

SPME-GC-MS结合GC-O分析糖醋排骨风味香精挥发性风味成分

张莉莉, 孙颖, 杨肖, 张玉玉*, 孙宝国, 陈海涛

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

摘要: 采用固相微萃取法提取糖醋排骨风味香精中挥发性成分, 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, 糖醋排骨风味香精共鉴定出挥发性成分55种, 其中烃类11种(16.45%)、醚类3种(13.41%)、醇类10种(12.38%)、其他化合物5种(12.03%)、酮类4种(5.45%)、酯类3种(3.82%)、醛类8种(3.54%)、酸类6种(3.46%)、酚类5种(1.74%)。经气相色谱-嗅闻确定糖醋排骨风味香精中的12种关键性风味成分为 β -蒎烯、乙酸、糠醛、2,3,5,6-四甲基吡嗪、苯甲醛、芳樟醇、3-甲基丁酸、反-2-癸烯醛、反-2,4-癸二烯醛、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮、大茴香醛、丁香酚。

关键词: 糖醋排骨; 热反应; 香精; 挥发性成分; 气相色谱-嗅闻

Analysis of Volatile Flavor Compounds of Sweet and Sour Spareribs Flavoring by SPME-GC-MS and GC-O

ZHANG Lili, SUN Ying, YANG Xiao, ZHANG Yuyu*, SUN Baoguo, CHEN Haitao

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

Abstract: The volatile flavor components of sweet and sour spareribs flavoring were extracted by solid phase microextraction (SPME) and then were determined by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-olfactometry (GC-O). The results showed that a total of 55 volatile compounds were identified in the flavoring, including 11 hydrocarbon (16.45%), 3 ethers (13.41%), 10 alcohols (12.38%), 5 nitrogen-containing compounds or heterocyclic compounds (12.03%), 4 ketone (5.45%), 3 esters (3.82%), 8 aldehydes (3.54%), 6 acids (3.46%), and 5 phenols (1.74%). A total of 12 key aroma compounds were identified by GC-O, including β -pinene, acetic acid, furfural, 2,3,5,6-tetramethylpyrazine, benzaldehyde, linalool, 3-methyl-butanoic acid, *trans*-2-decenal, (*E,E*)-2,4-decadien-1-al, 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H) furanone, anisaldehyde, and eugenol.

Key words: sweet and sour spareribs; thermal reaction; flavoring; volatile flavor compounds; gas chromatography-olfactometry (GC-O)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201720013

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2017)20-0090-06

引文格式:

张莉莉, 孙颖, 杨肖, 等. SPME-GC-MS结合GC-O分析糖醋排骨风味香精挥发性风味成分[J]. 食品科学, 2017, 38(20): 90-95. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201720013. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Lili, SUN Ying, YANG Xiao, et al. Analysis of volatile flavor compounds of sweet and sour spareribs flavoring by SPME-GC-MS and GC-O[J]. Food Science, 2017, 38(20): 90-95. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201720013. <http://www.spkx.net.cn>

肉味香精是最近三十年发展起来的一类新型食用香精, 包括猪肉香精、牛肉香精、鸡肉香精、火腿香精、各种海鲜香精等其他肉味香精。在我国肉味香精

的制造讲究味食同源, 始终以“肉源”为主, 在蛋白酶的作用下将各种动物蛋白分解成肽、氨基酸等香味前体物质, 辅之以各种单体氨基酸、还原糖、辛香料

收稿日期: 2017-01-09

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2016YFD0400705); 国家自然科学基金青年科学基金项目(31401604)

作者简介: 张莉莉(1992—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食用香料化学及其应用。E-mail: 18863502392@163.com

*通信作者: 张玉玉(1982—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为食用香料化学及其应用。E-mail: zhangyy2@163.com

