

## 不同压力下猪肉香精挥发性风味成分的差异性

乔凯娜, 王琳涵, 孔 琰, 张玉玉\*, 孙宝国, 陈海涛, 孙 颖

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

**摘要:** 为了考察不同压力下猪肉香精挥发性风味成分的差异性, 采用固相微萃取法 (SPME) 分别萃取常压和加压热反应条件下制备的猪肉香精中挥发性风味成分, 并结合气相色谱-质谱联用技术 (GC-MS) 和气相色谱-嗅闻技术 (GC-O) 进行鉴定。结果显示: 常压制备的猪肉香精中共鉴定出 45 种挥发性成分, 其种类及质量分数分别为: 烃类 5 种 (6.58%), 醛类 16 种 (21.20%), 醇类 10 种 (6.07%), 酸类 8 种 (3.15%), 杂环及其他化合物 6 种 (37.19%)。加压制备的猪肉香精中共鉴定出 38 种挥发性成分, 包括烃类 3 种 (1.49%), 醛类 14 种 (9.65%), 醇类 6 种 (1.96%), 酯类、酮类和酸类共计 5 种 (2.89%), 杂环及其他化合物 10 种 (47.73%)。两者均鉴定出的化合物有 22 种, 包括苯甲醛、枯茗醛、蘑菇醇、4-甲基-5-羟乙基噻唑、茴香脑等。通过常压热反应方式制备的猪肉香精中主要挥发性风味成分较多, 更接近厨房菜肴。

**关键词:** 猪肉香精; 热反应; 挥发性风味成分; 固相微萃取-气相色谱-质谱联用; 气相色谱-嗅闻技术; 香料与香精  
中图分类号: TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2018) 07-1188-08

## Difference of Volatile Flavor Compounds of Pork Flavor under Different Pressure

QIAO Kai-na, WANG Lin-han, KONG Yan, ZHANG Yu-yu\*,  
SUN Bao-guo, CHEN Hai-tao, SUN Ying

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

**Abstract:** In order to explore the difference of the volatile flavor components of pork flavor under different pressure, volatile flavor components of pork flavor of thermal reaction in atmospheric pressure and pressurization were extracted by solid-phase micro extraction (SPME), and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-olfactometry spectrometry (GC-O). The results showed that a total of 45 volatile compounds were identified in the pork flavor by atmospheric pressure, including 5 hydrocarbons (6.58%), 16 aldehydes (21.20%), 10 alcohols (6.07%), 8 acids (3.15%), 6 heterocyclic compounds and others (37.19%). A total of 38 volatile compounds were identified in the pork flavor of pressurization, including 3 hydrocarbons (1.49%), 14 aldehydes (9.65%), 6 alcohols (1.96%), 5 kinds of esters, ketones and acids (2.89%), 10 heterocyclic compounds and others (47.73%). Twenty-two volatile compounds were detected by both extraction methods including benzaldehyde, cuminaldehyde, 1-octen-3-ol, 4-methyl-5-thiazoleethanol, anethole, and so on. The characteristic of the mainly volatile compounds in pork flavor under atmospheric pressure had a better quality than that under pressurization, which was more close to the flavor of dishes.

**Key words:** pork flavor; thermal reaction; volatile flavor compounds; SPME-GC-MS; GC-O; perfumes and essences

**Foundation items:** the National Key R & D Program of China (2016YFD0400705), Supported by the

收稿日期: 2017-06-30; 定用日期: 2017-11-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170524

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFD0400705); 国家自然科学基金 (31401604)

作者简介: 乔凯娜 (1994—), 女, 硕士生, E-mail: qiaokn@163.com。联系人: 张玉玉 (1982—), 女, 博士, 副教授, E-mail: zhangyy2@163.com。

National Natural Science Foundation of China (31401604)

猪肉肉质鲜美可口, 富含蛋白质、脂肪、软骨素(酸性粘多糖)以及矿物质等多种营养物质。其酶解液和多种氨基酸、蛋白质等物质在高温下发生 Maillard 反应<sup>[1]</sup>后能产生浓郁、醇厚的香气, 可以提升肉制品的整体可接受性。在反应过程中加入生姜, 可以有效掩盖肉制品具有的腥味、臭味等不良气味, 使肉制品味道更加鲜美醇厚<sup>[2]</sup>。

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。Donald<sup>[3]</sup>对煮猪肉和烤猪肉的研究发现, 源自热氧化的醛、醇以及杂环化合物在挥发性成分中占主导地位; Mahinda<sup>[4]</sup>等对猪肉、鸡肉和牛肉的挥发性成分通过 GC-MS 对比分析得出, 在猪肉中醛类、醇类、含氮含硫化合物是主要挥发性成分; 陈冠清<sup>[1]</sup>等对热反应条件下制备的猪肉香精的挥发性气味活性物质进行分析得出, 2-戊基呋喃、己醛、1-辛烯-3-醇是对肉香味作出重要贡献的关键芳香活性成分; 张喆<sup>[5]</sup>等利用全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析了形成肉味香精的特征风味成分为: 醛类、杂环类物质及含硫化合物; 王瑞花<sup>[6]</sup>等分析了烹制方法对猪肉挥发性风味物质的不同作用; Wang<sup>[7]</sup>等对猪肉汤进行 GC-MS-O 分析得出, 乙酸乙酯、己醛、2-丁酮和 3-甲硫基丙醛是主要芳香活性化合物; Cui<sup>[8]</sup>等对热反应猪肉香精的挥发性风味物质分析得出, 对挥发性香气成分贡献大的是呋喃类、醛类、酮类成分; 钱敏<sup>[9]</sup>等利用 SPME-GC-MS 法分析了猪肉香精的挥发性成分, 发现呋喃、吡嗪、噻唑、噻吩类化合物是煮猪肉香气的关键性成分。目前, 关于对比分析常压和加压热反应条件下制备的猪肉香精中挥发性风味成分差异性的报道还较少。

