

三种红烧肉挥发性风味成分的比较研究

刘莉丹¹, 黄峰^{1,2,3}, 周芳伊^{1,4}, 张良^{1,2,3}, 赵志磊⁴, 张春江^{1,2,3,*}, 张泓^{1,2,3,*}

(1. 中国农业科学院农产品加工研究所/农业部农产品加工综合性重点实验室, 北京 100193;

2. 中农科合肥食品营养与健康创新研究院, 安徽合肥 238000;

3. 中国农业科学院农产品加工研究所主食加工技术研究院(哈尔滨), 黑龙江哈尔滨 151900;

4. 河北大学质量技术监督学院, 河北保定 071002)

摘要: 为比较不同种类红烧肉挥发性成分间的差异, 利用固相微萃取-质谱联用(SPME-GC-MS)和电子鼻主成分分析技术对苏式红烧肉、毛氏红烧肉和东坡肉三种类型红烧肉的挥发性成分进行分析。结果显示, 三种不同类型红烧肉共鉴定出65种挥发性风味物质, 共同含有11种挥发性成分, 苏式红烧肉含有较多的醛类物质和酸类物质, 毛氏红烧肉中烷烃类、醛类和酸类物质较丰富, 而东坡肉中含有大量的醛类、酸类和酯类; 电子鼻可以较好地区分不同类型红烧肉, 第一主成分贡献率为95.55%, 第二主成分贡献率为3.94%, 足够收集全部传感器信息。三种红烧肉挥发性风味成分从物质种类和组成比例上差异较大, 说明配料和制作工艺对其风味影响较大。

关键词: 红烧肉, 挥发性风味物质, 固相微萃取-气质联用, 电子鼻

Comparative Study on Volatile Flavor Components of Three Kinds of Braised Pork Meats

LIU Li-dan¹, HUANG Feng^{1,2,3}, ZHOU Fang-yi^{1,4}, ZHANG Liang^{1,2,3},
ZHAO Zhi-lei⁴, ZHANG Chun-jiang^{1,2,3,*}, ZHANG Hong^{1,2,3,*}

(1. Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences (CAAS),

Key Laboratory of Agro-Products Processing, Ministry of Agriculture, Beijing 100193, China;

2. Academy of Food and Nutrition Health, CAAS, Hefei 238000, China;

3. College of Staple Food Technology, Institute of Food Science and Technology, CAAS, Harbin 151900, China;

4. College of Quality and Technology Supervision, Hebei University, Baoding 071002, China)

Abstract: Three types of braised pork, Su-Style braised pork, Mao-Style braised pork and Dongpo meat were detected by SPME-GC-MS and electronic nose principal component analysis (PCA) to compare the differences of volatile components between them. The results showed that 65 kinds of volatile flavor substances were identified in three different types of braised pork, which contained 11 kinds of common volatile components. Su-Style braised pork contained more aldehydes and acids, in Mao-Style braised pork, alkanes, aldehydes and acids were abundant, while the Dongpo meat contained a large amount of aldehydes, acids and esters. Different types of braised pork could be distinguished by the electronic nose, the first principal component contribution rate was 95.55%, the second principal component contribution rate was 3.94%, which was sufficient to collect all sensor information. The volatile flavor components of three kinds of braised pork differed greatly from the species and proportion of substances, which indicated that the ingredients and processing technology had great influence on their flavor.

Key words: braised pork; volatile flavor components; SPME-GC-MS; electronic nose

中图分类号: TS251.5 文献标识码: A 文章编号: 1002-0306(2019)13-0141-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2019.13.023

引文格式: 刘莉丹, 黄峰, 周芳伊, 等. 三种红烧肉挥发性风味成分的比较研究[J]. 食品工业科技, 2019, 40(13): 141-147.

红烧肉是我国的传统菜肴, 因其肥而不腻、瘦而不柴、软烂适度、色泽红亮、鲜美可口的特点, 深得人

收稿日期: 2018-09-19

作者简介: 刘莉丹(1991-), 女, 硕士, 研究方向: 农产品加工与贮藏工程, E-mail: dan12121222@126.com。

* 通讯作者: 张春江(1976-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 传统食品加工与装备, E-mail: chjiang1976@126.com。

张泓(1958-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 传统食品加工与装备, E-mail: zhanghong03@caas.cn。

基金项目: “十三五”国家重点研发计划资助项目(2017YFD0400505); 中国农业科学院科技创新工程协同创新任务资助项目(CAAS-XTCX2016005)。

们的喜爱。全国各地都有自己特色的红烧肉,不同种类的红烧肉由于制作工艺和添加调料的不同,具有各自独特的风味^[1],最著名的有江浙一带的苏式红烧肉、湖南韶山的毛氏红烧肉、东坡肉等^[2]。苏式红烧肉在制作时原料肉须经过料酒浸泡;毛氏红烧肉制作前五花肉须经过油炸,再与葱姜等配料煸炒,加入干椒后制成;东坡肉则是五花肉先小火煸出油脂,加入花雕酒炖煮,再蒸制而成。不同种类红烧肉原料特性、制作方法的差异,形成了各自红烧肉产品独特的感官品质,风味的差异尤其明显。

就熟制猪肉风味而言,王瑞花对比了煮制、烤制、微波及油炸四种烹饪方式加工后猪肉的挥发性风味物质含量,发现煮制猪肉的总醛含量最高^[3]。醛的阈值一般都很低,是肉香味的重要成分^[4]。赵越认为,醛类、醇类极显著地影响红烧肉的整体风味^[5]。史笑娜运用固相微萃取结合气相色谱-质谱联用仪对红烧肉加工过程中的风味物质进行鉴定,检测到9种醛类化合物^[6]。然而鲜见对比不同种类红烧肉挥发性风味成分的报道。

