

重庆城口香肠挥发性风味成分的分离与鉴定

常海军, 周文斌, 朱建飞

(重庆工商大学环境与资源学院, 重庆市特色农产品加工储运工程技术研究中心, 重庆 400067)

摘要: 以真空和散装2种包装方式、秋季和冬季生产的重庆城口香肠为对象, 采用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用分析和鉴定了重庆城口香肠的挥发性风味成分。结果表明: 鉴定出重庆城口香肠中各类挥发性化合物共105种。其中烯烃类27种、醇类22种、芳香类16种、烷烃类12种、酯类11种、醛类7种、含氮化合物3种、酸类2种、酮类2种、杂环类1种、炔烃类1种、呋喃类1种。散装香肠中对风味有着重要贡献的挥发性化合物含量多于真空包装香肠。冬季生产的重庆城口香肠挥发性风味较秋季生产的香肠浓郁。确定出重庆城口香肠的特征风味物质为烯烃类、醛类、酯类和醇类。烯烃类多来源于生产重庆城口香肠时添加的香辛料, 呈现出重庆城口香肠所特有的麻辣; 而其他的特征风味主要由肉中发生的生物化学反应而产生。

关键词: 重庆城口香肠; 挥发性风味物质; 固相微萃取; 气相色谱-质谱联用

Isolation and Identification of Volatile Compounds of Chongqing Chengkou Sausage

CHANG Haijun, ZHOU Wenbin, ZHU Jianfei

(Chongqing Engineering Research Center for Processing, Storage and Transportation of Characterized Agro-Products, College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Chongqing Chengkou sausages produced in autumn and winter and commercialized in vacuum packaging and bulk, respectively, were selected as experimental subjects in this study. The volatile flavor compounds of four samples of sausage were extracted by solid-phase micro-extraction (SPME) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that a total of 105 volatile flavor compounds were detected from the four samples, including olefins (27), alcohols (22), aromatic compounds (16), alkanes (12), esters (11), aldehydes (7), nitrogen-containing compounds (3), acids (2), ketones (2), heterocyclic compounds (1), alkyne (1) and furan (1). The number of major volatile flavor compounds in bulk sausage was larger than in vacuum-packaged sausage. The volatile flavor in sausages produced in winter was richer than that in the sausage produced in autumn. The characteristic flavor substances of Chongqing Chengkou sausage were determined to be olefins, aldehydes, esters and alcohols. Most olefins came from the spices added in sausage and showed the unique spicy taste of Chengkou sausage, while the other flavor characteristics are mostly produced from biochemical reactions in meat.

Key words: Chongqing Chengkou sausage; volatile flavor compounds; solid phase microextraction (SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201606026

中图分类号: TS251.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2016)06-0146-07

引文格式:

常海军, 周文斌, 朱建飞. 重庆城口香肠挥发性风味成分的分离与鉴定[J]. 食品科学, 2016, 37(6): 146-152. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201606026. <http://www.spkx.net.cn>

CHANG Haijun, ZHOU Wenbin, ZHU Jianfei. Isolation and identification of volatile compounds of Chongqing Chengkou sausage[J]. Food Science, 2016, 37(6): 146-152. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201606026. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2015-07-01

基金项目: 重庆市科委基础与前沿研究计划项目(cstc2013jcyjA80017); 重庆市教委科学技术研究项目(KJ1500633); 国家自然科学基金青年科学基金项目(31101313)

作者简介: 常海军(1980—), 男, 副教授, 博士, 主要从事畜产品加工理论与技术研究。E-mail: changhj909@163.com

我国传统腌腊肉制品是千百年来民间肉制品加工经验和智慧的结晶,以产品风味独特著称,在世界肉类食品中占居着重要的地位,拥有世界上最大的消费群体,其发展前景广阔^[1]。

川渝地区是我国特有传统腌腊肉制品的主要生产地区之一,主要传统品种有重庆城口香肠、重庆城口腊肉、重庆市驿板鸭等,具有悠久的历史,其产品一直深受消费者的喜爱,不仅在国内占有较大市场,而且在中国香港地区和日本、南韩、欧盟等市场深受消费者的欢迎^[2]。其中重庆城口香肠是川渝地区名牌产品,以其悠久的历史 and 特有的风味而成为中国传统肉制品的典型代表,是世界珍贵饮食文化遗产的重要组成部分。产品经选料、配料和拌料、灌制、晾晒和熏烤等特殊传统工艺精心制成,其色泽鲜艳、红白分明、风味独特、肉质精良、香味纯正、营养丰富,是川渝地区具有代表性的土特产之一。重庆城口香肠通常于秋季和冬季生产,不同的生产季节环境会影响到晾晒过程中产品风味等品质的形成。另外,重庆城口香肠常见有真空和散装2种包装方式,不同的包装方式也会影响产品在贮藏销售过程中品质的变化。

目前重庆城口香肠存在产品风味混乱,经典风味开始淡化、生产周期长、效率低、产品风味单一、质量不稳定以及贮藏销售环节易出现风味劣变等问题和现象^[3],严重影响和制约了产品发展。另外,部分企业通过添加多种香精香料来维持产品的风味需求,一定程度上导致了添加剂的滥用,造成一定的食品安全问题,引起市场混乱。

近年来在肉制品风味领域的研究取得重要进展,对川渝地区部分肉制品风味也有研究,主要体现在腊肉^[4-7],也有部分学者对发酵香肠的挥发性成分进行研究^[8-9],但存在的问题仍然较多,特别是在川渝地区典型传统肉制品的特征风味物质、风味形成的酶学机制及肉制品风味调控机理等方面,还需要做大量研究工作。纵观目前研究,鲜见有关不同生产季节和包装方式对其风味影响研究的相关报道。