等, 经过Maillard反应制成香味浓郁、逼真的肉味香精产品^[1]。

风味是衡量香精产品品质的重要指标之一, 为了解各香精产品的风味特征, 国内外众多学者对肉味香精的挥发性成分进行了分析。钱敏等^[2]采用固相微萃取(solid phase micro extraction, SPME)结合气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术分析了猪肉香精中的香气成分, 共鉴定出44种挥发性香气成分, 主要以呋喃类、醛类、烃类、酮类、噻吩、噻唑类等重要肉味化合物为主。焦慧等^[3]采用顶空SPME-GC-MS联用法, 对市售的鸡肉、牛肉、猪肉和羊肉香精的挥发性风味成分进行了分析, 发现不同香型的肉味香精中所含风味成分的种类和含量均有较大差异。汪学荣等^[4]测定了鸭、鹅骨肉味香精的挥发性成分, 并对其进行了比较分析。张喆等^[5]采用SPME结合全二维气相色谱-飞行时间质谱, 对肉味香精中的挥发性成分进行了分析, 发现其中对肉味香精风味贡献较大的为醛类、杂环类物质及各类物质中的含硫化合物。Ruben等^[6]采用SPME法研究了4种不同烹调方法对牛肉挥发性化合物的影响, 指出在生牛肉中含量最丰富的是酯类, 而在煮熟的牛肉中最主要的为醛类。Hoa等^[7]研究了不饱和脂肪酸和pH值对肉味香精体系挥发性化合物的影响, 发现油酸的加入可以使美拉德反应产物的量增加, pH值为5.5时体系的肉味最为理想。目前, 对于肉味香精中挥发性成分的提取, 多采用SPME法, 结合GC-MS联用技术, 从而完成对所提取的挥发性风味成分的定性、定量分析。

糖醋排骨是我国的经典菜肴之一。它选用新鲜猪肋排为原料, 成品色泽红亮油润, 口味香脆酸甜, 同时排骨含有丰富的骨黏蛋白、骨胶原、磷酸钙、维生素等营养物质, 颇受消费者喜爱^[8]。为满足消费者对糖醋排骨风味香精的需求, 本实验以猪骨酶解液为基础, 与氨基酸、还原糖等物质进行Maillard反应, 制备风味良好的糖醋排骨风味香精, 同时采用SPME法结合GC-MS联用技术和气相色谱-嗅闻(gas chromatography-olfactory, GC-O)技术对香精挥发性风味成分进行鉴定, 旨在为糖醋排骨风味香精工业化生产提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

龙门米醋、番茄酱、花椒油、红烧酱油、料酒市购; 猪肉、猪棒骨 北京市第五肉类联合加工厂; 葡萄糖、木糖、蔗糖、硫胺素、半胱氨酸、谷氨酸、精氨酸、脯氨酸、呈味核苷酸二钠(均为食品级) 冀州

市华阳化工有限责任公司; 酵母膏(食品级) 广东一品鲜生物科技有限公司; 水解植物蛋白液(食品级) 河北保定味群食品工业有限公司; 猪骨油(食品级) 抚顺市独凤轩有限责任公司; 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

SGJ-300强力碎骨机、GNM-130AQ型骨泥磨 廊坊市惠友机械有限公司; RZ-218A绞肉机 合肥市荣事达小家电有限公司; T-403数字电子天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司; LX-B35 L型立式自动电热压力蒸汽灭菌器 合肥华泰医疗设备有限公司; 手动SPME进样器、75 μm碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(carboxen/polydimethylsiloxane, CAR/PDMS)萃取头 美国Supelco公司; TRACE 1310 GC-MS联用仪 美国Thermo公司; ODP嗅闻仪 德国Gerstel公司。

1.3 方法

1.3.1 糖醋排骨香精的制备^[9-10]

将猪肉切成边长2 cm左右的肉块, 进绞肉机绞成肉馅, 按猪肉馅-水比1:2(g/mL)混匀, 加热搅拌, 待达到指定温度时, 加入质量分数0.2%动物蛋白酶(占肉馅质量)酶解3 h, 酶解温度50℃, 酶解结束后, 迅速升温至90℃, 维持10 min灭酶活, 得猪肉酶解液。

将猪棒骨冷冻, 切割, 进碎骨机粉碎(粉碎目数-100~+200目), 按碎骨与冰比2:1(g/g)混匀入骨泥磨, 得骨泥。按照骨泥与水比1:1(g/mL)加入水并混合均匀, 加热搅拌, 待达到指定温度时, 加入质量分数0.2%动物蛋白酶(占骨泥的质量)进行酶解, 酶解3 h, 酶解温度50℃, 酶解结束后, 迅速升温至90℃, 维持10 min灭酶活, 得骨泥酶解液。

