

# 宣威火腿挥发性风味成分的分离与鉴定

要萍, 乔发东, 闫红, 马长伟\*

(中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

**摘 要:** 本文研究了以传统方法加工的宣威火腿中的挥发性风味成分。运用同时蒸馏萃取(SDE)法对传统宣威火腿中的挥发性成分进行提取, 蒸馏物经乙醚萃取和浓缩后, 通过气谱/质谱(GC/MS)联用法进行分析和鉴定。从蒸馏萃取物中共鉴定了 84 种化合物, 包括醛类(27 种)、烃类(22 种)、醇类(12 种)、酮类(12 种)、酯类(6 种)、酸类(1 种)、酚类(1 种)和其他化合物(3 种)。本文还对这些化合物的可能来源及其与宣威火腿风味的关系等进行了讨论。

**关键词:** 宣威火腿; 挥发性风味成分; 同时蒸馏萃取; 气谱/质谱联用

## Isolation and Identification of Volatile Compounds of Xuanwei Ham

YAO Ping, QIAO Fa-dong, YAN Hong, MA Chang-wei\*

(College of Food Science & Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

**Abstracts:** A study was conducted to identify the volatile compounds in Xuanwei hams, processed in the traditional way. The volatiles were isolated by using simultaneous distillation-extraction (SDE) method. The distillate was extracted with ether and analyzed by GC/MS after concentration. Eighty-four compounds were tentatively identified in the volatile fraction. Aldehydes (27), hydrocarbons (22), alcohols (12) and ketones (12) dominated the volatiles. Small amounts of esters (6), acids (1), phenols (1) and other types of compounds (3) were also present. The possible origins of these compounds and their relationship with the characteristic flavor of Xuanwei ham were discussed.

**Key words:** Xuanwei ham; volatile compounds; SDE; GC/MS

中图分类号: TS2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2004)02-0146-05

宣威火腿又称云腿, 与金华火腿和如皋火腿并称我国三大“著名火腿”。宣威火腿的主产区是云南省的宣威市, 其生产历史迄今已有 300 多年。传统生产的宣威火腿以肉质厚、精肉多、蛋白丰富、鲜嫩可口、咸淡相宜、食而不腻而享有盛名<sup>[1]</sup>。

宣威火腿传统加工工艺主要包括鲜腿修制定形、上盐腌制、堆码翻压、洗晒整形、上挂风干、发酵管理等六个环节, 最终获得成熟的宣威火腿成品。整个生产周期最短也要 6 个月左右, 有时可以长达 2~3 年, 得到所谓的“老火腿”<sup>[2]</sup>。正是由于其独有的加工工艺, 加上宣威地区独特的自然环境和气候条件, 最终才形成了宣威火腿特有的风味品质。但是到目前为止, 国内尚未见关于宣威火腿风味特性的研究报道。

有关发酵干火腿挥发性风味成分的研究, 在国外已有大量的报道。如: Garcia<sup>[3]</sup>等(1991)用蒸馏萃取的方法研究了西班牙 Iberian 发酵干火腿的挥发性成分, 共鉴定了 77 种挥发性化合物; Berdagu é<sup>[4]</sup>等(1991)用真空蒸馏法对法国 4 种不同的发酵干火腿的挥发性成分进行了研

究, 共鉴定了 76 种化合物; Bolzoni<sup>[5]</sup>等(1996)用动态顶空技术分析了意大利 Parma 发酵干火腿的挥发性成分, 共鉴定了 122 种化合物。在国内, 只有竺尚武<sup>[6]</sup>、沈国惠<sup>[7]</sup>等对金华火腿的挥发性化合物成分进行过分离和鉴定。

本文运用同时蒸馏萃取(SDE)法提取传统宣威火腿的挥发性成分, 经浓缩后, 用气谱/质谱联用仪(GC/MS)对其成分进行了分离与鉴定。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试样品