本研究以川渝地区传统香肠的典型代表重庆城口香肠为研究对象,探讨不同生产季节和包装方式对香肠主体风味物质的影响,分析风味形成机理,为提高香肠产品质量和改进工艺提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

重庆城口香肠 重庆市城口县赵孝春野生食品开发有限公司。分别选购于秋季(10月)和冬季(1月)生产的真空包装和散装重庆城口香肠为供试样品。

1.2 仪器与amp;设备

QP2010气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用仪 日本岛津公司;固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)进样器、50/30 μm二乙基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS)萃取头 美国Supelco公司;DB-5MS石英毛细色谱柱(30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm) 美国Agilent公司;Ultra-Turrax T25 BASIC高速匀浆器 德国Ika-Werke公司。

1.3 方法

1.3.1 挥发性风味成分萃取

准确称取1.0 g粉碎后的样品,放入15 mL顶空瓶中用聚四氟乙烯瓶盖密封,平衡30 min后将50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头插入顶空瓶中,60 °C恒温吸附45 min,然后缩回萃取纤维头,从顶空瓶中拔出萃取头,将萃取头插入GC-MS进样口,在250 °C条件下解吸5 min,同时启动仪器采集数据。

1.3.2 GC-MS分析条件

GC条件:采用DB-5MS石英毛细色谱柱(30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm)对香肠挥发性化合物进行分离。进样口温度230 °C;分流进样,分流比10:1;流量控制方式:线速度;柱流量1.0 mL/min。升温程序:起始温度40 °C,保持5 min;然后以10 °C/min的速率升温到85 °C,保持1 min;再以2 °C/min的速率升温到105 °C,保持1 min;之后以4 °C/min的速率升温到165 °C,无保留;最后以15 °C/min的速率升温到230 °C。

MS条件:电子电离源;检测器电压830 eV;离子源温度230 °C;接口温度230 °C;扫描方式为全扫描;扫描速率769 u/s;质量扫描范围40~400 u。

1.3.3 定性与amp;定量

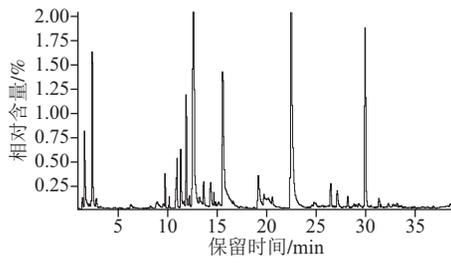
定性:分析挥发性物质时,将得到的数据在计算机上通过仪器所配置的NIST 08.LIB和NIST 08s.LIB谱库进行检索和匹配^[10-11]。

定量:对总离子流量色谱用峰面积归一化定量,得出各组分的相对含量^[12]。

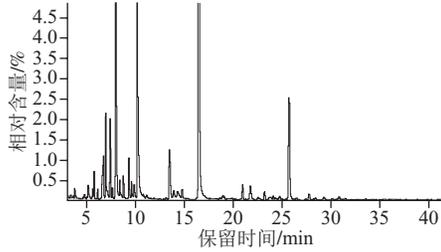
2 结果与amp;分析

2.1 香肠中挥发性风味化合物检测

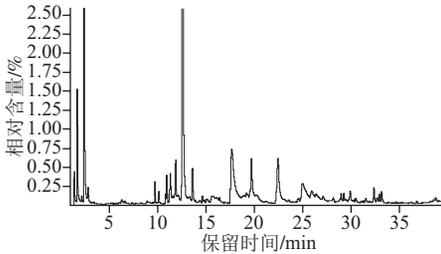
SPME-GC-MS分析检测重庆城口香肠挥发性风味物质的总离子流图见图1。从重庆城口香肠的挥发性成分中鉴定出的化合物种类和相对含量如表1所示。



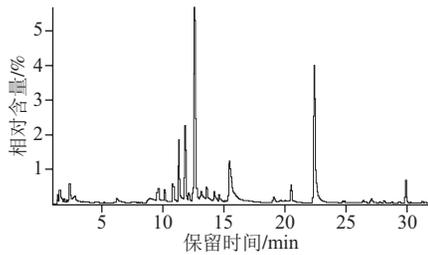
A. 1号样品 (秋季真空)



B. 2号样品 (秋季散装)



C. 3号样品 (冬季真空)



D. 4号样品 (冬季散装)

图1 重庆城口香肠SPME-GC-MS总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram of Chongqing Chengkou sausage by SPME-GC-MS

表1 重庆城口香肠挥发性风味物质GC-MS分析结果
Table 1 Volatile compounds in four samples of Chongqing Chengkou sausage

序号	保留时间/min	CAS号	组分名称	英文名称	分子式	1号秋季真空	2号秋季散装	3号冬季真空	4号冬季散装
烯烃									
1	3.345	544-25-2	环庚三烯	cycloheptatriene	C ₇ H ₈	—	0.08	—	—
2	5.113	100-42-5	3-甲基苯乙烯	3-methylstyrene	C ₉ H ₈	—	0.63	—	—
3	6.291	99-83-2	水芹烯	phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	0.09	0.23	0.69	0.71
4	9.324	80-56-8	2-蒎烯	2-pinene	C ₁₀ H ₁₆	1.53	0.54	0.02	0.12
5	9.549	7785-26-4	蒎烯	pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.10	0.76	—	0.43
6	9.655	932-66-1	乙酰环己烯	acetyl-cyclohexene	C ₉ H ₁₄ O	0.03	—	—	—
7	9.718	3856-25-5	α-蒎烯	α-pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.39	0.35	2.21	0.67

