

自制调味汁烹饪红烧肉中关键香气活性化合物的分析研究

范丽, 徐晓东, 宋泽, 宋诗清, 冯涛, 王一非

(上海应用技术大学香料香精技术与工程学院, 上海 201418)

摘要: 采用顶空固相微萃取 (headspace-solid phase microextraction, HS-SPME) 和同时蒸馏萃取 (simultaneous distillation and extraction, SDE) 两种前处理方法, 对用自制调味汁和白砂糖烹饪出的两种红烧肉分别进行气相色谱-质谱联用 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 分析, 对挥发性成分进行分析和比较。结果显示, 采用自制调味汁制备的红烧肉中风味物质的种类及含量与白砂糖所烹饪的差异不显著。进一步采用香气稀释法-气相色谱-嗅闻分析 (aroma extraction dilution analysis-gas chromatography-olfactometry, AEDA-GC-O), 对自制调味汁烹饪的红烧肉进行关键香气成分分析鉴定, 确定了 35 种特征性风味成分, 其中 $\text{Log}_3\text{FD} \geq 3$ 的有 22 种, 主要为醛类化合物、萜类化合物和芳香族化合物。OAV>1 的有反式-2,4-癸二烯醛、壬醛、己醛、戊醛、糠醛、1-柠烯、芳樟醇、肉桂醛和 2-乙酰基呋喃等 15 种关键香气成分, 分为“肉香”、“烤香”、“坚果香”、“香辛料香”、“甜香”及“其它气味特征”六类, 是红烧肉的特征香味。

关键词: 红烧肉; 气相色谱-质谱法(GC-MS); 香气稀释法-气相色谱-嗅闻分析(AEDA-GC-O)

文章编号: 1673-9078(2017)7-245-253

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.7.035

Analysis of the Key Aroma-active Compounds in Braised Pork

FAN Li, XU Xiao-dong, SONG Ze, SONG Shi-qing, FENG Tao, WANG Yi-fei

(School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

Abstract: The headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) and the simultaneous distillation and extraction (SDE) methods were used to extract the compounds of two braised pork samples that were cooked with self-made braised sauce (BS) and sugar (B), respectively. The volatile aroma components of the two samples were characterized and compared by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed no significant differences between the two types of braised pork samples with respect to the type and composition of the volatile compounds. Furthermore, aroma extraction dilution-gas chromatography-olfactometry analysis was used to identify the key aroma components in the braised pork cooked with BS, and 35 types of characteristic flavor compounds were identified. Among them, 22 compounds had a log_3FD of ≥ 3 , and most of them were aldehydes, terpenoids, and aromatic compounds. The odor activity value (OAV) analysis indicated that 15 key aroma components had an OAV value of >1 , including *trans*-2,4-decadienal, nonanal, hexanal, pentanal, furfural, limonene, linalool, cinnamic aldehyde, and 2-acetyl furan. The characteristic flavor of the braised pork was categorized as “meat flavor,” “roast flavor,” “nut type flavor,” “spicy flavor,” “sweet flavor,” and “other characteristic flavor.”

Key words: braised pork; gas chromatography-mass spectrometry; aroma extraction dilution analysis-gas chromatography-olfactometry (AEDA-GC-O)

红烧肉是中华美食中的一道经典名菜, 较出名的有苏氏红烧肉、毛氏红烧肉和上海本帮红烧肉。本文的研究对象为上海本帮红烧肉。上海红烧肉, 以其肥而不腻、入口酥软以及甜咸适口的特点深受老百姓喜爱^[1]。传统的红烧肉, 以五花肉为主料, 通过“炒糖色”这样的烹饪技巧, 来实现红烧肉的红亮色泽和甜咸口

收稿日期: 2016-11-24

基金项目: 上海市自然科学基金项目 (17ZR1429600)

作者简介: 范丽 (1994-) 女, 硕士, 研究方向: 食品风味

通讯作者: 宋诗清, 副教授, 研究方向: 食品风味

感。操作工序相对复杂, 不易掌握, 而且糖含量较高, 不适于糖尿病患者和肥胖病人。

纪有华等^[2]通过 HS-SPME-GC-MS 对红烧肉的挥发性风味物质进行了分析, 鉴定出苯甲醛、苯乙醛、2-呋喃甲醛、5-甲基-2-呋喃甲醛等 55 种香气物质。现阶段国内对于红烧肉的研究较少, 且研究对象主要局限于传统红烧肉, 没有白砂糖替代品的相关研究, 也没有红烧肉特征香气成分的研究。

本课题以木糖和半胱氨酸为原料, 首先通过 Maillard 反应水相体系中制备美拉德反应中间产物-阿

莫多利化合物,在此基础上添加红曲红、蛋氨酸等呈色呈味物质,制备出反应型的红烧调味汁,产品本身尚未形成完整的风味,但在后续热加工过程中能迅速产生新鲜、预期的理想风味。以新型调味汁来替代白砂糖在红烧肉烹饪制作过程中的应用,简化传统红烧肉烹饪工艺,减少由白砂糖给红烧肉带来的额外热量和健康隐患,达到扩大红烧肉受众群体的目标。其次,采用固相微萃取(Solid-Phase Microextraction, SPME)和同时蒸馏萃取(Simultaneous Distillation and Extraction, SDE)两种前处理方式^[3,4],对自制红烧调味汁烹饪的红烧肉与用白砂糖所烹饪的传统红烧肉的风味物质进行提取和GC-MS分析;最后,通过AEDA-GC-O来鉴定自制红烧调味汁烹饪红烧肉的关键性香气成分,以OAV来确定特征性挥发成分。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