传统宣威火腿, 购于云南省宣威市。

### 1.2 试剂与材料

无水乙醚, 无水硫酸钠, 均为分析纯; 高纯氮气。

### 1.3 主要仪器

同时蒸馏萃取装置(德国), HP 6890 型气相色谱/5973 型质谱联用仪。

### 1.4 方法

收稿时间: 2003-06-18

\*通讯联系人

作者简介: 要萍(1972-), 女, 硕士研究生, 研究方向为肉品科学。

1.4.1 宣威火腿挥发性风味成分的提取

取火腿样品的股二头肌肉约 120g, 将其剁碎, 然后用天平称取约 100g, 另取 10ml 重蒸馏乙醚, 分别放入同时蒸馏萃取装置的样品瓶和溶剂瓶中, 同时向样品瓶中加入 100ml 蒸馏水进行提取, 样品、溶剂分别以适当的温度加热, 带有挥发物组分的水蒸汽和溶剂蒸汽升腾、会聚后冷凝, 两相不相溶, 在同时蒸馏萃取装置“U”型管中被分开, 分别流回两侧的圆底瓶中。提取 2h 后分离乙醚相, 用无水硫酸钠干燥, 然后用氮气吹扫浓缩至 0.5ml, 供 GC 分析用<sup>[6]</sup>。此提取共重复 3 次。

1.4.2 宣威火腿挥发性风味成分的鉴定

用 HP6890 型气相色谱/5973 型质谱(GC/MS)联用仪对提取到的宣威火腿挥发性化合物进行鉴定和分析。取 1μl 上述浓缩物注入到气相色谱仪中, 挥发性化合物在 HP-5MS 色谱柱(30m × 0.25mm i.d × 1.0μm)上完成分离。以氮气为载气, 流速是 1ml/min。气相色谱条件如下:

首先以 32℃ 加热 10min, 然后以 5℃/min 的升温速率升温至 200℃ 保持 10min, 最后以 10℃/min 的升温速率升至最终温度 240℃ 并保持 10min。进样时以不分流方式进样。质谱条件如下: GC/MS 的接口温度采用 270℃, 以电子轰击方式、能量为 70ev 进行 MS 运行, 压力为 1650v, 数据以 40~300amu 的扫描范围进行收集, 通过比较挥发性化合物的质谱数据与计算机标准谱图库 NIST98.L 中的数据, 对各种挥发性化合物的成分进行鉴定。

2 结果与讨论

经试验得知, 用 SDE 法得到的萃取浓缩物具有浓郁的宣威火腿芳香气味, 证明该方法可以有效地提取出宣威火腿中的芳香物质, 这些芳香化合物在试验条件下具有很好的挥发性。

经 NIST98.L 数据库检索结合国外有关文献报道, 从传统宣威火腿的挥发性成分中鉴定出的化合物种类如表 1, 其总离子流图如图 1 所示。

表 1 用 SDE 法提取的传统宣威火腿中的挥发性化合物种类

化合物序号	英文名称	中文名称	鉴定方式	新检出的化合物
	Aldehydes	醛类		
1	3-methyl-butanal	3-甲基丁醛	M / A / B	
2	2-methyl-butanal	2-甲基丁醛	M / A / B	
3	Hexanal	己醛	M / A / B	
4	Heptanal	庚醛	M / A / B	
5	Octanal	辛醛	M / A / B	
6	Nonanal	壬醛	M / A / B	
7	Decanal	癸醛	M / A / B	
8	Tetradecanal	十四醛	M / A	
9	Octadecanal	十八醛	M / A	
10	2-hexenal	2-己烯醛	M / A	
11	2-octenal	2-辛烯醛	M / B	
12	2,4-nonadienal	2,4-壬二烯醛	M / A / B	
13	2,4-decadienal	2,4-癸二烯醛	M / A	
14	Benzene-acetaldehyde	苯乙醛	M / A / B	
15	4-methyl-3-pentenal	4-甲基-3-戊烯醛	M / A	
16	2-nonenal	2-壬烯醛	M / A / B	
17	2-decenal	2-癸烯醛	M / A	
18	2-dodecenal	2-十二烯醛	M / A	
19	Undecanal	十一醛	M / B	
20	2-butyl-2-octenal	2-丁基-2-辛烯醛	M / B	
21	2-tridecenal	2-十三烯醛	M	+
22	13-tetradecenal	13-十四烯醛	M	+
23	17-octadecenal	17-十八烯醛	M	+
24	2-pentenal	2-戊烯醛	M	+
25	2-heptenal	2-庚烯醛	M	+
26	2,4-heptadienal	2,4-庚二烯醛	M	+
27	16-octadecenal	16-十八烯醛	M	+

