

兰州糟肉加工过程中挥发性风味物质的分析

刘红娜^{1,2}, 梁晓琳^{1,2}, 田越¹, 石浩萍¹, 丁波¹, 杨具田^{1*}

(¹ 西北民族大学生命科学与工程学院 兰州 730030)

² 西北民族大学生物医学研究中心 中国-马来西亚国家联合实验室 兰州 730030)

摘要 以兰州糟肉为研究对象, 分析其加工过程中挥发性风味物质的变化规律。采用固相微萃取-气相色谱-质谱(SPME-GC-MS)联用结合电子鼻技术, 分别对原料期、炖煮期、腌制期、蒸煮期 4 个阶段的挥发性风味物质进行分离鉴定, 并通过相对气味活度值(ROAV)法确定关键挥发性风味物质。结果表明: 兰州糟肉加工过程中共鉴定出 84 种挥发性风味物质, 4 个阶段兰州糟肉挥发性风味物质的种类分别为 37, 23, 23, 40 种, 总相对含量呈现先增加后降低的趋势, 在腌制期达到最大。4 个阶段共有的风味化合物为 5 种, 分别为四氯乙烯、甲苯、正己醛、2-正戊基呋喃和乙腈。相对气味活度值显示兰州糟肉加工过程中醛类、醇类物质的关键挥发性风味物质占主导地位, 对兰州糟肉的风味贡献较大。电子鼻测定结果显示烷烃类、硫化合物风味活性较强。腌制期对兰州糟肉风味的影响较大。

关键词 兰州糟肉; 固相微萃取-气相色谱-质谱联用; 电子鼻; 挥发性风味物质

文章编号 1009-7848(2023)09-0356-12 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.09.038

兰州糟肉是将猪五花肉先预炖煮, 再加以腐乳、香辛料等调味品, 腌制入味后蒸煮而成的一种肉制品, 属于我国西北地区传统酱卤肉制品范畴, 特点是肥而不腻、腐乳香味浓郁。对于酱卤肉制品来讲, 风味是评价其质量的重要指标之一, 受到研究者的关注。如 Han 等^[1]研究了添加调味剂对卤猪肉挥发性成分及感官品质的影响, 马菲等^[2]探究了卤制时间对传统酱卤猪肉制品风味及质构变化规律的影响, 朱萌等^[3]对气调包装酱卤鸭脖在不同贮藏期的挥发性风味物质进行分析。目前很多学者对酱卤肉制品挥发性风味物质的研究多集中在成品和不同工艺方面, 而对加工过程中挥发性风味物质的研究相对较少^[4-10]。

固相微萃取 (solid phase micro-extraction, SPME) 具有操作方便且环保的特点而在食品中挥发性物质的萃取中广泛应用^[11-12]。气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 联用技术是鉴定肉品风味物质的一种主要方法^[13-14]。

收稿日期: 2022-09-26

基金项目: 甘肃省高等学校创新基金项目(2021B-069); 中央高校基本科研业务费专项资助项目(31920210135); 教育部创新团队发展计划项目(IRT_17R88)

第一作者: 刘红娜, 女, 博士, 教授

通信作者: 杨具田 E-mail: jutianyang988@163.com

电子鼻技术可快速、准确分析样品中挥发性成分的整体信息^[15-16]。

目前兰州糟肉的加工还未实现工业化, 多以家庭小作坊生产制作, 在品质上难以得到保障, 且不同工艺生产产品的风味存在较大差异。如何使工业化生产的兰州糟肉保持其原有的传统地方特色风味, 成为研究的重点。本文采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用结合电子鼻技术, 从兰州糟肉的几个关键加工阶段入手, 分析其在加工过程中挥发性风味物质的形成机制及变化规律, 并通过相对气味活度值法 (relative odor activity value, ROAV) 评价关键挥发性风味物质, 旨在为兰州糟肉的风味品质改良及工业化提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

猪五花肉, 兰州正大优鲜; 糟肉加工用辅料(食盐、料酒、生抽、白酒、味精、豆腐乳、香辛料等), 市售。

1.2 仪器与设备

气相色谱-质谱联用仪 (Agilent6890 GC-5973MSD), 美国 Agilent 公司; 顶空固相微萃取 (HS-SPME), (50/30 μm DVB/CAR/PDMS), 美国 SUPELCO; PEN3 电子鼻, 德国 Air sense 公司。

1.3 方法

1.3.1 糟肉产品的制作 工艺流程: 原料→清理沥水→炖煮→切片→腌制→蒸煮→成品。

操作要点: 原料肉清洗后切块(90 mm×50 mm×50 mm)为宜; 将肉块置于锅内(加料酒 30.00 g、花椒 3.00 g、大料 3.00 g、葱段 5.00 g、姜片 5.00 g), 大火炖煮 50 min; 炖煮结束后切片(90 mm×50 mm×5 mm); 将切好的肉品置于腌料(豆腐乳 90.00 g、花椒粉 3.00 g、生抽 3.74 g、白酒 5.50 g 和味精 0.88 g)中, 腌制 15 min; 取腌制好的肉片, 码在碗内, 于肉面放葱白和姜片, 蒸锅内蒸 40 min。

1.3.2 取样 分别于糟肉原料期、炖煮期、腌制期和蒸煮期 4 个加工阶段随机选取一定量的样品。

1.3.3 挥发性风味物质分析 固相微萃取: 分别选取原料期、炖煮期、腌制期和蒸煮期的糟肉切碎并混匀。准确称取 5 g 置于 40 mL 的顶空瓶, 加入磁力搅拌子和 5 mL 饱和氯化钠, 密封摇匀, 放入磁力搅拌器(温度: 60 °C, 速度: 1 600 r/min)中加热, 60 °C 平衡 20 min, 然后将已老化好的萃取头快速插入密封的萃取瓶中, 60 °C 萃取 40 min, 取出, 萃取头插入 GC 进样口中, 解吸 5 min。

GC 条件: INNOWAX 柱(60.0 m×0.25 mm×0.50 μm); 升温程序: 进样口温度: 200.0 °C, 起始柱温 60 °C, 保持 1 min, 以 2 °C/min 升至 180 °C, 再以 20 °C/min 升至 230 °C, 保持 5 min; 载气氦气(纯度≥99.999%)。

