



顶空固相微萃取-气质联用分析哈尔滨风干肠中的挥发性风味化合物

宋永^{1,2}, 乔娜¹, 温婷婷¹, 平文祥^{1,2,*}

(1. 黑龙江大学生命科学学院, 黑龙江 哈尔滨 150080;

2. 教育部农业微生物技术工程研究中心博士后科研工作站, 黑龙江 哈尔滨 150500)

摘要: 为了解哈尔滨风干肠这种中式传统肉制品的挥发性风味成分, 使用顶空-固相微萃取技术提取挥发性化合物, 之后通过毛细管气相色谱-质量色谱联用对挥发性化合物进行分离鉴定。在本实验条件下鉴定出28种挥发性风味化合物。包括14种烃、5种醛、4种酯、2种酚、2种醚和1种醇。这些挥发性化合物的生成可能归因于添加的酒、香辛料、脂肪氧化、氨基酸代谢、微生物活动及这些因素之间的相互作用。本实验所检测的哈尔滨风干肠样品中最主要的风味化合物是己酸乙酯, 其次是乙醇、己醛和丁酸乙酯。同时还检测并鉴定出一些支链醛包括苯甲醛、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛。

关键词: 固相微萃取; 气质联用; 风干肠; 风味

HS-SPME-GC/MS Analysis of Volatile Flavor Components in Harbin Air-Dried Sausages

SONG Yong^{1,2}, QIAO Na¹, WEN Ting-ting¹, PING Wen-xiang^{1,2,*}

(1. College of Life Sciences, Heilongjiang University, Harbin 150080, China; 2. Post-doctoral Research Station of Engineering Research Center of Agricultural Microbiology Technology, Ministry of Education, Harbin 150500, China)

Abstract: The volatile compounds of Harbin air-dried sausages were extracted by headspace solid phase micro-extraction (HS-SPME) and separated and identified by capillary gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Under optimum conditions, 28 volatile compounds were identified, including 14 hydrocarbons, 5 aldehydes, 4 esters, 2 phenols, 2 ethers and 1 alcohol. The formation of these compounds may be ascribed to addition of Chinese liquor and spices, lipid oxidation, amino acid catabolism and microbial activities as well as their interactions. The most dominant flavor compound in Harbin air-dried sausages tested in this study was ethyl caproate followed by ethanol, *n*-hexanal and ethyl butyrate. In addition, branched chain aldehydes including benzaldehyde, 3-methylbutanal and 2-methylbutanal were also identified.

Key words: SPME; GC-MS; air-dried sausage; flavor

中图分类号: TS251.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)02-0224-03

哈尔滨风干肠是一种传统的中式香肠, 已有百余年的历史, 此产品在东北地区广受消费者喜爱。哈尔滨风干肠由猪瘦肉和猪背脂添加食盐、糖、酒、姜、混合香辛料等加工而成。传统的哈尔滨风干肠是一种具有独特质构、滋味和气味的自然发酵香肠。在该产品的加工过程中, 灌制后的生香肠于阳光下曝晒2~3d, 之后悬挂于阴凉通风处进行为期10~15d的风干、发酵和成熟, 最后经过蒸煮得到成品。关于哈尔滨风干肠在加工中的理化指标和微生物变化的研究有一些报道^[1-5], 但迄今鲜见哈尔滨风干肠挥发性风味化合物方面的资料。就肉制品是否畅销和得到消费者满意来说, 风味是一个重要的因

素, 故在中国^[6-8]和其他国家^[9-10]有很多发酵肉制品的风味都得到广泛的研究。这些研究集中于风味形成机理和挥发性化合物的分析检测。本研究的目的是通过检测哈尔滨风干肠的挥发性化合物以更好地了解该产品的品质特点。由于固相微萃取(solid phase micro-extraction, SPME)是一种集采样、萃取、浓缩、进样于一体的样品前处理技术, 已成功用于萃取肉制品挥发性化合物并结合气质联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析鉴定挥发性化合物^[11-12], 故在本实验中使用的分析方法为HS-SPME结合GC-MS。