将热反应原料加入三角瓶中混合均匀放入灭菌锅中, 在0.11~0.12 MPa、121~123℃、15 min条件下进行反应, 即得到糖醋排骨香精。热反应原料为: 龙门米醋9.30 g、蔗糖7.30 g、葡萄糖5.00 g、木糖1.00 g、酵母膏0.90 g、猪骨油7.20 g、植物水解蛋白液1.35 g、呈味核苷酸二钠(I+G)0.16 g、硫胺素0.27 g、半胱氨酸0.73 g、谷氨酸0.73 g、精氨酸0.73 g、脯氨酸0.73 g、番茄酱3.50 g、花椒油1.00 g、红烧酱油2.30 g、料酒3.00 g、辛香料复合包添加量为香精整体质量的0.10%、猪骨泥酶解液18.75 g、猪肉酶解液18.75 g。

1.3.2 SPME法提取挥发性风味成分

取热反应糖醋排骨风味香精样品5 g, 放入30 mL样品瓶中, 用聚四氟乙烯隔垫密封, 60℃水浴平衡30 min, 插入SPME萃取纤维头, 顶空萃取45 min, 然后在GC-MS进样口解吸5 min, 进行GC-MS联机分析。

1.3.3 GC-MS分析条件

GC条件: HP-DBWax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2 min; 以3 ℃/min升至100 ℃, 保持2 min; 以3 ℃/min升至200 ℃, 保持1 min; 再以8 ℃/min升至230 ℃, 保持2 min; 载气(He)流速1.66 mL/min, 不分流进样。

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, 调谐文件为标准调谐。

1.3.4 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^[11]。

1.3.5 正构烷烃测定保留指数(rentation index, RI)

将正构烷烃作为标准物单独进样, 进样量0.1 μL, 分流比200:1。升温程序和待测样品条件一致。

定性分析: 根据NIST谱库检索和RI结合手动检索来确定。按下式计算RI^[12]:

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

式中: n 为碳原子的个数; $t'(i)$ 为待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^[13-14]。

2 结果与分析

采用SPME法, 对糖醋排骨风味香精中的挥发性风味成分进行GC-MS分析, 得到的总离子流色谱图以及分析结果如图1和表1~3所示。

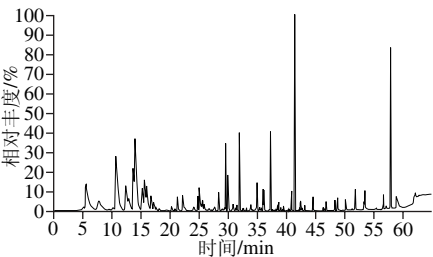


图1 SPME法萃取糖醋排骨风味香精总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion current (TIC) chromatograms of volatile compounds from sweet and sour spareribs flavoring extracted by SPME

表1 糖醋排骨风味香精挥发性风味成分GC-MS鉴定结果
Table 1 Analytical results for GC-MS identification of volatile compounds in sweet and sour spareribs flavoring