MS 条件: 电子能量: 70 eV; 离子源温度: 230 °C; 溶剂延迟时间 3 min; 质量扫描范围为 *m/z* 35~500。

定性及定量: 对总离子流量色谱图通过峰面积归一化法得到糟肉加工过程中各挥发性组分的相对含量(%)。

1.3.4 ROAV 计算 ROAV 值按照下式计算:

$$\text{ROAV}_i = \frac{C_i}{C_{\max}} \times \frac{T_{\max}}{T_i} \times 100 \quad (1)$$

式中: C_i , T_i —各挥发型物质的相对含量, 相对应的感觉阈值, μg/kg; C_{\max} , T_{\max} —对样品整体风味贡献最大组分的相对含量, 相对应的感觉阈值, μg/kg。

1.3.5 电子鼻分析 使用 PEN3 型便携式电子鼻, 该系统包含 10 个金属氧化物气体传感器

(W1C、W5S、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W、W2S、W2W、W3S), 可以检测出嗅觉交叉敏感信息, 各传感器所对应的敏感物质如表 1 所示。

表 1 PEN3 型便携式电子鼻传感器敏感物质

Table 1 PEN3 portable electronic nose sensor sensitive material

阵列序号	传感器名称	敏感物质
R1	W1C	芳香烃化合物
R2	W5S	氯氧化物
R3	W3C	氯、芳香分子
R4	W6S	氯化物
R5	W5C	烯烃、芳族、极性分子
R6	W1S	烷类
R7	W1W	硫化合物
R8	W2S	醇类、醛酮类
R9	W2W	芳烃化合物、硫的有机化合物
R10	W3S	烷烃和脂肪族

本文参考王勇勤等^[17]、王瑞花等^[18]的方法并加以修改。取 5 g 样品于 10 mL 样品瓶中, 运用 PEN3 型便捷式电子鼻传感器对糟肉进行测定, 取 70 s 的信号作为电子鼻分析的时间点, 每组平行测定 8 次。

1.3.6 感官分析 感官分析参照毛永强等^[19]的方法, 并略作修改。评定小组由本专业训练有素的 10 名食品专业同学(5 男 5 女)组成。评价员在一个干净、整洁、无异味的房间对糟肉进行色泽、滋味、气味、口感、组织状态 5 个方面的评定。评分采用百分制, 色泽 20 分、滋味 30 分、气味 20 分、口感 20 分、组织状态 10 分, 感官评分标准见表 2。

1.4 数据处理

通过 Microsoft Excel 2019 软件对数据进行统计分析; 利用 Origin 2018 对试验结果进行主成分分析和作图; 每组试验重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 糟肉加工过程中挥发性风味物质的种类及相对含量分析

由表 3 可知, 糟肉在加工过程中挥发性风味的物质种类及相对含量均有不同程度的变化。原料期、炖煮期、腌制期和蒸煮期 4 个加工阶段共鉴定出挥发性风味物质 84 种, 主要为烃类、醇类、酯

表 2 感官评分标准
Table 2 Sensory evaluation standard

项目	评价标准	分数
色泽(满分 20 分)	色泽鲜明,肉呈艳红色或粉红色	16~20
	色泽较好,肉呈艳红色或粉红色	9~15
	色泽分布不均匀	0~8
滋味(满分 30 分)	肉香味适宜,腐乳味、咸鲜适中	21~30
	肉香味正常,腐乳味、咸鲜较重或较淡	11~20
	肉香味正常,无咸鲜味	0~10
气味(满分 20 分)	香味浓郁,无酸败味,无异味	16~20
	香味较淡,无明显酸败味和异味	9~15
	香味一般,有明显酸败味和异味	0~8
口感(满分 20 分)	嫩度好,肉身富有弹性,软糯感好,肥而不腻	16~20
	嫩度较好,肉身富有弹性,软糯适中,稍油腻	9~15
	嫩度较差,较硬,油腻	0~8
组织状态(满分 10 分)	组织紧密不松散,形状大小大致一致	7~10
	组织紧密度一般,形状大小较一致	4~6
	肉身松散,无弹性,形状大小不均匀	0~3

类、醛类、酮类、酸类和酚类以及部分其它类物质。4个加工阶段的挥发性风味物质的种类数分别为37,23,23,40种,共有物质为5种,分别为四氯乙烯、甲苯、正己醛、2-正戊基呋喃和乙腈。4个加工阶段的挥发性风味物质的总相对含量分别为80.26%,84.06%,97%和70.39%,其中腌制期风味物质的相对含量最大,这与工艺相关,腌制期在糟肉表面沾满了腐乳等腌制料,可赋予糟肉更丰富的香气。

2.1.1 烃类物质分析 烃类主要来自脂质自身氧化^[20]。糟肉的4个加工阶段中分别鉴定出烃类8,4,9,9种,总相对含量分别为6.26%,15.46%,24.45%,2.72%,腌制期的种类和相对含量均达到最大,说明腌制期对糟肉风味形成具有重要作用。1-甲基-1-乙烯基环己烷仅在于腌制期中大量存在,可能与腌制料的加入有关,张哲奇等^[21]在粉蒸肉中未检测到该物质,可能是加工方式和腌制料不同。其次为 γ -松油烯相对含量较高,与李素等^[22]发现酱牛肉烯烃类物质中 γ -松油烯含量较高的研究一致。茴香脑是炖煮期的主要烃类物质,具有甘草气味^[23],来自于炖煮期加入的八角茴香。此外,四氯乙烯和甲苯贯穿整个加工过程,虽相对含量较低,但也可对糟肉风味形成具有基底作用。