收稿日期: 2011-09-13

基金项目: 黑龙江省教育厅科技研究项目(2013年); 黑龙江大学博士启动基金项目

作者简介: 宋永(1976—), 女, 副教授, 在站博士后, 研究方向为畜水产品加工和食品化学。E-mail: songyonghlju@sohu.com

*通信作者: 平文祥(1959—), 男, 教授, 研究方向为微生物分子生物学。E-mail: wenxiangp@yahoo.com.cn

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

哈尔滨风干肠 市购。

SPME萃取头涂层为75 μ m厚的CAR/PDMS、样品瓶美国Supelco公司; 6820气相色谱仪、5973质谱仪 美国Aglient Technologies公司。

1.2 SPME取样方法

在分析取样之前, SPME萃取头按照说明书的要求在6890气谱进样口进行老化处理。将哈尔滨风干肠用刀切去2~3mm厚的表层, 之后切成小块并绞碎, 取2.5g置于15mL样品瓶中, 将盖子拧紧, 用封口膜包裹后置于冰箱中冷冻保存并尽快用于挥发性风味化合物的检测。在分析前将样品瓶从冰箱取出后于室温下放置1h, 接下来放在取样台上于50℃平衡20min后将SPME萃取头插入吸附30min。

1.3 GC-MS条件

吸附后, 使用6890 GC与5973 MS联机进行分析。SPME萃取头在进样口于260℃条件下热解吸5min。进样口为分流进样, 分流比为10:1。使用HP-1毛细管柱(30m \times 250 μ m, 1.0 μ m)对挥发性化合物进行分离。柱温升温程序: 38℃保持2min, 以3℃/min升至100℃, 再以10℃/min升至240℃并保持2min, 共运行38.67min。载气为高纯氦气, 流速1.0mL/min。接口温度为280℃。使用质量选择性检测器得到质谱图。电子能量70eV, 质量扫描范围30~450u。获得的质谱数据通过Nist 05数据库进行检索, 对匹配度不低于80%的化合物进行定性鉴定。通过峰面积对挥发性化合物进行定量。

2 结果与分析

2.1 哈尔滨风干肠挥发性风味化合物

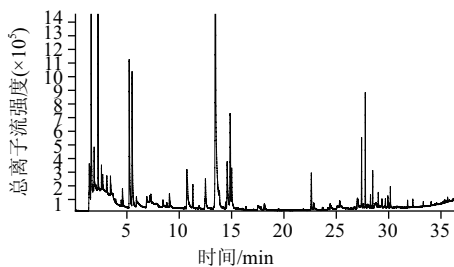


图1 哈尔滨风干肠中挥发性化合物的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile compounds in Harbin air-dried sausages

哈尔滨风干肠挥发性化合物的总离子流图见图1。在哈尔滨风干肠样品中共有28种挥发性化合物得到了鉴定, 包括14种烃、5种醛、4种酯、2种酚和1种醇, 见表1。哈尔滨风干肠中主要的挥发性化合物(峰面积大于 3.5×10^7)是己酸乙酯, 接下来是乙醇、己醛和丁酸乙

酯。同时还从哈尔滨风干肠中检测并鉴定出了一些支链醛包括苯甲醛、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛。

对于鉴定出的6大类挥发性化合物, 计算各类化合物的相对含量。最丰富的挥发性化合物为酯类(46.07%), 接下来为醇类(17.17%)、烃类(14.43%)和醛类(13.83%)。另外还有少量的醚类(6.93%)和酚类(1.57%)。

表1 鉴定的哈尔滨风干肠的挥发性化合物
Table 1 Volatile compounds identified in Harbin air-dried sausages