猪五花肉(双汇,上海),白砂糖、葱、姜和蒜等其它食品类原料均购于上海奉贤乐购超市;红烧调味汁(实验室自制)。C6~C24正构烷烃(色谱纯)美国Sigma公司;二氯甲烷(分析纯)和1,2-二氯苯(色谱纯)上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

Agilent 7890N气相-5975质谱联用仪,安捷伦科技有限公司;Agilent 6890N气相色谱仪,安捷伦科技有限公司;Gerstal 嗅闻口(olfactory detection port ODP),德国Gerstal公司;固相微萃取头(DVB/CAR/PDMS) 50/30 μm ,美国Supelco公司;顶空进样瓶(15 mL)中国安普公司;同时蒸馏萃取装置,天长市长城玻璃仪器厂;BL25C46料理机,美的股份有限公司;MLG3型旋转蒸发器,德国Heidolph公司;JA 2003精密电子天平,上海良平仪器仪表有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 红烧调味汁的制备

将半胱氨酸溶于水中配制成饱和溶液,再将木糖溶于其中,半胱氨酸与木糖以质量比1:2均匀混合,用7.0的缓冲溶液调节反应液pH至7.0,置于美拉德反应瓶中,同时放入搅拌机搅拌(100 r/min),密封后置于100 $^{\circ}\text{C}$ 油浴锅中反应80 min后,立即冰浴停止反应,冷却至室温以下,-18 $^{\circ}\text{C}$ 冰箱储存备用。

称取一定量的木糖、蛋氨酸、三聚磷酸钠、焦糖色、黄原胶、红曲红色素和乙基麦芽酚加入到Maillard

反应液,搅拌均匀成稳定均一的溶液,使其各个成分的含量为:Maillard反应液82.803%、木糖16.561%、蛋氨酸0.013%、红曲红0.066%、焦糖色0.099%、三聚磷酸钠0.331%、乙基麦芽酚0.026%和黄原胶0.099%,即得红烧调味汁。

1.3.2 红烧肉的制备

取定量的3 cm见方的带皮五花肉块,洗净,称取定量的葱、姜、蒜、桂皮、八角、食用油、黄酒、老抽、盐、白砂糖或自制调味汁,放置备用。食用油下锅烧热,将葱姜蒜煸炒约1 min后加入肉块继续煸炒3 min,加入黄酒、老抽和白砂糖/自制调味汁翻炒后,加入香辛料和温水小火慢炖30 min,最后加盐,大火收汁,出锅。

1.3.3 顶空固相微萃取

准确称取烹饪好的红烧肉6 g(瘦肉2.4 g,带皮肥肉3.6 g),置于15 mL顶空瓶中,将6 μL 1,2-二氯苯甲醇溶液(0.572 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$)做为内标加入,由聚四氟乙烯/硅隔膜封闭,放入集热式恒温加热磁力搅拌器中,在60 $^{\circ}\text{C}$ 下平衡15 min,然后将老化好的50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头插入顶空瓶中,萃取30 min后,将SPME萃取头插入GC-MS进样口,250 $^{\circ}\text{C}$ 下解析5 min。

1.3.4 同时蒸馏萃取

准确称取烹饪好的红烧肉200 g(瘦肉80 g,带皮肥肉120 g),放入同时蒸馏萃取装置中,加入250 mL蒸馏水,以二氯甲烷为萃取溶剂,用量为80 mL,萃取温度为60 $^{\circ}\text{C}$,提取4 h。收集提取液,加入无水硫酸钠,然后放入冰箱于-18 $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻24 h,过滤后,在40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴下利用旋转蒸发器将萃取液浓缩至2 mL左右,在室温下用氮吹至0.5 mL,浓缩液放入进样瓶中,并用封口膜封口,置于-18 $^{\circ}\text{C}$ 下备用。

1.3.5 GC-MS分析

1.3.5.1 色谱条件

色谱柱:HP-INNOWax 石英毛细柱(60 $\text{m}\times 0.25$ mm, 0.25 μm);载气(He)流速1.0 mL/min;进样口温度为250 $^{\circ}\text{C}$,SPME解析5 min;SDE进样量1 μL ,分流比:10:1。升温程序:色谱柱起始柱温40 $^{\circ}\text{C}$,保持6 min,以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至100 $^{\circ}\text{C}$,最后升至230 $^{\circ}\text{C}$;SPME保持10 min,SDE保持20 min。

1.3.5.2 质谱条件

电子轰击离子源;电子能量70 eV;传输线温度280 $^{\circ}\text{C}$;离子源温度230 $^{\circ}\text{C}$;质量扫描范围 m/z 20~350。

1.3.6 GC-O分析

采用HP-INNOWAX毛细管柱(60 $\text{m}\times 0.25$ mm $\times 0.25$ μm),载气为氮气(N_2),恒定流速为1

mL/min; 进样口温度为 250 °C, 进样量 1 μL。柱温箱升温程序同上 1.3.5.1 中的升温程序; 分流比为 10:1, 流出物在毛细管末端以 1:1 的比例分别流入氢焰离子化检测器 (flame ionization detector FID) 和 ODP 装置。