为了进一步优化猪肉香精的风味, 使其更贴近厨房菜肴的原味。本文以复配好的猪肉、姜为主要原料, 采用蛋白酶解技术, 经 Maillard 反应制备猪肉风味香精。采用固相微萃取法 (SPME) 结合气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术和气相色谱-嗅闻 (GC-O) 技术对猪肉香精挥发性风味成分进行了鉴定, 旨在为猪肉香精的工业化生产提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

猪后尖肉、生姜、桂皮、八角、肉蔻、小茴香、白芷、香叶、山柰、陈皮、鼠尾草, 购于北京市永辉超市; 中性蛋白酶、风味蛋白酶、木瓜蛋白酶、

纤维素酶, 均为食品级, 广西南宁庞博生物有限公司; 葡萄糖、木糖、硫胺素(V<sub>B1</sub>)、半胱氨酸、谷氨酸、精氨酸、脯氨酸、核苷酸二钠 (I+G), 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 (HVP), 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; C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub> 正构烷烃, 色谱纯, 国药集团化学试剂有限公司; 氮气 (体积分数 99.9%), 北京氮普北分气体工业有限公司。

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 Carboxen/PDMS 萃取头), 美国 Supelco 公司; TRACE 1310 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Thermo 公司; ODP 嗅闻仪, 德国 Gerstel 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 猪肉酶解液的制备

将猪肉去除肥肉, 切成边长约 2 cm 的小块, 瘦肉放入绞肉机中搅碎, 取搅碎后的瘦肉 30.00 g, 按瘦肉与水质量比为 1:1 混匀, 加热搅拌, 待温度达到 50 °C 时, 加入 0.1% (以瘦肉质量为基准, 下同) 的中性蛋白酶、0.1% 的木瓜蛋白酶、0.2% 的风味蛋白酶进行酶解, 酶解 1 h, 酶解结束后迅速升温至 85 °C, 维持 10 min 灭酶活, 得到猪肉酶解液。

#### 1.2.2 姜汁酶解液的制备

取姜 20.00 g, 按姜与水质量比为 1:1 混匀搅碎, 加热搅拌, 待温度达到 50 °C 时, 加入 0.2% (以姜质量为基准) 的纤维素酶进行酶解, 酶解 1 h, 酶解结束后迅速升温至 85 °C, 维持 10 min 灭酶活, 得到姜汁酶解液。

#### 1.2.3 猪肉香精的制备

根据本实验室前期的研究结果<sup>[10]</sup>并进行了改进, 最终得到了以下热反应条件: 猪肉酶解液 18.750 g、姜酶解液 0.400 g、猪骨油 7.200 g、酵母膏 0.900 g、HVP 1.350 g、葡萄糖 5.000 g、D-木糖 1.000 g、半胱氨酸 0.730 g、谷氨酸 0.730 g、精氨酸 0.730 g、脯氨酸 0.730 g、V<sub>B1</sub> 0.270 g、I+G 0.162 g、八角 0.100 g、桂皮 0.020 g、肉蔻 0.100 g、小茴香 0.200 g、白芷 0.200 g、香叶 0.025 g、山柰 0.050 g、陈皮 0.050 g、鼠尾草 0.200 g。将热反应原料加入四口烧瓶中混合均匀, 在 95 °C 下反应 45 min, 即得到常压方式制得的猪肉风味香精。将热反应原料加入三角瓶中混合均匀后放入高压 (0.11~0.12 MPa) 装置中, 在 120 °C 下反应 15 min, 即得到加压方式制备的猪肉风味香精。

### 1.2.4 SPME 提取挥发性成分

取热反应猪肉风味香精样品 5 g, 放入 15 mL 样品瓶中, 用聚四氟乙烯隔垫密封, 60 °C 下水浴平衡 30 min, 插入萃取纤维头, 顶空萃取 1 h, 然后在 GC-MS 进样口解析 5 min, 进行气质联机分析。

### 1.2.5 GC-MS 联机条件

GC 条件: TG-WAXMS 毛细管柱 (30 m×250 mm×0.25 μm); 进样口温度 250 °C; 升温程序: 起始温度 40 °C, 保持 1 min, 以 4 °C/min 升至 100 °C 保持 1 min, 以 3 °C/min 升至 150 °C 保持 1 min, 以 6 °C/min 升至 190 °C 保持 1 min, 再以 8 °C/min 升至 230 °C 保持 1 min; 载气 (He) 流速 1.00 mL/min, 不分流进样, 进样量为 1 μL。

MS 条件: 电子轰击 (EI) 离子源, 电子能量 70 eV; 离子源温度 230 °C; 四级杆温度 150 °C; 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。

### 1.2.6 GC-O 条件

GC-O 条件与 GC-MS 条件保持一致。GC-O 实验由 5 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 5 位以上评价员都闻到的化合物选定为关键性风味成分<sup>[11]</sup>。