序号	相对保留时间/min	挥发性化合物	CAS号	峰面积($\times 10^6$)	相对含量/%
1	1.59	乙醇	64-17-5	86.93	17.17
2	2.24	乙酸乙酯	141-78-6	29.83	5.89
3	2.57	3-甲基丁醛	590-86-3	4.07	0.80
4	2.69	2-甲基丁醛	96-17-3	2.64	0.52
5	5.22	己醛	66-25-1	38.68	7.64
6	5.50	丁酸乙酯	105-54-4	35.16	6.94
7	8.45	苯乙烯	100-42-5	2.03	0.40
8	9.07	戊酸乙酯	539-82-2	4.22	0.83
9	10.72	苯甲醛	100-52-7	21.77	4.30
10	11.30	苜烯	79-92-5	5.44	1.07
11	13.46	己酸乙酯	123-66-0	164.13	32.41
12	14.44	α -松油烯	99-86-5	1.66	0.33
13	14.58	邻伞花烃	527-84-4	19.45	3.84
14	14.87	桉树脑	470-82-6	32.71	6.46
15	15.01	柠檬烯	5989-27-5	13.29	2.62
16	24.43	肉桂醛	14371-10-9	2.86	0.57
17	25.33	茴香脑	104-46-1	2.41	0.47
18	27.02	丁香酚	2021-28-5	6.20	1.22
19	27.77	α -萜荜烯	97-53-0	15.69	3.10
20	28.27	异丁香烯	118-65-0	1.90	0.38
21	28.48	β -石竹烯	87-44-5	4.86	0.96
22	28.70	异丁香酚	97-54-1	1.75	0.35
23	29.01	α -律草烯	6753-98-6	2.27	0.45
24	29.36	α -姜黄烯	644-30-4	1.87	0.37
25	29.7	α -衣兰油烯	483-75-0	1.42	0.28
26	29.93	1,2,3,4-四氢-4-异丙基-1,6-二甲苯基	483-77-2	1.47	0.29
27	30.00	δ -杜松烯	483-76-1	0.77	0.15
28	31.81	卡达烯	483-78-3	0.96	0.19

2.2 挥发性风味化合物的来源

为了理解哈尔滨风干肠风味的形成, 有必要弄清这些挥发性化合物的来源。在有关同类产品如广式香肠和西式发酵干香肠的一些研究中指出挥发性化合物主要来源于添加的酒类、调料、脂类氧化、氨基酸类的反应、微生物的活动及它们之间的相互作用^[8-9]。

哈尔滨风干肠中高含量的酯类(46.07%)和醇类(17.17%)主要来源于在香肠加工时添加的酒类。另外还要注意微生物的贡献, 因为乙醇、乙酸乙酯中的乙酸、丁酸乙酯中的丁酸也能通过微生物发酵碳水化合物产生^[13-14]。酯类对于发酵香肠的良好风味是必需的, 因为它可以提供一种类似水果的风味并且/或者能掩盖酸败味^[15]。本实验结果表明酯类在哈尔滨风干肠独特的风味中发挥着显著的作用。



对于烃类(14.43%)、醚类(6.93%)和酚类(1.57%)来说,它们主要来源于香辛料。例如,茨烯、桉树脑、D-柠檬烯、 α -萜荜烯可能来源于姜^[16];丁香酚来源于丁香^[17]。据报道,在意大利干香肠^[9]和米兰色拉米^[18]中来源于香辛料的挥发性风味化合物占总挥发性化合物的50%以上。本实验中,来自于香辛料的挥发性物质约占总挥发性化合物的23%,这部分风味成分在哈尔滨风干肠特征性风味形成中也发挥着重要作用,并且有可能会抑制脂肪氧化。

在鉴定出的5种醛(13.83%)中,肉桂醛(0.57%)可能来源于添加的桂皮。具有青草香味的己醛^[15](7.64%)是哈尔滨风干肠中检测到的直链脂肪醛,它可能来源于脂肪酸的自动氧化。3种支链醛:苯甲醛(4.30%)、3-甲基丁醛(0.80%)和2-甲基丁醛(0.52%)可能来源于支链氨基酸(BCAAs,即Phe、Leu、Ile)的Strecker降解^[19]或微生物代谢^[14]。对于苯甲醛来说,在混合香辛料中也能检测到微量^[20]。这些支链醛的阈值很低,它们被描述为干腌火腿和发酵香肠的风味活性化合物^[14,21]。

3 结 论

本实验通过SPME-GC-MS分析哈尔滨风干肠中的挥发性化合物,结果鉴定出14种烃、5种醛、4种酯、2种酚和1种醇。这些挥发性化合物的形成可能归因于添加的酒、香辛料、脂肪氧化、氨基酸代谢、微生物活动及这些因素之间的相互作用。哈尔滨风干肠样品中主要的风味化合物是己酸乙酯、乙醇、己醛和丁酸乙酯。同时还检测并鉴定出了阈值很低的3种支链醛。实验对生成支链醛的两条可能的途径具有研究兴趣,即将开展这些挥发性化合物形成规律和产生机理的研究工作。