固相微萃取是一种集样品采样、富集和进样为一体的顶空萃取方法,具有简便、经济、效率高、无溶剂、所需样品量少、实用性强、灵敏度高、重现性及线性好等诸多优点,被广泛应用于挥发性物质分析中^[7-10]。气相色谱-质谱联用法(GC-MS)则能够准确分离和鉴定出食品中复杂的挥发性化合物^[11]。固相微萃取-气相色谱-质谱联用法(SPME-GC-MS)能够加快分析检测的速度,目前已广泛应用于中式菜肴风味鉴定方面^[12-14]。电子鼻(electronic nose, EN)是利用气体传感器阵列的响应曲线来识别气味的一种电子仿照生物嗅觉系统,能够对样品中挥发性成分的整体信息进行综合分析,避免人为的主观影响^[15],在食品的品质分级^[16]、品种及产地鉴定^[17]、新鲜度鉴定^[18]以及掺假识别等方面得到了广泛应用。本文通过固相微萃取和气相色谱-质谱联用及电子鼻技术,分析三种不同类型红烧肉挥发性风味物质在种类和相对含量上的共性和差异性,探讨中国不同类型红烧肉的主要风味成分,以期对红烧肉产品的风味评价提供一定科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

猪五花肉、干辣椒、葱、姜、桂皮、食盐、八角 当日购于北京幸福超市;红腐乳(忠和)、红烧酱油(海天)、生抽酱油(海天)、醋(恒顺)、焦糖(自制)、调和油(金龙鱼)、葱姜料酒(千禾)、花雕酒(绍兴女儿红酿酒公司)、味精(梅花) 北京幸福超市。

电磁炉 美的公司;SPME 自动进样器、100 μm PDMS、75 μm CAR/PDMS、65 μm PDMS/DVB、50 μm CAR/PDMS 萃取头 美国 Supelco 公司;QP2010 气相色谱-质谱联用仪 日本岛津公司;PEN3.5 电子鼻 德国 AIRSENSE 公司;BS110s 电子分析天平 德国 Sartorius 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 三种红烧肉的制作工艺 苏氏红烧肉的制作

参照传统苏氏红烧肉的制作方法^[19],稍作改动。操作要点如下:猪五花肉清洗切块(3 cm \times 3 cm \times 3 cm)后加入料酒浸泡,肉块与料酒的质量比为7:1,浸泡20 min后捞出、沥干。取700 g肉块,加入料酒20 g、醋3.5 g、食盐2 g和水1400 g,大火(2100 W)烧开后撇去液面杂质。维持大火(2100 W)30 min后,改为小火(900 W)炖煮60 min。加入红烧酱油50 g和焦糖30 g,开盖大火(2100 W)收汁至汤汁浓稠、肉块红亮,装盘。

毛氏红烧肉的制作参照张泓等的制作方法^[20],并做修改。操作要点如下:猪五花肉于沸水煮沸5 min,后捞出切成2.5 cm \times 2.5 cm \times 2.5 cm的肉块,190 $^{\circ}\text{C}$ 油炸30 s后,沥干取1000 g放置待用;葱切2.5 cm段,姜切2~3 mm片,油温升至150~170 $^{\circ}\text{C}$ 时将葱20 g、姜20 g、八角2 g和桂皮2 g倒入锅中炒制,至葱、姜呈金黄色时,向锅中加入4 g干椒,继续炒至干椒变色泛焦,加入红烧酱油20 g、料酒10 g、南乳汁、食盐、焦糖,加水(80~90 $^{\circ}\text{C}$)没过肉块,大火(2100 W)烧开后,炖火(300 W)焖煮60 min,大火(2100 W)收汁20 min,装盘。

东坡肉的制作参照任红涛等的制作方法^[21],并做修改。操作要点如下:猪五花肉于沸水中漂烫5 min后捞出沥干,切4 cm \times 4 cm \times 4 cm的肉块。平底锅内倒入100 mL油,取1000 g肉块,肉皮朝上,中小火(500 W)慢慢煸出油脂,取出肉块备用。葱切2.5 cm段,姜切2~3 mm片垫于锅底,将煸好的肉块平铺于上,倒入生抽30 g、老抽30 g、焦糖30 g、花雕酒20 g、料酒10 g、醋3 g,加水至猪肉的2/3位置,加盖大火(2100 W)烧开后转小火(300 W)焖约60 min。转移至大碗,再加入30 g花雕酒,将大碗放入蒸锅,加盖大火(2100 W)烧开后维持10 min,装盘。

1.2.2 三种红烧肉挥发性风味成分的提取及检测

1.2.2.1 SPME 条件及优化 样品量为3.0 g,萃取温度为60 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间为30 min,分别选取100 μm PDMS(红色)、75 μm CAR/PDMS(黑色)、65 μm PDMS/DVB(蓝色)和50 μm CAR/PDMS(灰色)4种萃取头,对红烧肉挥发性风味物质进行分析;样品量为3.0 g,萃取时间为30 min,萃取头为65 μm PDMS/DVB(蓝色),分别选取40、50、60、70 $^{\circ}\text{C}$ 四个水平对红烧肉挥发性风味物质进行分析;样品量为3.0 g,萃取温度为60 $^{\circ}\text{C}$,萃取头为65 μm PDMS/DVB(蓝色),分别选取30、40、50、60、70 min五个水平对红烧肉挥发性风味物质进行分析。