### 1.2.7 正构烷烃测定保留指数 (RI)

将正构烷烃作为标准物单独进样, 进样量 0.1 μL, 分流比 100:1。升温程序和待测样品条件一致。

### 1.3 数据处理定性分析

定性分析: 挥发性物质的鉴定结果根据 NIST11 谱库检索和 RI 结合手动检索来确定。RI 的计算公式如下<sup>[12]</sup>。

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

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的调整保留时间, min;  $t'(n+1)$  为具有  $n+1$  个碳原子的正构烷烃的调整保留时间, min。

定量分析: 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。

## 2 结果与讨论

### 2.1 两种样品的总离子流图

采用固相微萃取法, 对常压和加压热反应条件下制备的猪肉香精中挥发性成分进行 GC-MS 分析, 得到的色谱总离子流图如图 1、2 所示。根据对图 1、2 中有效峰对应化合物的检索可得到表 1 相关数据。

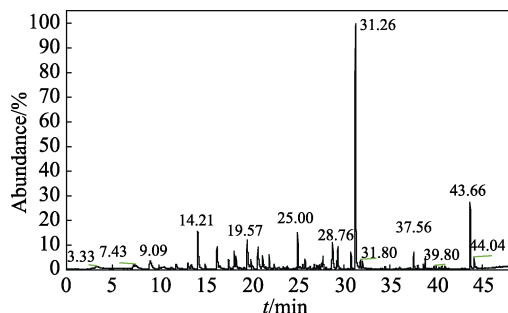


图 1 常压制备的猪肉香精总离子流色谱图

Fig. 1 TIC of volatile compounds of pork flavor under atmospheric pressure by SPME

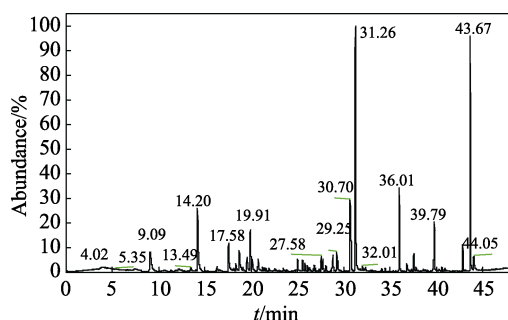


图 2 加压制备的猪肉香精总离子流色谱图

Fig. 2 TIC of volatile compounds of pork flavor under pressurization by SPME

### 2.2 SPME 提取常压和加压热反应条件下制备猪肉香精的风味物质

通过 SPME 法, 提取常压和加压热反应条件下制备猪肉香精中挥发性风味成分, 其 GC-MS 鉴定结果如表 1 所示。提取常压和加压条件下制备的猪肉香精挥发性风味成分种类及其质量分数如表 2 所示。由表 1、表 2 可以看出, 从常压热反应条件下制备的猪肉香精中共鉴定出 45 种挥发性成分, 包括烃类 5 种, 醛类 16 种, 醇类 10 种, 酸类 8 种, 杂环类成分 2 种, 其他成分 4 种。从加压热反应条件下制备的猪肉香精中共鉴定出 38 种挥发性成分, 包括烃类 3 种, 醛类 14 种, 醇类 6 种, 酯类 2 种, 酮类 1 种, 酸类 2 种, 杂环类成分 4 种, 其他成分 6 种。两者中共同鉴定出的挥发性成分有 22 种, 包括烃类 2 种, 醛类 9 种, 醇类 5 种, 酸类 2 种, 杂环 1 种及其他成分 3 种。常压热反应条件下制备的猪肉香精中的挥发性成分稍多于加压, 但挥发性风味成分的种类并无明显差别。两者之中醛类成分所占的质量分数较高, 常压样品中占 21.20%, 加压中占 9.65%。此外, 两者中检测到茴香脑占挥发性风味成分的质量分数较大, 常压中占 29.61%, 加压中占 20.24%。在所鉴定出的挥发性成分中对猪肉香精可能具有重要贡献的化合物有  $\alpha$ -蒎烯、辛醛、壬醛、苯甲醛、反-2-壬烯醛、2-十一烯醛、桔萜醛、反,反-2,4-癸二烯醛、对甲氧基苯甲醛、蘑菇醇、芳樟醇、

4-萜烯醇、13-十六烷-1-醇、壬酸、4-甲基-5-羟乙基 噻唑、2-戊基呋喃、草蒿脑及茴香脑。

表1 常压和加压热反应条件下制得猪肉香精中挥发性风味成分的GC-MS鉴定结果

Table 1 Analysis of GC-MS identification of volatile compounds of pork flavor under atmospheric pressure and pressurization

