烟熏腊肉挥发性风味成分进行鉴定和对比,旨在腊肉菜肴工业化生产提供借鉴。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

湖南湘西松桂坊腊肉、广东皇上皇腊肉 市售。

二氯甲烷(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司; C₆~C₃₀正构烷烃(色谱纯) 美国Supelco公司; 氮气(纯度99.9%) 北京氮普北分气体工业有限公司。

1.2 仪器与设备

SDE装置 北京玻璃仪器厂; N-1100型旋转蒸

发仪 上海爱朗仪器有限公司; WD-9412A型循环泵 北京市六一仪器厂; 7980N-5973i型GC-MS联用仪、7980N GC仪 美国Agilent公司; ODP嗅闻仪 德国Gerstel公司。

1.3 方法

1.3.1 SDE法提取挥发性风味成分

腊肉去皮洗净后切碎,准确称量100 g放进1 000 mL圆底烧瓶,加蒸馏水300 mL,置于SDE装置的重相端,(130±2)℃油浴加热,磁力搅拌;取50 mL重蒸二氯甲烷置于100 mL圆底烧瓶,置于SDE装置的轻相端,(50±2)℃水浴加热,磁力搅拌;回流提取4 h后,加入无水硫酸钠,冷冻脱水干燥24 h。过滤后旋蒸至2~3 mL,再氮吹至0.5 mL左右,得到具有浓郁香气的油状液体,待GC-MS联用仪分析。

1.3.2 GC-MS联机的条件

GC条件:HPINNO-WAX毛细管柱(30 mm×250 μm, 0.25 μm);进样口温度250℃;升温程序:起始温度40℃,保持3 min;以8℃/min升至100℃,保持3 min;再以6℃/min升至135℃,保持3 min;以1.5℃/min升至160℃,保持3 min;最后以3.6℃/min升至220℃,保持4 min;载气流速1 mL/min;进样量1.0 μL;分流比20:1。

MS条件:电子电离源;电子能量70 eV;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;质量扫描范围50~550 u。扫描方式全扫描;溶剂延迟4 min。

1.3.3 GC-O条件

GC-O条件与GC-MS条件保持一致。GC-O实验由10位经过培训的感官评价人员完成,每名评价人员对样品进行嗅闻,记录评价员在嗅闻过程中所闻到的气味特征和强度(1=微弱、2=清晰、3=较强、4=非常强烈),将6位以上评价员都闻到的化合物选定为关键性风味成分。

1.3.4 正构烷烃测定保留指数(retention index, RI)

将正构烷烃作为标准物单独进样,进样量0.1 μL,不分流进样。升温程序和待测样品条件一致。

1.4 数据处理

定性分析:根据NIST谱库检索和RI结合手动检索来确定。RI的计算公式如下^[9]:

$$RI=100 \times \left(n + \frac{\lg t'(i) - \lg t'(n)}{\lg t'(n+1) - \lg t'(n)} \right)$$

式中:*n*为碳原子的个数;*t'*(*i*)为带测组分的调整保留时间/min;*t'*(*n*)为具有*n*个碳原子的正构烷烃调整保留时间/min;*t'*(*n*+1)为具有*n*+1个碳原子的正构烷烃调整保留时间/min。

定量分析:主要采用面积归一化法进行定量分析以确定各挥发性成分的相对含量^[10-11]。

2 结果与分析

以二氯甲烷为萃取溶剂, 采用SDE法对2种熟腊肉挥发性成分萃取, 经过4h提取所得的浓缩液进行GC-MS分析, 得到总离子流色谱图以及分析结果如图1和表1~3所示。