1.3.7 AEDA 分析

将 SDE 浓缩液按: 1:3、1:9、1:27、1:81、1:243... 的稀释比进行系列稀释, 每次稀释后的提取物, 取 1 μL 注射到 GC-O 装置进行分析, 直到嗅评人员在 ODP 末端不能再嗅闻到气味, 则停止稀释, 以每种香味化合物的最高稀释倍数作为其 FD 因子。

AEDA 分析由 3 名有经验的嗅评人员进行嗅闻, 记录从 ODP 出口闻到的气味特性及时间, 每种化合物的香味及时间必须至少有其中两名评价员的描述一致才可确定。

1.3.8 OAV 法确定红烧肉特征性香气成分

在 SDE-GC-O 的基础上, 挑选 $\log_3\text{FD} \geq 3$ 的风味物质, 计算出香气活度值 OAV, 公式如下:

$$\text{OAV} = W_i / C_i$$

式中: W_i 为风味物质的浓度 ($\mu\text{g/g}$), C_i 为风味物质在水中的香气阈值 ($\mu\text{g/g}$)。

OAV ≥ 1 的化合物被确定为红烧肉中的关键香气成分。

1.4 定性和定量分析

1.4.1 化合物的定性方法

采用质谱、保留指数两种方法进行结构鉴定。由 GC-MS 检测到的风味物质通过 NIST05 和 Wiley07 数据库串联检索得出, 以及通过对比化合物计算的 RI 值与文献报道的 RI 值来定性。化合物的 RI 值是根据 C6~C24 正构烷烃在相同条件下的出峰时间计算^[5]。

1.4.2 半定量方法

鉴定出的化合物, 以 1,2-二氯苯作为内标物, 每种物质的计算方法如下:

$$W_i = f' \times \frac{A_i \times W_s}{A_s}$$

式中: W_i 为化合物的浓度 ($\mu\text{g/g}$), f' 校正因子为 1, A_i 为待测组分峰面积, A_s 为内标物的峰面积, W_s 为内标物的浓度 ($\mu\text{g/g}$)。

1.5 数据分析

GC-MS 数据进行 Tukey's test 方差分析 (ANOVA), 结果添加多重比较 (least significant difference LSD), $p < 0.05$ 认为存在显著性差异。采用 SAS 9.1.3 软件进行数据统计分析。

2 结果与分析

2.1 红烧肉挥发性成分的 GC-MS 分析

红烧肉的香气物质是一个极其复杂的混合体系, 各种香气成分混合交织在一起共同组成了红烧肉特有的风味。研究表明, 有脂肪参与的热反应体系中, 肉香气的形成来源于 Maillard 反应、脂肪氧化降解、脂肪氧化降解产物与 Maillard 反应相互作用三个方面^[6]。红烧肉的烹饪过程是猪五花肉中脂肪酸和各种糖苷类物质与外界添加物的交互反应过程。以下将针对自制调味汁烹饪的红烧肉和白砂糖烹饪的传统红烧肉两种样品, 采用 HS-SPME 和 SDE 两种不同前处理方式的 GC-MS 检测结果, 按香气物质的不同来源进行对比分析。

2.1.1 脂肪氧化降解形成的化合物

表 1 红烧肉中由脂肪氧化降解形成的风味化合物 ($\mu\text{g/g}$)

Table 1 Volatile compounds ($\mu\text{g/g}$) in braised pork formed by lipid oxidation and degradation

化合物	ID	RI	SPME		SDE	
			BS	B	BS	B
乙醇	R,M	959	2.16±0.01	3.17±0.01		
2-乙基呋喃	R,M	979	0.21±0.01	0.09±0.01		
环戊醇	M	1004		0.54±0.02		
丁酸甲酯	R,M	1011		0.27±0.01		
己醛	R,M	1076	1.07±0.06	2.51±0.16	1.47±0.03	0.21±0.02
烯丙醇	R,M	1105		0.23±0.01	1.66±0.12	
正丁醇	R,M	1169	0.24±0.01			
2-庚酮	R,M	1172			0.01±0.01	
1-戊醇	R,M	1234	0.33±0.02	0.40±0.01	0.40±0.02	
2-戊基呋喃	R,M	1243	0.41±0.02	0.47±0.02		

转下页

接上页							
2-辛酮	R,M	1267				0.21±0.01	
辛醛	R,M	1303	0.18±0.01	0.17±0.00			
反-2-庚烯醛	R,M	1344	0.46±0.01	0.20±0.02			
甲基庚烯酮	R,M	1357	0.24±0.01				
己醇	R,M	1373		0.13±0.01			
壬醛	R,M	1385	0.50±0.02	0.60±0.01	0.57±0.03	0.56±0.02	
丙酸	R,M	1579	0.17±0.00				
丁酸	R,M	1610	0.18±0.01	0.23±0.01	0.04±0.01		
丙位丁内酯	R,M	1630	0.13±0.01		0.50±0.08		
2-十三酮	R,M	1804			0.03±0.01		
2,4-癸二烯醛	R,M	1854	0.17±0.00	0.08±0.00		0.02±0.01	
己酸	R,M	1892	0.14±0.01	0.14±0.01			
庚酸	R,M	1935			0.03±0.01		
异戊酸苄酯	M	1938		0.11±0.01			
2-十五酮	R,M	2020			0.28±0.02	1.38±0.01	
壬酸	R,M	2153			0.05±0.01		
癸酸	R,M	2333	0.62±0.03		0.14±0.02		
甲基戊酮醇	M	2350		0.26±0.01			
E-2-十四烯醇	M	2356				1.03±0.08	
肉豆蔻酸	M				0.22±0.02		
总量			7.21	9.6	5.61	3.2	