续表1

序号	保留时间/min	CAS号	组分名称	英文名称	分子式	1号秋季真空	2号秋季散装	3号冬季真空	4号冬季散装
8	10.151	79-92-5	莰烯	camphene	C ₁₀ H ₁₆	0.24	0.23	0.40	0.66
9	10.803	3387-41-5	桉烯	sabinen	C ₁₀ H ₁₆	0.42	0.51	1.07	1.17
10	10.930	127-91-3	β-蒎烯	β-pinene	C ₁₀ H ₁₆	1.13	1.04	0.35	1.03
11	11.301	123-35-3	月桂烯	myrcene	C ₁₀ H ₁₆	2.23	2.66	2.09	6.00
12	11.868	13466-78-9	3-萜烯	3-carene	C ₁₀ H ₁₆	3.58	2.35	2.50	7.19
13	12.158	99-86-5	松油烯	α-terpinen	C ₁₀ H ₁₆	0.31	0.29	0.22	0.54
14	12.577	5989-27-5	柠檬烯	limonene	C ₁₀ H ₁₆	28.00	18.37	42.49	26.82
15	12.801	3779-61-1	(E)-β-罗勒烯	(E)-β-ocimene	C ₁₀ H ₁₆	—	—	—	0.46
16	13.182	3338-55-4	罗勒烯	ocimene	C ₁₀ H ₁₆	0.11	0.83	0.13	1.12
17	13.592	99-85-4	萜品烯	terpinene	C ₁₀ H ₁₆	—	—	2.17	1.34
18	14.443	586-62-9	萜品油烯	terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	0.16	0.68	—	0.16
19	20.800	5989-27-5	双戊烯	dipentene	C ₁₀ H ₁₆	—	—	—	0.10
20	24.056	515-13-9	β-榄香烯	β-elemene	C ₁₅ H ₂₄	0.14	0.11	—	—
21	24.566	2437-56-1	1-十三烯	1-tridecene	C ₁₃ H ₂₆	—	—	0.66	—
22	24.718	544-76-3	1-十六烯	hexadecene	C ₁₆ H ₃₄	—	0.09	—	—
23	26.418	470-40-6	罗汉柏烯	thujopsene	C ₁₅ H ₂₄	—	—	0.60	0.21
24	27.734	6753-98-6	丁香烯	caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	—	0.28	—	—
25	29.891	87-44-5	反式石竹烯	trans-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	7.31	5.89	0.44	2.92
26	31.050	18431-82-8	花柏烯	chamigrene	C ₁₅ H ₂₄	—	—	0.23	—
27	32.314	118-65-0	(-)-异丁香烯	(-)-iso-caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.13	—	—	—
醇类									
1	1.354	927-74-2	3-丁烯-1-醇	3-butyn-1-ol	C ₄ H ₈ O	0.12	—	—	—
2	1.623	64-17-5	乙醇	ethanol	C ₂ H ₆ O	1.81	—	—	0.87
3	1.716	2902-96-7	2-硝基-1-丙醇	2-nitro-1-propanol	C ₃ H ₇ NO ₂	—	—	—	0.56
4	2.279	590-90-9	乙酰乙醇	acetyl alcohol	C ₄ H ₈ O ₂	0.24	—	—	—
5	3.075	123-51-3	异戊醇	isoamyl alcohol	C ₅ H ₁₂ O	—	0.27	—	—
6	3.576	591-78-6	3-己醇	3-hexanol	C ₆ H ₁₄ O	—	0.02	—	—
7	8.018	470-82-6	桉叶油醇	eudesmol	C ₁₀ H ₁₈ O	—	2.86	—	—
8	14.261	138-87-4	1-甲基-4-(1-甲基乙氧基)环己醇	1-methyl-4-(1-methylvinyl)cyclohexanol	C ₁₀ H ₁₈ O	1.10	0.09	—	1.13
9	14.274	562-74-3	萜品醇	terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	—	0.83	—	—
10	14.788	619-01-2	二氢香芹醇	dihydro carveol	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	—	0.11
11	14.829	111-87-5	正辛醇	octanol	C ₈ H ₁₈ O	0.15	—	—	—
12	15.100	10143-23-4	2,3-二甲基戊醇	2,3-dimethyl-pentanol	C ₇ H ₁₆ O	—	—	—	0.02
13	15.471	78-70-6	芳樟醇	linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	8.62	13.54	—	13.00
14	18.592	112-42-5	十一醇	undecanol	C ₁₁ H ₂₄ O	—	0.08	—	—
15	19.080	562-74-3	4-萜烯醇	4-terpenols	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	0.46	0.80
16	19.176	562-74-3	萜烯醇	terpenols	C ₁₀ H ₁₈ O	2.29	4.68	—	—
17	19.458	20126-76-5	(-)-4-萜品醇	(-)-4-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.01	—	—	—
18	20.028	98-55-5	α-松油醇	α-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	—	—	—	0.06
19	27.079	586-81-2	γ-萜品醇	γ-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.98	0.80	—	0.61
20	28.184	112-70-9	1-十三醇	1-tridecyl alcohol	C ₁₃ H ₂₈ O	—	—	0.24	—
21	29.008	112-30-1	癸醇	decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	0.04	—	—	—
22	32.395	112-72-1	1-十四醇	1-tetradecanol	C ₁₄ H ₃₀ O	—	—	0.68	—
烷烃类									
1	1.817	79-46-9	2-硝基丙烷	2-nitropropane	C ₃ H ₇ NO ₂	—	—	—	0.19
2	2.142	108-08-7	2,4-二甲基戊烷	2,4-dimethyl pentane	C ₇ H ₁₆	0.22	—	0.34	—
3	5.642	1003-64-1	亚乙基环己烷	ethylene cyclohexane	C ₈ H ₁₄	—	0.03	—	—
4	11.230	16747-26-5	异壬烷	isononane	C ₉ H ₂₀	—	—	0.05	—
5	11.232	13475-82-6	异十二烷	isdodecane	C ₁₂ H ₂₆	0.10	—	—	—
6	11.596	1072-16-8	2,7-二甲基辛烷	2,7-dimethyl octane	C ₁₀ H ₂₂	0.37	—	—	—
7	15.134	589-43-5	2,4-二甲基己烷	2,4-dimethyl hexane	C ₈ H ₁₈	0.05	—	—	—
8	19.686	13151-34-3	3-甲基癸烷	3-methyl decane	C ₁₁ H ₂₄	—	—	—	0.22
9	19.738	112-40-3	十二烷	dodecane	C ₁₂ H ₂₆	0.26	0.13	3.72	—
10	28.135	629-50-5	十三烷	tridecane	C ₁₃ H ₂₈	—	—	0.24	0.18
11	28.977	629-59-4	十四烷	tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	—	—	0.51	—