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	匹配度	相对含量/%	RI (计算值/文献值)	定性方法
烃类							
1	7.71	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	932	0.83	1 046/1 026	MS, RI
2	12.38	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	929	2.33	1 184/—	MS
3	13.61	(R)-(+) -柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	929	3.04	1 216/—	MS
4	13.97	3-亚甲基-6-(1-甲基乙基) 环己烯	C ₁₀ H ₁₆	884	4.73	1 225/1 218	MS, RI
5	15.58	蒎品烯	C ₁₀ H ₁₆	933	2.10	1 265/1 250	MS, RI
6	15.94	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	921	1.13	1 273/—	MS
7	16.64	邻异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	951	1.15	1 291/—	MS
8	17.14	蒎品油烯	C ₁₀ H ₁₆	939	0.47	1 303/1 280	MS, RI
9	24.03	2,4-二甲基苯乙烯	C ₁₀ H ₁₂	876	0.20	1 468/—	MS
10	31.43	α -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	906	0.37	1 637/1 608	MS, RI
11	55.40	槐香素	C ₁₅ H ₁₆ O ₃	783	0.10	2 356/—	MS
醛类							
1	25.54	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	946	0.48	1 502/1 493	MS, RI
2	28.29	苯甲醛	C ₇ H ₆ O	948	1.34	1 564/1 534	MS, RI
3	33.82	反-2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	886	0.35	1 695/—	MS
4	35.65	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	813	0.18	1 743/—	MS
5	36.95	水茴香醛	C ₁₀ H ₁₆ O	828	0.08	1 777/—	MS
6	38.97	反-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	865	0.15	1 833/1 813	MS, RI
7	39.48	4-异丙基苯甲醛	C ₁₁ H ₁₂ O	956	0.29	1 847/—	MS
8	48.67	大茴香醛	C ₈ H ₆ O ₂	956	0.67	2 126/—	MS
酮类							
1	27.62	左旋樟脑	C ₁₀ H ₁₆ O	949	0.35	1 549/—	MS
2	34.78	4-异丙基-2-环己烯酮	C ₁₀ H ₁₆ O	882	0.19	1 720/—	MS
3	37.19	2-异丙基-5-甲基-3-环己烯-1-酮	C ₁₁ H ₁₈ O	932	4.89	1 784/—	MS
4	45.68	4-羟基-2,5-二甲基-3 (2H) 呋喃酮	C ₈ H ₈ O ₃	751	0.02	2 031/2 037	MS, RI
酸类							
1	23.36	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	943	1.42	1 452/1 446	MS, RI
2	32.92	3-甲基丁酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	871	0.22	1 673/1 680	MS, RI
3	42.36	己酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	935	0.64	1 930/—	MS
4	46.39	庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₂	844	0.11	2 053/—	MS
5	50.07	辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂	910	0.68	2 172/—	MS
6	53.21	山梨酸	C ₆ H ₈ O ₂	858	0.39	2 279/—	MS
醇类							
1	23.94	糠硫醇	C ₅ H ₈ OS	835	0.14	1 466/1 435	MS, RI
2	24.76	蘑菇醇	C ₆ H ₁₂ O	937	0.87	1 485/1 458	MS, RI
3	29.53	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	932	3.86	1 592/1 583	MS, RI
4	31.89	(-) -4-蒎品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	943	4.77	1 648/—	MS
5	32.60	反-2-辛烯-1-醇	C ₈ H ₁₆ O	834	0.18	1 666/1 645.2	MS, RI
6	34.65	糠醇	C ₅ H ₈ O ₂	792	0.08	1 717/1 698	MS, RI
7	36.09	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	938	1.29	1 755/1 741	MS, RI
8	40.33	橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O	820	0.11	1 871/—	MS
9	42.23	对甲基苯异丙醇	C ₁₀ H ₁₄ O	921	0.23	1 926/—	MS
10	44.52	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	960	0.85	1 995/1 975	MS, RI
酯类							
1	5.09	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	862	0.32	933/—	MS
2	29.89	2-氨基苯甲酸-3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇酯	C ₁₇ H ₂₆ NO ₂	948	2.29	1 600/—	MS
3	35.95	乙酸松油酯	C ₁₇ H ₃₀ O ₂	927	1.21	1 751/—	MS

续表1

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	匹配度	相对含量/%	RI (计算值/文献值)	定性方法
醚类							
1	34.92	4-烯丙基苯甲醚	C ₉ H ₁₀ O	932	1.51	1724/—	MS
2	41.38	茴香脑	C ₁₀ H ₁₂ O	956	11.67	1901/—	MS
3	56.49	肉豆蔻醚	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	844	0.23	2395/—	MS
酚类							
1	42.66	愈创木酚	C ₇ H ₈ O ₂	834	0.09	1939/—	MS
2	46.20	4-甲基愈创木酚	C ₈ H ₁₀ O ₂	890	0.17	2047/—	MS
3	48.28	甲基丁香酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	945	0.53	2113/—	MS
4	48.82	4-乙基愈创木酚	C ₉ H ₁₀ O ₂	903	0.08	2131/—	MS
5	49.74	丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	872	0.87	2161/2157	MS, RI
其他							
1	15.09	2-戊基呋喃	C ₈ H ₁₀ O	932	0.89	1252/1249	MS, RI
2	25.81	2,3,5,6-四甲基吡嗪	C ₆ H ₈ N ₂	825	0.28	1508/1478	MS, RI
3	27.49	2-乙酰基呋喃	C ₈ H ₈ O ₂	917	0.16	1546/1538	MS, RI
4	46.74	2-乙酰基吡咯	C ₆ H ₇ NO	920	0.56	2064/—	MS
5	57.82	4-甲基-5-羟乙基噻唑	C ₆ H ₉ NOS	945	10.14	2443/—	MS