1.2.2.2 GC 条件 DB-WAX 色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),进样量1 mL,载气He,不分流,恒压35 kPa,进样口温度200 $^{\circ}\text{C}$,接口温度250 $^{\circ}\text{C}$,起始柱温40 $^{\circ}\text{C}$,保持3 min,以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至120 $^{\circ}\text{C}$,再以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至200 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min。

1.2.2.3 MS 条件 离子源温度200 $^{\circ}\text{C}$,电离方式EI,电子能量70 eV,扫描采集。

1.2.2.4 定性及定量 以计算机NIST05谱库检测结果和人工谱图解析相结合的方法进行定性。采用峰面积归一化法进行化合物相对含量的计算。

1.2.3 电子鼻检测 参考史笑娜方法并做修改^[19]。3种红烧肉样品每个样品取3份切碎混匀,每份随机取3g放于20 mL顶空瓶中,用PTFE/硅橡胶隔垫密封,通过顶空抽样的方式检测,电子鼻载气为干燥的空气,设定载气流速为300 mL/min,信号检测时间为60 s,清洗时间为60 s,挥发性气体成分经过10个高灵敏金属氧化物检测器,产生响应信号,选取48~50 s的数据进行主成分分析,每个样品平行测定3次。

1.3 数据处理

表格的制作采用 Microsoft Word 2010 软件,柱状图的制作采用 Microsoft Excel 2010 软件。

2 结果与分析

2.1 SPME 条件的优化

2.1.1 萃取头的选择 4种萃取头的萃取效果结果见表1。由表1可知65 μm PDMS/DVB(蓝色)萃取头萃取得到的总峰面积较大(4.98×10^7),且有效峰数较多(26个),故选取65 μm PDMS/DVB(蓝色)顶空固相微萃取的萃取头进行萃取。

表1 4种萃取头的萃取效果

Table 1 Effect of four SPME fibers on extraction efficiencies

序号	萃取头	总峰面积 ($\times 10^7$)	有效峰数 (个)
1	PDMS(100 μm)	3.54	15
2	CAR/PDMS(75 μm)	4.27	22
3	PDMS/DVB(65 μm)	4.98	26
4	DVB/CAR/PDMS(50 μm)	3.97	19

2.1.2 萃取温度的选择 萃取温度对萃取结果的影响如表2所示。由表2可知,萃取温度较低(40~50℃)时,总峰面积较小,有效峰数较少,当萃取温度达到60℃时,总峰面积最大(10.06×10^7),有效峰个数较多(40个),70℃时总峰面积略有下降,并且有效峰数量随之减少。因此较高温度不利于样品中风味物质的提取,还可能使物质之间发生一些热反应。综上所述,选取60℃为最佳萃取温度。

表2 萃取温度对萃取结果的影响

Table 2 Effect of extraction temperature on extraction efficiencies

实验号	萃取温度 (℃)	总峰面积 ($\times 10^7$)	有效峰数 (个)
1	40	4.86	21
2	50	6.92	29
3	60	10.06	40
4	70	8.84	37

2.1.3 萃取时间的选择 萃取时间对萃取效果的影响如表3。由表3可知,随着萃取时间的延长,萃取得到的总峰面积先不断增大后降低,在60 min下得到的总峰面积最大(18.76×10^7),峰个数最多(46个)。因此选择60 min为最佳萃取时间。

2.2 三种红烧肉挥发性风味物质的GC-MS分析

2.2.1 总离子流色谱图 应用HS-SPME的最佳条

表3 萃取时间对萃取效果的影响

Table 3 Effect of extraction time on extraction efficiencies

实验号	萃取时间 (min)	总峰面积 ($\times 10^7$)	有效峰数 (个)
1	30	10.06	40
2	40	13.13	42
3	50	16.50	45
4	60	18.76	46
5	70	9.37	39

件对三种红烧肉的挥发性风味物质进行GC-MS分析,得到总离子流色谱图如图1~图3所示。

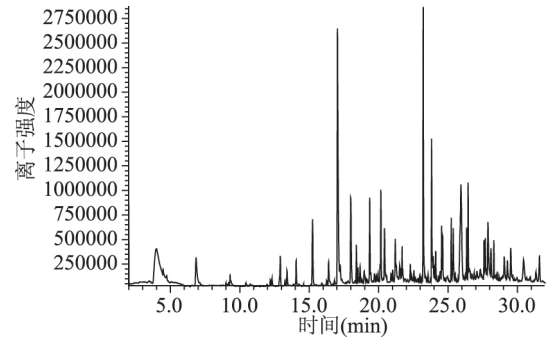


图1 苏氏红烧肉挥发性风味成分的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile flavor components of Su-style pork