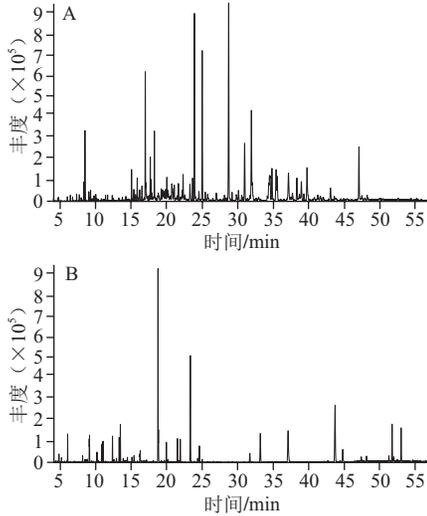


图1 湖南腊肉(A)和广东腊肉(B)挥发性风味成分总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatograms of flavor compounds of Hunan bacon (A) and Guangdong bacon (B)

表1 湖南腊肉和广东腊肉挥发性风味成分相对含量对比

Table 1 Comparison of flavor compounds between Hunan bacon and Guangdong bacon

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%		匹配度	RI	定性方法
				湖南腊肉	广东腊肉			
烷烃类								
1	4.779	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.083	—	91	1011/1026	MS, RI
2	5.987	1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷	C ₈ H ₁₆ O ₂	—	0.103	91	946/—	MS
3	6.484	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.154	—	91	1092/1114	MS, RI
4	6.805	3-亚甲基-6-(1-甲基乙基)环己烯	C ₁₀ H ₁₆	0.106	—	91	1107/1111	MS, RI
5	7.371	3-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.177	—	94	1135/1142	MS, RI
6	7.749	β -月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	0.196	—	91	1156/1159	MS, RI
7	8.012	松油烯	C ₁₀ H ₁₆	0.093	—	96	1169/1174	MS, RI
8	8.396	右旋蒎二烯	C ₁₀ H ₁₆	0.482	—	99	1187/—	MS
9	9.168	反- β -罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	0.087	—	78	1227/—	MS
10	9.340	蒎晶烯	C ₁₀ H ₁₆	0.285	—	95	1236/1250	MS, RI
11	9.483	顺-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	C ₁₈ H ₃₀	0.051	—	80	1244/1244	MS, RI
12	9.574	苯并环丁烯	C ₈ H ₆	0.042	—	91	1249/1363	MS, RI
13	15.090	(-)- α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	1.331	—	99	1473/—	MS
14	17.019	α -柏木烯	C ₁₃ H ₂₄	5.229	—	97	1549/1571	MS, RI
15	17.099	γ -杜松烯	C ₁₃ H ₂₄	0.601	—	60	1552/1606	MS, RI
16	17.608	β -榄香烯	C ₁₃ H ₂₄	0.234	—	78	1573/1595	MS, RI
17	17.728	β -柏木烯	C ₁₃ H ₂₄	1.779	—	93	1578/1606	MS, RI
18	18.300	罗汉柏烯	C ₁₃ H ₂₄	2.688	—	91	1601/—	MS
合计		18种		13.618	0.103			
醛类								
1	6.055	己醛	C ₆ H ₁₂ O	0.109	1.928	75	1074/1097	MS, RI
2	8.155	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	—	0.429	89	1176/1185	MS, RI
3	10.184	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	0.078	0.681	87	1280/—	MS