续表1

序号	保留时间/min	CAS号	组分名称	英文名称	分子式	% 1号秋季真空 2号秋季散装 3号冬季真空 4号冬季散装			
						1号秋季真空	2号秋季散装	3号冬季真空	4号冬季散装
12	30.506	3741-00-2	戊基环戊烷	pentyl cyclopentane	C ₁₀ H ₂₀	—	—	0.34	—
酯类									
1	1.401	17344-99-9	2-氨基丙酸乙酯	2-amino-propanoate	C ₅ H ₁₁ NO ₂	0.23	—	—	—
2	1.684	591-87-7	乙酸烯丙酯	allyl acetate	C ₅ H ₈ O ₂	—	—	4.85	—
3	1.792	79-20-9	乙酸甲酯	methyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	0.30	—	—	—
4	2.149	110-54-3	硼酸三甲酯	trimethyl borate	C ₃ H ₉ B ₃ O ₃	—	—	—	0.13
5	2.312	141-78-6	乙酸乙酯	ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	—	—	—	0.18
6	11.600	123-66-0	正己酸乙酯	ethyl caproate	C ₈ H ₁₆ O ₂	—	0.37	—	0.34
7	13.358	93-28-7	乙酸丁香酚酯	acetegenol	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	—	—	0.11	—
8	20.526	80-26-2	乙酸松油酯	terpineol acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.24	0.42	—	2.02
9	22.407	115-95-7	乙酸香叶酯	linalyl acetate	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	35.07	36.78	5.34	23.68
10	22.521	105-87-3	乙酸香叶酯	geraniol acetate	C ₁₅ H ₂₄ O ₂	—	0.22	—	—
11	24.567	112-32-3	甲酸辛酯	octyl formate	C ₉ H ₁₈ O ₂	0.07	—	0.64	—
芳香族化合物									
1	2.815	71-43-2	苯	benzene	C ₆ H ₆	0.16	—	0.62	0.63
2	4.586	100-41-4	乙苯	ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	—	0.04	—	—
3	4.739	106-42-3	对二甲苯	para-xylene	C ₈ H ₁₀	—	0.16	—	—
4	7.708	99-87-6	4-异丙基甲苯	4-isopropyltoluene	C ₁₀ H ₁₄	—	0.04	—	—
5	7.849	527-84-4	邻异丙基甲苯	1-isopropyl-2-methylbenzene	C ₁₀ H ₁₄	0.48	0.61	0.57	—
6	9.810	7399-49-7	异丙基甲苯	isopropenyltoluene	C ₁₀ H ₁₂	—	0.74	—	—
7	12.466	527-84-4	邻-异丙基苯	o-cymol	C ₁₀ H ₁₄	—	—	—	0.58
8	13.058	108-95-2	2,3-二甲基苯酚	2,3-dimethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	—	—	—	0.21
9	13.887	275-51-4	莰	azulene	C ₁₅ H ₈	—	0.81	—	—
10	14.650	827-54-3	2-乙烯基萘	2-vinylnaphthalene	C ₁₂ H ₁₀	—	—	0.40	—
11	17.659	91-16-7	邻苯二甲醚	o-dimethoxybenzene	C ₈ H ₁₀ O ₂	—	—	17.29	—
12	19.542	91-20-3	萘	naphthalene	C ₁₀ H ₈	—	—	0.70	—
13	25.033	104-46-1	茴香脑	anethole	C ₁₀ H ₁₂ O	—	—	2.12	—
14	25.217	93-51-6	甲氧基酚	creosol	C ₈ H ₁₀ O ₂	—	—	0.84	—
15	25.417	90-12-0	1-甲基萘	1-methylnaphthalene	C ₁₁ H ₁₀	—	—	0.47	—
16	25.933	634-36-6	1,2,3-三甲氧基苯	1,2,3-methoxybenzene	C ₉ H ₁₀ O ₃	—	—	0.53	—
醛类									
1	1.918	78-84-2	异丁醛	isobutyraldehyde	C ₄ H ₈ O	0.15	—	—	—
2	1.956	590-863	异戊醛	isovaleraldehyde	C ₅ H ₁₀ O	0.12	—	0.12	0.24
3	2.590	66-25-1	正己醛	hexanal	C ₆ H ₁₂ O	—	0.34	0.24	0.72
4	2.741	110-62-3	戊醛	pentanal	C ₅ H ₁₀ O	—	—	—	0.31
5	2.833	96-17-3	甲基乙基乙醛	methyl ethyl acetaldehyde	C ₅ H ₁₀ O	0.14	—	—	—
6	7.275	124-13-0	辛醛	octanal	C ₈ H ₁₆ O	—	0.17	—	—
7	8.941	107-89-1	3-羟基丁醛	aldol	C ₄ H ₈ O ₂	—	—	0.35	—
酸类									
1	1.685	68-41-7	D-环丝氨酸	D-cycloserine	C ₃ H ₆ N ₂ O ₂	0.77	—	—	—
2	25.275	485-35-8	野酸碱	cytosine	C ₄ H ₇ N ₃ O	—	—	0.30	—
酮类									
1	4.986	110-43-0	4-庚酮	4-heptanone	C ₇ H ₁₄ O	—	0.05	—	—
2	24.738	127-41-3	α-紫罗酮	α-ionone	C ₁₁ H ₁₆ O	—	—	—	0.12
杂环类									
1	1.509	75-07-0	氧化乙烯	ethylene oxide	C ₂ H ₄ O	—	—	—	0.18
呋喃类									
1	11.575	3208-16-0	2-乙基呋喃	2-ethyl-fura	C ₆ H ₈ O	—	—	0.88	—
炔类									
1	12.425	2203-80-7	5-甲基-1-己炔	5-methyl-1-hexyne	C ₇ H ₁₂	0.01	—	—	—
含氮化合物									
1	1.419	78-90-0	丙二胺	propylenediamine	C ₃ H ₁₀ N ₂	—	—	1.70	0.55
2	1.550	67-62-9	甲酰胺	methoxylamine	CH ₃ NO	—	—	0.08	—
3	20.292	926-98-7	聚丙烯酰胺	polyacrylamide	C ₃ H ₅ O	—	—	—	0.08