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	质量分数/%		RI (计算/文献)	定性方法
				常压	加压		
烃类							
1	10.36	右旋萜二烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	0.13	0.06	1196/...	MS
2	19.57	$\alpha$ -蒎烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	3.94	1.39	1484/1493	MS/RI
3	27.38	$\gamma$ -衣兰油烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.48	—	1705/1690	MS/RI
4	27.77	$\beta$ -红没药烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1.23	—	1716/1738	MS/RI
5	28.63	$\alpha$ -法尼烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	—	0.04	1741/1736	MS/RI
6	29.24	顺- $\beta$ -金合欢烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	0.80	—	1759/1648	MS
共计				6.58	1.49		
醛类							
1	7.27	己醛	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	0.51	—	1082/1097	MS/RI
2	10.07	庚醛	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	0.33	—	1185/1185	MS/RI
3	13.13	辛醛	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	0.86	0.06	1287/1297	MS/RI
4	16.31	壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	2.66	0.40	1390/1390	MS/RI
5	17.54	反-2-辛烯醛	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	1.20	—	1426/1437	MS/RI
6	18.72	糠醛	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	—	1.78	1460/1460	MS/RI
7	20.73	苯甲醛	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	2.53	1.08	1517/1530	MS/RI
8	21.22	反-2-壬烯醛	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	1.47	0.28	1531/1544	MS/RI
9	22.58	5-甲基呋喃醛	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	—	0.19	1570/1567	MS/RI
10	24.88	苯乙醛	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O	—	0.07	1635/1648	MS/RI
11	25.00	顺-2-癸烯醛	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	4.04	—	1638/1618	MS/RI
12	25.02	反-2-癸烯醛	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	—	0.83	1639/1630	MS/RI
13	26.32	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	—	0.30	1675/1696	MS/RI
14	27.05	反,反-2,4-壬二烯醛	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	0.36	—	1696/1702	MS/RI
15	27.16	4-乙基苯甲醛	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	0.38	—	1699/1719	MS/RI
16	28.08	柠檬醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	0.21	0.41	1725/1716	MS/RI
17	28.76	2-十一烯醛	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O	2.67	0.51	1745/1755	MS/RI
18	29.63	枯茗醛	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	0.13	0.06	1770/1789	MS/RI
19	30.77	反,反-2,4-癸二烯醛	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	1.83	2.47	1803/1805	MS/RI
20	37.56	对甲氧基苯甲醛	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	1.64	1.21	2013/1980	MS
21	37.99	肉桂醛	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	0.38	—	2030/2037	MS/RI
共计				21.20	9.65		
醇类							
1	11.89	1-戊醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	0.63	—	1246/1252	MS/RI
2	15.00	正己醇	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	0.54	—	1348/1360	MS/RI
3	18.14	1-辛烯-3-醇	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	1.80	0.16	1443/1451	MS/RI
4	21.59	芳樟醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.17	0.18	1542/1540	MS/RI
5	21.93	1-辛醇	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	1.45	—	1551/1546	MS/RI
6	23.45	4-萜烯醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.24	0.25	1594/1606	MS/RI
7	23.88	反-2-辛烯-1-醇	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	0.28	—	1606/1620	MS/RI
8	25.57	糠醇	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	—	0.82	1654/1669	MS/RI
9	25.57	1-壬醇	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> O	0.41	—	1654/1673	MS/RI
10	26.82	松油醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.50	0.45	1689/1675	MS/RI
11	29.00	13-十六烷-1-醇	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O	0.05	0.10	1752/...	MS
共计				6.07	1.96		

续表 1

序号	保留时间/min	化合物名称	分子式	质量分数/%		RI (计算/文献)	定性方法
				常压	加压		
<b>酯类</b>							
1	18.33	甲酸甲酯	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	—	0.65	1449/735	MS
2	26.94	乙酸苏合香酯	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	—	0.23	1693/1693	MS/RI
共计					0.88		
<b>酮类</b>							
1	27.77	胡椒酮	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	—	0.83	1716/1710	MS/RI
共计					0.83		
<b>酸类</b>							
1	32.00	己酸	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0.81	—	1839/1854	MS/RI
2	35.63	庚酸	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	0.13	—	1950/1960	MS/RI
3	36.06	9-十六碳烯酸	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	0.22	—	1963/2957	MS
4	36.49	反-13-十八碳烯酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.07	—	2090/...	MS
5	38.58	辛酸	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	0.47	—	2054/2067	MS/RI
6	40.95	壬酸	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	0.25	0.19	2159/2174	MS/RI
7	41.35	3-羟基月桂酸	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	0.09	—	2179/...	MS
8	44.04	乙酰丙酸	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	1.11	0.99	2315/2325	MS/RI
共计				3.15	1.18		
<b>杂环化合物</b>							
1	22.46	2-戊基吡啶	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> N	0.58	—	1566/1572	MS/RI
2	30.70	3-甲基噻吩醛	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> OS	—	5.35	1801/...	MS
3	35.34	1,2-苯并异噻唑	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS	—	0.05	1941/1955	MS/RI
4	36.01	2-乙酰基吡咯	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	—	6.30	1962/1971	MS/RI
5	43.66	4-甲基-5-羟乙基噻唑	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NOS	5.47	14.22	2293/2311	MS/RI
共计				6.05	25.92		
<b>其他化合物</b>							
1	10.61	桉树脑	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	0.17	—	1204/1204	MS/RI
2	11.35	2-戊基呋喃	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	0.28	0.13	1229/1230	MS/RI
3	20.12	2-乙酰基呋喃	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	—	0.74	1500/1501	MS/RI
4	23.01	2-(7-十七炔氧基)四氢-2H-吡喃	C <sub>22</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	—	0.10	1582/...	MS
5	25.81	草蒿脑	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	1.08	0.55	1661/1661	MS/RI
6	31.26	茴香脑	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	29.61	20.24	1818/1817	MS/RI
7	38.01	3-甲基苯并呋喃	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O	—	0.05	2031/...	MS
共计				31.14	21.81		

注：—表示未检测到；...表示在 NIST11 谱库中未查到；RI 的文献值来源于 NIST11 谱库中的参考文献。定性方法中，MS 为质谱定性，RI 为保留指数定性。

表 2 SPME 萃取常压和加压条件下制备的猪肉香精挥发性风味成分种类及其质量分数

Table 2 Component types and relative content of volatile compounds of pork flavor under atmospheric pressure and pressurization