续表1

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%		匹配度	RI	定性方法
				湖南腊肉	广东腊肉			
4	12.365	壬醛	C ₉ H ₁₈ O	0.181	2.190	80	1374/1390	MS, RI
5	12.308	反-2-辛烯醛	C ₈ H ₁₆ O	0.117	2.386	72	1409/1437	MS, RI
6	15.113	反-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₂ O	—	0.472	91	1474/1493	MS, RI
7	15.886	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	1.044	—	93	1499/1530	MS, RI
8	16.229	反-2-壬烯醛	C ₉ H ₁₈ O	—	0.627	72	1515/1513	MS, RI
9	17.173	5-甲基糠醛	C ₆ H ₈ O ₂	0.345	0.117	91	1555/1567	MS, RI
10	18.850	反-2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	—	0.027	73	1624/1630	MS, RI
11	20.177	反反-2,4-壬二烯醛	C ₉ H ₁₆ O	—	0.212	91	1789/1800	MS, RI
12	21.533	2-十一烯醛	C ₁₁ H ₂₀ O	—	2.605	65	1762/1755	MS, RI
13	22.329	4-异丙基苯甲醛	C ₁₀ H ₁₂	1.337	—	95	1752/1789	MS, RI
14	23.353	反-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	—	13.853	91	1789/1800	MS, RI
15	31.398	大茴香醛	C ₉ H ₈ O ₂	0.159	—	93	1987/1980	MS, RI
16	32.051	肉桂醛	C ₉ H ₈ O	1.284	—	93	2002/2037	MS, RI
17	37.143	十六醛	C ₁₆ H ₃₂ O	—	0.864	91	2113/2120	MS, RI
18	48.204	(Z)-13-十八碳烯醛	C ₁₈ H ₃₄ O	—	0.974	81	2354/—	MS
合计		18种		4.654	27.365			
醇类								
1	8.544	桉叶油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	2.152	—	95	1193/1204	MS, RI
2	13.894	1-辛烯-3-醇	C ₈ H ₁₆ O	—	0.818	83	1431/1451	MS, RI
3	14.678	3,4-二甲基-2-己醇	C ₇ H ₁₄ O	0.075	—	95	1459/—	MS
4	17.848	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.789	—	94	1582/1606	MS, RI
合计		4种		3.016	0.818			
酯类								
1	9.128	己酸乙酯	C ₈ H ₁₆ O ₂	—	1.741	98	1225/1232	MS, RI
2	11.022	庚酸乙酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	—	1.379	95	1319/1341	MS, RI
3	13.477	辛酸乙酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	—	3.665	91	1416/1440	MS, RI
4	16.286	壬酸乙酯	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	—	1.065	94	1517/1526	MS, RI
5	18.787	癸酸乙酯	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	—	16.423	95	1621/1633	MS, RI
6	24.629	月桂酸乙酯	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	—	2.207	83	1822/1851	MS, RI
7	33.223	十四酸乙酯	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	—	5.267	96	2029/—	MS
8	43.775	十六酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	—	12.301	95	2245/2288	MS, RI
9	51.357	十八酸乙酯	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	—	0.742	97	2448/2455	MS, RI
10	53.090	亚油酸乙酯	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	—	4.410	96	2506/2515	MS, RI
合计		10种		49.200				
酮类								
1	11.440	2-环戊烯-1-酮	C ₅ H ₈ O	0.159	—	90	1337/1309	MS, RI
2	11.726	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	C ₆ H ₁₀ O	0.194	—	91	1348/1367	MS, RI
3	15.645	3-甲基-2-环戊烯-1-酮	C ₆ H ₁₀ O	0.368	—	87	1491/1513	MS, RI
4	16.229	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	C ₇ H ₁₂ O	0.479	—	91	1514/1524	MS, RI
5	28.406	2-甲基茚满-1-酮	C ₁₀ H ₁₆ O	0.218	—	93	1913/—	MS
6	30.574	1-茚酮	C ₉ H ₈ O	0.365	—	95	1917/—	MS
7	31.753	2-十五酮	C ₁₅ H ₃₀ O	0.015	1.495	98	1996/—	MS
合计		7种		1.798	1.495			
杂环类								
1	9.091	2-戊基呋喃	C ₉ H ₁₄ O	0.216	1.328	91	1223/1230	MS, RI
2	9.677	2-甲基吡嗪	C ₅ H ₈ N ₂	0.425	—	83	1254/1264	MS, RI
3	14.295	糠醛	C ₅ H ₆ O ₂	0.277	—	86	1446/1460	MS, RI
4	14.472	2,3,5,6-四甲基吡嗪	C ₈ H ₁₂ N ₂	—	0.482	94	1452/1466	MS, RI
5	15.411	2-乙酰基呋喃	C ₆ H ₈ O ₂	—	0.699	86	1484/1501	MS, RI
6	21.345	1,2,4-三硫杂环戊烷	C ₂ H ₂ S ₃	0.163	—	78	1718/—	MS
7	42.013	二苯并呋喃	C ₁₂ H ₈ O	0.244	—	90	2204/—	MS
合计		7种		1.325	2.509			
萜类								
1	9.820	间异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	0.137	—	97	1261/1263	MS, RI
2	19.880	1,2,3,4-四氢-1,6,8-三甲基萜	C ₁₅ H ₁₈	0.556	—	93	1664/—	MS