2.1.2 醇类物质分析 醇类物质可能与脂质的氧化、醛的还原以及香辛料的添加有关^[24]。糟肉的4个加工阶段中分别鉴定出醇类9,9,4,5种,总相对含量分别为38.19%,30.38%,2.53%,48.48%,在蒸煮期达到最大,与乙醇和芳樟醇相对含量远高于其余阶段有关。乙醇是加热使其大量挥发,芳樟醇是辣椒、花椒等香辛料中常见的风味物质^[25],可能是加热使得该类物质大量释放,与周慧敏等^[26]研究发现芳樟醇是使2种坛坛猪肉样品醇类含量差异显著的原因类似。此外,呈泥土和蘑菇香的1-辛烯-3-醇和具有一定青草味的正己醇在醇类中相对含量较大^[27-28],但1-辛烯-3-醇在腌制期含量较少,正己醇在腌制期末检出,可能是加入的腌制料具有抗氧化作用^[26]。

2.1.3 酯类物质分析 酯类物质是酯化反应的重要产物,来自醇类与羧酸类的相互反应^[29],糟肉加工中加入料酒、白酒及腐乳,其含有的醇类物质为酯化反应的重要物质。糟肉的4个加工阶段中分别鉴定出酯类1,2,3,11种,总相对含量分别为0.78%,4.05%,1.77%,3.52%。炖煮期酯类的相对含量最高,主要是正己酸乙烯酯,这可能与炖煮期加入料酒有关,且高温加热后酯化反应加剧,挥发量增加。此外,辛酸乙酯和丁酸乙酯从腌制期开始

出现,相对含量较大,且随着加工过程相对含量呈上升趋势,可能与白酒及腐乳的加入相关,因此腌制料对于酯类物质的产生具有重要作用^[30]。

2.1.4 醛类物质分析 醛类物质主要来自原料肉中脂肪的氧化和蛋白质的降解^[31],糟肉的4个加工阶段中分别鉴定出醛类7,4,2,5种,总相对含量呈先增加后降低趋势,在炖煮期达到最大,这与正己醛在炖煮期的相对含量远高于其余阶段有关。呈青草味和脂肪味的正己醛是亚油酸氧化后的产物^[32-33],表明加热促进脂质氧化,使正己醛大量释放,与白婷等^[27]在回锅肉加工过程中发现,正己醛在高温油炸后含量最大的结果类似。此外,腌制期的醛类物质的种类和总相对含量均最低,如异戊醛、戊醛、庚醛、辛醛、壬醛的相对含量随加工过程的进行逐渐减少,在腌制期均未检出,可能是由于该阶段加入的腌制料具有抗氧化能力,抑制脂肪氧化源风味物质的生成^[26]。

2.1.5 酮类和酸类物质分析 酮类物质性质稳定,并且香气持久,一般呈现花香气味^[34]。糟肉的4个加工阶段中,除炖煮期未检出酮类外,其余阶段酮类物质的种类和相对含量均较小,原料期最大,说明酮类是原料肉中的重要呈味物质。主要有2-庚酮和3-羟基-2-丁酮,朱文政等^[35]在红烧肉的原

料肉中也检出2-庚酮,但3-羟基-2-丁酮在开始烹制之后产生,可能与猪肉品种不同有关。酸类可能来源于脂肪氧化降解^[22]。糟肉的4个加工阶段中分别鉴定出酸类各1种,总相对含量均较低,原料期最大,这与马菲等^[2]检出酱卤肉中酸类物质在原料期含量较大,其余组均较小的结果一致。糟肉中酸类物质种类和相对含量远低于烃类、醇类和醛类物质,因此对糟肉风味贡献不突出。

2.1.6 酚类和其它类物质分析 本研究鉴定出的酚类物质仅有丁香酚,有浓烈的丁香味和温和的辛香味^[36],与腌制期加入的腌制料有关。虽仅检出1种酚类物质,但其相对含量较高,阈值较低,故酚类物质对糟肉风味形成具有重要作用。其它类物质中羧酸和酯的同分异构体中具有含硫化合物,在腌制期的含量远大且远高于其余阶段,说明该类物质对糟肉风味形成具有重要贡献,且腌制期的香气更丰富。此外,2-正戊基呋喃贯穿整个加工过程,且相对含量随加工的进行逐渐增大,可提供肉香味,主要源于脂肪的氧化,被认为是肉制品中重要的风味物质^[26]。氮氧化物中,氨基甲酸铵和乙腈的相对含量较大,且乙腈贯穿整个加工过程,因此对糟肉风味形成具有一定贡献。

表3 糟肉加工过程中风味物质种类及相对含量

Table 3 Relative content of flavor components during stewed pork with sufu processing

类别	化合物名称	保留时间/ min	相对含量/%			
			原料期	炖煮期	腌制期	蒸煮期
烃类(21)	2,4-二甲基乙烷	6.435	0.37	-	-	-
	四氯乙烯	12.932	0.3	0.34	0.52	0.22
	甲苯	13.82	1.18	0.73	0.06	0.13
	十二碳烷	15.172	0.89	1.04	-	-
	桧烯	17.31	-	-	0.58	0.32
	月桂烯	19.465	-	-	-	0.54
	水芹烯	19.945	-	-	0.12	0.15
	α -松油烯	20.796	-	-	-	0.78
	金刚烷	20.832	-	-	0.48	-
	3-甲基-5-丙基壬烷	26.971	-	-	0.48	-
	2-蒈烯	27.392	0.31	-	-	-
	γ -松油烯	39.277	-	-	1.81	-
	长叶环烯	42.03	0.68	-	-	-
	1-甲基-1-乙烯基环己烷	43.815	-	-	20.48	-
	长叶烯	46.526	1.2	-	-	-
	异长叶烯	46.762	0.48	-	-	-
	β -榄香烯	47.143	-	-	-	0.1

(续表3)