续上表

化合物序号	英文名称	中文名称	鉴定方式	新检出的化合物
	Hydrocarbons	烃类		
28	Heptane	庚烷	M / A / B	
29	Tetradecane	十四烷	M / B	
30	Pentadecane	十五烷	M / B	
31	Hexadecane	十六烷	M / A / B	
32	Butylated hydroxytoluene	丁化羟基甲苯	M / B	
33	Octane	辛烷	M / A / B	
34	Nonane	壬烷	M / B	
35	Undecane	十一烷	M / B	
36	Naphthalene	萘	M / A	
37	Butyl-cyclopentane	丁基-环戊烷	M / B	
38	Pentane	戊烷	M / B	
39	Cyclododecane	环十二烷	M / B	
40	1,1-diethoxy-ethane	1,1-二乙氧基乙烷	M	+
41	Hexadecyl-oxirane	十六基-环氧乙烷	M	+
42	1-octene	1-辛烯	M	+
43	1-nonene	1-壬烯	M	+
44	5-decene	5-癸烯	M	+
45	1-tetradecene	1-十四烯	M	+
46	3-hexadecene	3-十六烯	M	+
47	8-heptadecene	8-十七烯	M	+
48	5-octadecene	5-十八烯	M	+
49	3-ethyl-2-methyl-1,3-hexadiene	3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	M	+
	Alcohols	醇类		
50	1-pentanol	1-戊醇	M / B	
51	1-hexanol	1-己醇	M / A	
52	1-heptanol	1-庚醇	M / B	
53	1-octanol	1-辛醇	M / A	
54	1-penten-3-ol	1-戊烯-3-醇	M / B	
55	1-octen-3-ol	1-辛烯-3-醇	M / A	
56	2,2-dichloro-ethanol	2,2-二氯乙醇	M / B	
57	3-methyl-1-butanol	3-甲基-1-丁醇	M / B	
58	3-ethyl-3-heptanol	3-乙基-3-庚醇	M / B	
59	1-nonanol	壬醇	M	+
60	6-pentadecen-1-ol	6-十五烯-1-醇	M	+
61	3-furanmethanol	3-呋喃甲醇	M	+
	Ketones	酮类		
62	3-hydroxy-2-butanone	3-羟基-2-丁酮	M / B	
63	2-heptanone	2-庚酮	M / A / B	
64	5-ethylidihydro-2(3H)-furanone	5-乙基-二氢-2-(3H)-呋喃酮	M / A	
65	3,5-octadien-2-one	3,5-辛二烯-2-酮	M / A	
66	3-nonen-2-one	3-壬烯-2-酮	M / B	
67	2-pentadecanone	2-十五酮	M / A	
68	2-pentanone	2-戊酮	M / B	
69	2-nonanone	2-壬酮	M / B	
70	2-ethyl-cyclohexanone	2-乙基-环己酮	M / B	
71	6-teidecanone	6-十三酮	M	+

续上表

化合物序号	英文名称	中文名称	鉴定方式	新检出的化合物
72	Dihydro-5-propyl-2(3H)-furanone	二羟基-5-丙基-2-(3H)呋喃酮	M/B	
73	3-ethylcyclopentanone	3-乙基环戊酮	M/B	
	Acids	酸类		
74	Hexanoicacid	己酸	M	+
	Esters	酯类		
75	Decanoicacidethylester	癸酸乙酯	M/A	
76	Tetradecanoicacidethylester	十四酸乙酯	M/B	
77	Diethylphthalate	二乙基邻苯二甲酸酯	M/B	
78	11-tetradecyn-1-olacetate	11-十四碳-1-醇乙酸酯	M/B	
79	Dibutylphthalate	二丁基邻苯二甲酸酯	M/B	
80	Ethyleate	乙基油酸酯	M	+
	Phenols	酚类		
81	4-ethyl-phenol,	4-乙基苯酚	M/A	
	Othercompounds	其它		
82	2-penthyl-furan	2-戊基-呋喃	M/A	
83	2-hexyl-furan	2-己基呋喃	M/A	
84	Anthracene	蒽	M	+

