

# 金华火腿重要香味化合物的分离鉴定 及其生成机理初探

祖道海<sup>1</sup>, 宋焕禄<sup>1,\*</sup>, 江新业<sup>1</sup>, 华永兵<sup>1</sup>, 魏晓洁<sup>1</sup>, 杨成对<sup>2</sup>

(1.北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100037; 2.清华大学分析中心, 北京 100084)

**摘 要** 用同时蒸馏-提取器(SDE, simultaneous distillation extractor)提取金华火腿中的挥发性香味物质, 用Vigreux柱将其浓缩, 浓缩物用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)进行分离鉴别。结果表明, 重要的肉香味化合物(E, E)-2, 4-癸二烯醛、2-乙基呋喃以及2-戊基呋喃被鉴定出; 且本实验分离出的化合物中有多种是在以前对金华火腿的研究报告中未见的: 如3-甲基-2-(2-羧丙基)-呋喃、甲基戊基二硫、2-辛烯-1-醇(Z)-2-庚烯醛等。

**关键词:** 同时-蒸馏提取; 金华火腿; 气-质联机分析

## Isolation and Identification of Jin-Hua Ham Flavor and Their Forming Mechanism

ZU Dao-hai<sup>1</sup>, SONG Huan-lu<sup>1,\*</sup>, JIANG Xin-ye<sup>1</sup>, HUA Yong-bing<sup>1</sup>, WEI Xiao-jie<sup>1</sup>, YANG Cheng-dui<sup>2</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China; 2. Analytical Center of Tsinghua University, Beijing 10008, China)

**Abstract:** Using simultaneous distillation-extraction technique, the volatile aroma compounds of Jin-Hua ham were investigated by means of GC-MS. Several important meat flavor compounds such as (E, E)-2, 4-nonadienal, 2-ethyl-furan and 2-pentyl-furan were identified from Jin-Hua Ham. Several compounds identified in this study have not had been previously reported 3-methyl-2-(2-oxopropyl) furan, 2-octen-1-ol, (Z)-Heptenal, methyl n-pentyl-disulphide etc.

**Key words:** simultaneous distillation-extraction; Jin-Hua Ham; GC-MS

中图分类号: 0656

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2004)12-0139-04

金华火腿作为中华民族最具地方传统特色的畜产品, 素以肉质滋润、营养丰富、经久耐藏、芳香独特而名扬海内外。我国其它地方火腿的加工技术也都是由金华引进技术, 经演变而成的。因此金华火腿的风味无疑是我国腌制火腿的代表, 芳香是它的主要质量指标。但除了沈国惠<sup>[1]</sup>、竺尚武<sup>[2]</sup>、M. Du<sup>[3]</sup> 等对其香味做过探讨外, 对这一传统食品的香味了解极少。加强对金华火腿肉香味成分的分析, 找到表征其特征香味的关键化合物, 研究香味的形成机理对保护、开发和利用这一民族品牌有着极其重要的意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

金华火腿 市售, 去除脂肪层和皮层剥成2cm长短的块; 正戊烷(AR) 北京化学试剂公司; 无水

乙醚 北京化学试剂公司; 无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(AR) 北京化工厂; 同时蒸馏提取器 仿德国产品, 委托加工; W-201B数显恒温水浴锅 上海申胜生物技术有限公司; KDM型调温电热套 山东鄞城华鲁电热仪器有限公司。

### 1.2 方法

**同时蒸馏提取法:** 金华火腿肉块样品2000g, 每次取500g放入100ml圆底烧瓶中, 加水200g, 于电热套中加热。溶剂瓶中放入40ml正戊烷与20ml无水乙醚, 用同时蒸馏提取器提取4h; 合并4次提取液。用无水Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥后, 在36℃下, 用Vigreux柱浓缩至约1ml, 浓缩液用PERKINELMER公司的Turbo mass气-质联用仪(GC-MS)进行分析。