类别	化合物名称	保留时间/ min	相对含量/%			
			原料期	炖煮期	腌制期	蒸煮期
	(Z)-2,6-二甲基-2,6-辛二烯	50.915	-	-	-	0.18
	4-烯丙基苯甲	52.315	-	-	-	0.3
	α-石竹烯	52.452	-	-	0.4	-
	茴香脑	61.33	-	13.35	-	-
	烃类总相对含量	*	6.26	15.46	24.45	2.72
醇类(17)	乙醇	9.375	4.4	0.91	-	16.88
	2-甲基丁醇	22.075	-	0.39	-	-
	异戊醇	22.11	2.9	-	-	-
	桉叶油醇	22.705	0.47	-	2.02	2.35
	正己醇	31.321	6.89	10.89	-	-
	1-戊醇	34.752	1.57	3.17	-	-
	1-辛烯-3-醇	37.602	11.79	3.91	0.25	-
	四氢- $\alpha,\alpha,5$ -三甲基-5-乙烯基呋喃-2-甲醇	39.496	-	-	-	0.25
	5-三甲基-5-乙烯基呋喃-2-甲醇	39.521	-	-	0.18	-
	2-乙基己醇	40.111	6.52	-	-	-
	芳樟醇	43.783	2.98	8.33	-	27.26
	松油醇	44.272	-	-	-	1.74
	4-萜品醇	47.934	-	1.85	-	-
	(Z)-3-甲基-2-庚烯-1-醇	48.128	-	0.63	-	-
	正壬醇	50.615	0.67	-	-	-
	烯丙基正戊基甲醇	50.828	-	0.3	-	-
酯类(13)	糠醇	51.3	-	-	0.08	-
	醇类总相对含量	*	38.19	30.38	2.53	48.48
	丁酸乙酯	13.217	-	-	0.21	0.31
	正己酸乙烯酯	29.846	0.78	3.44	-	-
	庚酸乙酯	30.214	-	-	-	0.06
	乳酸乙酯	31.221	-	-	-	0.64
	辛酸乙酯	36.747	-	-	1.32	1.8
	醋酸辛酯	39.38	-	-	-	0.08
	1-萜品-4-基乙酸酯	43.214	-	-	0.24	0.05
	乙酸芳樟酯	44.603	-	0.61	-	-
	左旋乙酸冰片酯	46.73	-	-	-	0.06
	1-哌嗪羧酸,3-(羟基甲基)-4-(苯基甲基)-1,1-二甲基乙基酯	51.834	-	-	-	0.1
	橙花醇乙酸酯	54.805	-	-	-	0.1
醛类(11)	2-甲基丙酸环己酯	56.164	-	-	-	0.23
	对甲苯甲酸乙酯	60.612	-	-	-	0.09
	酯类总相对含量	*	0.78	4.05	1.77	3.52
	异丁醛	3.115	-	-	-	0.37
	异戊醛	9.204	0.98	1.14	-	-
	戊醛	11.168	1.35	-	-	-
	正己醛	15.505	6.11	21.63	0.11	0.12
	庚醛	21.322	0.71	0.2	-	-
	辛醛	27.816	1.41	0.49	-	-
	壬醛	34.48	6.03	-	-	-

(续表 3)

类别	化合物名称	保留时间/ min	相对含量/%			
			原料期	炖煮期	腌制期	蒸煮期
	柠檬醛	38.218	-	-	0.09	1.05
	3,7-二甲基辛-7-烯醛	40.097	-	-	-	0.17
	苯乙醛	51.104	-	-	-	0.36
	正十五碳醛	59.962	0.14	-	-	-
	醛类总相对含量	*	16.73	23.36	0.2	2.07
酮类(8)	2,3-丁二酮	10.943	0.81	-	-	-
	2-戊酮	11.125	0.6	-	-	-
	2-庚酮	21.055	1.97	-	-	-
	3-辛酮	25.455	0.93	-	-	-
	3-羟基-2-丁酮	28.131	3.11	-	-	-
	α -侧柏酮	36.959	-	-	-	0.23
	6-甲基-3,5-戊二烯-2-酮	47.488	-	-	-	0.04
	胡椒酮	56.006	-	-	0.82	-
	酮类总相对含量	*	7.42	0	0.82	0.27
酸类(3)	乙酸	38.972	2.14	1.81	-	-
	2-氨基-3-溴-5-吡啶磺酸	53.174	-	-	-	0.09
	1,10-邻二氮杂菲-2,9-二甲酸	55.361	-	-	0.14	-
	酸类总相对含量	*	2.14	1.81	0.14	0.09
酚类(1)	丁香酚	53.246	-	-	30.13	-
	酚类总相对含量	*	0	0	30.13	0
其它(10)	二氧化碳	4.484	2.53	-	-	-
	氨基甲酸铵	4.505	-	5.74	-	-
	乙腈	12.33	1.3	1.67	0.1	0.22
	1,3,3-三甲基三环	12.8	-	-	-	0.04
	4-甲基-1-丙-2-基双环	12.898	-	-	-	0.22
	2-正戊基呋喃	23.904	0.71	1.49	6.73	9.62
	羧酸和酯的同分异构体	53.211	4.01	-	30.13	2.62
	脂肪醇聚氧乙烯醚	59.113	-	-	-	0.37
	L-酪氨酸	39.86	0.19	-	-	-
	邻羟基乙酰苯胺	60.794	-	-	-	0.15

注: *: 各类物质的总相对含量无保留时间; -: 未检出。

2.2 糟肉加工过程中的 ROAV

通过 ROAV 法对糟肉加工过程中的关键挥发性风味物质进行分析, ROAV 值越高, 说明该物质对整体气味贡献度越大。ROAV ≥ 1 被认为是关键风味物质, 0.1<ROAV<1 被认为是起修饰作用的风味物质。

由表 4 可知, 4 个加工阶段所产生的挥发性风味物质中 ROAV>1 的风味物质共有 20 种, 包括醛类 7 种, 醇类 6 种, 酯类 3 种, 酮类、酚类、烃类以及其它类各 1 种, 主要为醛、醇类物质。原料期中异戊醛、正己醛、辛醛、正己醇、1-辛烯-3-醇、芳樟醇、正乙基乙酸酯、茴香脑、2-正戊基呋喃为关键风味物质。腌制期中柠檬醛、桉叶油醇、1-辛烯-3-醇、丁酸乙酯、辛酸乙酯、丁香酚、2-正戊基呋喃为关键风味物质。蒸煮期中异丁醛、柠檬醛、芳樟醇、丁酸乙酯、2-正戊基呋喃为关键风味物质。可见醛、醇类物质对糟肉挥发性风味的形成具有重要作用, 醛类物质也是中式香肠中重要的香气物质^[37]。此外, 2-正戊基呋喃在 4 个加工阶段均起到了关键风味物质的作用。初步证明以上物质为糟肉加工过程中的关键性风味物质, 为糟肉风味形成起到了重要作用。