注：—未检出。

由表1可知, 可定性定量的成分总计为105种, 其中在1号香肠样品(秋季生产真空包装)中测定出44种挥发性成分, 依次为烯炔类(17种)、醇类(10种)、烷炔类(5种)、酯类(5种)、醛类(3种)、少量的芳香类化合物(2种)、炔炔类(1种)、酸类(1种)。2号香肠样品(秋季生产散装)中测定出43种挥发性物质, 主要是烯炔类(19种), 其次是醇类(9种)、芳香类化合物(6种)、酯类(4种)、烷炔类(2种)、醛类(2种)、酮类(1种); 3号香肠样品(冬季生产真空包装)中总测出45种成分, 有烯炔类(16种)、芳香类化合物(9种)、烷炔类(6种)、酯类(4种)以及少数的醛类(3种)、醇类(3种)、含氮化合物(2种)、呋喃(1种)、酸类(1种); 4号香肠样品(冬季生产散装)中测定出45种挥发性成分, 为烯炔类(18种)、醇类(9种)、酯类(5种)以及少数的烷炔类(3种)、醛类(3种)、芳香类化合物(3种)、含氮化合物(2种)、杂环类化合物(1种)、酮类(1种)。

由图1可知, 真空包装香肠(1、3号)的挥发性风味物质的峰面积大于散装香肠(2、4号); 而在秋季生产的香肠挥发性风味化合物的峰面积大于冬季生产的。通过SPME方法提取并由GC-MS分析4种样品一共得到的105种挥发性化合物, 主要为烯炔类(27种)、醇类(22种), 其次是芳香族化合物(16种)、烷炔类(12种)、酯类(11种), 同时也含有少量的醛类(7种)、含氮化合物(3种)、酸类(2种)、酮类(2种)、杂环类(1种)、炔炔(1种)、呋喃(1种)。

秋季和冬季2种不同的生产季节主要影响到香肠在吊挂晾晒过程中风味成分的形成, 其挥发性风味化合物的差别可能与自然环境的温度、湿度以及光照等环境条件有关, 其具体机理有待于进一步研究。真空包装和散装影响到产品在后续成熟过程中风味成分的形成, 其原因是由于不同的包装方式对产品表面的氧化效果作用不一致所致, 香肠产品部分挥发性风味化合物来自脂肪酸的氧化, 脂肪酸快速发生氧化并提供所期望风味的挥发性物质, 不饱和脂肪酸比饱和脂肪酸更容易自动氧化^[4]。从而可知, 在不同生产季节, 以及不同的包装方式使各种挥发性化合物的相对含量存在差异。

2.2 香肠中特征风味物质分析

对4组香肠样品中所检测出的化合物种类重复较高和相对含量较高者确定为主体特征风味物质^[13-15], 其主体特征风味物质归类分析分别见表2~5。重庆城口香肠主要挥发性风味物质是烯炔类和醇类, 达到50%以上。对于肉制品风味成分而言, 醛类与酮类也是十分重要的风味物质, 并且醛类是中式香肠第二大类挥发性风味物质^[16]。

表2 1号样品特征风味物质

Table 2 The characteristic flavor compounds of No. 1 sample (autumn production and vacuum packaging)