续表1

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对含量/%		匹配度	RI	定性方法
				湖南腊肉	广东腊肉			
3	21.093	柑橘环烃	C ₁₀ H ₈	0.702	—	94	1709/1706	MS, RI
4	23.296	3,4-二甲氧基甲苯	C ₉ H ₁₀ O ₂	1.206	—	93	1784/—	MS
5	24.057	1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-四氢萘	C ₁₅ H ₂₂	0.203	—	93	1807/1832	MS, RI
6	25.785	1-亚乙基-1H-茚	C ₁₀ H ₁₀	0.419	—	91	1907/—	MS
7	29.813	联苯	C ₁₀ H ₈	0.450	—	81	1957/—	MS
8	30.116	1,7-二甲基萘	C ₁₁ H ₁₂	0.738	—	95	1957/—	MS
合计		8种		4.411				
醚类								
1	19.456	4-烯丙基苯甲醚	C ₁₀ H ₁₂ O	0.392	—	98	1648/1661	MS, RI
2	23.919	茴香脑	C ₁₀ H ₁₂ O	9.469	—	98	1803/1817	MS, RI
3	35.409	柏木脑	C ₁₅ H ₂₆ O	2.584	—	89	2077/—	MS
合计		3种		12.445				
酚类								
1	25.023	愈创木酚	C ₇ H ₈ O ₂	8.130	0.412	97	1832/1862	MS, RI
2	28.148	2-甲氧基-5-甲基苯酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	0.344	—	96	1949/1967	MS, RI
3	28.737	2,3-二甲基苯酚	C ₉ H ₁₀ O	12.250	—	93	1880/1918	MS, RI
4	30.786	2,4,5-三甲酚	C ₉ H ₁₀ O	0.234	—	90	1973/—	MS
5	31.930	4-乙基愈创木酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	6.015	—	91	2000/2033	MS, RI
6	34.168	2-乙基苯酚	C ₉ H ₁₀ O	0.370	—	94	2050/2050	MS, RI
7	34.368	2,5-二甲基苯酚	C ₉ H ₁₀ O	1.163	—	96	2054/2068	MS, RI
8	34.471	4-甲基苯酚	C ₉ H ₁₀ O	1.703	—	96	2057/2076	MS, RI
9	34.814	3-甲酚	C ₉ H ₁₀ O	2.651	—	96	2064/—	MS, RI
10	35.564	二氢丁香酚	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1.737	—	91	2080/—	MS, RI
11	37.441	2-乙基-4-甲基苯酚	C ₁₀ H ₁₂ O	0.040	—	90	2118/—	MS
12	37.698	2,5-二甲基苯酚	C ₉ H ₁₀ O	0.531	—	90	2124/—	MS, RI
13	38.322	丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1.762	—	98	2136/2167	MS, RI
14	38.677	3-甲基-5-乙基苯酚	C ₉ H ₁₀ O	0.488	—	86	2142/—	MS
15	39.626	2-乙基苯酚	C ₉ H ₁₀ O	1.059	—	93	2148/—	MS, RI
16	39.752	对乙基愈创木酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	3.035	—	94	2163/—	MS, RI
17	41.274	3,4-二甲酚	C ₉ H ₁₀ O	0.397	—	90	2190/—	MS
18	43.048	异丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	1.044	—	95	2229/2350	MS, RI
19	47.048	(E)-2-甲氧基-4-(1-丙基基苯酚)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	3.502	—	98	2322/2372	MS, RI
合计		19种		46.455	0.412			

注: —.相对含量为零、没有对应文献相对RI。

表2 湖南腊肉和广东腊肉挥发性成分种类

Table 2 The numbers of volatile components belonging to different chemical classes identified from Hunan bacon and Guangdong bacon