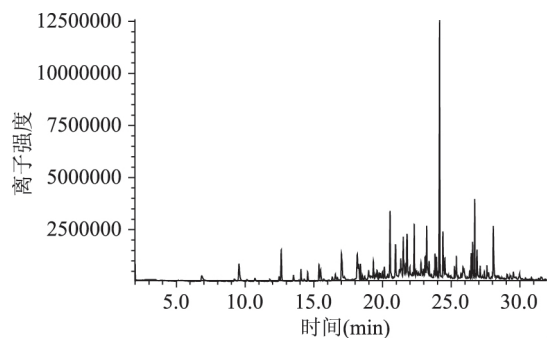


图2 毛氏红烧肉挥发性风味成分的总离子流色谱图

Fig.2 Total ion chromatogram of volatile flavor components of Mao-style pork

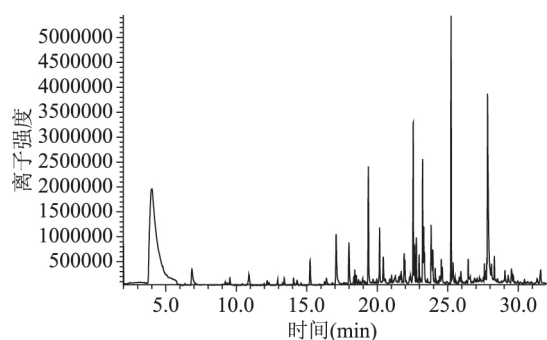


图3 东坡肉挥发性风味成分的总离子流色谱图

Fig.3 Total ion chromatogram of volatile flavor components of Dongpo's pork

2.2.2 鉴定的挥发性风味成分及相对含量 鉴定的挥发性风味成分相对含量及种类见表4、表5、图4。

表4 不同类型红烧肉挥发性成分相对含量

Table 4 Relative contents of volatile compounds in three kinds of braised meat

化合物类别	化合物名称	分子式	CAS 编号	保留时间 (min)	相对含量 (%)		
					苏式红烧肉	毛氏红烧肉	东坡肉
醛类	正己醛 Hexanal	C ₆ H ₁₂ O	66-25-1	6.849	3.66	-	4.61
	正辛醛 Octanal	C ₈ H ₁₆ O	124-13-0	12.476	-	0.43	1.21
	壬醛 Nonanal	C ₉ H ₁₈ O	124-19-6	15.273	5.05	1.44	12.85
	反-2-辛烯醛(2E)-2-Octenal	C ₈ H ₁₄ O	2548-87-0	16.340	-	0.39	-
	糠醛 Furfuraldehyde;	C ₅ H ₄ O ₂	98-01-1	17.229	1.33	-	1.17
	苯甲醛 Benzaldehyde	C ₇ H ₆ O	100-52-7	18.672	1.08	0.38	0.95
	反式-2-壬醛(2E)-2-Nonenal	C ₉ H ₁₆ O	18829-56-6	19.067	-	0.32	-
	反式-2-癸烯醛(2E)-2-Decenal	C ₁₀ H ₁₈ O	3913-81-3	21.33	-	1.93	1.34
	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	106-26-3	21.989	-	1.92	-
	(z)-3,7-dimethylocta-2,6-dienal						
	十四烷醛 Tetradecanal	C ₁₄ H ₂₈ O	124-25-4	22.415	-	-	0.54
	柠檬醛 Citral	C ₁₀ H ₁₆ O	5392-40-5	22.802	-	1.93	-
	2-十一烯醛 2-Undecenal	C ₁₁ H ₂₀ O	2463-77-6	19.05	0.25	2.09	0.35
	反式-2,4-癸二烯醛 Trans-trans-2,4-Decadienal	C ₁₀ H ₁₆ O	25152-84-5	19.892	1.13	-	-
	十三醛 Tridecanal	C ₁₃ H ₂₆ O	10486-19-8	24.003	-	0.45	-
	5-羟甲基糠醛 5-Hydroxymethylfurfural	C ₆ H ₆ O ₃	67-47-0	25.932	16.39	-	-
	对甲氧基苯甲醛 4-Methoxybenzaldehyde	C ₈ H ₈ O ₂	119-11-5	26.556	-	2.67	-
	反式肉桂醛 Trans-Cinnamaldehyde	C ₉ H ₈ O	14371-10-9	26.709	-	4.96	-
	棕榈醛 naphthalen-2-yl hexadecanoate	C ₂₆ H ₃₈ O ₂	6699-37-2	27.684	2.78	-	-
	烯烃类	柠檬烯 Cinene	C ₁₀ H ₁₆	138-86-3	9.555	0.37	-
1,3-环己二烯 1,3-Cyclohexadiene		C ₆ H ₈	592-57-4	22.542	0.49	0.35	-
茴香烯 Trans-Anethole		C ₁₀ H ₁₂ O	4180-19-8	24.148	1.18	19.06	1.46
呋喃	2-正戊基呋喃 2-Amylfuran	C ₉ H ₁₄ O	3777-69-3	10.716	-	0.25	-
	2,3-二氢苯并呋喃	C ₉ H ₈ O ₃	301836-57-7	31.528	-	0.50	-
醇类	2,3-Dihydro-1-benzofuran-6-carboxylic acid						
	正己醇 Hexanol	C ₆ H ₁₄ O	111-27-3	14.553	-	0.77	-
酸类	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	24347-58-8	19.335	10.13	1.58	9.19
	(2R,3R)-(-)-2,3-Butanediol						
	芳樟醇 Linalool	C ₁₀ H ₁₈ O	78-70-6	19.473	-	0.56	-
	正辛醇 Octan-1-ol	C ₈ H ₁₈ O	111-87-5	19.744	-	0.57	1.97
	3-茨醇(+)-Borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	124-76-5	22.389	-	0.62	-
	苯乙醇 Phenylethyl alcohol	C ₈ H ₁₀ O	60-12-8	25.195	2.87	-	2.29
	1,4-丁二醇 1,4-Butanediol	C ₄ H ₁₀ O ₂	110-63-4	25.325	0.82	-	-
	肉桂醇 Cinnamyl alcohol	C ₉ H ₁₀ O	104-54-1	29.725	-	0.37	-
	醋酸 Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	17.01	24.24	3.37	20.43
	己酸 1-Hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	142-62-1	24.399	-	3.96	-
庚酸 n-Heptanoic acid	C ₇ H ₁₄ O ₂	111-14-8	25.714	-	0.53	-	
辛酸 Octanoic acid	C ₈ H ₁₆ O ₂	124-07-2	26.874	0.31	2.6	-	
山梨酸 Sorbic acid	C ₆ H ₈ O ₂	110-44-1	27.792	6.68	-	5.96	
壬酸 Pelargonic acid	C ₉ H ₁₈ O ₂	112-05-0	28.062	-	5.01	-	
2-辛烯酸 Oct-2-enoic acid	C ₈ H ₁₄ O ₂	1470-50-4	28.357	-	0.46	-	
正癸酸 Decanoic acid	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	334-48-5	29.52	2.22	0.76	1.87	
酮类	3-羟基-2-丁酮 Acetoin	C ₄ H ₈ O ₂	513-86-0	12.864	1.48	2.91	1.48
	3,4-二羟基-3,4-二甲基-2,5-己二酮	C ₈ H ₈ O ₆ S	58416-04-9	19.833	0.47	-	-
烷烃类	Dimethyl 3,4-Dihydroxy-2,5-thiophenedicarboxylate						
	对甲氧基苯基丙酮 4-Methoxyphenylacetone	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	122-84-9	28.000	-	0.22	-
	正二十一烷 heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	629-94-7	14.283	-	12.18	-
	戊基环乙烷	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	38792-89-1	15.483	-	1.29	-
	正十八烷 Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	593-45-3	16.724	-	1.81	-
	反式-1,2-二甲基环戊烷	C ₇ H ₁₄	822-50-4	17.225	-	0.15	-
	1,2-Trans-dimethylcyclopentane						
	正十七烷 Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	629-78-7	17.995	6.76	-	7.14
正十九烷 Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	629-92-5	18.156	-	3.06	-	
正二十烷 Icosane	C ₂₀ H ₄₂	112-95-8	19.467	3.46	2.58	5.33	