质。炖煮期中异戊醛、正己醛、辛醛、正己醇、1-辛烯-3-醇、芳樟醇、正乙基乙酸酯、茴香脑、2-正戊基呋喃为关键风味物质。腌制期中柠檬醛、桉叶油醇、1-辛烯-3-醇、丁酸乙酯、辛酸乙酯、丁香酚、2-正戊基呋喃为关键风味物质。蒸煮期中异丁醛、柠檬醛、芳樟醇、丁酸乙酯、2-正戊基呋喃为关键风味物质。可见醛、醇类物质对糟肉挥发性风味的形成具有重要作用, 醛类物质也是中式香肠中重要的香气物质^[37]。此外, 2-正戊基呋喃在 4 个加工阶段均起到了关键风味物质的作用。初步证明以上物质为糟肉加工过程中的关键性风味物质, 为糟肉风味形成起到了重要作用。

表4 糟肉加工过程中挥发性风味物质的ROAV值

Table 4 ROAV values of volatile flavor components during stewed pork with sufu processing

化合物名称	阈值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	原料期	炖煮期	腌制期	蒸煮期	气味描述
醛类						
异丁醛	0.35	-	-	-	4.03	刺激性气味
异戊醛	0.14	59.37	100.00	-	-	麦芽味
戊醛	20	0.57	-	-	-	杏仁、麦芽、辛辣
正己醛	4.5	11.52	59.03	0.49	0.1	青草、脂肪
庚醛	3	2.01	0.82	-	-	脂肪味
辛醛	0.7	17.08	8.60	-	-	脂肪香
壬醛	1	51.15	-	-	-	油脂香、甜橙香
柠檬醛	0.04	-	-	44.81	100.00	浓郁柠檬香味
苯乙醛	4	-	-	-	0.34	蜜甜香
醇类						
乙醇	100 000	0.00	0.00	-	0.00	酒精味
异戊醇	1.7	14.47	-	-	-	酒精气味
桉叶油醇	12	0.33	-	3.35	0.75	薰衣草油似的韵调
1-戊醇	4 000	0.00	0.01	-	-	酒香、醚香
正己醇	8	7.30	6.72	-	-	青草味
1-辛烯-3-醇	1	100.00	48.02	4.98	-	蘑菇味
2-乙基己醇	13	4.25	-	-	-	甜味和淡淡的花香
芳樟醇	6	4.21	17.05	-	17.31	薰衣草香
松油醇	330	-	-	-	0.02	松木和丁香似的香气
正壬醇	50	0.11	-	-	-	青草味
4-萜品醇	340	-	0.07	-	-	肉豆蔻、麝香味
糠醇	9 562	-	-	0.00	-	苦味
酯类						
丁酸乙酯	1	-	-	4.19	1.18	甜香、果香
正己酸乙烯酯	1	6.62	42.25	-	-	青苹果味
乳酸乙酯	14 000	-	-	-	0.00	水果、奶油香气
辛酸乙酯	26	-	-	1.01	0.26	白兰地酒香
乙酸芳樟酯	9	-	0.83	-	-	花果香
酮类						
2,3-丁二酮	2.3	2.99	-	-	-	黄油味
2-戊酮	28	0.18	-	-	-	酒和丙酮气味
2-庚酮	140	0.12	-	-	-	葡萄柚、柠檬香
3-羟基-2-丁酮	800	0.03	-	-	-	酸奶味
3-辛酮	18	0.44	-	-	-	清香、干酪味
胡椒酮	680	-	-	0.02	-	樟脑气味
酚类						
丁香酚	6	-	-	100.00	-	强烈的丁香香气
烃类						
茴香脑	15	-	10.93	-	-	甜味、茴香味
十二碳烷	110	0.07	0.12	-	-	刺激味
四氯乙烯	770	0.00	0.01	0.01	0.00	醚样气味
桧烯	1 500	-	-	0.01	0.00	胡椒、松节油、木材味
月桂烯	13	-	-	-	0.16	胡椒香、辛香
其它						
2-正戊基呋喃	6	1.00	3.05	22.34	9.62	青豆、黄油

注:-未检测出该类物质。

2.3 糟肉加工过程中电子鼻的响应

采用电子鼻技术检测糟肉加工过程中的挥发性风味物质，以此对糟肉中整体风味的变化进行判断。

由图 1 可知，4 个加工阶段所呈现出的气味轮廓曲线明显。R6 传感器的信号强度较大，说明糟肉在加工过程中所产生的烷类化合物气味强，且在不同阶段的强度不同，腌制期达到最大，与 GC-MS 检测所得烃类物质种类最多，且在腌制期相对含量最高的结论一致。含硫化合物是产生基本肉香味的关键物质^[38]，R7 传感器对硫化合物敏感性强，在本研究中显现出的信号强度较大，腌制期的信号强度最大，说明这个阶段的含硫化合物较多，肉香较浓，GC-MS 的检测结果中含硫化合物大量存在于腌制期的结论一致。R8 传感器的信号强度较大，表明醇类、醛酮类的含量较大，与 GC-MS 的检测结果相符。而 R1、R3、R4、R5、R10 传感器的响应值较小，说明加工阶段中芳烃化合物、烯烃以及脂肪族类化合物较少。因此，烷类、硫化物以及醇类、醛酮类是糟肉产品中的主要风味物质。

2.4 糟肉加工过程中电子鼻风味检测的 PCA

基于筛选出的关键挥发性物质，采用 PCA 统计法对糟肉的 4 个加工阶段进行分析。由图 2 可知，PC1 贡献率为 98.3%，PC2 贡献率为 1.3%，总贡献率达到 99.6%(>85%)，说明 PC1 和 PC2 具备反映样品特点的要求，且糟肉风味变化主要由 PC1 决定。可以看出，不同加工阶段糟肉挥发性风味物质整体可分为两组，原料期和炖煮期为一组，腌制期和蒸煮期为一组，当不同加工时期的糟肉重叠或接近时，则可以说明它们产生的挥发性风味物质相似。两组的差异集中于横轴，说明腌制后糟肉的风味产生了较大的变化，结合电子鼻雷达图得出腌制期含硫化物最多、肉香较浓，可知腌制期是影响糟肉风味的重要阶段。