		烃类	醛类	醇类	酯类	酮类	酸类	杂环化合物	其他化合物
常压	种类	5	16	10	—	—	8	2	4
	质量分数/%	6.58	21.20	6.07	—	—	3.15	6.05	31.14
加压	种类	3	14	6	2	1	2	4	6
	质量分数/%	1.49	9.65	1.96	0.88	0.83	1.18	25.92	21.81

注：—表示未检测到。

由表 2 可知，常压和加压热反应条件下制备的猪肉香精鉴定出的其他类成分、醛类成分的质量分数较高，加压热反应条件下制备的猪肉香精挥发性

成分中杂环类成分的含量明显多于常压，而加压制备的猪肉香精挥发性成分中醛类成分的含量明显低于常压。

由表1、2、3、4可知,常压制备的猪肉香精中检测到的烃类成分有5种,而加压中仅检测到3种。烃类成分主要来源于脂肪酸烷基自由基的均裂<sup>[13]</sup>,本实验鉴定出的烃类成分主要是萜烯类化合物,这些萜烯类化合物气味强烈,呈味阈值较低,在辛香料中含量丰富。如本实验猪肉香精制备过程中所用的生姜。王强伟<sup>[14]</sup>等对鲜姜挥发性风味物质进行了考察,在鲜姜中检测到51种挥发性风味物质,其中,烯烴类28种,质量分数为66.79%,右旋萜二烯、 $\alpha$ -蒎烯、 $\gamma$ -衣兰油烯、 $\beta$ -红没药烯均为鲜姜中的主要挥发性成分,并且这些化合物在本实验制备的猪肉香精中均检测到。汪莉莎等对老姜的挥发性成分进行分析发现,其主要挥发性成分为 $\beta$ -红没药烯、 $\alpha$ -法尼烯等<sup>[15]</sup>; Yu<sup>[16]</sup>等在姜味物质挥发性风味成分的提取中检测到了 $\alpha$ -法尼烯,本文在加压制备的猪肉香精中也存在 $\alpha$ -法尼烯。所以,猪肉香精中检测到的烃类成分可能多数来源于配方中的生姜等辛香料。

表3 嗅闻分析常压条件下制备的猪肉香精主要挥发性风味成分

Table 3 Key aroma compounds of pork flavor under atmospheric pressure identified by GC-O

保留时间/min	化合物名称	香气描述
13.13	辛醛	脂肪香, 烤香
17.54	反-2-辛烯醛	青香, 焦甜香, 脂肪香
20.73	苯甲醛	杏仁
21.22	反-2-壬烯醛	烤肉香气
21.59	芳樟醇	青香, 花香
21.93	1-辛醇	薄荷香气, 花香
23.45	4-萜烯醇	霉香
25.81	草蒿脑	辛香, 茴香
29.63	枯茗醛	辛香
30.77	反, 反-2,4-癸二烯醛	脂肪香
41.35	3-羟基月桂酸	烤香, 脂肪香
43.66	4-甲基-5-羟乙基噻唑	肉香, 酱香

表4 嗅闻分析加压条件下制备的猪肉香精主要挥发性风味成分

Table 4 Key aroma compounds of pork flavor under pressurization identified by GC-O

保留时间/min	化合物名称	香气描述
13.13	辛醛	脂肪香, 烤香
16.31	壬醛	脂肪, 青香
18.72	糠醛	面包甜香
20.12	2-乙酰基呋喃	脂肪香, 甜香
20.73	苯甲醛	杏仁
21.22	反-2-壬烯醛	烤肉香气
21.59	芳樟醇	青香, 花香
28.76	2-十一烯醛	脂肪香, 青香
29.63	枯茗醛	辛香
37.56	对甲氧基苯甲醛	辛香料香
43.66	4-甲基-5-羟乙基噻唑	肉香, 酱香

常压制备的猪肉香精中检测到的醛类成分有16种,其质量占总挥发性风味成分质量的21.20%,加压制备的猪肉香精中检测到醛类成分14种,其质量占总挥发性风味成分质量的9.65%。醛类化合物主要来自于脂肪氧化和氨基酸反应<sup>[17]</sup>,亚油酸是猪肉中含量最丰富的脂肪酸,而辛醛、壬醛、反,反-2,4-癸二烯醛是亚油酸的主要挥发性氧化产物<sup>[18]</sup>。同时,醛类化合物的呈味阈值较低,能够赋予猪肉香精青香、果香和坚果的芳香气味,例如辛醛、壬醛有青草、脂肪香,是猪肉的特征香气成分<sup>[19]</sup>。这些香气成分在常压和加压方式制备的猪肉香精中均有检出,包括辛醛、壬醛、苯甲醛、反-2-壬烯醛、柠檬醛、2-十一烯醛、枯茗醛、反,反-2,4-癸二烯醛和对甲氧基苯甲醛。并且, Cui<sup>[8]</sup>等在对热反应下制备的猪肉香精的挥发性风味成分进行分析发现,苯甲醛、壬醛、己醛等共同形成了猪肉香精的特征香气,得出醛类化合物对猪肉香精香气贡献较大,这与本实验中得到的结论一致。王蒙<sup>[20]</sup>等和 Wang<sup>[7]</sup>等研究清炖猪肉汤香气时发现,稀释因子较高的醛类成分有苯甲醛、反-2-壬烯醛、反,反-2,4-癸二烯醛、枯茗醛。苯甲醛具有杏仁、坚果香气,可能是苯丙氨酸的降解产物,也可能与加入的香辛料有关<sup>[21]</sup>。反-2-壬烯醛有青香、坚果、脂肪香气,这些都是猪肉香精的主要特征成分;反,反-2,4-癸二烯醛具有脂肪油炸和焦香气味;枯茗醛,有枯茗和桂皮类似香辛料的香气<sup>[15,22]</sup>,在加压制备的猪肉香精中有检出,这些成分对猪肉香精整体风味有贡献作用。