化合物类型	组分名称	分子式	气味描述	相对含量/%
烯烃类	桉烯	C ₁₀ H ₁₆	香馥、辛辣的蒜味	0.42
	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	特有的松节油香气, 干燥木材和松脂气味	1.13
	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	草本香、甜香、干香、药香味	2.23
	3-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	强烈的松木样香气	3.58
	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	柠檬样的香气	28.00
	2-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	松萜特有的气味	1.53
	反式石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	有淡的丁香似香味	7.31
醇类	1-甲基-4-(1-甲基乙炔基)环己醇	C ₁₀ H ₁₈ O	淡淡的油脂味	1.10
	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	百合花、铃兰、柑橘类香气	8.62
	萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	胡椒香、较淡的泥土香和陈腐的木材气息	2.29
	γ -萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	甜味、蘑菇味	0.98
酯类	乙酸芳樟酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	特殊的香柠檬、薰衣草香气	35.07
芳香类化合物	邻异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	有芳香味	0.48
	异戊醛	C ₅ H ₁₀ O	香蕉、苹果的水果香	0.12
醛类	甲基乙基乙醛	C ₅ H ₁₀ O	呈咖啡和可可香气、微带甜的水果和巧克力似风味	0.14

表3 2号样品特征风味物质

Table 3 The characteristic flavor compounds of No. 2 sample (autumn production and bulk packaging)

化合物类型	组分名称	分子式	气味描述	相对含量/%
烯烃类	3-甲基苯乙炔	C ₈ H ₈	有芳香气味	0.63
	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	特有的松节油香气, 干燥木材和松脂气味	1.04
	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	草本香、甜香、干香、药香味	2.66
	3-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	强烈的松木样香气	2.35
	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	柠檬样的香气	18.37
	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	草香、花香并伴有橙花油气息	0.82
	萜品油烯	C ₁₀ H ₁₆	柠檬的气味	0.68
	蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	有松节油的气味	0.76
	反式石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	有淡的丁香似香味	5.89
	桉叶油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	樟脑样茅香及强烈刺激性凉味	2.86
醇类	萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	有清香似海桐花气息和紫丁香、铃兰的鲜幽香气	0.83
	萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	胡椒香、较淡的泥土香和陈腐的木材气息	4.68
	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	百合花、铃兰、柑橘类香气	13.54
	γ -萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	甜味、蘑菇味	0.80
酯类	乙酸芳樟酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	特殊的香柠檬、薰衣草香气	36.78
芳香类化合物	邻异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	有芳香味	0.61
醛类	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	有青辛尖锐而有力的脂蜡香, 带果香、茉莉气息	0.17
	正己醛	C ₆ H ₁₂ O	清香青草气味	0.34

烯烃类多来源于在生产重庆城口香肠时添加的香辛料, 如胡椒会产生的蒎烯、 β -蒎烯、月桂烯、3-萜烯等的特殊的风味, 花椒会产生 α -蒎烯、 β -蒎烯、3-萜烯等^[14-15]。另外, 对风味有贡献的烯烃类也可能来自烟熏料中^[15-17], 如月桂烯具有草本香、甜香、干香、药香味等香味, 可能来自于泊木油; 罗勒烯具有草香、花香并伴有橙花油气息, 可能也是来自烟熏料中。

表4 3号样品特征风味物质

Table 4 The characteristic flavor compounds of No. 3 sample (winter production and vacuum packaging)

化合物类型	组分名称	分子式	气味描述	相对含量/%	
烯烃类	水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	柑橘气味、薄荷香调	0.69	
	桉烯	C ₁₀ H ₁₆	香馥、辛辣的蒜味	1.07	
	萜品烯	C ₁₀ H ₁₆	具有柑橘和柠檬香气	2.17	
	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	草本香、甜香、干香、药香味	2.09	
	3-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	强烈的松木样香气	2.50	
	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	柠檬样的香气	42.49	
	α -蒎烯	C ₁₅ H ₂₄	松木香气, 似松节油的气味	2.21	
	酯类	乙酸烯丙酯	C ₈ H ₁₄ O ₂	新鲜的香柠檬和白棕椴似的柑橘型果香香气, 并有松柏样的木香	4.85
		甲酸辛酯	C ₉ H ₁₈ O ₂	具有清甜的水果香气	0.64
		乙酸芳樟酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	特殊的香柠檬-薰衣草香气	5.34
芳香类化合物	苯	C ₆ H ₆	甜味、强烈的芳香味	0.62	
	萘	C ₁₀ H ₈	有温和芳香气味	0.70	
	茴香脑	C ₁₀ H ₁₂ O	带有甜味、具茴香的特殊香气	2.12	
	甲氧甲酚	C ₈ H ₁₀ O ₂	呈香辛料、丁香、香兰素和烟熏香气, 略有苦味	0.84	
味喃类	邻异丙基甲苯	C ₁₀ H ₁₄	有芳香味	0.57	
	2-乙基呋喃	C ₆ H ₈ O	呈强烈焦香香气, 低浓度时呈浓厚的甜香香气和咖啡似芳香味	0.88	
含氮化合物	丙二胺	C ₃ H ₁₀ N ₂	有氨的气味	1.70	
醇类	1-十四醇	C ₁₄ H ₃₀ O	呈蜡质气味	0.68	
醛类	异戊醛	C ₅ H ₁₀ O	香蕉、苹果的水果香	0.12	
	正己醛	C ₆ H ₁₂ O	清香青草气味	0.24	

表5 4号样品特征风味物质

Table 5 The characteristic flavor compounds of No. 4 sample (winter production and bulk packaging)