2.5 糟肉加工过程中的感官分析

由图 3 可见，糟肉的总体感官评分随着制作过程的进行而逐渐提高，腌制期和蒸煮期在滋味和气味方面显著高于其余阶段。说明随着制作工艺的变化，糟肉的风味质量逐渐良好，这与该阶段加入香辛料且基于加热滋味和气味释放等因素有

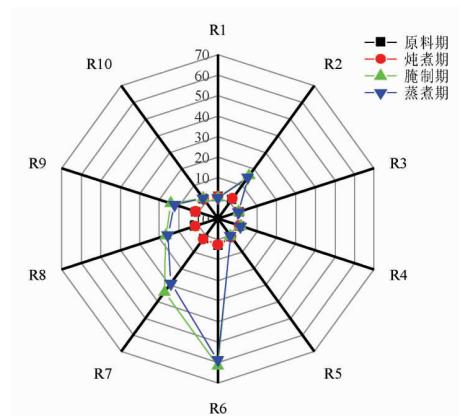


图 1 糟肉加工过程中的电子鼻雷达图

Fig.1 Electronic nose radar chart of stewed pork with sufu processing

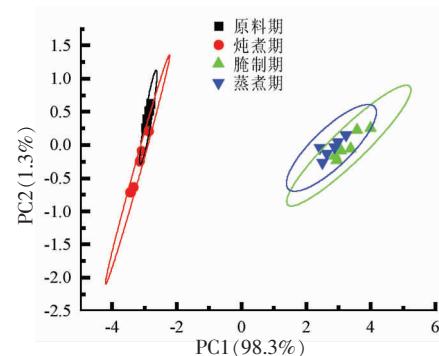


图 2 糟肉加工过程中的 PCA 图

Fig.2 PCA diagram of stewed pork with sufu during processing

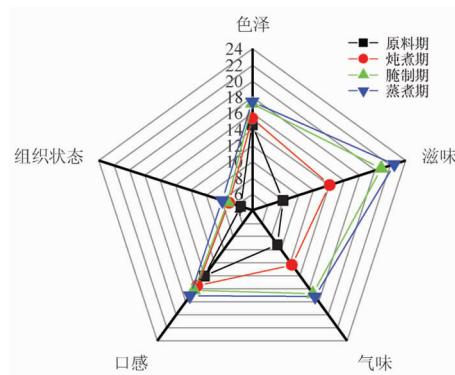


图 3 糟肉加工过程中的感官分析雷达图

Fig.3 Sensory analysis radar of stewed pork with sufu processing

关。这与 HS-SPME-GC-MS 和 E-Nose 结果显示糟肉在腌制期开始气味有较大改变且总相对含量达到最大的结果相符。

3 结论

采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用结合电子鼻技术对兰州糟肉加工过程中产生的挥发性风味物质进行分离鉴定。结果表明,兰州糟肉在原料期、炖煮期、腌制期和蒸煮期4个阶段共产生84种挥发性风味物质,主要是烃类、醇类、酯类、醛类、酮类、酸类、酚类和杂环化合物。4个阶段分别鉴定出37,23,23种和40种挥发性风味物质,4个阶段共有的风味化合物为5种,包括四氯乙烯、甲苯、正己醛、2-正戊基呋喃、乙腈。ROAV分析结果显示,异丁醛、异戊醛、正己醛、正庚醛、正辛醛、壬醛、柠檬醛、异戊醇、桉叶油醇、正己醇、1-辛烯-3-醇、2-乙基己醇、芳樟醇、丁酸乙酯、正己酸乙烯酯、辛酸乙酯、2,3-丁二酮、丁香酚、茴香脑、2-正戊基呋喃共20种物质是兰州糟肉的关键风味物质。电子鼻测定结果显示烷烃类、硫化合物风味活性较强,腌制期对兰州糟肉风味的影响较大。

参 考 文 献

- [1] HAN D, ZHAGN C H, FAUCONNIER M L. Effect of seasoning addition on volatile composition and sensory properties of stewed pork[J]. Foods, 2021, 10(1): 1–30.
- [2] 马菲, 郁延军, 刁欣悦. 酱制时间对传统酱卤猪肉制品风味及质构变化规律的影响[J]. 食品与机械, 2019, 35(9): 55–63.
MA F, XUN Y G, DIAO X Y. Effects of sauce time on flavor and texture change of traditional sauce and braised pork products[J]. Food & Machinery, 2019, 35(9): 55–63.
- [3] 朱萌, 王德鹏, 汪兰, 等. 酱卤鸭脖储藏期风味变化[J]. 中国调味品, 2018, 43(8): 57–61.
ZHU M, WANG D P, WANG L, et al. Flavor changes of stewed duck necks during storage [J]. China Condiment, 2018, 43(8): 57–61.
- [4] DA D D, NIAN Y Q, SHI J, et al. Characterization of specific volatile components in braised pork with different tastes by SPME-GC/MS and electronic nose[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2021, 45(5): 1–14.
- [5] 贡慧, 史智佳, 杨震, 等. 反复煮制酱牛肉老汤挥发性风味物质的变化趋势[J]. 肉类研究, 2017, 31(12): 41–49.
- [6] 吴倩蓉, 朱宁, 陈松, 等. 加工工艺对酱牛肉中蛋白质降解及风味物质的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(12): 76–84.
WU Q R, ZHU N, CHEN S, et al. Changes in protein degradation and flavor substances in sauce beef during processing[J]. Food Science, 2021, 42(12): 76–84.
- [7] 黄易安, 徐耀. 不同杀菌方式对酱卤肉制品中风味成分的影响[J]. 中国调味品, 2019, 44(4): 89–92, 112.
HUANG Y A, XU Y. Effects of different sterilization ways on flavor components in marinated meat products[J]. China Condiment, 2019, 44(4): 89–92, 112.
- [8] 唐春红, 陈旭华, 张春晖, 等. 不同卤制方法对鸡腿肉中挥发性风味化合物的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(14): 123–129.
TANG C H, CHEN X H, ZHANG C H, et al. Effects of different marinating methods on volatile flavor compounds of chicken thigh[J]. Food Science, 2014, 35(14): 123–129.
- [9] 孙灵霞, 赵改名, 李苗云, 等. 八角茴香添加量对卤鸡腿挥发性风味的影响[J]. 现代食品科技, 2015, 31(11): 324–331.
SUN L X, ZHAO G M, LI M Y, et al. Effects of vario of star anise (*Illicium verum*) on the volatile compounds in marinated chicken drumsticks[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(11): 324–331.
- [10] SHI J, NIAN Y Q, DA D D, et al. Characterization of flavor volatile compounds in sauce spareribs by gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose[J]. Lwt -food Science and Technology, 2020, 124: 1–8.
- [11] 唐霄, 郑兰亭, 孙杨瀛, 等. 盐水鹅与酱鹅营养成分及主体风味物质比较分析[J]. 食品科学, 2018, 39(24): 225–230.
TANG X, ZHENG L T, SUN Y Y, et al. Comparative analysis of nutritional composition and main flavor compounds of salted goose and braised goose [J]. Food Science, 2018, 39(24): 225–230.