注: 挥发性物质的浓度结果表示为平均值±标准偏差 (n=2); ID: 物质的定性方式; M: 表示依据质谱库 Nist05 and Wiley 数据库定性; R: 表示依据文献中保留指数定性; RI: 表示根据通过色谱柱 HP-INNOWax 计算的保留指数; BS: 用自制的红烧调味汁烹饪的红烧肉; B: 用白砂糖烹饪的红烧肉。

脂肪氧化降解的主要产物为醛、酮、酸、醇、酯、内酯及呋喃等化合物。四种样品中共检测到 30 种脂肪氧化降解产物。研究表明, 在熟肉的香气成分中, 有大量成分来源于脂肪降解^[7]。观察表 1, 对比 HS-SPME 和 SDE 的检测结果可知, HS-SPME 萃取的多为短链和 RI 较低的物质, 而 SDE 多为长链和 RI 较高的香气物质。两种提取方法适合不同的香气物质, 将两种方法结合起来, 更有利于对红烧肉挥发性风味成分的全面研究。

C6~C10 的挥发性醛类是熟肉中的主要挥发性物质, 是阈值较低的一类脂肪降解产物, 这一类脂肪醛提供了熟肉的脂肪味, 高浓度时体现青草、油脂的味道, 可能构成红烧肉的特征性风味。其中, 己醛来自 ω -6 不饱和脂肪酸, 有青草气味, 在 SPME 分析中, 其在样品 B 中的含量要明显高于 BS 中的, 而在 SDE 分析中, 含量结果相反; 辛醛和 2,4-癸二烯醛除了具有油脂味, 也带有清香的气味, 两个样品中辛醛的含量差别不大, 而 BS 样品中的 2,4-癸二烯醛含量要高于样品 B 中的; 壬醛具有鱼腥味^[8], 其在两个样品中的含量无明显差异。

2-戊基呋喃源于油酸氧化的辛醛、壬醛, 但烷基呋喃类化合物的阈值较高, 因此对肉类风味的贡献不如其它几种脂肪降解产物明显。酮类化合物中对肉类风味有贡献的主要是甲基酮类化合物, 此类化合物是脂肪降解产生的游离酮经自动氧化而形成的, 可以赋予样品清新果香及奶香, 使风味更加饱满, 提高感官品质^[9]。BS 中检测到了甲基庚烯酮, B 中检测到甲基戊酮醇, 两者含量相当。

2.1.2 脂肪降解产物与 Maillard 反应产物相互作用形成的化合物

脂质的适度氧化产生的醛、酮、醇等挥发性物质可能与氨基酸或美拉德反应的中间产物进行后续反应, 生成风味化合物, 对肉的整体芳香气味的产生有贡献^[10]。两种红烧肉的 GC-MS 结果中也检测到脂肪降解产物与 Maillard 反应产物相互作用形成的香气成分, 共 4 种, 主要为噻吩类和吡啶类物质。

噻吩类化合物主要由 Maillard 反应产物硫化氢和羰基化合物反应产生的, 其中 2-烷基噻吩可能是由硫化氢与不饱和烯醛反应的。Zhang 和 Ho 的研究也表明^[11], 2,4-癸二烯醛和硫化氢的水溶液混合加热时会

形成 2-烷基噻吩和 2-烷基-5-甲基噻吩。2-乙基噻吩是由硫化氢与 2-乙基呋喃或其前体物(E,E)-2,4-己二烯醛相互作用形成的^[12]。只在 B 中有检测到, 结合 2-乙基呋喃的 GC-MS 结果, B 的 2-乙基呋喃含量明显较 BS 的含量偏少, 可能是由于 B 中的 2-乙基呋喃进一步与硫化氢形成了 2-乙基噻吩。

2-戊基吡啶, 据报导存在于烘烤和油炸食品中, 其形成途径是由 2,4-癸二烯醛与半胱氨酸的氨基相互反应所形成^[13]。在样品 B 中没检测到 2-戊基吡啶, BS 中含有。可能由于 BS 在烹饪中添加了自制调味汁, 自制调味汁添加了半胱氨酸, 在后续的烹饪过程中, 参与了肉类风味形成的各种反应。

表 2 红烧肉中由脂肪降解-Maillard 反应相互作用形成的风味化合物 (μg/g)

Table 2 Volatile compounds (μg/g) in braised pork formed by the interaction between lipid degradation and Maillard reaction

化合物	ID	RI	SPME		SDE	
			BS	B	BS	B
2-甲基噻吩	R,M	1110		0.25±0.01		
2-乙基噻吩	R,M	1223				0.08±0.02
2-己基噻吩	R,M	1435	0.14±0.01			
2-戊基吡啶	R,M	1581	0.22±0.01			
总量			0.36	0.25	0	0.08

注: 挥发性物质的浓度结果表示为平均值±标准偏差 (n=2); ID: 物质的定性方式; M: 表示依据质谱库 Nist05 and Wiley 数据库定性; R: 表示依据文献中保留指数定性; RI: 表示根据通过色谱柱 HP-INNOWax 计算的保留指数; BS: 用自制的红烧调味汁烹饪的红烧肉; B: 用白砂糖烹饪的红烧肉。