种类	烷烃类	醛类	醇类	酮类	酚类	杂环类	萜类	酯类	醚类	合计
湖南腊肉	17	9	3	7	19	5	8	0	3	71
广东腊肉	1	14	1	1	1	3	0	10	0	31

表3 嗅闻分析湖南腊肉和广东腊肉关键性香成分

Table 3 Key aroma compounds of Hunan bacon and Guangdong bacon identified by GC-O

计算RI/文献RI	保留时间/min	湖南腊肉	广东腊肉	频率	强度	描述
1244/1243	9.45	2-甲基吡嗪	—	7/10	2	杏仁苦味, 较强的烤香味, 坚果香
1337/1357	12.61	2-环戊烯-1-酮	—	8/10	2	熏烤, 烟香味, 烤香味
1364/1367	12.70	壬醛	—	8/10	3	较强的油脂味
1542/1530	14.47	5-甲基糠醛	—	7/10	1	轻微的焦糖香气
1484/1501	14.73	—	2-乙酰基吡喃	8/10	2	熏烤味, 烤香, 坚果香气
1491/1490	16.00	苯甲醛	—	8/10	2	生清味, 苦杏仁味, 坚果味
1431/1451	17.18	—	1-辛烯-3-醇	7/10	3	生的蘑菇香气
1675/1681	20.48	—	反,反-2,4-壬二烯醛	7/10	3	肉末样的香气, 油脂, 鸡肉样香味
1789/1800	22.30	—	反-2,4-癸二烯醛	7/10	3	偏甜腻的面包香气, 米饭香气, 强烈的鸡肉香味
1762/1755	23.32	—	2-十一烯醛	9/10	3	青草香气, 腊香, 脂肪香气
1814/1814	25.15	愈创木酚	—	7/10	2	粘籽燃烧烟味, 烟草香味, 芳香味
	28.09	un	—	10/10	4	强烈的青草香气, 且有刺鼻臭味
2096/2120	37.08	十六醛	—	7/10	4	花生奶香气, 稍有花香, 腊味, 油脂味
2117/2117	42.56	丁香酚	—	8/10	2	丁香花香气
	54.54	un	—	9/10	3	木柴燃烧味, 中药味, 苦味

注: un.不确定成分。

由表1可知, 熟湖南腊肉经4 h SDE共鉴定出71种挥发性风味成分, 其中相对含量最多的是酚类19种(46.46%), 其次是烷烃类17种(13.62%)、醚类3种(12.45%)、苯类8种(4.41%)、醛类9种(4.65%)、醇类3种(3.02%)、酮类7种(1.80%), 杂环类5种(1.33%)相对含量最少。熟广东腊肉共鉴别出31种挥发性风味成分, 其中相对含量最多的是酯类10种(49.20%), 其次是醛类14种(27.37%)、杂环类3种(2.51%)、酮类1种(1.50%)、醇类1种(0.82%)、酚类1种(0.41%), 烷烃类1种(0.11%)相对含量最少。

由表2可知, 湖南腊肉共鉴定出71种挥发性成分, 明显多于广东腊肉31种, 除了醛类和酯类, 湖南腊肉其他类化合物数量均高于广东腊肉, 尤其是酚类成分。由表3可知, 湖南腊肉嗅闻确定了8种关键性风味成分: 2-甲基吡嗪、2-环戊烯-1-酮、壬醛、5-甲基糠醛、苯甲醛、愈创木酚、十六醛、丁香酚, 表现出烟熏味、烤香味、花香、草香; 广东腊肉确定5种关键性风味成分: 2-乙酰基吡喃、1-辛烯-3-醇、反,反-2,4-壬二烯醛、反-2,4-癸二烯醛、2-十一醛, 表现出油脂香、腊香、甜腻香气。酚类化合物主要来源于木屑的不完全燃烧所产生的烟, 是形成湖南腊肉特征性烟熏香风味的关键。在湖南腊肉所检测出19种酚类中具有典型代表性的烟熏味成分有2,3-二甲基苯酚、愈创木酚、4-乙基愈创木酚、对乙基愈创木酚、3-甲酚、(E)-2-甲氧基-4-(1-丙基基苯酚)。丁香酚具有辛香、烟熏香气、熏肉香气; 异丁香酚具有烟熏、微甜味辛香气息、丁香样香气; 愈创木酚具有木香气味, 4-乙基愈创木酚具有药香、木香样气味^[12]。本实验采用SDE法检测出湖南腊肉的酚类物质多于文献^[13]中报道中所采用的顶空固相微萃取法。而对广东腊肉只检测到一种愈创木酚^[14], 这归因于广东腊肉采用烘烤加工方法而不是烟熏。本实验所检测到的酚类物质对于烟熏液的调制有着重要的指导意义, 进而促进腊肉的工业化生产, 同时对环境保护、减轻雾霾也有重要的意义。

