

黄酒对猪肉炖煮过程挥发性风味物质变化的影响

王瑞花, 陈健初, 叶兴乾, 刘东红

(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 馥莉食品研究院, 浙江省农产品加工技术研究重点实验室, 浙江省食品加工技术与装备工程中心, 浙江杭州 310058)

摘要: 基于电子鼻和固相微萃取-气相色谱/质谱联用技术 (SPME-GC/MS) 研究黄酒对猪肉炖煮过程挥发性风味物质变化的影响。主成分分析 (PCA)、线性判别分析 (LDA) 方法对电子鼻数据进行分析, 结果表明黄酒对炖煮猪肉的风味具有显著影响 ($P < 0.05$), 且 LDA 比 PCA 的区分度更清晰。SPME-GC/MS 共从炖煮猪肉中分离鉴定出 71 种挥发性风味物质, 包括醛类、醇类、脂肪烃类、酮类等。其中, 醛类是主要的挥发性风味化合物, 尤以己醛含量最高。采用“相对香气活度值 (ROAV)”评价各挥发性风味物质对炖煮猪肉总体风味的贡献, 得到 13 种主体风味成分 ($ROAV \geq 1$): (Z)-2-庚烯醛、(D)-柠檬烯、庚醛、苯甲醛、癸醛、辛醛、(E)-2-壬烯醛、壬醛、1-辛烯-3-醇、(E,E)-2,4-癸二烯醛、己醛, 这些物质主要以脂肪香气为主。聚类分析 (CA) 方法将主体风味物质分为 3 类, 分类结果表明, (E,E)-2,4-癸二烯醛和己醛是区分不同样品的关键挥发性风味物质。

关键词: 猪肉, 电子鼻, 挥发性风味物质, 气相色谱-质谱联用仪

文章编号: 1673-9078(2015)12-406-415

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.12.060

Effects of Chinese Rice Wine on Changes in Volatile Flavor Compounds during Stewing Pork

WANG Rui-hua, CHEN Jian-chu, YE Xing-qian, LIU Dong-hong

(Zhejiang University, College of Biosystems Engineering and Food Science, Fuli Institute of Food Science, Zhejiang Key Laboratory for Agro-Food Processing, Zhejiang R & D Center for Food Technology and Equipment, Hangzhou 310058, China)

Abstract: Electronic nose and solid-phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry (SPME-GC/MS) were used to analyze the effects of Chinese rice wine on changes in volatile flavor compounds during stewing pork. Both principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) were used to analyze the electronic nose data. These results suggest that the stewed-pork flavor was significantly affected by Chinese rice wine ($P < 0.05$), and that LDA exhibited a better discrimination than PCA. There were 71 volatile components identified from the stewed-pork by SPME-GC-MS, including aldehydes, aliphatic hydrocarbons, alcohols, and ketones. Aldehydes were the main volatile flavor compounds, and the most abundant aldehyde was hexanal. A relative odor activity value (ROAV) was used to evaluate the contributions of all the volatile flavor compounds to the overall flavor of stewed pork. Thirteen key flavor compounds ($ROAV \geq 1$) were obtained, including (Z)-2-heptenal, *d*-limonene, heptanal, benzaldehyde, decanal, octanal, (E)-2-nonenal, nonanal, 1-octen-3-ol, (E,E)-2,4-decadienal, and hexanal, which are mainly found in the aroma. The main flavor compounds were classified into 3 clusters by cluster analysis (CA), which revealed that (E,E)-2,4-decadienal and hexanal were the crucial volatile flavor compounds for the distinction of different samples.

Key words: pork; electronic nose; volatile flavor compounds; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

肉的风味包括滋味和香味两个方面。滋味来源于肉中的呈味物质, 如无机盐、谷氨酸盐、游离氨基酸和肽类; 香味则产生于加热过程中生成的挥发性风味物质, 如不饱和醛酮、含硫化合物及一些杂环化合物^[1]。肉类在加热过程中挥发性风味物质的形成途径主

收稿日期: 2015-03-24

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2014BAD04B01);

作者简介: 王瑞花, 女, 在读硕士, 研究方向: 现代调理食品的研究与开发

通讯作者: 陈健初, 男, 教授, 研究方向: 食品加工

要有: 脂质氧化、美拉德反应和斯特克勒降解反应、硫胺素降解等^[2]。加热工艺和辅料是影响肉类特征性风味物质形成的主要因素。目前, 有学者研究了不同热加工工艺对肉制品挥发性风味成分的作用^[3-5], 但是关于辅料对肉制品风味的影响鲜有报道。黄酒是以稻米、粟米等为主要原料, 经加曲、酵母等糖化发酵剂酿造而成的发酵酒, 被誉为“中华国粹”^[6]。在我国, 黄酒不仅是独具民族特色的传统酒精饮料, 而且在肉制品加工时常用以去腥、调味、增香: 一方面, 肉中