2.1.3 Maillard 反应产物分析

表 3 红烧肉中由 Maillard 反应形成的风味化合物 (μg/g)

Table 3 Volatile compounds (μg/g) in braised pork formed from Maillard reaction

化合物	ID	RI	SPME		SDE	
			BS	B	BS	B
2-甲基丙醛	R,M	834	0.36±0.02	0.28±0.01		
3-甲基丁醛	R,M	935	2.01±0.10	3.17±0.06	0.03±0.01	0.02±0.01
羟基丙酮	M	1286				0.35±0.02
噻唑	R,M	1271	0.08±0.00			
3-甲基硫基丙醛	R,M	1484	0.66±0.01			
糠醛	R,M	1461	0.93±0.01	0.15±0.01	0.30±0.05	
2-乙酰基呋喃	R,M	1511			0.04±0.01	0.04±0.01
苯甲醛	R,M	1522	2.01±0.01	2.24±0.01	0.30±0.02	0.12±0.05
5-甲基糠醛	R,M	1570	0.24±0.01			0.19±0.04
5-甲基-2-呋喃甲醇	R,M	1700			0.13±0.01	
2-甲基四氢呋喃-3-酮	R,M	2393	0.50±0.02		0.09±0.02	
5-羟甲基糠醛	R,M	2512	0.53±0.02			
甲酰胺	R,M	1605	0.08±0.01			
2-氨基-6-甲基苯甲酸	M	1781		0.77±0.05		
2-乙酰基吡咯	R,M	2037	0.10±0.01		0.09±0.02	
二甲胺	R,M	2232	0.05±0.01	0.44±0.01		
总量			7.55	7.05	0.98	0.72

注: 挥发性物质的浓度结果表示为平均值±标准偏差 (n=2); ID 表示物质的定性方式; M 表示依据质谱库 Nist05 and Wiley 数据库定性; R 表示依据文献中保留指数定性; RI 表示根据通过色谱柱 HP-INNOWax 计算的保留指数; BS 表示用自制的红烧调味汁烹饪的红烧肉; B 表示用白砂糖烹饪的红烧肉。

美拉德反应是猪肉风味形成的重要途径, 烹饪过程中由 Maillard 反应产生的香味物质主要有杂环类化

合物, 如呋喃、噻唑、吡咯和吡啶类等, 此外, 还产生非杂环类物质, 如 Strecker 醛, 羟基丙酮和含硫类

脂肪族化合物^[14]。GC-MS 共分离鉴定出 16 种美拉德反应产物。两种前处理方式中, 样品 BS 的香气物质种类和含量都较样品 B 中稍高。一部分的原因可能在于自制调味汁中美拉德反应中间体和木糖、蛋氨酸等原材料在烹饪过程中参与到反应中。木糖在 Maillard 反应中的反应活性比蔗糖高, 产物的抗氧化活性较高。

具有支链的醛, 如 2-甲基丙醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛和苯甲醛通常不是由脂肪氧化而是分别由缬

氨酸、异亮氨酸、亮氨酸等氨基酸的 Strecker 降解产生。3-甲基丁醛为清甜香, 可为红烧肉提供焦甜香, 在样品 B 中的含量最高。而 3-甲硫基丙醛, 是肉类风味物质中酱香的代表物质, 在 BS 中该物质的含量最高, 同两个样品的感官结果一致。这两种化合物主要来源于亮氨酸和蛋氨酸的 Strecker 降解^[15]。

2.1.4 其它途径

表 4 红烧肉中其它风味化合物的含量 ($\mu\text{g/g}$)

Table 4 Volatile compounds ($\mu\text{g/g}$) in braised pork formed by other miscellaneous processes

化合物	ID	RI	SPME		SDE	
			BS	B	BS	B
甲基烯丙基硫醚	M	981	0.30±0.01	0.39±0.01		
甲位蒎烯	R,M	1036	1.17±0.04	1.57±0.16	0.13±0.01	0.11±0.03
蒎烯	R,M	1078	3.64±0.09	4.20±0.16		
乙位蒎烯	R,M	1135	0.17±0.01	0.26±0.02		0.66±0.02
烯丙基二硫醚	R,M	1165		0.44±0.01		
乙位月桂烯	R,M	1171	0.47±0.01	0.34±0.06	0.34±0.03	
甲位水芹烯	R,M	1176		0.19±0.02		
右旋柠檬烯	R,M	1204	1.30±0.01	0.86±0.13	1.71±0.02	1.18±0.07
乙位水芹烯	R,M	1214	1.51±0.02	1.53±0.10		
冰片烯	M	1217		0.22±0.02		
桉叶油醇	R,M	1218			0.40±0.04	0.51±0.02
邻伞花烃	R,M	1280	0.14±0.01	0.25±0.02	0.05±0.01	
烯丙基甲基二硫醚	M	1298		0.26±0.01		
芳樟醇	R,M	1530			1.31±0.02	1.71±0.04
4-萜烯醇	R,M	1589	0.07±0.01	0.13±0.01		0.31±0.03
苯乙醛	R,M	1639	0.25±0.00	0.32±0.01	1.88±0.02	1.46±0.02
龙蒿脑	R,M	1656		0.17±0.01	3.08±0.01	3.83±0.12
橙花醛	R,M	1669			0.46±0.04	0.14±0.02
甲位松油醇	R,M	1681	0.07±0.01	0.07±0.01	1.06±0.04	0.32±0.04
乙位葑醇	R,M	1701				0.21±0.02
反式大茴香脑	M	1704	0.09±0.01	0.20±0.01		
乙酸苏合香酯	M	1737	0.11±0.01	0.19±0.01		0.02±0.01
香叶醛	R,M	1769	0.12±0.01	0.10±0.01		
苯丙醛	R,M	1775			1.11±0.02	1.82±0.11
大茴香脑	M	1821	5.40±0.01	5.20±0.02	8.38±0.04	4.56±0.42
2,6-二叔丁基对甲基苯酚	M	1896			0.02±0.01	
(E)-肉桂醛	M	1903			1.08±0.07	0.42±0.03
2-甲氧基苯甲醛	R,M	1977				1.10±0.04
肉豆蔻醛	M	2028			1.28±0.07	6.25±0.11
大茴香醛	R,M	2042	0.15±0.01	0.13±0.01	1.22±0.01	1.35±0.03
肉桂醛	R,M	2053	2.83±0.01	1.12±0.02	3.47±0.11	3.27±0.04
苯酚	M	2072	0.08±0.01	0.12±0.01	3.66±0.20	3.11±0.06