**气-质联机分析的条件<sup>[4]</sup>:**

(1) 气相色谱实验条件: 色谱柱: SE-54石英毛细管柱(30m/0.25mm)。柱温: 80℃(2min)→10℃/min→150℃

收稿日期: 2003-11-10

\*通讯作者

基金项目: 国家“十五”重大科技攻关项目(2001BA501A24)

作者简介: 祖道海(1981-), 男, 在读硕士, 主要从事禽肉品质的研究。

(10min)→20℃/min→260℃(10min)。气化口温度 280℃, 色谱-质谱接口处温度: 260℃, 柱前压力: 61.70kPa, 载气为氦气, 气流量: 0.5ml/min, 分辨率 10:1。

(2) 质谱实验条件 质量扫描范围20.00~400.00, 扫描时间 2.20~45.00min, 增益 1.2kV, 溶剂切割 1.5min。

## 2 结果及分析

### 2.1 实验结果

实验结果见表 1。

### 2.2 结果分析

2.2.1 国外的一些研究者通过减压蒸馏或动态顶空分析对西班牙Serrano和Iberian、意大利Purma和法国Bayonne等干腌火腿中挥发性化合物进行了鉴定, 总共大约有 261 种化合物被检出<sup>[4]</sup>; M.Du 等对我国的金华火腿进行了分

析; 我国的沈国惠等(1988)采用同时蒸馏提取法, 用正己烷作溶剂, 记录了金华火腿中 75 种挥发性化合物; 竺尚武等(1993)用水蒸汽蒸馏提取法, 以乙醚作萃取剂共鉴定了 48 种化合物; 本实验采用较低沸点的正戊烷与无水乙醚作溶剂, 记录了 2.502~29.795min 的 72 种化合物, 30min 以后基本为正构烷烃。

2.2.2 从表 1 可知, 分离出的化合物中涉及到烷类、醇、醛酮、酸酯、酰胺、还有分别含氧、硫、氮的直链和杂环化合物; 从挥发性组分看, 除烷烃外, 以醛类、醇类占比例较高, (Z)-2-庚烯醛, 2-辛烯-1-醇等以前未见有检出报道; 值得注意的是实验检出了未见报道过的 4 种酰胺类化合物。

2.2.3 本实验检出多种碳氢化合物; 碳氢化合物主要来自脂肪酸烷氧基的均裂<sup>[6]</sup>, 尽管有些不饱和烃在某种程度

表 1 金华火腿挥发物中检出的香味化合物

	相似度(%)	鉴定的化合物名称	火腿中新发现的化合物 <sup>*</sup>
烃类	95.9	癸烷	
	91.0	2,3,4-三甲基己烷	+
	88.3	3,8-二甲基-十一烷	
	90.4	4-环己基十二烷	+
	94.7	十四烷	
	98.3	十五烷	
	97.0	N-十七(烷)基环己烷	+
	87.5	1,1'-(1,4-丁二亚基)二环己烷	+
	93.8	2-甲基-十七烷	+
	98.0	二十七烷	+
	92.2	二十九烷	+
	94.1	三十烷	+
	94.5	三十二烷	+
	92.8	1-乙烯氧基十八烷	+
	93.8	1-己烯	
	89.5	(E)-3-十四烯	
	88.1	4-甲基-1-十一碳烯	+
	89.8	庚醛	
醛类	93.8	(Z)-2-庚烯醛	+
	95.5	己醛	
	93.4	环己醛	
	96.5	辛醛	
	88.1	(E)-2-辛烯醛	
	90.6	2-壬烯醛	
	93.0	(E, E)-2,4-壬二烯醛	
	90.6	(E, E)-2,4-癸二烯醛	
	96.9	(E)-2-癸烯醛	
	96.0	(E)-2-十一烯醛	
	97.2	2-十一碳烯醛	
	96.8	十六醛	
	96.6	十八醛	