续表

化合物类别	化合物名称	分子式	CAS 编号	保留时间 (min)	相对含量(%)		
					苏式红烧肉	毛氏红烧肉	东坡肉
酯类	2-甲基十四烷 Anteisopentadecanoic acid	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	5502-94-3	19.696	0.67	-	-
	2,6,10-三甲基十五烷 2,6,10-Trimethylpentadecane	C ₁₈ H ₃₈	3892-00-0	20.892	-	-	0.74
	2,6,10,14-四甲基十五烷 2,6,10,14-Tetramethylnonadecane	C ₁₉ H ₄₈	55124-80-6	20.946	-	8.32	-
	十二烷	C ₁₂ H ₂₆	93685-81-5	21.642	-	0.5	-
	正十七烷基环己烷 Heptadecylcyclohexane	C ₁₉ H ₄₆	19781-73-8	22.487	-	1.14	-
	正己酸乙酯 Ethenyl hexanoate	C ₈ H ₁₄ O ₂	3050-69-9	13.402	1.03	0.53	1.14
	癸酸乙酯 Ethyl caprate	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	110-38-3	21.214	-	-	2.92
	己二酸二甲酯 Dimethyl adipate	C ₈ H ₁₄ O ₄	627-93-0	24.031	0.53	-	1.33
	2-糠酸甲酯 Methyl furan-2-carboxylate	C ₆ H ₆ O ₃	2527-99-3	26.343	2.55	0.57	2.10
	己酸丁酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	626-82-4	26.6	-	-	1.15
	邻苯二甲酸二异丁酯 Diisobutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84-69-5	27.321	-	-	0.68
	苯甲酸乙基己酯 2-Ethylhexyl Benzoate	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	5444-75-7	28.222	-	0.24	-
	乙酸丁香酚酯 Acetylenol	C ₁₂ H ₁₄ O ₃	93-28-7	29.274	-	-	5.27
	酞酸二甲酯 Dimethyl phthalate	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	131-11-3	29.969	-	0.56	-
	辛酸乙酯 Ethenyl octanoate	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	818-44-0	30.837	-	0.19	-
	4-羟基丁基丙烯酸酯 4-Hydroxybutyl acrylate	C ₇ H ₁₂ O ₃	2478-10-6	31.587	2.02	-	1.00

注 “-”表示未检出。

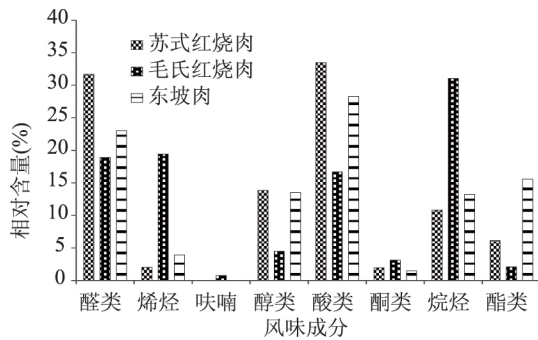


图4 三种红烧肉挥发性风味成分百分比

Fig.4 Percentage of volatile flavor components of three types of braised pork

表5 三种红烧肉各类挥发性化合物数量

Table 5 Number of volatile compounds in three types of braised pork

化合物类别	红烧肉类别(种)		
	苏式红烧肉	毛氏红烧肉	东坡肉
醛类	8	13	10
烯烃	3	2	2
呋喃	0	2	0
醇类	3	6	3
酸类	4	7	3
酮类	2	2	1
烷烃	3	9	3
酯类	4	5	8
合计	27	46	30

由图4、表4和表5可知,三种红烧肉中均有检出烯烃、醇类、酸类、酮类、烷烃、酯类,这一结果与王瑞花^[2]、赵越^[5]的研究结果一致,但各种挥发性成分所占比例不同。由图4可知,苏氏红烧肉风味物质中以醛类和酸类物质居多,分别为31.67%和