醛类化合物产生的途径是通过不饱和脂肪酸的氧化和Strecker降解^[15]。醛类化合物具有很强的挥发性和脂肪味且其阈值较低, 这是腊肉的重要风味成分^[16], 尤其是长链醛类有着明显的脂肪香气, 且饱和醛类还有亚麻油的气味^[17]。本研究鉴定湖南腊肉和广东腊肉的醛类挥发性成分和文献^[4]报道一致, 其中广东腊肉中的醛类总量14种, 短链醛类种类多于长链醛类, 但是长链醛类含量高; 湖南腊肉中短链醛类和长链醛类不仅种类较少, 且含量也少于广东腊肉。其中广东腊肉所含醛类比较丰富, 其中反-2,4-癸二烯醛相对含量为13.853%, 2-十一烯醛相对含量为2.605%; 湖南腊肉中所含的醛类主要是短链, 短链醛类主要是清香型香气, 所以湖南腊肉的油腻感并没有广东腊肉强烈。

烷烃类化合物具有较高的阈值,对于主体的风味贡献并不大,但也是腊肉风味成分重要的组成部分。本实验所检测到的烷烃湖南腊肉有17种,其中 α -柏木烯、罗汉柏烯、 β -柏木烯的相对含量最多,这些烃类来源于木头燃烧;而广东腊肉种只检测到一种1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷,这应该是腌制时所添加的香辛料所致。

酯类化合物一般都是似水果香气^[18],在湖南腊肉种没有检测出酯类物质,但在广东腊肉中检测到10种酯类物质,其中癸酸乙酯、十六酸乙酯、十四酸乙酯、辛酸乙酯相对含量较大。十六酸乙酯具有淡奶香气和油脂味,辛酸乙酯有白兰地酒香气^[12]。广东腊肉种所检测的长链酯类化合物含量较多,且都为长链酸与乙醇酯化反应的产物,这对于广东腊肉风味的形成有着非常关键的作用。己酸乙酯有着强烈的酒香且有很强的持久力,是广东腊肉的特征性风味成分。

含硫含氮的杂环类化合物一般阈值低,但香气非常强烈,这类化合物主要来源于美拉德反应以及氨基酸、硫胺素的热降解形成^[19]。在非常少量的情况下对于肉的贡献是非常大的。本实验所检测出来的杂环类化合物有2-戊基呋喃、2-甲基吡嗪、糠醛、1,2,4-三硫杂环戊烷、2,3,5,6-四甲基吡嗪。湖南腊肉和广东腊肉的杂环类化合物种类和相对含量都差不多,且和文献报道所含接近。其中2-乙酰基呋喃类有着淡硫化物、肉香;2-戊基呋喃有着甜香、清香;吡嗪类化合物有着烤香、肉类烘烤样香味。

醇类化合物湖南腊肉检测出3种,桉叶油醇、3,4-二甲基-2-己醇、4-萜烯醇,广东腊肉检测出1种,1-辛烯-3-醇。Nives等^[20]在火腿中发现1-辛烯-3-醇,具有很低的阈值和良好的风味。