常压制备的猪肉香精中检测到的醇类成分有10种,而加压制备的猪肉香精中检测到醇类成分6种。两者挥发性成分中共有的醇类化合物有1-辛烯-3-醇、芳樟醇、4-萜烯醇、松油醇、13-十六烷-1-醇。其中,芳樟醇在有关肉桂和花椒挥发性成分分析中被检测到<sup>[23-24]</sup>,具有青香、花香,这可能与本实验中添加的姜和花椒有关。1-辛烯-3-醇具有蘑菇的特征风味,可能衍生自花生四烯酸的12-氢过氧化物,其呈味阈值仅为0.001 mg/kg,但对整体香气有重要贡献, Donald<sup>[3]</sup>研究发现,在煮猪肉中1-辛烯-3-醇有超高浓度,是关键性风味成分。在本文常压制备的猪肉香精中检测到了1-辛醇,唐琪<sup>[25]</sup>以脂肪酶处理样品中的小分子挥发性物质中鉴定出1-辛醇,具有甜橙和玫瑰样的脂蜡气息,在脂解率较大的样品中含量较高,这可能与本实验猪肉香精中添加的猪骨油在一定温度下分解有关。醇类的呈味阈值较低,对形成肉类风味具有一定作用<sup>[26]</sup>。

加压制备的猪肉香精中检测到甲酸甲酯、乙酸苏合香酯,这两种化合物占挥发性风味成分的质量分数为0.88%。但常压制备的猪肉香精中未检测到

酯类化合物。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相互作用形成的,通常呈水果香味,可能来源于各种醇和酸的酯化作用<sup>[27]</sup>。在热反应过程中,脂类物质通过脱水、脱羧、水解、脱氢和碳碳双键断裂发生热降解,在热降解过程中形成酯、内酯<sup>[28]</sup>。酯类化合物的挥发性较小,仅对整体风味有微弱的调节作用。

常压制备的猪肉香精中未检测到酮类,而在加压制备猪肉香精中检测到了酮类成分胡椒酮,这与本文实验中添加了花椒等香辛料有关。百永铎<sup>[29]</sup>等通过 GC-MS 法分析花椒风味物质鉴定出其香味成分主要有芳樟醇和胡椒酮。酮类成分对肉的挥发性香气的形成也具有重要作用,其定性定量差异是不同挥发性香气差异的主要来源<sup>[30]</sup>。

本实验两种反应方式得到的猪肉香精挥发性成分中共有的酸类物质是壬酸、乙酰丙酸,这两种反应方式得到的酸类化合物大多都是不同的。壬酸具有青香和脂肪气味,酸类物质的呈味阈值较高,对香精的主要风味贡献不大<sup>[31]</sup>。常压方式制备的猪肉香精挥发性成分中酸类物质种类和质量分数均多于加压方式,可能是受热反应温度、时间、压力的影响。

常压制备的猪肉香精中杂环类成分(主要是含硫含氮化合物)检测出 2 种,加压制备的猪肉香精中检测到 4 种,两者检测出的共有的杂环化合物为 4-甲基-5-羟乙基噻唑,其是硫胺素的热降解产物,是组成维生素  $V_{B1}$  的基本结构环,也是合成  $V_{B1}$  的重要中间体<sup>[32]</sup>,具有坚果豆香、奶香、蛋腥气和肉香。含硫含氮化合物主要来源于氨基酸和还原糖之间的 Maillard 反应、氨基酸的降解和硫胺素的热解,这类化合物的呈味阈值较低,但多具有肉香,对猪肉特征风味的形成起关键作用<sup>[33]</sup>。此外,常压制备的猪肉香精中鉴定出了 2-戊基吡啶,而在加压方式中鉴定出了 1,2-苯并异噻唑、3-甲基噻吩醛和 2-乙酰基吡咯。王蒙<sup>[20]</sup>等在猪肉汤挥发性香气成分分析中也鉴定出了含硫化合物 3-甲基噻吩醛。钱敏<sup>[9]</sup>等利用 SPME-GC-MS 的方法分析了猪肉香精的挥发性成分,证明了呋喃、吡嗪、噻唑和噻吩类化合物是煮猪肉香气的关键性特征成分,得出半胱氨酸在 Maillard 反应制备的肉味香精风味中起到重要作用,在肉香味成分中起主导作用。本实验中加入了半胱氨酸、葡萄糖、木糖,这些化合物起到丰富圆润肉香味的作用,对肉香味的形成有重要贡献<sup>[34]</sup>。

两种不同热反应方式制备的猪肉香精产品中检测到茴香脑所占的质量分数最高,常压制备的猪肉香精中茴香脑质量分数为 29.61%,加压制备的猪肉香精中茴香脑质量分数为 20.24%。茴香脑在香辛料中,特别是八角、小茴香、大茴香中含量较多,是