注: M 表示通过质谱结合计算机检索鉴定出的化合物; A 表示金华火腿中已鉴定出的化合物<sup>[6,7]</sup>; B 表示国外典型发酵干火腿中鉴定出的化合物<sup>[3,5,8-10]</sup>; + 表示传统宣威火腿中的新检出化合物。

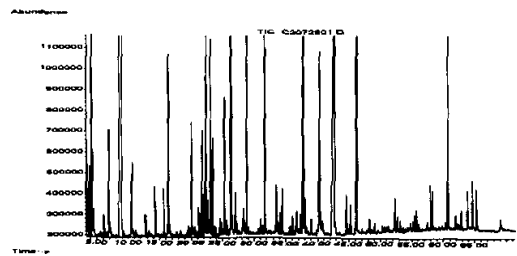


图1 用SDE法提取的传统宣威火腿中的挥发性化合物总离子流图

由表1可知,用SDE法提取的传统宣威火腿的挥发性化合物成分主要包括醛类(27种)、烃类(22种)、醇类(12种)和酮类(12种),这4类化合物共占全部已鉴定化合物的87%。另外,还存在少量的酸类(1种)、酯类(6种)、酚类(1种)和其他化合物(3种)。所检出的化合物类别与国内外报道的从发酵干火腿中检出的化合物类别基本一致,并且部分化合物(42种,占50%)已在国内外同类产品中检出过,部分化合物(32种,占38%)已在金华火腿中检出过,另有部分化合物(24种,占29%)是在宣威火腿中新检出的。新检出的化合物包括7种醛(全部是不饱和醛)、10种烃(大部分为不饱和烃)、3种醇,另有酮、酸、酯和其他化合物各1种。

在检出的84种化合物中,以醛类为最多,这与国外对发酵干火腿的研究结果一致。直链醛类化合物主要由脂肪氧化降解产生,六个碳原子以上的饱和醛和不饱

和醛是脂肪氧化的典型产物。此外,在用SDE法提取火腿中的芳香成分过程中,氨基酸与还原糖在受热时发生Maillard反应,也会产生醛。这些醛不仅对火腿的风味产生直接影响,而且还是包括杂环化合物在内的其他芳香化合物的前体物质<sup>[9]</sup>。

7种不饱和醛是从传统宣威火腿中新检出的挥发性化合物,这些化合物的香味阈值一般都很低,因此可以推断对传统宣威火腿的风味贡献较大,很可能是宣威火腿的特征性香味成分,相关内容有待于进一步研究。这些不饱和醛可能主要是肌肉脂肪中的不饱和脂肪酸氧化而产生的。

含有甲基的短链醛如3(2)-甲基丁醛具有很强的挥发性。据报道,这些化合物可能来源于脂肪降解、糖类代谢或肉中蛋白质的分解<sup>[4]</sup>。苯乙醛则是氨基酸(特别是苯丙氨酸)代谢的标志性产物。

烃类也是传统宣威火腿挥发性成分中的主要化合物,试验共检出8种正烷烃、1种支链烷烃、3种环烷烃、8种不饱和烃和2种芳香烃。正烷烃可能来自脂肪的自动氧化;支链烷烃通常会在鲜肉中被检出,可能来自支链脂肪酸的自动氧化,但支链脂肪酸在动物组织中的含量一般都很低,因此他们可能来自饲喂猪所用蔬菜类原料中的植物脂肪<sup>[4]</sup>。本试验还首次在发酵干火腿中鉴定出多种不饱和烃,这些化合物可能也是不饱和脂肪酸氧化产生的。但是由于烃类化合物的风味阈值一般都较高,因此推断这类化合物对宣威火腿的风味贡献较小。

醇类也是传统宣威火腿中重要的挥发性化合物之一, 其中最有代表性的是3-甲基-1-丁醇和1-辛烯-3-醇, 由于它们的风味阈值较低, 因此应是宣威火腿中重要的香气成分, 而且这些化合物在其他同类产品中也检出过。不过, 像壬醇、6-十五烯-1-醇和3-呋喃甲醇则属首次检出成分, 有待于进一步研究确认。