转下页

接上页

肉桂酸乙酯	R,M	2158	0.07±0.01	
大茴香酮	R,M	2170	0.04±0.01	
2,4-二叔丁基苯酚	M	2292	0.06±0.01	0.71±0.03
桂醇	R,M	2334	0.72±0.04	
香豆素	R,M	2465	0.16±0.02	0.24±0.03
二氢大茴香脑	M		3.73±0.07	3.78±0.13
2-甲氧基肉桂醛	M		1.00±0.02	1.34±0.07
总量			17.87	18.261
			36.42	38.41

注：挥发性物质的浓度结果表示为平均值±标准偏差 (n=2)；ID：物质的定性方式；M：表示依据质谱库 Nist05 and Wiley 数据库定性；R：表示依据文献中保留指数定性；RI：表示根据通过色谱柱 HP-INNOWax 计算的保留指数；BS：用自制的红烧调味汁烹饪的红烧肉；B：用白砂糖烹饪的红烧肉。

表 4 中的 39 种香气成分不属于上述三种分类，多为萜类化合物及芳香族化合物。对比两种前处理方式的 GC-MS 结果可见，和 HS-SPME 的结果相比，SDE 分离的化合物种类更多，主要是由于这些成分的沸点相对稍高。这些香气成分主要来源于烹饪原材料中的香辛料和其它调味品的加入。茴香脑、肉桂醛、 α -蒎烯、桉树脑、乙位葑醇等主要来自桂皮和茴香。甲基烯丙基硫醚、烯丙基二硫醚、烯丙基二硫醚来自葱、蒜。蒎烯、肉桂酸乙酯来自姜^[16]。这些香气物质中还

有来自其它调味品（老抽和黄酒等）中的抗氧化成分和香气成分等^[17]。两个样品 BS 和 B，由于在烹饪过程中所使用的香辛料和调味品数量和种类都一致，所以结果差别不大。茴香桂皮类香气成分的含量普遍较高，可能是由于采用的这个烹饪配方中茴香桂皮的用量大有关。

2.2 BS 红烧肉中特征性挥发性成分分析

表 5 SDE-GC-O 鉴别 BS 红烧肉中的香味活性成分

Table 5 Aroma-active compounds detected in the braised pork by SDE-GC-O

RI	化合物名称	香气描述	含量/($\mu\text{g/g}$)	Log3FD	阈值/($\mu\text{g/g}$)	OAV
935	3-甲基-丁醛	焦甜香, 烤香	0.0335	1		
942	戊醛	杏仁儿, 辛香	3.0012	4	0.02	150.06
1036	甲位蒎烯	松木香, 青香	0.1321	3	6	0.02
1076	己醛	青香, 油脂香	1.4725	3	0.0045	327.22
1169	3-萜烯	柠香, 树脂香	0.1547	3	0.77	0.20
1171	乙位月桂烯	花香, 香料香	0.3447	3	0.099	3.48
1184	1-柠烯	柠香, 柑橘样香气	0.7133	4	0.01	71.33
1218	桉叶油醇	薄荷, 甜香	0.4129	3	0.012	34.41
1251	2-甲基-3 (二氢呋喃酮)	焦甜香	0.0937	1		
1280	邻伞花烃	溶剂, 柑橘香	0.0518	1		
1385	壬醛	草香	0.5744	3	0.001	574.40
1461	糠醛	焙烤香, 苦杏仁	0.3468	4	0.003	116
1511	2-乙酰基呋喃	甜香, 肉香	0.0429	3	0.01	4.29
1522	苯甲醛	杏仁, 焦糖	0.3224	3	0.35	0.92
1530	芳樟醇	花香, 薰衣草香	0.3115	3	0.006	51.92
1630	丙位丁内酯	焦糖, 甜香	0.5128	4	nd	
1635	反式-2-癸烯醛	青香, 土壤样香气	0.0735	3	0.0003	245
1639	苯乙醛	花香, 甜香	0.8829	2		
1647	糠醇	肉香, 坚果香	0.3126	3	2	0.16
1656	爱草脑	甘草香, 茴香	0.0844	3	0.016	5.28