化合物类型	组分名称	分子式	气味描述	相对含量/%
烯烃类	水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	柑橘气味、薄荷香调	0.71
	蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	樟脑的香气	0.66
	桉烯	C ₁₀ H ₁₆	香馥、辛辣的蒜味	1.17
	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	特有的松节油香气, 干燥木材和松脂气味	1.03
	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	草本香、甜香、干香、药香味	6.00
	3-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	强烈的松木样香气	7.19
	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	柠檬样的香气	26.82
	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	草香、花香并伴有橙花油气息	1.12
	萜品烯	C ₁₀ H ₁₆	具有柑橘和柠檬香气	1.34
	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	松木香气、似松节油的气味	0.67
反式石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	有淡的丁香似香味	2.92	
	1-甲基-4-(1-甲基乙炔基)环己醇	C ₁₀ H ₁₈ O	淡淡的油脂味	1.13
醇类	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	呈暖的胡椒香、较淡的泥土香和陈腐的木材气息	0.80
	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	百合花、铃兰、柑橘类香气	13.00
	γ -萜品醇	C ₁₀ H ₁₈ O	甜味、蘑菇味	0.61
	乙醇	C ₂ H ₆ O	有酒香	0.87
酯类	乙酸松油酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	薰衣草和佛手似的香气	2.02
	乙酸芳樟酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	特殊的香柠檬-薰衣草香气	23.68
含氮化合物	丙二胺	C ₃ H ₁₀ N ₂	有氨的气味	0.55
醇类	α -紫罗酮	C ₁₃ H ₂₀ O	呈暖的木香和具有较强的紫罗兰香气	0.12
芳香类化合物	苯	C ₆ H ₆	甜味、强烈的芳香味	0.63
醛类	异戊醛	C ₅ H ₁₀ O	香蕉、苹果的水果香	0.24
	戊醛	C ₅ H ₁₀ O	有特殊香味	0.31
	正己醛	C ₆ H ₁₂ O	清香青草气味	0.72

研究^[12]表明,由于醇的阈值相对较高,它们的风味在肉制品中被认为并不十分重要。醇类可能来自风味前体物的化学降解,也有可能来自香辛料的香味成分。通常而言,直链的一级醇相对来说是无风味的,但随着碳链的增长,风味增强,产生出清香、木香、脂肪香的特征^[18]。脂肪醇是肉中脂肪自动氧化的产物,一级脂肪醇在猪肉的挥发性物质中种类多,但是由于其阈值高,所以对风味的贡献也很少^[19]。而不饱和醇的阈值较低,其对重庆城口香肠的风味有一定贡献。如在重庆城口香肠中检出的醇类物质里,萜烯醇、芳樟醇来自于添加入香肠的香辛料,萜烯醇具有呈暖的胡椒香、较淡的泥土香和陈腐的木材气息;而芳樟醇具有百合花、铃兰、柑橘类香气。

虽然在重庆城口香肠中羰基化合物所占比例很小,但由于羰基化合物的阈值较低,对风味有一定的贡献作用。醛类化合物在脂质氧化中形成的速率很快,可以产生广泛的风味,低含量的醛可能产生特征的香味,一些醛,特别是不饱和醛是食品中很重要的香味物质^[20]。许多极低含量的醛有助于许多食品的香味,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,分子质量较高的醛具有橘子皮似的风味^[21]。饱和的直链醛通常有令人不愉快的、辛辣的气味并带有蜡的特征气味,如检出的正己醛,具有强烈的酸败味,令人作呕的气味,但在含量较低时,正己醛呈现清香青草气味;支链的饱和醛有产生果香、坚果香、奶酪香,如异戊醛具有香蕉、苹果的水果香气^[17]。

通常酯类的形成需要一个复杂的反应链,它们可能是在微生物作用下,醇类和羧酸类的酯化反应中生成的^[22]。酯类物质具有典型的水果香气,是重要的挥发性风味物质。

烷烃对于风味的贡献是最少的一类化合物,其中脂肪烃主要是C₂~C₂₅的正构烷烃和其甲基支链衍生物,由于这类化合物的阈值比较高,可以说对风味贡献很少^[23]。

其他含量较少的化合物的来源,酚类化合物可能是来自于烟熏的木材中。而酮类可能由脂肪降解、氧化或其进一步反应生成,一般而言,酮类是由美拉德反应生成,或者来自于醛类的进一步氧化^[24-25]。多数酮具有清香气味。酸类主要来自脂肪的水解以及脂肪氧化过程中产生的小分子脂肪酸^[26]。在重庆城口香肠中检测到的其他类化合物主要为杂环化合物,这些化合物阈值较低,是肉品风味的呈味物,其来自于氨基酸和硫胺素的热解^[27],以及氨基酸和还原糖的美拉德反应^[13]。

3 结论

在不同季节不同包装的4组重庆城口香肠中定性鉴

定出各类挥发性化合物共105种。其中烯烃类27种、醇类22种、芳香类化合物16种、烷烃类12种、酯类11种、醛类7种、含氮化合物3种、酸类2种、酮类2种、杂环类1种、炔烃1种、呋喃1种。

真空包装与散装香肠虽然呈现风味的主体物质相同,相比真空包装香肠,散装香肠中对风味有着重要贡献的挥发性化合物相对含量较多。另外,相比秋季生产的重庆城口香肠,冬季生产的香肠挥发性风味较浓郁。

确定了重庆城口香肠中主体风味物质主要为烯烃类、醇类、酯类、芳香类化合物、醛类等。分别为水芹烯、茨烯、 β -蒎烯、月桂烯、3-蒎烯、松油烯、柠檬烯、罗勒烯、萜品油烯、 α -蒎烯、反式石竹烯;1-甲基-4-(1-甲基乙烯基)环己醇、芳樟醇、 γ -萜品醇;乙酸松油酯、乙酸芳樟酯;苯、邻异丙基甲苯;异戊醛、正己醛;十二烷。