注：—未查到；RI的文献值来源于NIST谱库中的参考文献；定性方法中，MS为质谱分析法，RI为保留指数法。

表2 糖醋排骨风味香挥发成分GC-MS鉴定结果
Table 2 Volatile compounds identified by GC-MS and their relative contents in sweet and sour spareribs flavoring

指标	烃类	醛类	醇类	酮类	酚类	酯类	醚类	酸类	其他
数量	11	8	10	4	5	3	3	6	5
相对含量/%	16.45	3.54	12.38	5.45	1.74	3.82	13.41	3.46	12.03

表3 GC-O分析糖醋排骨风味香关键香气成分
Table 3 Key aroma compounds of sweet and sour spareribs flavoring identified by GC-O

计算RI/文献RI	保留时间/min	化合物名称	频率	强度	描述
1183/—	12.38	β -蒎烯	8/10	2	树脂和松脂香气
1452/1446	23.36	乙酸	10/10	4	醋香气
1502/1493	25.54	糠醛	8/10	2	焦糖香、药味
1508/1478	25.81	2,3,5,6-四甲基吡嗪	6/10	3	坚果香
1564/1534	28.29	苯甲醛	8/10	3	杏仁味、坚果味
1591/1583	29.53	芳樟醇	8/10	3	木香、果香气
1673/1680	32.92	3-甲基丁酸	9/10	3	刺激的酸臭味、干酪味
1695/—	33.82	反-2-癸烯醛	6/10	2	水果味
1833/1813	38.97	反-2,4-癸二烯醛	6/10	2	偏甜腻的面包香气、脂肪香
2031/2037	45.68	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮	8/10	3	焦糖香
2126/—	48.67	大茴香醛	7/10	3	茴芹和山楂香气
2161/2157	49.74	丁香酚	7/10	2	辛香和丁香花香气
	50.70	un	8/10	2	草药味

注：un.不确定成分。

由表1、2可以看出，采用SPME法从糖醋排骨风味香精中提取的挥发性风味成分，经过GC-MS分析，共鉴定出55种挥发性成分，包括烃类11种、醛类8种、醇类10种、酮类4种、酚类5种、酯类3种、醚类3种、酸类6种、其他化合物5种。其中相对含量较高的为烃类（16.45%）、醚类（13.41%）、醇类（12.38%）、其他（12.03%），其次是酮类（5.45%）、酯类（3.82%）、醛类（3.54%）、酸类（3.46%）、酚类（1.74%）。由表

3可以看出，糖醋排骨香精嗅闻确定了12种关键性风味成分： β -蒎烯、乙酸、糠醛、2,3,5,6-四甲基吡嗪、苯甲醛、芳樟醇、3-甲基丁酸、反-2-癸烯醛、反-2,4-癸二烯醛、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮、大茴香醛、丁香酚。

在糖醋排骨香精中，烃类化合物共鉴定出11种，所占相对含量的比例较大，烃类化合物主要来源于脂肪酸烷氧自由基的均裂^[15]，本实验鉴定出的烃类物质主要是萜烯类化合物。萜烯是一类广泛存在于植物体内的天然碳氢化合物，在香料工业中最重要的单萜和倍半萜^[16]。在所鉴定出的11种烃类化合物中，3-亚甲基-6-(1-甲基乙基)环己烯、 α -蒎烯、萜品油烯，均具有松木树脂似的气息。其中，萜品油烯被广泛用于调制香料及用作香化基料的原料^[17]。(R)-(+)-柠檬烯、萜品烯、 α -石竹烯和榄香素，具有令人愉悦的柑橘香、柠檬香、花香、木香。其中， α -石竹烯是合成香料的重要原料，具有特殊的辛香、木香香气。这些萜烯类化合物气味强烈，呈味阈值较低^[18]，可能对糖醋排骨香精的风味有重要贡献。