33.45%;毛氏红烧肉中烷烃和烯烃类物质含量居多,分别为31.03%和19.41%;东坡肉中风味物质以酸类和醛类物质居多,分别为28.26%和23.02%。

三种红烧肉的共检出65种挥发性成分,共有成分分为11种,包括3种醛类:壬醛、苯甲醛、2-十一烯醛;1种烯烃:茴香烯;1种醇类:(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇;2种酸类:醋酸、正癸酸;1种酮类:3-羟基-2-丁酮;1种烃类:正二十烷;2种酯类:正己酸乙酯、2-糠酸甲酯。

苏式红烧肉独有成分为:反式-2,4-癸二烯醛、反式-2,4-癸二烯醛、棕榈醛、1,4-丁二醇、3,4-二羟基-3,4-二甲基-2,5-己二酮、3,4-二羟基-3,4-二甲基-2,5-己二酮;毛氏红烧肉独有成分为:反式-2-壬醛、(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛、柠檬醛、十三醛、对甲氧基苯甲醛、反式肉桂醛、2-正戊基呋喃、2,3-二氢苯并呋喃、正己醇、芳樟醇、3-苄醇、肉桂醇、己酸、庚酸、壬酸、2-辛烯酸、对甲氧基苯基丙酮、正二十一烷、戊基环乙烷、正十七烷、反式-1,2-二甲基环戊烷、正十九烷、十二烷、正十七烷基环己烷、苯甲酸乙基己酯、酞酸二甲酯、辛酸乙酯;东坡肉独有成分为:十四烷醛、2,6,10-三甲基十五烷、癸酸乙酯、己酸丁酯、邻苯二甲酸二异丁酯、乙酸丁香酚酯。三种红烧肉调味料和制作方式的不同,造成共有风味成分百分含量的不同,各自独有成分的不同进而造成不同红烧肉风味的差异。

醛类主要来源于脂质氧化降解,醛类挥发性强,且阈值很低^[22],在肉制品气味特征中起重要作用^[23],影响着红烧肉产品的整体风味,醛类物质是红烧肉主要的挥发物质之一^[24]。三种红烧肉都是有脂肪含量较高的五花肉制作而成,煸炒、炖煮、蒸制过程中脂肪存在不同程度的氧化,从而产生醛类。

醇是一类重要的风味物质,脂质氧化和Strecker降解反应可生成醇类^[5]。在检测到的各类挥发性化

合物中,共检出8种醇类物质,毛氏红烧肉中种类最多,但含量较低(6种,4.47%),苏氏红烧肉和东坡肉均检测到3种,但是相对含量较高,分别为13.82%和13.49%。因为三种红烧肉原料均为脂肪含量较高的五花肉,脂质氧化和Strecker降解反应会产生醇类,并且在制作过程中三种红烧肉均有料酒的加入,毛氏红烧肉加入量相对较少,而苏氏红烧肉经过料酒浸泡,东坡肉中则加入了大量的料酒和花雕酒,经长时间炖煮、蒸制而成。因醇类物质阈值较高,对肉制品整体气味贡献较小^[25],但不饱和醇阈值较低^[22]。不饱和醇中,芳樟醇和肉桂醇只在毛氏红烧肉中检出,而苯乙醇在毛氏红烧肉未检出,苏式和东坡肉均有检出。

酯类物质是具有芳香型气味的挥发性化合物,其形成途径复杂,酯化反应和各种产物之间的相互反应是其形成的主要途径^[4],酯类阈值较高^[22]。脂肪酸甘油酯和磷脂加热氧化或酶解会产生酸类化合物,但是一般酸的挥发性较低,对肉香气贡献较小,而酯类通常由游离脂肪酸和脂质氧化所产生的醇之间的相互作用生成^[26],短链脂肪酸生成的酯呈典型的果香味,长链脂肪酸生成的酯具有油脂味^[27]。由表4可以看出,与其他两种红烧肉相比,东坡肉中酯类物质相对含量较高,种类最多,其中乙酸丁香酚酯含量最高,具有浓郁的香气。

酮类是不饱和脂肪酸受热氧化后降解和美拉德反应的产物。酮类阈值较低,常有清香气味,对红烧肉整体风味的形成具有一定的影响^[4]。三种红烧肉共检测出3种酮类物质,其中在苏式红烧肉和毛氏红烧肉中各检出2种,东坡肉中只检出1种,三种红烧肉均检出3-羟基-2-丁酮。3-羟基-2-丁酮具有奶油香和脂肪香气,天然存在于肉类、酒类等各种食品中^[28]。有些酮类是杂环化合物形成的重要中间体,对香味的形成起着至关重要的作用。

长链烷烃主要来自脂肪酸烷氧自由基的断裂^[29],三种红烧肉中检测到较多烃类物质,主要包括烷烃类和烯烃类,其中毛氏红烧肉中烃类物质含量最高(52.28%),苏式红烧肉和东坡肉中相对含量较低(12.86%和17.29%)。烃类化合物呈味阈值较高,一般认为单独烃类对风味贡献不大,但有学者认为,多种烷烃及烯烃的协同作用可能对肉的风味有整体贡献^[30-31]。

酸类化合物主要来自脂肪水解以及脂质氧化过程中产生的小分子脂肪酸^[32]。在三种红烧肉检测出的8种酸类物质中,醋酸、己酸、庚酸、辛酸等均为低分子量的酸类物质,其中醋酸在三种红烧肉中均检出,而且醋酸在酸类物质中含量最高,分别为20.24%(苏式红烧肉)、3.37%(毛氏红烧肉)和20.43%(东坡肉)这下小分子酸的检出,可能由于脂肪氧化降解和调味料的引入。