参考文献:

- [1] 周光宏,赵改名,彭增起.我国传统腌腊肉制品存在的问题及对策[J].肉类研究,2003,17(1):3-7;15. DOI:10.3969/j.issn.1001-8123.2003.01.001.
- [2] 常海军.重庆白市驿板鸭加工现状及发展趋势[J].重庆工商大学学报(自然科学版),2011,28(2):217-220. DOI:10.3969/j.issn.1672-058X.2011.02.029.
- [3] 王炜.川味香肠的现状与发展[J].肉类工业,2005(8):31-34.
- [4] 郭月红,李洪军,韩叙.腊肉加工过程中脂肪氧化分解及其与风味形成的研究进展[J].肉类研究,2005,19(3):33-36. DOI:10.3969/j.issn.1001-8123.2005.03.014.
- [5] 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. DOI:10.3321/j.issn.1002-6630.2009.17.017.
- [6] 刘士健.腊肉加工过程中主体风味物质变化研究[D].重庆:西南农业大学,2005.
- [7] 易倩.低温贮藏对川式腊肉风味品质的影响研究[D].重庆:西南大学,2011.
- [8] 王海燕,马长伟,宋永,等.微生物发酵剂对发酵香肠中挥发性成分的影响[J].食品科技,2006,31(3):61-63. DOI:10.3969/j.issn.1005-9989.2006.03.018.
- [9] 巩洋,孙霞,杨勇,等.混合菌种发酵生产的低酸度川味香肠挥发性成分分析[J].食品与发酵工业,2015,41(7):175-181. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201507032.
- [10] 魏晋梅,罗玉柱,王继卿,等.固相微萃取-气相色谱-质谱联用法检测小白牛肉的挥发性成分[J].食品工业科技,2011,32(9):73-75. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2011.09.096.
- [11] 师希雄,魏晋梅,田甲春,等.应用HS-SPME和GC/MS技术检测陇西腊肉中的风味物质[J].食品与发酵工业,2012,38(5):176-179. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.2012.05.014.
- [12] 刘源,周光宏,徐幸莲,等.南京盐水鸭挥发性风味化合物的研究[J].食品科学,2006,27(1):166-171. DOI:10.3321/j.issn.1002-6630.2006.01.038.
- [13] 刘建彬,康乐,刘梦娅,等.鸡肉肽在美拉德反应中对生成肉味化合物的贡献研究[J].现代食品科技,2015,31(4):301-310. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.4.049.
- [14] 曹雁平,张东.固相微萃取-气相色谱质谱联用分析花椒挥发性成分[J].食品科学,2011,32(8):190-193.

- [15] 刘艳敏, 吴拥军, 王亚娟, 等. 贵州油辣椒挥发性风味物质分析[J]. 食品科学, 2013, 34(20): 221-227. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201320047.
- [16] 封莉, 邓绍林, 黄明, 等. 脂肪酶对中式香肠脂肪降解、氧化和风味的影响[J]. 食品科学, 2015, 36(1): 51-57. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201501010.
- [17] 吴金凤. 重庆农家腊肉风味物质研究及其安全性评价[D]. 重庆: 西南大学, 2008.
- [18] WATANABE A, UEDA Y, HIGUCHI M, et al. Analysis of volatile compounds in beef fat by dynamic-headspace solid-phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Food Science, 2008, 73(5): 420-425. DOI:10.1111/j.1750-3841.2008.00764.x.
- [19] YU A N, SUN B G. Flavour substances of Chinese traditional smoke-cured bacon[J]. Food Chemistry, 2005, 89(2): 227-233. DOI:10.1016/j.foodchem.2004.02.029.
- [20] YANG C, WANG R, SONG H L. The mechanism of peptide bonds cleavage and volatile compounds generated from pentapeptide to heptapeptide via Maillard reaction[J]. Food Chemistry, 2012, 133(2): 373-382. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.01.044.
- [21] 常海军, 周文斌, 王强. 肉品风味及影响因素研究进展[J]. 肉类工业, 2010(8): 46-49.
- [22] XIE J C, SUN B G, WANG S B. 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.
- [23] YU A N, SUN B G, TIAN D T, et al. Analysis of volatile compounds in traditional smoke-cured bacon (CSCB) with different fiber coatings using SPME[J]. Food Chemistry, 2008, 110(1): 233-238. DOI:10.1016/j.foodchem.2008.01.040.
- [24] ANSORENA D, GIMENO O, ASTIASARAN I, et al. Analysis of volatile compounds by GC-MS of a dry fermented sausage: chorizo de Pamplona[J]. Food Research International, 2001, 34(1): 67-75. DOI:10.1016/S0963-9969(00)00133-2.
- [25] FLORES M, GIANELLI M P, PEREZ-JUAN M, et al. Headspace concentration of selected dry-cured aroma compounds in model systems as affected by curing agents[J]. Food Chemistry, 2007, 102(2): 488-493. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.04.011.
- [26] GARCIA-ESTEBAN M, ANSORENA D, ASTIASARAN I, et al. Comparison of simultaneous distillation extraction (SDE) and solid-phase microextraction (SPME) for the analysis of volatile compounds in dry-cured ham[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2004, 84(11): 1364-1370. DOI:10.1002/jsfa.1826.
- [27] JERKOVIC I, MASTELIC J, TARTAGLIA S. A study of volatile flavour substances in Dalmatian traditional smoked ham: impact of dry-curing and frying[J]. Food Chemistry, 2007, 104(3): 1030-1039. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.01.013.