醛类化合物主要源于不饱和脂肪酸的氧化反应，其阈值较低，具有脂肪类香气，主要构成了肉香气^[19]。本实验共鉴定出8种醛类物质，主要为苯甲醛、大茴香醛、糠醛、反-2-癸烯醛、反-2,4-癸二烯醛等。苯甲醛是苯丙氨酸的降解产物^[20]。糠醛具有甜香、木香和烘烤食物的香气。反-2-癸烯醛、反-2,4-癸二烯醛具有脂肪的气息，常用于家禽类香精的调制^[21]。大茴香醛与香精在制备过程中为了突出风味而加入的肉蔻、桂皮、陈皮、小茴香等辛香料有关^[22]。此外，糠醛、苯甲醛2种物质，也有可能来源于香精制备后期所添加的食醋，有研究表明，糠醛、苯甲醛对食醋的呈香起着非常重要的作用^[23]。

酮类化合物主要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的^[24]。大多数的酮类化合物阈值较高，对风味特征的贡献不大，但有一些酮类化合物是形成杂环化合物的重要中间体，对肉香味的形成起着不可忽视的作用^[19]。糖醋排骨香精中检出一种呋喃酮，呋喃酮被认为是糖和胺反应的产物，它引起的二次反应生成物可能有助于肉香的生成，在糖醋排骨香精中起着比较重要的作用^[25]。

酸类化合物在糖醋排骨香精的呈味和呈香中起着极为重要的作用，共鉴定出6种，其中，乙酸、辛酸、己酸在香精中的相对含量较高，乙酸阈值较低，主要是在食醋生产过程中醋酸发酵阶段由醋酸菌作用于乙醇产生，认为对风味产生一定的作用。除乙酸外，3-甲基丁酸香味也被嗅闻到，具有刺激的干奶酪的腐臭味道。有研究指出，3-甲基丁酸是镇江香醋的特征香味^[26]。而检测到

的山梨酸,是一种高效安全的防腐保鲜剂^[27],广泛应用于食品、饮料等行业。

醇类化合物主要来自于脂肪氧化,不饱和醇的风味阈值较低,对风味贡献较大^[12]。糠硫醇,具有咖啡香、烟草香气,是构成肉香味的重要成分^[28]。检出的芳樟醇存在于肉桂挥发性成分中^[29], α -松油醇、糠醇等醇类物质与香精制备过程中添加的辛香料有关。

酯类化合物是由肌肉组织中脂肪氧化产生的醇和游离脂肪酸之间的相互作用形成的,通常呈现水果香味,可能来源于各种醇和酸的酯化作用^[30]。酯类化合物在糖醋排骨香精中检出较少,其挥发性较小,仅对整体风味有微弱的调节作用。糖醋排骨风味香精检出3种酯类,其中乙酸乙酯有微带果香的酒香,可能与香精制备过程中加入料酒类调味品有关。乙酸松油酯具有独特的薰衣草和佛手香气,并有些柑桔属香气,在食用香精中广泛应用^[31],可能与香精制备过程中添加的辛香料有关。

醚类化合物在风味物质中也非常重要,通过SPME法在香精中共鉴定出3种醚类化合物,其中4-烯丙基苯甲醚、茴香脑可能与香精制备过程中加入的八角、茴香等辛香料有关。

酚类化合物在糖醋排骨香精中也有检出,其中丁香酚的含量较高,它是丁香挥发油中最主要的风味物质^[32],具有辛香、烟熏香、熏肉样香气。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,4-甲基愈创木酚具有药香、丁香的香气^[33]。其中,4-乙基愈创木酚是酱油、醋等产品的重要呈香物质^[34-35]。

含氮及其他杂环化合物共有5种,主要来源于氨基酸和还原糖之间的美拉德反应、氨基酸的热解和硫胺素的降解,具有洋葱样香气,多具有肉香^[36]。其中2-乙酰基呋喃由于阈值较低,对香精独特风味的形成具有重要作用。2-戊基呋喃是亚油酸的氧化产物^[18]。烷基吡嗪可能是来源于氨基酸、二羰基化合物的Strecker降解产物和随后的氨基羰基化合物的缩合反应等一系列的反应,主要产生烘烤香气、坚果香气和烤花生香气^[37]。四甲基吡嗪具有可可味、坚果味,可能来自醋陈放过程中的美拉德反应^[27]。2-乙酰基吡咯天然存在于茶叶、咖啡、烤牛肉中,具有核桃、甘草、烤面包样的香气,对香精的特殊风味有一定的贡献。噻唑类具有独特的坚果样、蔬菜样、烘烤食品香、肉香及焦香香气^[38],对于肉香味的形成具有重要贡献。