- [12] WANG Y, SONG H L, ZHANG Y, et al. Determination of aroma compounds in pork broth produced by different processing methods[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2016, 31(4): 319–328.
- [13] 李超, 柯润辉, 王明, 等. 气相色谱-嗅闻仪/质谱仪检测技术在食品香气物质分析中的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(2): 293–298.
- LI C, KE R H, WANG M, et al. Research progress of on analysis of food aroma substances by GC-O/MS[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(2): 293–298.
- [14] WANG Z L, CAI R, YANG X D, et al. Changes in aroma components and potential Maillard reaction products during the stir-frying of pork slices[J]. Food Control, 2020, 123: 1–13.
- [15] 刁小琴, 孙薇婷, 徐筱君, 等. 肉制品风味物质分析及其在加工中变化的研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(8): 2991–2999.
- DIAO X Q, SUN W T, XU X J, et al. Research progress on analysis of flavor compounds in meat products and their changes during processing [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12 (8): 2991–2999.
- [16] JIA W S, LIANG G, WANG Y L, et al. Electronic noses as a powerful tool for assessing meat quality: a mini review [J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(10): 2916–2924.
- [17] 王勇勤, 郭新, 黄笠原, 等. 基于电子鼻和气相色谱-质谱联用技术分析不同贮藏时间羊肉火腿香气成分[J]. 食品科学, 2019, 40(2): 215–221.
- WANG Y Q, GUO X, HUANG L Y, et al. Analysis of volatile compounds of mutton ham with different storage times based on electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2019, 40(2): 215–221.
- [18] 王瑞花, 田金虎, 姜万舟, 等. 基于电子鼻和气相质谱联用仪分析葱姜蒜复合物对炖煮猪肉风味物质的影响[J]. 中国食品学报, 2017, 17(4): 209–218.
- WANG R H, TIAN J H, JIANG W Z, et al. Analysis of the effects of onion, ginger and garlic complexes on flavor compounds of stewed pork based on electronic nose and gas mass spectrometry [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(4): 209–218.
- [19] 毛永强, 李彦虎, 负建民, 等. 传统陇西腊肉制作过程中挥发性风味物质变化分析[J]. 食品与发酵工
业, 2021, 47(4): 144–152.
- MAO Y Q, LI Y H, YUN J M, et al. The analysis of volatile flavor compounds in traditional longxi bacon production[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(4): 144–152.
- [20] 刘薇, 陈敏, 徐雅倩, 等. 烤制时间对中式烤五花肉挥发性风味物质的影响[J]. 中国调味品, 2021, 46(10): 54–58.
- LIU W, CHEN M, XUN Y Q, et al. Effects of roasting time on the volatile flavor compounds of Chinese roasted pork belly [J]. China Condiment, 2021, 46(10): 54–58.
- [21] 张哲奇, 臧明伍, 张凯华, 等. 蒸制时间对粉蒸肉挥发性风味成分的影响[J]. 食品科学, 2018, 39 (12): 205–211.
- ZHANG Z Q, ZANG M W, ZHANG K H, et al. Effect of steaming time on volatile flavor components of steamed pork with rice[J]. Food Science, 2018, 39(12): 205–211.
- [22] 李素, 周慧敏, 张顺亮, 等. 不同加水量腌制酱牛肉中挥发性风味物质变化[J]. 食品科学, 2019, 40 (10): 199–205.
- LI S, ZHOU H M, ZHANG S L, et al. Changes of volatile flavor compounds in spiced beef marinated with different water contents[J]. Food Science, 2019, 40(10): 199–205.
- [23] 胡强, 张文婷, 王延云, 等. 不同重量乐山卤鸭子特征风味物质比较[J]. 中国调味品, 2020, 45(12): 63–67.
- HU Q, ZHANG W T, WANG Y Y, et al. Comparison of characteristic flavor substances of Leshan marinated ducks with different weights [J]. China Condiment, 2020, 45(12): 63–67.
- [24] 李素, 周慧敏, 赵冰, 等. 卤汤牛肉贮藏过程中挥发性风味物质分析[J]. 食品科学, 2020, 41(18): 203–209.
- LI S, ZHOU H M, ZHAO B, et al. Analysis of volatile flavor compounds in stews beef with broth during storage [J]. Food Science, 2020, 41 (18): 203–209.
- [25] AI-DALALI S, LI C, XU B C. Evaluation of the effect of marination in different seasoning recipes on the flavor profile of roasted beef meat via chemical and sensory analysis[J]. Journal of Food Biochemistry, 2021, 46(6): 1–19.
- [26] 周慧敏, 张顺亮, 郝艳芳, 等. HS-SPME-GC-MS-