转下页

接上页						
1669	橙花醛	柠檬香	0.4836	1		
1681	甲位松油醇	油香, 茴香	1.0629	3	0.33	3.22
1693	月桂醛	脂香, 柑橘	0.6133	1		
1700	5-甲基-2-呋喃甲醇	烤肉香, 含硫肉香	0.1347	2		
1821	大茴香脑	茴香, 微甜香	8.3842	4	nd	
1854	反式-2,4-癸二烯醛	油烤香	0.0913	3	0.00007	1304.29
1903	反式肉桂醛	肉桂香	1.0826	3	nd	
1970	2-乙酰基吡咯	坚果香, 焦甜香	0.0934	2		
2028	肉豆蔻醛	豆蔻香	1.2843	1		
2042	大茴香醛	类似山楂样香气	0.2233	2		
2053	肉桂醛	肉桂香	3.4719	3	0.16	21.70
2072	苯酚	青草味, 茴香	3.6822	2		
2158	肉桂酸乙酯	果香, 肉桂香	0.0734	3	0.04	1.84
2334	肉桂醇	油脂香	0.7314	2		
2465	香豆素	青草香, 甜香	0.1622	2		

注: RI 表示根据通过色谱柱 HP-INNOWax 计算的保留指数; 阈值 ($\mu\text{g/g}$) 为物质在水中的嗅觉阈值, 查阅自外文文献^[18-22]; nd 表示未查到嗅觉阈值。

结合 GC-MS 的分析结果, 采用自制调味汁的 SDE 法提取的红烧肉香气浓缩液, 进行 AEDA-GC-O 分析, 结果见表 5。以物质在色谱柱中的洗脱顺序列出, 共 35 种香味活性成分被鉴定出来。在 ODP 嗅闻口闻到了不同的香味特征, 其中包括肉香、香辛料香、烤香、焦甜香、脂肪味、坚果香、花香、青香和茴香味等。通过 Log3FD 分析发现, 戊醛 (杏仁儿味、辛香), 1-柠烯 (柠檬香、柑橘样香气)、糠醛 (焙烤香、苦杏仁)、丙位丁内酯 (焦糖、甜香)、大茴香脑 (茴香、微甜香) 具有较高的 FD 因子 ($\text{Log3FD}=4$), 对红烧肉的香气贡献较大。其它如己醛 (青香, 油脂香)、甲位蒎烯 (松香)、乙位月桂烯 (花香、香料香)、壬醛 (草香)、反式-2,4-癸二烯醛 (油烤香)、2-乙酰基呋喃 (奶香、肉香)、爱草脑 (甘草香、茴香)、反式肉桂醛 (肉桂香) 以及肉桂酸乙酯 (果香、肉桂香) 等, 具有中等的 FD 因子, 这些挥发性风味物质对红烧肉的整体香气也有贡献。

如表 5 所示, $\text{Log3FD} \geq 3$ 的风味物质共有 22 种, 其中萜类化合物 (含单萜、含氧单萜) 7 种, 近总关键挥发性物质的 50%, 芳香族化合物有 5 种, 而萜类化合物及芳香族化合物在肉制品中的来源主要是烹饪过程中原辅料的加入, 多为香辛料。众多香辛料的加入, 才让红烧肉有了饱满圆润的香气。对这 22 种物质进行 OAV 计算, 结果表明, 反式-2,4-癸二烯醛的 OAV 值最高, 为 1304.29, 其次为壬醛、己醛、反式-2-癸烯醛、戊醛和芳樟醇等共计 15 种 $\text{OAV} > 1$ 的香气成分, 对红烧肉的整体风味具有重大的贡献。这 15 种化合物

可分为“肉香”、“烤香”、“坚果香”、“香辛料香”、“甜香”及“其它气味特征”六类。从 OAV 的大小来看, “肉香”、“烤香”和“甜香”在红烧肉的香气中占据重要地位。

3 结论

采用 HS-SPME 和 SDE 两种前处理方法, 对用自制调味汁、白砂糖烹饪出的两种不同类型的红烧肉进行 GC-MS 分析, 依据挥发性香气成分的来源对结果进行归纳分类, 结果显示, 自制调味汁烹饪的红烧肉形成的风味物质的种类和含量与白砂糖烹饪的红烧肉差异不显著, 说明自制红烧调味汁可以用于上海红烧肉的烹饪, 并能替代传统红烧肉, 在大众口味选择里占据一席之地, 发挥自身优势。进一步采用 AEDA-GC-O, 对自制调味汁烹饪的红烧肉进行分析, $\text{Log3FD} \geq 3$ 的有 22 种, 主要为醛类化合物、萜类化合物和芳香族化合物, 是红烧肉的关键香气成分。 $\text{OAV} > 1$ 的有反式-2,4-癸二烯醛、壬醛、己醛、戊醛、糠醛、1-柠烯、芳樟醇、肉桂醛和 2-乙酰基呋喃等 15 种特征性香气成分, 分为“肉香”、“烤香”、“坚果香”、“香辛料香”、“甜香”及“其它气味特征”六类, 是红烧肉的特征香味。

参考文献

- [1] 纪有华, 路新国. 红烧肉烹饪工艺及其影响因素研究[J]. 扬州大学烹饪学报, 2010, 27(2): 31-36
JI You-hua, LU Xin-guo. Braised pork cooking techniques