苯、呋喃及其他物质主要来源于美拉德和焦糖化反应,阈值较低,即使含量少也对风味影响较大。呋喃类物质是由美拉德反应产生的,赋予肉制品良好的风味^[33],挥发性物质中只在毛氏红烧肉中检测到两种呋喃类物质,分别为2-正戊基呋喃和2,3-二氢苯并呋喃,这两种物质被认为具有甜香和烤香^[34],可能是由于毛氏红烧肉经过油炸和煸炒,美拉德反

应较剧烈产生。

2.3 电子鼻分析结果

如图5电子鼻主成分分析图所示,从左到右分别是苏式红烧肉、毛氏红烧肉以东坡肉样品中风味化合物的数据采集点。第1主成分、第2主成分的贡献率分别为95.55%和3.94%,第1和第2主成分贡献率之和达到99.49%。三种红烧肉两两相比,苏式红烧肉中的挥发性风味化合物与毛氏红烧肉中的差别较大,与东坡肉则差异明显;毛氏红烧肉与东坡肉差异较小。三种不同类型红烧肉可以得到有效区分,表明不同工艺方法制作的红烧肉风味组成有较大差异,这与前面GC-MS的检测结果一致。

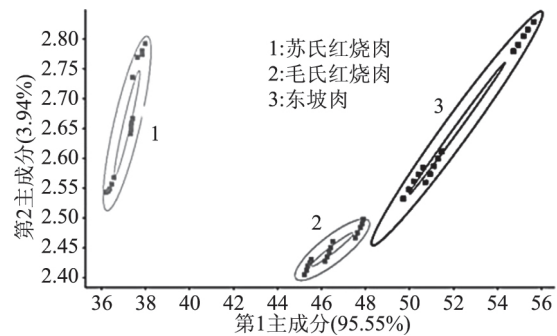


图5 三种类型红烧肉样品电子鼻主成分分析图

Fig.5 The PCA plot of three kinds of braised meat distinguished by electronic nose

3 结论

SPME 优化实验结果表明,最佳的萃取条件为65 μm PDMS/DVB 萃取头,萃取温度60 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间60 min。通过电子鼻PCA分析得出:毛氏红烧肉与东坡肉挥发性风味成分差异较小,苏式红烧肉与两者差异较大。固相微萃取-气相色谱质谱联用法共鉴定出红烧肉中65种挥发性化合物。苏式红烧肉中醋酸、5-羟甲基糠醛、壬醛含量较高;毛氏红烧肉中正十一烷、2,6,10,14-四甲基十五烷、茴香烯含量较高;东坡肉中醋酸、壬醛、乙酸丁香酚酯含量较高。三种红烧肉共同点在于均有检出壬醛、苯甲醛、2-十一烯醛、茴香烯、(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇、醋酸、3-羟基-2-丁酮、正己酸乙烯酯等物质检出;不同点在于三种红烧肉存在独有成分,如苏式红烧肉中的反式-2,4-癸二烯醛、反式-2,4-癸二烯醛,毛氏红烧肉中的柠檬醛、十三醛,东坡肉中的十四烷醛、乙酸丁香酚酯。三种红烧肉挥发性风味成分从物质种类和组成比例上差异较大,配料和制作工艺的不同对其风味影响较大。由于各种挥发性化合物的阈值不同,一种挥发性化合物对肉制品整体香气的贡献不完全决定于其相对含量,具有较高香气浓度的挥发性化合物认为是肉制品的特征香气,因此需要结合嗅闻技术才能进一步得到不同类型红烧肉的特征香气成分。

参考文献

- [1]王瑞花,张文娟,陈建初,等.基于模糊数学综合评价法优化红烧肉制作工艺[J].食品工业科技,2015,36(6):274-278.
- [2]王瑞花,姜万舟,汪倩,等.红烧猪肉工艺优化及其挥发性