湖南腊肉中鉴定出3种醚类化合物和8种苯类化合物,而广东腊肉未检测出这两类化合物。作为湖南腊肉特殊风味所不可缺少的一部分,柏木脑和茴香脑分别来源于树木和茴香香辛料^[21]。苯类化合物主要来源于烟熏,木头的不完全燃烧导致了一些3,4-二甲氧基甲苯,萘及其衍生物的产生,这些大部分都是对人体有害的成分^[22]。苯类物质的检出也是本实验的重要部分,通过对比没有烟熏工艺的广东腊肉中没有检测出苯类物质,而有烟熏工艺的湖南腊肉检测出8种,这对于腊肉香精研制中苯类化合物的添加有着关键的指导意义。

酮类化合物大多都是由于多不饱和脂肪酸的氧化,且阈值较低^[23]。在湖南腊肉中检测到了2-环戊烯-1-酮、2-甲基-2-环戊烯-1-酮、3-甲基-2-环戊烯-1-酮、2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮、2-甲基茚-1-酮、1-茚酮、2-十五酮,广东腊肉种只检测到1种2-十五酮。其中2-甲基-2-环戊烯-1-酮、3-甲基-2-环戊烯-1-酮稍有焦苦味^[12],这些风味物质都是来源于脂肪酸的氧化反应和烟熏工艺。

综上所述,湖南腊肉与广东腊肉的挥发性风味成

分差异显著,主要表现在各类风味成分的种类和含量。其中最关键的成分是酚类化合物,在湖南腊肉中检测出19种酚类化合物,其中2,3-二甲苯酚、愈创木酚、4-乙基愈创木酚、对乙基愈创木酚都是烟熏风味的主要成分;而在广东腊肉中只检测出了微量的愈创木酚。对于酯类化合物湖南腊肉中没有检测出,但是广东腊肉中检测出10种,且都是9碳以上的长链酯类,如癸酸乙酯、十六酸乙酯。引起这种差异的主要原因是制作腊肉的工艺,湖南腊肉的腌制所用的作料主要有大量盐、少量香辛料,而广东腊肉一般选择少量盐、大量酒、大量糖。其次是烘烤的工艺更是不同,湖南腊肉采用的是树木燃烧所产生的热量和烟熏制,而广东腊肉只是简单的烘烤。

由于湖南腊肉和广东腊肉都是以猪肉为基本原料的,所以在基本的加工过程中都会发生一些肉类的特征性反应如美拉德反应和硫胺素降解反应,所以在2种熟腊肉中都检测到了杂环类、醛类、酮类风味成分。

3 结论

将熟湖南腊肉和熟广东腊肉通过SDE结合GC-MS分析,分别检测出熟湖南腊肉71种挥发性成分,其中酚类19种(46.46%)、烷烃类17种(13.62%)、醚类3种(12.45%)、苯类8种(4.41%)、醛类9种(4.65%)、醇类3种(3.02%)、酮类7种(1.80%)、杂环类5种(1.33%);熟广东腊肉31种挥发性成分,其中酯类10种(49.20%)、醛类14种(27.37%)、酮类1种(1.50%)、杂环类3种(2.51%)、醇类1种(0.82%)、酚类1种(0.41%)、烃类1种(0.11%)。结合GC-O确定了湖南腊肉中8种关键性风味成分为:2-甲基吡嗪、2-环戊烯-1-酮、壬醛、5-甲基糠醛、苯甲醛、愈创木酚、十六醛、丁香酚;熟广东腊肉中确定5种关键性风味成分为:2-乙酰基呋喃、1-辛烯-3-醇、反,反-2,4-壬二烯醛、反-2,4-癸二烯醛、2-十一醛。2种腊肉中共有的香气成分为:己醛、辛醛、壬醛、反-2-辛烯醛、5-甲基糠醛、2-十五酮、愈创木酚和2-正戊基呋喃。造成风味差异的关键性香成分有:2-甲基吡嗪、愈创木酚、丁香酚、异丁香酚、2-甲基-2-环戊烯-1-酮、3-甲基-2-环戊烯-1-酮和反,反-2,4-壬二烯醛、反-2,4-癸二烯醛、2-十一醛。

参考文献:

- [1] 唐静,张迎阳,吴海舟,等.传统腌腊肉制品挥发性风味物质的研究进展[J].食品科学,2014,35(15):283-288. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201415057.
- [2] 白卫东,陈耀,刘丽微.广东腊肠、腊肉风味物质研究进展[J].中国食品添加剂,2012(3):208-212.