3 结论

采用SPME法从糖醋排骨风味香精中提取挥发性成分,经过GC-MS分析,共鉴定出55种挥发性成分。其中相对含量较高的为烃类(16.45%)、醚类(13.41%)、

醇类(12.38%)、其他(12.03%),其次是酮类(5.45%)、酯类(3.82%)、醛类(3.54%)、酸类(3.46%)、酚类(1.74%)。在所鉴定出的55种化合物中,相对含量较高且对糖醋排骨香精独特风味可能具有重要贡献的化合物有 β -蒎烯、乙酸、糠醛、2,3,5,6-四甲基吡嗪、苯甲醛、芳樟醇、3-甲基丁酸、反-2-癸烯醛、反-2,4-癸二烯醛、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮、大茴香醛、丁香酚。

参考文献:

- [1] 孙宝国. 肉味香精技术进展[J]. 食品科学, 2004, 25(10): 339-342. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2004.10.085.
- [2] 钱敏, 白卫东, 赵文红, 等. SPME-GC-MS法分析猪肉味香精中的挥发性成分[J]. 中国食品添加剂, 2011(6): 141-147. DOI:10.3969/j.issn.1006-2513.2011.06.018.
- [3] 焦慧, 刘红, 王雪峰, 等. 4种市售不同香型肉味香精挥发性风味成分的比较[J]. 中国调味品, 2011, 36(9): 32-36. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2011.09.009.
- [4] 汪学荣, 周玲, 谢友慧, 等. 两种禽骨肉味香精挥发性成分的GC-MS分析[J]. 食品工业科技, 2012, 33(2): 55-60.
- [5] 张喆, 钟莺莺, 汤海青, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析肉味香精挥发性风味成分[J]. 核农学报, 2016, 30(7): 1331-1341. DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2016.07.1331.
- [6] RUBEN D, MARIA G, SONIA F, et al. Influence of thermal treatment on formation of volatile compounds, cooking loss and lipid oxidation in foal meat[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 58(2): 439-445. DOI:10.1016/j.lwt.2014.04.006.
- [7] HOA V B, TOUSEEF A, INHO H. Significant influence of particular unsaturated fatty acids and pH on the volatile compounds in meat-like model systems[J]. Meat Science, 2013, 94(4): 480-488. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.04.029.
- [8] 任红涛, 邵建峰, 程丽英, 等. 速冻菜肴糖醋排骨工艺优化[J]. 食品科学, 2012, 33(12): 324-329.
- [9] 张玉玉, 孙颖, 赵静, 等. 应用逐级正交优化排骨汤香精制备工艺[J]. 精细化工, 2016, 33(7): 803-810. DOI:10.13550/j.jxhg.2016.07.015.
- [10] 张莉莉, 孙颖, 孔琰, 等. 肉味香精中5-羟甲基糠醛的含量测定[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(10): 4021-4026.
- [11] 蒲丹丹, 孙杰, 陈海涛, 等. 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[J]. 食品科学, 2015, 36(24): 131-136. DOI:10.7506/spkx.1002-6630-201524023.
- [12] 谢建春. 现代香味分析技术及应用[M]. 北京: 中国标准出版社, 2008: 17-18.
- [13] 张峻松, 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. DOI:10.13550/j.jxhg.2003.02.006.
- [14] 陈红霞, 贺雅非, 朱慧敏, 等. 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. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2014.03.072.
- [15] CHAMPAGNE J R, NAWAR W W. The volatile components of irradiated beef and pork fats[J]. Food Science, 1969, 34(4): 335-339. DOI:10.1111/j.1365-2621.1969.tb10358.x.
- [16] 孙丰义, 王丹, 陈海涛, 等. SPME和SAFE对比分析炸花椒油挥发性风味成分[J]. 精细化工, 2016, 33(1): 49-54; 61. DOI:10.13550/j.jxhg.2016.01.009.
- [17] 李健, 宋帅娣, 刘宁, 等. 万寿菊叶精油的提取及化学成分分析[J]. 食品科学, 2010, 31(18): 359-362.