参考文献:

- [1] 张兰威,郭清泉,王静,等.植物乳杆菌对成熟过程风干香肠特性的影响[J].食品与机械,2001(4): 21-22; 25.
- [2] 井乐刚,孟岳成.用发酵剂改良风干香肠及其理化特性的研究[J].东北农业大学学报,2002,33(4): 377-383.
- [3] 井乐刚,孟岳成.用发酵剂改良的风干香肠微生物特性的研究[J].东北农业大学学报,2003,34(1): 77-80.
- [4] 赵俊仁,孔保华.从风干肠中分离出的三株乳酸菌发酵性能的研究[J].食品科技,2007(8): 53-58.
- [5] 李志,张根生,岳晓霞,等.哈尔滨风干肠优势菌菌库的建立[J].食品与机械,2008,24(5): 20-23.
- [6] 刘登勇,周光宏,徐幸莲.金华火腿主体风味成分及其确定方法[J].南京农业大学学报,2009,32(2): 173-176.
- [7] YU Ainong, SUN Baoguo, TIAN Dating, et al. Analysis of volatile compounds in traditional smoke-cured bacon (CSCB) with different fiber coatings using SPME[J]. Food Chemistry, 2008, 110(1): 233-238.
- [8] SUN Weizheng, ZHAO Qiangzhong, ZHAO Haifeng, et al. Volatile compounds of cantonese sausage released at different stages of processing and storage[J]. Food Chemistry, 2010, 121(2): 319-325.
- [9] SUNESEN L O, DORIGONI V, ZANARDI E, et al. Volatile compounds released during ripening in Italian dried sausage[J]. Meat Science, 2001, 58(1): 93-97.
- [10] LUNA G, APARICIO R, DIEGO L, et al. A tentative characterization of white dry-cured hams from Teruel (Spain) by SPME-GC[J]. Food Chemistry, 2006, 97(4): 621-630.
- [11] MARCO A, NAVARRO J L, FLORES M. Volatile compounds of dry-fermented sausages as affected by solid-phase microextraction (SPME) [J]. Food Chemistry, 2004, 84(4): 633-641.
- [12] GARCIA-ESTEBAN M, ANSORENA D, ASTIASARÁN I, et al. Study of the effect of different fiber coatings and extraction conditions on dry cured ham volatile compounds extracted by solid-phase microextraction (SPME)[J]. Talanta, 2004, 64(2): 458-466.
- [13] MOTTRAM D S. Flavour formation in meat and meat products: a review[J]. Food Chemistry, 1998, 62(4): 415-424.
- [14] MONTEL M C, MASSON F, TALON R. Bacterial role in flavour development[J]. Meat Science, 1998, 49(1): 111-123.
- [15] STAHNKE L H. Aroma components from dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus* [J]. Meat Science, 1994, 38(1): 39-53.
- [16] 刘源,徐幸莲,周光宏.顶空固相微萃取气质联用检测生姜挥发性成分[J].中国调味品,2004(1): 42-44.
- [17] DAUD M S, WAN W R, BAKAR M A, et al. Gas chromatographic determination of eugenol in ethanol extract of cloves[J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 1996, 679(1/2): 193-195.
- [18] MEYNIER E, NOVELLI R, CHIZZOLINI E, et al. Volatile compounds of commercial *Milano salami* [J]. Meat Science, 1999, 51(2): 175-183.
- [19] HOFMANN T, MÜNCH P, SCHIEBERLE P. Quantitative model studies on the formation of aroma-active aldehydes and acids by Strecker-type reactions[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(2): 434-440.
- [20] 张根生,李彦宏,李伟,等.GC-MC法分析哈尔滨风干肠香辛料中的挥发性成分[J].化学与黏合,2006,28(3): 208-210.
- [21] SHAHIDI F. Flavor of meat, meat products and seafoods[M]. London, UK: Blackie Academic & Professional, 1998.