续上表

	相似度(%)	鉴定的化合物名称	火腿中新发现的化合物*
酮类	94.4	2-庚酮	
	86.9	3-甲基-3-癸烯-2-酮	+
	89.2	2-甲基-1-环辛酮	+
	83.1	2-十四烷酮	+
	91.6	1-(2-呋喃)-3-甲基-2-丁酮	+
	85.9	2,6-二乙基环己酮	+
呋喃类	92.2	2-戊基呋喃	
	86.4	2-乙基呋喃	
	91.3	3-甲基-2-(2-羧丙基)-呋喃	+
醇类	87.4	2,4-二甲基环己醇	+
	92.8	7-辛烯-4-醇	+
	86.1	2-壬醇	
	90.3	1-辛醇	
	90.4	2-辛烯-1-醇	+
	95.4	2-丙基庚醇	+
	89.9	1,3-二氧戊烷-2-甲基醇	+
	92.3	二十四醇	+
	93.6	二十六醇	+
	90.7	2-己基-1-辛醇	+
	89.6	1-二十七醇	+
	91.4	2-乙基-1-癸醇	+
酸酯类	97.0	十二(烷)酸	+
	86.4	庚酸	+
	96.6	十六酸	
	94.3	十四(烷)酸	+
	90.8	己酸乙酯	
	96.5	9-十八烯酸甲酯	+
	95.6	14-甲基十五酸甲酯	+
	93.2	1,2-苯二甲酸丁醇, 辛醇二酯	+
酰胺类	84.9	N,N-二甲基硫代乙酰胺	+
	90.0	5-甲基-4-乙基-庚酰胺	+
	93.9	(Z)-9-十八(烷)烯酰胺	+
	92.7	N-甲基-N-4-4-甲氧基-1-六氢化吡啶基-2-丁炔基乙酰胺	+
其它	94.1	三甲基吡嗪	
	92.0	2,6-二甲基吡嗪	
	87.6	甘菊环	+
	93.6	2-丙基吡啶	+
	88.1	5,6-二氢-2,4,6-三甲基-4-氮-1,3,5-二噻嗪	+
	87.9	2,6-二叔丁基甲酚	
	93.4	甲基戊基二硫	+
	95.6	二异丁基二硫	+

注: \* 火腿中已检出化合物以文献[1]、[3]、[5]为准; + 表示新检出物质。

上是很强的增味剂。由于碳氢化合物的香味阈值较高,因此对肉品香味的形成直接贡献不大,但它们可能有助于提高肉品整体香味效果。

2.2.4 金华火腿有很浓的香味和鲜味,这些产生香味和鲜味的成分来源于长时间的成熟过程 Flores<sup>[4]</sup>等人报道,干腌火腿的特征香味的产生与脂质氧化的开始是一致的。金华火腿在长达半年余的发酵过程中为肌肉内和脂肪组织中不饱和脂肪酸的脂质分解和氧化提供了足够的时间。醛的阈值一般较低,具有脂肪香味,是肉品特征香味物,辛醛——生嫩的新香,庚醛、2-庚烯醛、2,4-壬二烯醛具有油脂样香味;2-壬烯醛的感官描述是牛油样。醛类化合物,特别是十碳以下的醛、烯醛、二烯醛产生了金华火腿的油样芳香;除(Z)-2-庚烯醛以外,在金华火腿中检出的其余醛类都已在其它火腿中也有检出。且不饱和醛还可以进一步氧化成其它碳酰化合物、醇和呋喃等。

2.2.5 杂环化合物与直链含硫化合物阈值很低<sup>[7]</sup>,是肉品的重要呈味物。它们来源于氨基酸和还原糖之间的Maillard反应、氨基酸的热解及硫胺素的热解,本试验检出了四种呋喃化合物,包括2-戊基呋喃、2-乙基呋喃、3-甲基-2-(2-羧丙基)-呋喃、1-(2-呋喃)-3-甲基-2-丁酮,后两种与二硫化物甲基戊基二硫、二异丁基二硫在其它火腿中未见检出。另外还检出了三甲基吡嗪、2,6-二甲基吡嗪,它们分别具有坚果香和烤炙的坚果香。