其主要挥发性成分<sup>[35]</sup>。茴香脑带有甜味,具有茴香的特殊香气。此外,在两者中检测到了草蒿脑,草蒿脑在八角茴香的挥发性成分中也被检测到,具有甜味和甘草、茴香气息,这些可能与热反应时加入的香辛料有关。王蒙等在猪肉汤挥发性香气成分中鉴定出了含氮杂环化合物 2-戊基呋喃<sup>[20]</sup>,本文制备的猪肉香精中检测到了 2-戊基呋喃,呈杏仁、坚果、醇香、牛奶、焦糖味香气。刘发光等对野生竹叶花椒挥发油的挥发性成分进行分析得出其主要成分为桉树脑,其质量分数占挥发性成分总质量的 59.11%<sup>[36]</sup>,本文制备的猪肉香精中也检测到了桉树脑,其质量分数占挥发性成分总质量的 0.17%。

### 3 结论

(1) 醛类、醇类在常压和加压两种方式制备的猪肉香精中的质量分数均较高。其中,醛类成分在常压制备的猪肉香精中质量分数为 21.20%,加压制备的猪肉香精中质量分数为 9.65%;醇类成分在常压制备的猪肉香精中质量分数为 6.07%,加压制备的猪肉香精中质量分数为 1.96%。此外,两者中检测到茴香脑所占的质量分数最高,在常压制备的猪肉香精中质量分数为 29.61%,加压制备的猪肉香精中质量分数为 20.24%,这与添加的八角、小茴香等香辛料有重要关系。

(2) 与加压制备的猪肉香精比,常压方式制备的香精相对温和、可操作性强,所鉴定出的挥发性风味成分含量高。常压热反应条件下制备的猪肉香精中主要挥发性风味成分较多,更接近厨房菜肴的原味,这对于猪肉香精的工业化生产具有一定的指导作用。

### 参考文献:

- [1] Chen Guanqing (陈冠清), Song Huanlu (宋焕禄), Zhang Zhenbo (张振波), *et al.* Preparation of pork flavor via thermal reaction and identification of its aroma-active compounds[J]. Food Science (食品科学), 2009, 30(8): 221-226.
- [2] Yuan Guanfu (袁观富), Wei Jie (韦杰), Zheng Erli (郑二丽), *et al.* Study on water-soluble flavor material in fresh ginger and dry ginger by GC-MS[J]. Journal of Anhui Agriculture Science (安徽农业科学), 2014, 42(34): 12304-12306.
- [3] Donald S Mottram. Flavour formation in meat and meat products: a review[J]. Food Chemistry, 1998, 62(4): 415-424.
- [4] Mahinda Wettasinghe, Thava Vasanthan, Feral Temelli, *et al.* Volatile flavor composition of cooked by-product blends of chicken, beef and pork: a quantitative GC-MS investigation[J]. Food Research International, 2001, 34(2/3): 149-158.
- [5] Zhang Zhe (张喆), Zhong Yingying (钟莺莺), Tang Haiqing (汤海青), *et al.* Analysis of volatile compounds of meat flavor essence through two comprehensive dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry[J]. Journal of Nuclear Agricultural Science (核农学报), 2016, 30(7): 1331-1341.
- [6] Wang Ruihua (王瑞花), Jang Wanzhou (姜万州), Wang Qian (汪倩),