- O结合电子鼻对坨坨猪肉主体风味评价分析[J]. 食品科学, 2021, 42(2): 218–226.
- ZHOU H M, ZHANG S L, HAO Y F, et al. Analysis of major flavor components of tuotuo pork, a traditional meat product in Liangshan, Southwest China's Sichuan, by HS-SPME-GC-MS-O combined with electronic nose[J]. Food Science, 2021, 42(2): 218–226.
- [27] 白婷, 詹博文, 汪正熙, 等. 回锅肉不同加工阶段的风味特征分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(8): 244–257.
- BAI T, JIU B W, WANG Z X, et al. Flavor components in different processing stages of twice-cooked pork[J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(8): 244–257.
- [28] 张翀, 雷艳平, 王丹妮, 等. 红曲霉菌混合制曲高盐稀态发酵过程挥发性物质的变化[J]. 食品工业科技, 2021, 42(13): 51–58.
- ZHANG C, LEI Y P, WANG D N, et al. Variation of volatile substances in high-salt dilute fermentation process of Monascus mixed Koji production[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(13): 51–58.
- [29] 张顺亮, 王守伟, 成晓瑜, 等. 湖南腊肉加工过程中挥发性风味成分的变化分析[J]. 食品科学, 2015, 36(16): 215–219.
- ZHANG S L, WANG S W, CHENG X Y, et al. Changes in volatile flavor components during Hunan cured meat processing[J]. Food Science, 2015, 36(16): 215–219.
- [30] 张哲奇, 贲明伍, 张凯华, 等. 关键工艺对粉蒸肉挥发性特征风味形成的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(4): 222–228.
- ZHANG Z Q, ZANG M W, ZHANG K H, et al. Effect of key processing steps on formation of volatile flavor components in steamed pork with rice [J]. Food Science, 2019, 40(4): 222–228.
- [31] 贲明伍, 张凯华, 王守伟, 等. 基于 SPME-GC-O-MS 的清真酱牛肉加工过程中挥发性风味成分变化分析[J]. 食品科学, 2016, 37(12): 117–121.
- ZANG M W, ZHANG K H, WANG S W, et al. Changes in volatile flavor components during the processing of Islamic spiced beef analyzed by solid phase[J]. Food Science, 2016, 37(12): 117–121.
- [32] 刘玉兰, 舒垚, 孙国昊, 等. 花生品种对花生酱风味及综合品质的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(9): 15–21.
- LIU Y L, SHU Y, SUN G H, et al. Effects of different varieties of peanuts on the flavor and quality of peanut butter[J]. Food Science, 2021, 42(9): 15–21.
- [33] THOMAS C, MERCIER F, TOURNAYRE P, et al. Effect of nitrite on the odourant volatile fraction of cooked ham[J]. Food Chemistry, 2013, 139(1): 432–438.
- [34] 陆宽, 王雪雅, 孙小静, 等. 电子鼻结合顶空 SPME-GC-MS 联用技术分析贵州不同品种辣椒发酵后挥发性成分[J]. 食品科学, 2018, 39(4): 199–205.
- LU K, WANG X Y, SUN X J, et al. Analysis of the Volatile components of fermented hot pepper from different varieties grown in Guizhou by electronic nose combined with SPME-GC-MS[J]. Food Science, 2018, 39(4): 199–205.
- [35] 朱文政, 严顺阳, 徐艳, 等. 顶空固相微萃取-气质联用分析不同烹制时间红烧肉挥发性风味成分[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(2): 247–253.
- ZHU W Z, YAN S Y, XU Y, et al. Analysis of volatile flavor components of braised pork with different cooking time by SPME-GC-MS[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(2): 247–253.
- [36] 刘颜, 张兴国, 谢飞, 等. 天然香辛料对卤煮羊肉挥发性风味物质的影响[J]. 江苏农业学报, 2021, 37(4): 1016–1024.
- LIU Y, ZHANG X G, XIE F, et al. Effect of natural spices on the volatile flavor of stewed mutton[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2021, 37(4): 1016–1024.
- [37] 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): 51–58.
- FENG L, DENG S L, HUANG M, et al. Effect of palatase on lipid hydrolysis, lipid oxidation and sensory attributes of Chinese sausage[J]. Food Science, 2015, 36(1): 51–58.
- [38] 陈海涛, 张宁, 孙宝国. SPME 或 SDE 结合 GC-MS 分析贾永信十香酱牛肉的挥发性风味成分[J]. 食品科学, 2012, 33(18): 171–176.
- CHEN H T, ZHANG N, SUN B G. Analysis of volatile compounds in Jiayongxin spiced beef by sol-

id phase microextraction or simultaneous distillation extraction coupled with gas chromatography-mass

spectroscopy[J]. Food Science, 2012, 33(18): 171–176.

Analysis of Volatile Flavor Components in Lanzhou Stewed Pork with Sufu during Processing

Liu Hongna^{1,2}, Liang Xiaolin^{1,2}, Tian Yue¹, Shi Haoping¹, Ding Bo¹, Yang Jutian^{1*}

(¹College of Life Science and Engineering, Northwest Minzu University, Lanzhou 730030

²China-Malaysia National Joint Laboratory, Biomedical Research Center, Northwest Minzu University, Lanzhou 730030)

Abstract The changes in volatile flavor components in Lanzhou stewed pork with sufu at different processing steps were analyzed. The volatile flavor components in the four stages of raw material, stewing, curing, and cooking stage were separated and identified by solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS) and electronic nose. The key volatile flavor components were determined by relative odor activity values (ROAV). The results showed that a total of 84 volatile components were identified in the processing of Lanzhou stewed pork with sufu, 5 of which were detected in all 4 processing steps, including tetrachloroethylene, toluene, hexanal, 2-pentylfuran and acetonitrile. The number of volatile components in the 4 processing steps were 37, 23, 23 and 40, respectively. The total relative content increased first and then decreased, and reached the maximum in the curing stage. The relative odor activity value showed that aldehydes and alcohols played a dominant role in the key volatile flavor components and contribute a lot to the flavor of Lanzhou stewed pork with sufu processing steps. The results of electronic nose showed that the flavor activity of alkanes and sulfur components was strong, and the curing stage had a great influence on the flavor of Lanzhou stewed pork with sufu.

Keywords Lanzhou stewed pork with sufu; solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; electronic nose; volatile flavor component