检出的酮类化合物主要是甲基酮, 这类酮主要是由 $\beta$ -酮酸脱羧基或由饱和脂肪酸经 $\beta$ -氧化而产生的<sup>[4]</sup>。不过, 6-十三酮未曾在其他发酵干火腿中检出过。

本试验只检测到一种酸类成分, 即己酸, 它可能来自火腿中甘油三酯和/或磷脂的降解。检出的酯类化合物可能是醇类和酸类经酯化反应的产物, 但其中的二乙基邻苯二甲酸酯和二丁基邻苯二甲酸酯来自火腿包装材料的污染<sup>[4]</sup>。

从宣威火腿的蒸馏萃取物中还鉴定了几种杂环化合物。这些杂环化合物可能来源于还原糖和氨基酸之间的Maillard反应, 其中2-戊基呋喃具有明显的烤肉香味<sup>[11]</sup>。

### 3 结 论

3.1 用同时蒸馏萃取(SDE)法可以有效地提取宣威火腿中的风味化合物。

3.2 运用GC/MS从传统宣威火腿中共分离并鉴定了84种挥发性化合物, 其中不饱和醛类和不饱和烃类属首次检出物, 它们主要来自不饱和脂肪酸的氧化, 不饱和醛类可能对宣威火腿特征性风味的形成起重要作用。

#### 参考文献:

[1] 肖蓉, 徐昆仑. 宣威火腿的传统工艺特色[J]. 食品工业科

技, 1998, (5): 52-55.

- [2] 肖蓉, 徐昆仑. 云南宣威火腿加工与质量卫生标准[J]. 四川畜牧兽医, 2001, 28(9): 53-54.
- [3] Garcia C, Berdagu é J-L, Antequera T, et al. Volatile compounds of dry-cured Iberian ham [J]. Food Chemistry, 1991, (41): 23-32.
- [4] Berdagu é J-L, Denoyer C, Le Qu é r é J-L, et al. Volatile components of dry-cured hams [J]. J Agric Food Chem, 1991, 39: 1257-1261.
- [5] Bolzoni L, Barbieri G, Virgili R. Changes in volatile compounds of Parma Ham during maturation [J]. Meat Science, 1996, 43 (3-4): 301-310.
- [6] 竺尚武, 等. 金华火腿挥发性风味物质的研究[J]. 食品科学, 1993, (2): 16-17.
- [7] 沈国惠, 等. 金华火腿挥发性风味的分离与鉴定[J]. 食品科学, 1993, (4): 21-24.
- [8] Derinck P, Van Opstaele F, Vandendriessche F. Flavour differences between northern and southern European cured hams [J]. Food Chemistry, 1997, 59 (4): 511-521.
- [9] Barbieri G, Bolzoni L, Parolani G, et al. Flavor compounds of dry-cured ham [J]. 1992, 40: 2389-2394.
- [10] Sabio E, Vidal-Aragon M C, Bernalte M J, et al. Volatile compounds present in six types of dry-cured ham from south European countries [J]. Food Chemistry, 1998, 61 (4): 493-503.
- [11] Flores M, Grimm C C, Toldra F, et al. Correlations of sensory and volatile compounds of Spanish Serrano dry-cured ham as a function of two processing times [J]. J Agric Food Chem, 1997, 45: 2178-2186.

## 氯化亚锡还原光度法测定保健品中 总大豆卵磷脂的含量

袁金斌<sup>1</sup>, 卢建中<sup>2</sup>

(1. 江西中医学院中药制药研究中心, 江西 南昌 330006;

2. 江中制药厂技术部, 江西 南昌 330077)

**摘 要:** 本实验采用硝酸-高氯酸法消解样品, 使样品中的卵磷脂定量转化为正磷酸盐, 提出了基于钼蓝法的大豆总卵磷脂的含量测定方法。该法简便、快速、测定成本低、易于操作、线性范围较宽、重现性好、选择性合理, 能全面反映样品中卵磷脂的总的含量, 适用于保健食品的质量控制。

**关键词:** 分光光度法; 卵磷脂; 测定

收稿日期: 2003-06-19

作者简介: 袁金斌(1971-), 男, 理学硕士, 讲师, 现从事天然产物活性成分的研究。