2.2.6 本实验检出了多种醇类化合物,大多数物质是脂质氧化分解的产物。直链饱和醇的香味阈值相对其它羰基化合物较高,其香味在肉制品中被认为并不十分重要,但随着碳链的增长,香味增加,可以产生出清香、木香、脂肪香的特征;但不饱和醇阈值较低,具有蘑菇味和类似金属味<sup>[8]</sup>,对火腿香味的形成具有一定作用。

### 3 结 论

本实验采用了沸点较低的正戊烷和乙醚混合液作为溶剂,利用同时蒸馏提取法提取了金华火腿的挥发性香味成分,提取物用Vigreux柱浓缩后,用气-质联用仪对其进行分析。分离出的化合物中涉及到烷类、醇、醛酮、酸酯、含氧、硫、氮的直链和杂环化合物;其中烷烃类为主要挥发物,醛、直链含硫化合物和杂环化合物为金华火腿的主要呈味物。特别是(E,E)-2,4-癸二烯醛、二(2-甲基丙基)二硫,以及2-戊基呋喃被认为是重要的肉香味化合物;且本实验分离出的化合物中有多种是在以前对金华火腿的研究报告中未见的:如3-甲基-2-(2-羧丙基)-呋喃、甲基戊基二硫、2-辛烯-1-醇(Z)-2-庚烯醛等。

参考文献:

- [1] 沈国惠,王林祥,王勤. 金华火腿挥发性香味的分离与鉴定[J]. 食品与发酵工业, 1988, 12-19.
- [2] 竺尚武,杨耀寰,王锡渊. 金华火腿挥发性香味物质的研究[J]. 食品科学, 1993, (2): 16-17.
- [3] M Du and D U Ahn. Volatile Substance of Chinese traditional JinHua Ham and Cantonese sausage[J]. Food Chemistry and Toxicology, 2001, 66: 827-831.
- [4] 宋焕禄,杨成对. 固始鸡/A-A鸡鸡汤中香味物质的比较[J]. 精细化工, 2001, (12): 691-692.
- [5] F SHAHIDI. Flavor of meat, meat products and Seafoods [M]. Aspen Publishers Inc, 1998. 320-341.
- [6] 李建军,文杰. 烘烤鸡肉挥发性香味物的微捕集和GC-MS分析[J]. 分析测试学报, 2003, (1): 58-61.
- [7] Gasser u W. Primary odourants of chicken broth[J]. Z Lebensm Unters Forsch, 1990, 190: 3-8.
- [8] 章建浩,周光宏. 干腌火腿的香味研究[J]. 食品科学, 2003 (3): 158-161.

### 信 息

## 美国降低胆固醇鸡蛋问世

在鸡饲料中加入特殊物质能使鸡生出的蛋更富营养,还能产出低胆固醇、预防心血管病的保健蛋。

美国得克萨斯州养禽专家在鸡饲中喂食亚麻子、鱼油、豆油,测定生下的蛋,除含有特殊脂肪酸和维生素E外,还具有降低低密度脂蛋白胆固醇(坏胆固醇)的作用。

我国台湾地区也在进行低胆固醇鸡蛋的类似研究。台湾大学微生物研究所研究人员用红曲饲料喂养蛋鸡,先用台湾红曲菌培养出红曲米,再以2%~5%比例配置在鸡吃的玉米饲料中,生下的鸡蛋胆固醇含量比一般鸡蛋降低14%。这种低胆固醇鸡蛋比一般鸡蛋蛋黄色泽略深,外表无异,成本增加2%,市价比普通蛋高1~2倍,能减少食蛋者患心脏病率,经济效益也不菲。