- 风味成分的分离与鉴定[J].中国食品学报,2017,17(5):209-210.
- [3]王瑞花.烹制方式对猪肉肌内脂肪脂质氧化及脂肪酸组成的影响[J].现代食品科技,2017,17(7):62-68.
- [4]张进杰,顾伟钢,吕兵兵,等.杨梅果渣提取物在鲜、熟猪肉中抗菌和抗氧化作用研究[J].中国食品学报,2011,11(5):100-107.
- [5]赵越.红烧肉在加工和储藏过程中的品质变化研究[D].无锡:江南大学,2017.
- [6]史笑娜.红烧肉加工过程中脂肪降解、氧化和挥发性风味物质的变化研究[J].现代食品科技,2017,33(3):257-265.
- [7]王彦蓉,崔春,赵谋明.固相微萃取与气质联用法分析沙琪玛中的风味成分[J].现代食品科技,2011,27(11):1406-1409.
- [8] Tat L, Comuzzo P, Stolfo I, et al. Optimization of wine headspace analysis by solid-phase microextraction capillary gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection[J]. Food Chemistry, 2005, 93(2): 361-369.
- [9]朱小玲.东坡肉的风味优化及成品的保鲜研究[D].扬州:扬州大学,2013:11-12.
- [10] Zellner B A, Dugo P, Dugo G, et al. Gas chromatography-olfactometry in food flavour analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1186(1/2): 119-143.
- [11]刘欣,赵改名,柳艳霞,等.肉桂块和肉桂粉对卤鸡腿肉挥发性风味成分影响的比较[J].食品科学,2013,34(14):219-226.
- [12]张兴,陈怡颖,张慧莺,等.新疆馕包肉挥发性风味成分的分离与鉴定[J].精细化工,2014,31(6):727-732.
- [13]陈怡颖,郭贝贝,张慧莺,等.新疆大盘鸡挥发性风味成分的GC-MS分析[J].食品工业科技,2014,35(21):291-296.
- [14] Kataokah, Lord H L, Pawliszyn J. Applications of solid-phase micro extraction in food analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 880(1): 35-62.
- [15] Welke J E, Manfroi V, Zanusi M, et al. Differentiation of wines according to grape variety using multivariate analysis of comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection data [J]. Food Chemistry, 2013, 141(4): 3897-3905.
- [16] Yang Z Y, Dong F, Shimizu K, et al. Identification of coumarin-enriched Japanese green teas and their particular flavor using electronic nose [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 92(3): 312-316.
- [17] 祝贺,罗欣,梁荣蓉,等.不同等级高档牛肉中挥发性风味物质分析[J].肉类研究,2012,26(2):31-33.
- [18] Chou C C, Lin S P, Lee K M, et al. Fast differentiation of meats from fifteen animal species by liquid chromatography with electrochemical detection using copper nanoparticle plated electrodes [J]. Journal of Chromatography B, 2007, 846: 190-199.
- [19]史笑娜.红烧肉加工过程中主要营养品质和食用品质的变化规律研究[J].食品工业科技,2015,37(13):86-91.
- [20]张泓,姚敏,黄峰,等.一种毛氏红烧肉的制备方法[P].中国专利:CN201510253992,2015-05-18.
- [21]任红涛,程丽英,宋晓燕,等.速冻东坡肉工艺研究[J].中国食品学报,2013,13(2):27-34.
- [22] Mottram D S. Flavour formation in meat and meat products: A review [J]. Food Chemistry, 1998, 62(4): 415-424.
- [23] Hun K, Keith R C, Hirotsugu K, et al. Effect of addition of commercial rosemary extracts on potent odorants in cooked beef [J]. Meat Science, 2013, 94(2): 170-176.
- [24]王瑞花.烹饪条件和配送方式对传统红烧猪肉品质的影响[D].杭州:浙江大学,2015.
- [25] Reinhard H, Sager F, Zoller O. Citrus juice classification by SPME-GC-MS and electronic nose measurements [J]. Lwt - Food Science and Technology, 2008, 41(10): 1906-1912.
- [26] Ermudez R, Franco I, Franco D, et al. Effect of the inclusion of chestnut in the finishing diet on volatile compounds of dry-cured ham from Celta pig breed [J]. Journal of Integrative Agriculture, 2013, 12(11): 2002-2012.
- [27] Nurjuliana M, Che Man Y B, Hashim D M, et al. Rapid identification of pork for halal authentication using the electronic nose and gas chromatography mass spectrometer with headspace analyzer [J]. Meat Science, 2011, 88: 638-644.
- [28] Burdock G A. Fenaroli's handbook of flavor ingredients [M]. Boca Raton, Fla: CRC Press, 2004.
- [29] Pulgar J S, Roldan M, Ruiz-Carrascal J. Volatile compounds profile of sous-vide cooked pork cheeks as affected by cooking conditions (vacuum packaging, temperature and time) [J]. Molecules, 2013, 18(10): 125-138.
- [30]罗玉龙,靳志敏,刘夏炜,等.肉制品中香味物质形成原因研究进展[J].食品与发酵工业,2015,41(2):254-258.
- [31] Li N, Zheng F P, Chen H T, et al. Identification of volatile components in Chinese Sinkiang fermented camel milk using SAFE, SDE, and HS-SPME-GC/MS [J]. Food Chemistry, 2011, 129(3): 1242-1252.
- [32]朱建军,王晓宇,胡萍,等.黔式腊肉挥发性风味物质成分研究[J].食品工业,2013(11):199-242.
- [33]郭昕,张春江,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.
- [34]赖毅东,彭喜春.GC-MS面积归一化法测定食品中的反式脂肪酸[J].现代食品科技,2009,25(2):205-207.
- [14] Amado I R, Franco D, Sánchez M, et al. Optimisation of antioxidant extraction from *Solanum tuberosum* potato peel waste by surface response methodology [J]. Food Chemistry, 2014, 165(20): 290-299.
- [17]李会珍,李娜,张志军,等.响应面法优化超声波辅助亚麻木酚素提取工艺及抗氧化性研究[J].中国粮油学报,2016,31(8):62-67.

(上接第124页)

and α -glycosidase inhibition [J]. Journal of Functional Foods, 2014, 6: 545-554.

[14] Birari R B, Bhutani K K. Pancreatic lipase inhibitors from natural sources: Unexplored potential [J]. Drug Discovery Today, 2007, 12(19-20): 879-889.

[15] Liu J, Wang C, Wang Z, et al. The antioxidant and free-radical scavenging activities of extract and fractions from corn silk (*Zea mays* L.) and related flavone glycosides [J]. Food Chemistry,

2011, 126(1): 261-269.

[16] Amado I R, Franco D, Sánchez M, et al. Optimisation of antioxidant extraction from *Solanum tuberosum* potato peel waste by surface response methodology [J]. Food Chemistry, 2014, 165(20): 290-299.

[17]李会珍,李娜,张志军,等.响应面法优化超声波辅助亚麻木酚素提取工艺及抗氧化性研究[J].中国粮油学报,2016,31(8):62-67.