- et al.* Effects of different cooking methods on lipid oxidation and volatile compound profile of pork[J]. *Modern Food Science and Technology* (现代食品科技), 2016, 32(1): 175-182.
- [7] Wang Yao, Song Huanlu, Zhang Yu, *et al.* Determination of aroma compounds in pork broth produced by different processing methods[J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2016, 31(4): 319-328.
- [8] Cui Xiaohong(崔晓红), Ma Li(马力), Liu Ping(刘平). Preparation of pork flavor by thermal reaction and analysis of its volatile flavor compounds[J]. *China Condiment*(中国调味品), 2017, 42(1): 47-51.
- [9] Qian Min(钱敏), Bai Weidong(白卫东), Zhao Wenhong(赵文红). Analysis of volatile compounds of pork flavor by SPME-GC-MS[J]. *China Food Additives* (中国食品添加剂), 2011, (6): 141-147.
- [10] Zhang Yuyu(张玉玉), Sun Ying(孙颖), Zhao Jing(赵静), *et al.* Sequential orthogonal optimization of thermal reaction technology for pork ribs soup flavoring[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2016, 33(7): 803-810.
- [11] Sun Lian(孙链), Xu Baocai(徐宝才), Zhou Hui(周辉). Meaty flavors and their evaluation methods[J]. *Meat Research* (肉类研究), 2011, 25(10): 36-39.
- [12] Xie Jianchun(谢建春). *Modern fragrance analysis technology and application*[M]. Beijing: China Standards Press (北京: 中国标准出版社), 2008: 17-18.
- [13] Zhang Fuxian(张富县), Li Na(李娜), Li Miaoling(李妙清). Effects of glucose and xylose on pork flavor Maillard reaction aromas[J]. *China Food Additives* (中国食品添加剂), 2016, (5): 79-84.
- [14] Wang Qiangwei(王强伟), Shi Xianzhen(史先振), Wang Hongxin(王洪新), *et al.* Analysis of volatile compounds of fresh ginger powder and ginger beverage[J]. *Food and Fermentation Industries* (食品与发酵工业), 2015, 41(4): 174-178.
- [15] Wang Lisha(汪莉莎), Chen Guangjing(陈光静), Zhang Fusheng(张甫生), *et al.* Analysis of volatile compounds in early and late harvested ginger by headspace-soft phase micro-extraction gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Science* (食品科学), 2014, 35(10): 153-157.
- [16] Yu Dasheng(于大胜), Cui Xiuwei(崔秀伟), Zhang Fuxin(张富鑫), *et al.* Contrasting analysis on ginger flavor substances by using different extraction ways [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences* (安徽农业科学), 2008, 36(21): 8878-8880.
- [17] Pu Dandan(蒲丹丹), Sun Jie(孙杰), Chen Haitao(陈海涛), *et al.* 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)[J]. *Food Science* (食品科学), 2015, 36(24): 131-136.
- [18] Song Shiqing, Tang Qi, Fan Li, *et al.* Identification of pork flavour precursors from enzyme-treated lard using Maillard model system assessed by GC-MS and partial least squares regression [J]. *Meat Science* 2017, 124: 15-24.
- [19] Zhang Yuyu(张玉玉), Chen Yiying(陈怡颖), Sun Ying(孙颖), *et al.* Comparison analysis of volatile compounds in chicken flavoring of thermal reaction and boiled chicken[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology* (中国食品学报), 2016, 16(8): 241-247.
- [20] Wang Meng(王蒙), Hou Li(侯莉), Cao Changchun(曹长春), *et al.* Characterization of the aroma compound in stewed pork broth[J]. *Food Science* (食品科学), 2015, 36(24): 105-111.
- [21] Li Jinin, Tu Zongcai, Zhang Lu, *et al.* The effect of ginger and garlic addition during cooking on the volatile profile of grass carp (ctenopharyngodon idella) soup[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2016, 53(8): 3253-3270.
- [22] Sun Fengyi(孙丰义), Wang Dan(王丹), Chen Haitao(陈海涛), *et al.* Analysis of volatile flavor constituents of fried zanthoxylum essential oil by SPME and SAFE[J]. *Fine Chemicals*(精细化工), 2016, 33(1): 49-54.
- [23] Sun Baoguo(孙宝国). *The technology of food flavoring*[M] Beijing: Chemical Industry Press (北京: 化学工业出版社), 2010: 348-349.
- [24] Zhang Guolin(张国琳). Quality evaluation of zanthoxylum bungeanum based on the flavor components[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University (南京农业大学), 2014.
- [25] Tang Qi(唐琪). Preparation and prediction of pork flavor characteristic precursors based on lard enzymatic hydrolysis[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology (上海应用技术学院), 2015.
- [26] Wang Yao, Song Huanlu, Zhang Yu, *et al.* Determination of aroma compounds in pork broth produced by different processing methods[J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2016, 31(4): 319-328.
- [27] Ma Jiain(马家津), Lv Yuegang(吕跃刚), Zhang Wen(张文), *et al.* Investigation of the primary odorants of Beijing roast ducks[J]. *Journal of Beijing Technology and Business University (Natural Science Edition)* (北京工商大学学报:自然科学版), 2006, 24(2): 1-4.
- [28] Zhou Zhou, Liu Shuangping, Kong Xiangwei, *et al.* Elucidation of the aroma compositions of Zhenjiang aromatic vinegar using comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, 1487: 218-226.
- [29] Bai Yongduo(百永铎), Chen Wei(陈威). The ingredient analysis of pepper oleoresin by GC-MS[J]. *Heilongjiang Environmental Journal* (黑龙江环境通报), 2011, 35(2): 49-53.
- [30] Chen Haitao(陈海涛), Zhang Ning(张宁), Liu Yang(刘洋), *et al.* Comparison of simultaneous distillation extraction (SDE) and solid-phase microextraction (SPME) for the analysis of volatile flavor compounds in Jiayongxin preserved mutton by GC-MS[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2013, 30(2): 166-172.
- [31] Aaslyng M D, Schäfer A. The effect of free fatty acids on the odour of pork investigated by sensory profiling and GC-O-MS[J]. *European Food Research and Technology*, 2007, 226(5): 937-948.
- [32] Shi Xiaoxia, Zhang Xiaoming, Song Shiqing, *et al.* Identification of characteristic flavour precursors from enzymatic hydrolysis-mild thermal oxidation tallow by descriptive sensory analysis and gas chromatography-olfactometry and partial least squares regression. [J]. *Journal of Chromatography B*, 2013, 913/914(2): 69-76.
- [33] Aaslyng M D, Schäfer A. The effect of free fatty acids on the odour of pork investigated by sensory profiling and GC-O-MS[J]. *European Food Research and Technology*, 2007, 226(5): 937-948.
- [34] Qian Min(钱敏), Bai Weidong(白卫东), Zhao Wenhong(赵文红), *et al.* The aroma composition analysis of preparation of meat flavor by cysteine-reducing sugar simulating Maillard reaction[J]. *China Food Additives* (中国食品添加剂), 2015, (6): 66-72.
- [35] Tan Dongming(谭冬明), Luo Xingye(罗星晔), Chen Quanbin(陈全斌). Study on chemical constituents of volatile oils from leaves and fruits of illicium verum by GC-MS[J]. *China Condiment* (中国调味品), 2016, 41(5): 134-137.
- [36] Liu Faguang(刘发光), Xiao Yanhui(肖艳辉), He Jinming(何金明), *et al.* Analysis of volatile oil content and components of wild *Zanthoxylum armatum* DC. in Shaoguan city[J]. *Journal of Henan Agricultural Sciences* (河南农业科学), 2013, 42(2): 46-49.