- [3] 赵冰, 成晓瑜, 张顺亮, 等. 土家腊肉挥发性风味物质的研究[J]. 肉类研究, 2013, 27(7): 44-47.
- [4] 郭昕, 张江春, 胡宏海, 等. 不同类型腊肉挥发性风味成分的比较研究[J]. 现代食品科技, 2014, 30(12): 247-254.
- [5] 章慧莺, 李萌, 张宁, 等. SDE-GC-MS分析柴沟堡熏肉挥发性风味分析[J]. 精细化工, 2014, 31(2): 212-217.
- [6] BIANCHI F, CANTONI C, CARERI M, et al. Characterisation of the aromatic profile for the authentication and differentiation of typical Italian dry-sausages[J]. Talanta, 2007, 72: 1552-1563.
- [7] 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 Science, 1999, 52: 19-27.
- [8] 李桂花, 何巧红, 杨君. 一种提取复杂物质中易挥发组分的有效方法: 同时蒸馏萃取及其应用[J]. 理化检验: 化学分册, 2009, 45(4): 491-496.
- [9] 谢建春. 现代香味分析技术与应用[M]. 北京: 中国标准出版, 2008: 17-18.
- [10] 张俊松, 贾春晓, 毛多斌, 等. 生物技术制备天然枣香料的香味化合物分析[J]. 精细化工, 2003, 20(2): 82-84.
- [11] 陈红霞, 贺稚非, 朱慧敏. 顶空固相微萃取和同时蒸馏萃取用于兔肉挥发性风味成分分析的比较研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(3): 288-291.
- [12] 孙宝国, 何坚. 香料化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 85-87.
- [13] 龙卓珊, 徐玉娟, 潘思轶, 等. 固相微萃取结合嗅觉检测法鉴定广东腊肠活性风味物质[J]. 食品科学, 2010, 31(8): 194-198.
- [14] 钟映茹, 周辉, 娄爱华, 等. 不同烟熏烘烤方式对湘西腊肉挥发性成分的比较[J]. 现代食品科技, 2015, 31(7): 361-371.
- [15] VENTANAS J, CORDOBA J J, ANTENUER T, et al. Hydrolysis and Maillard reaction during ripening of Iberian ham[J]. Journal of Food Science, 1992, 57(4): 813-815.
- [16] 林宇山, 岑泳延. 对猪肉风味的探讨[J]. 食品工业科技, 2006, 27(9): 194-197.
- [17] XIE Jianchun, SUN Baoguo, ZHENG Fuping, et al. Aromatic constituents from Chinese traditional smoke-cured bacon of Mini-pig[J]. Food Science and Technology International, 2008, 14(4): 329-340.
- [18] 何洁, 宋焕禄, 陈耿俊, 等. 宣威火腿中香味活性化合物的分析[J]. 食品科技, 2008, 33(10): 78-82.
- [19] ANDRES A, CAVA R, MARTIN D, et al. Lipolysis in dry-cured ham: influence of salt content and processing conditions[J]. Food Chemistry, 2005, 90(12): 523-533.
- [20] NIVES M, SANJA V, TIBOR J. Determination of volatile compounds and quality parameters of traditional Istrian dry-cured ham[J]. Meat Science, 2014, 96: 1409-1416.
- [21] 杨书珍, 丁力, 罗婧敏, 等. 低温肉制品的烟熏工艺研究[J]. 肉类研究, 2009, 23(10): 126-132.
- [22] 崔国梅, 彭增起, 梦小霞. 烟熏肉制品中多环芳烃的来源及控制方法[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(3): 180-183.
- [23] 尚永彪, 吴金凤, 夏杨毅, 等. 农家腊肉冷熏加工过程中挥发性风味物质的变化[J]. 食品科学, 2009, 30(17): 79-83.