- and the influential factors [J]. *Cuisine Journal of Yangzhou University*, 2010, 27(2): 31-36
- [2] 纪有华. 红烧肉烹饪工艺及挥发性风味物质的研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2010
- JI You-hua. Research of braised pork cooking techniques and the volatile flavour compounds [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2010
- [3] Marta S Madruga, J Stephen Elmore, Andrew T Dodson, et al. Volatile flavour profile of goat meat extracted by three widely used techniques [J]. *Food Chemistry*, 2009, 115(3): 1081-1087
- [4] 顾赛麒, 王锡昌, 陶宁萍, 等. 顶空固相微萃取-气质联用及电子鼻技术检测中华绒螯蟹不同可食部位中的香气成分[J]. *食品科学*, 2013, 34(18): 239-244
- GU Sai-qi, WANG Xi-chang, TAO Ning-ping, et al. Analysis of aroma compounds from different edible parts of chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) by HS-SPME-GC-MS and E-nose [J]. *Food Science*, 2013, 34(18): 239-244
- [5] 郭贝贝, 张兴, 李萌, 等. SPME-GC-MS 和 SDE-GC-MS 分析无锡酱排骨的挥发性风味成分[J]. *精细化工*, 2014, 31(6): 733-738, 744
- GUO Bei-bei, ZHANG Xing, LI Meng, et al. Analysis of volatile flavor constituents of wuxi sparerib by SPME-GC-MS and SDE-GC-MS [J]. *Fine Chemicals*, 2014, 31(6): 733-738, 744
- [6] 杨龙江, 常泓. 肉与肉制品风味形成的研究进展[J]. *肉类工业*, 2001, 5: 17-27
- YANG Long-jiang, CHANG Hong. Research progress of on flavor formation of meat and meat products [J]. *Meat Industry*, 2001, 5: 17-27
- [7] 谢建春, 孙宝国, 刘晶鑫. 氧化及未氧化脂肪对半胱氨酸-核糖体系热反应肉香味形成的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2009, 35(3): 1-5
- XIE Jian-chun, SUN Bao-guo, LIU Jing-xin. Effect of oxidized and non-oxidized fat on the system meat flavor for cysteine and ribose [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2009, 35(3): 1-5
- [8] 张青, 王锡昌, 刘源. SDE-GC-Olfactometry 联用研究鲢鱼肉的挥发性气味活性物质[J]. *安徽农业科技*, 2009, 37(4): 1407-1409
- ZHANG Qing, WANG Xi-chang, LIU Yuan. Study on volatile odor active compounds of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) meat by SDE-GC-Olfactometry [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2009, 37(4): 1407-1409
- [9] Seik T J, Sather L A. Comparison of flavor thresholds of aliphatic lactones with those of fatty acids, esters, aldehydes, alcohols and ketones [J]. *Journal of Dairy Science*, 1971, 54(1): 1-4
- [10] 顾伟钢, 张进杰, 姚燕佳, 等. 红烧肉制作过程中脂肪氧化和脂肪酸组成的变化[J]. *食品科学*, 2011, 32(17): 76-80
- GU Wei-gang, ZHANG Jin-jie, YAO Yan-jia, et al. Lipid oxidation and fatty acid composition change during the processing of stewed pork [J]. *Food Science*, 2011, 32(17): 76-80
- [11] Zhang Y, Ho C T. Volatile compounds formed from thermal interaction of 2,4-decadienal with cysteine and glutathione [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1989, 37(4): 1016-1020
- [12] Van den Ouweland G A M, Demole E P, Engist P. American chemical society [M]. Washington DC: Mc Gorrin R J, Ho C-T, 1989
- [13] Zhou A, Boatright W L. Precursors for formation of 2-pentyl pyridine in processing of soybean protein isolates [J]. *Food Chemistry and Toxicology*, 2000, 7(65): 1155-1159
- [14] 钱敏, 白卫东, 赵文红, 等. SPME-GC-MS 法分析猪肉味香精中的挥发性成分[J]. *中国食品添加剂*, 2011, 6: 141-147
- QIAN Min, BAI Wei-dong, ZHAO Wen-hong, et al. Analysis of volatile compounds of pork flavor by SPME-GC-MS [J]. *China Food Additives*, 2011, 6: 141-147
- [15] 纪有华. 烹饪过程中美拉德反应对菜肴的影响[J]. *扬州大学烹饪学报*, 2006, 23(4): 32-36
- JI You-hua. The influence of maillard reaction on the dish in cooking process [J]. *Cuisine Journal of Yangzhou University*, 2006, 23(4): 32-36
- [16] 杨荣华, 张国农. 香辛料的香气成分及其在食品中的利用[J]. *中国调味品*, 2000, 10: 26-28
- YANG Rong-hua, ZHANG Guo-nong. Aromatic components of spices and their use in food [J]. *Chinese Condiment*, 2000, 10: 26-28
- [17] 熊芳媛, 蔡明招, 吴惠勤, 等. 老抽香气成分 GC-MS 分析[J]. *食品研究与开发*, 2008, 29(7): 100-105
- XIONG Fang-yuan, CAI Ming-zhao, WU Hui-qin, et al. Constituents of major odor-active compounds in dark soy sauce by GC-MS [J]. *Food Research and Development*, 2008, 29(7): 100-105

(下转第 230 页)