- [18] FORSS D A. Odor and flavor compounds from lipids[J]. Process in the Chemistry of Fats & Other Lipids, 1972, 13(4): 181-258. DOI:10.1016/0079-6832(73)90007-4.
- [19] EDRIS A E, FADEL H M. Investigation of the volatile aroma components of garlic leaves essential oil, possibility of utilization to enrich garlic bulb oil[J]. European Food Research and Technology, 2002, 214(2): 105-107. DOI:10.1007/s00217-001-0429-2.
- [20] XIE J C, SUN B G, WANG S B, et al. Aromatic constituents from Chinese traditional smoke-cured bacon of Mini-pig[J]. Food Science and Technology International, 2008, 14(4): 329-340. DOI:10.1177/1082013208098331.
- [21] 周晓茹, 汪晨辉, 李臻. 一种鸡肉香精的分析与制备[J]. 香料香精化妆品, 2014(2): 69-72. DOI:10.3969/j.issn.1000-4475.2014.02.015.
- [22] 孙杰, 蒲丹丹, 陈海涛, 等. 五香牛肉干挥发性风味成分的分离与鉴定[J]. 食品科学, 2016, 37(6): 121-125. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201606021.
- [23] 孙宗保, 邹小波, 赵杰文. 几种中国传统名醋挥发性风味成分的比较研究[J]. 中国调味品, 2010, 35(9): 34-37; 41. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2010.09.004.
- [24] TANAKA T, YAMAUCHI T, KATSUMATA R, et al. Comparison of volatile components in commercial Itohiki-Natto by solid phase microextraction and gas chromatography[J]. Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi, 2003, 50(6): 278-285. DOI:10.3136/nskkk.50.278.
- [25] SEIK T J, ALBIN R A, LINDSAY R C. Comparison of flavor thresholds of aliphatic lactones with those of fatty acids, ester, aldehydes, alcohol and ketones[J]. Journal of Dairy Science, 1971, 54(1): 1-4. DOI:10.3168/jds.S0022-0302(71)85770-3.
- [26] 孙宗保, 赵杰文, 邹小波, 等. HS-SPME/GC-MS/GC-O对镇江香醋特征香气成分的确定[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2010, 31(2): 139-144. DOI:10.3969/j.issn.1671-7775.2010.02.004.
- [27] 班珺, 谢岩黎. 食物中苯甲酸及山梨酸的风险评价[J]. 中国调味品, 2016, 41(2): 134-138. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2016.02.030.
- [28] 王蒙, 侯莉, 曹长春, 等. 清炖猪肉汤香气物质的分析鉴定[J]. 食品科学, 2015, 36(24): 105-111. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201524018.
- [29] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 348-349.
- [30] 马家津, 吕跃钢, 张文, 等. 北京烤鸭香味分析[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2006, 24(2): 1-4. DOI:10.3969/j.issn.1671-1513.2006.02.001.
- [31] 林咏梅, 曾常伟, 黄雪棋, 等. 固载氨基磺酸催化合成乙酸松油酯的研究[J]. 武夷学院学报, 2015, 34(3): 35-38. DOI:10.14155/j.cnki.35-1293/g4.2015.03.010.
- [32] 金宏, 公衍玲, 赵文英. 丁香挥发油GC-MS特征指纹图谱[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2007, 28(2): 110-112. DOI:10.3969/j.issn.1672-6987.2007.02.005.
- [33] 孙宝国, 何坚. 香料化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 113-115.
- [34] 王海英, 杨国亭, 任广英, 等. 精制蒙古栎和杂木木醋液的抑菌活性成分分析[J]. 广东化工, 2012, 39(11): 14-15; 19. DOI:10.3969/j.issn.1007-1865.2012.11.008.
- [35] 雷锦成, 常煦, 宋焕禄, 等. 酱油活性干酵母在酱油中的应用效果研究[J]. 中国调味品, 2013, 38(2): 1-3; 8. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2013.02.001.
- [36] RUIZ J, VENTANAS J. New device for direct extraction of volatils in solid samples using SPME[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 49(11): 5115-5121. DOI:10.1021/jf0101298.
- [37] 綦艳梅, 陈海涛, 陶海琴, 等. 平遥与月盛斋酱牛肉挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2011, 32(22): 251-256.
- [38] 侯士法, 黄步耕, 何耀春, 等. 二乙酰基吡咯的合成[J]. 精细化工, 2004, 21(10): 795-797. DOI:10.3321/j.issn:1003-5214.2004.10.023.