不良呈味物质能被酒精溶解并与酒精一起挥发,除去异味;另一方面,黄酒中氨基酸、醇类、醛类等与肉中的风味前体物质发生反应生成挥发性风味物质。

目前,挥发性风味成分的评价方法有感官评定分析和仪器分析。仪器分析能够对风味物质组成进行定性定量分析,因此,目前被广泛应用与食品风味评定。固相微萃取(SPME)是挥发性风味物质提取分离方法之一,具有快速,后续处理简单,并能够与气相-质谱联用技术(GC-MS)相结合对食品的挥发性风味成分进行定性定量分析^[6]。电子鼻是根据仿生学原理,由传感器阵列和自动化模糊识别系统所组成^[7]。与气相-质谱联用技术(GC-MS)相比,电子鼻分析得到的不是被测样品中某种或某几种成分的定性与定量结果,而是对样品中挥发性成分进行综合评价,具有快捷、简单、高效及非破坏性的特点^[8,9]。因此,本文将以市场常见瘦肉型猪肉为例,采用电子鼻和SPME-GC/MS研究分析黄酒对猪肉炖煮过程风味物质变化的影响,并进一步通过相对香气活度值(ROAV)和聚类分析(CA)方法确定炖煮猪肉中的主体风味成分。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

原料:冷鲜瘦肉型猪肉(背长肌, *M.longissimus dorsi muscle*) (猪龄5~6个月,80~100 kg),烹饪黄酒(绍兴加饭酒)皆购于杭州沃尔玛超市。

试剂:高纯氮气、氯化钠(分析纯)、无水乙醇(分析纯)等。

1.2 仪器与设备

SPME进样器(CAR萃取头),美国Supelco公司;Agilent 7890A-5975C气相色谱-质谱联用仪,美国Agilent公司;DB-5毛细管色谱柱(30 m×250 μm×0.25 μm),美国Agilent公司;PEN2型便携式电子鼻(传感器阵列由10个金属氧化物传感器组成),德国Airsense公司;Ti32红外测温仪,Fluke Corporation;精密天平(GB204,瑞士METTLER TIKED);电磁炉,美的;JYL-C16V九阳料理机;家用煮锅,苏泊尔。

1.3 原料烹饪处理

猪背长肌剔去可见脂肪和结缔组织,将红色肌肉部分切成大小均匀的块状(3 cm×2 cm×0.5 cm),清洗沥干后进行烹制。称取3份约500 g重的样品,(A)

样品炖煮时添加5%(质量比,下同)黄酒;(B)样品经5%黄酒腌制10 min;(C)样品不加黄酒。炖煮采用料水比 $m:V=1:1.5$,先大火煮沸(设定功率为1300 W),水沸腾后开始计时,并转入慢火炖煮(设定功率为300 W,测得加热水温95℃,肉中心温度为86℃),炖煮2小时。烹制过程中添加100℃蒸馏水确保体系总质量不变,烹制完成后,样品绞碎贮藏于-20℃备用。

1.4 电子鼻分析

称取3 g肉样于250 mL烧杯中,并加入50 mL饱和食盐水,用保鲜膜密封,静置10 min后测量。实验室温度为25℃。采用顶空抽样的方法用电子鼻进行检测,检测时间为80 s,传感器清洗时间为60 s。用稳定状态下的信号进行分析,取70 s的信号作为电子鼻分析的时间点。每个样品重复6次。

1.5 气相色谱-质谱联用(GC-MS)分析

1.5.1 样品预处理

称取2 g肉样于15 mL固相微萃取小瓶中,并加入5 mL的饱和氯化钠溶液。

1.5.2 固相微萃取(SPME)

肉样迅速放入样品瓶中,将经老化的SPME头插入封口顶空采样,平衡10 min,60℃吸附30 min。从样品瓶中拔出已抽回纤维头的萃取针,再将萃取针头插入气相色谱仪进样口,250℃下解析3 min。

1.5.3 GC-MS分析

色谱条件:毛细管柱为DB-5柱(30 m×250 μm×0.25 μm, Agilent),以高纯氮气为载气,恒定流速为1.0 mL/min。柱箱采用程序升温,起始温度40℃,保持2 min,以速度5℃/min升到160℃,保持1 min,再以10℃/min升到250℃,保持4 min。进样口温度250℃,分流进样模式(分流比10:1)。

质谱条件:采用全扫描模式(scan mode)采集信号,电离方式EI,电子轰击能量为70 eV;接口温度280℃,离子源温度230℃,四级杆温度150℃,扫描质量范围45.00~350.00 amu,扫描频率4.58 /s。化合物经计算机检索与NIST library相匹配。选择较高匹配度的检索结果,并结合文献报道的已知化合物确认检测物成分。

1.6 主体风味成分评价方法

相对香气活度值(relative odor activity value, ROAV)^[10]替代香气活度值(OAV)用于评价各化合物对样品总体风味的贡献。化合物的ROAV按下式计算

$$ROAV_i = \frac{OAV_i}{OAV_{max}} \quad (1)$$

注: max 表示 OAV 最高的物质。

$$其中, OAV = \frac{C}{T} \quad (2)$$

注: C 为物质浓度; T 为感觉阈值。

$$因此, ROAV_i = 100 \times \frac{C_i}{C_{max}} \times \frac{T_{max}}{T_i} \quad (3)$$

0<ROAV≤100, 且 ROAV 越大的组分对样品总体风味的贡献也越大。其中, ROAV≥1 的物质为样品的主体风味成分; 0.1≤ROAV<1 的物质对样品总体风味具有重要的修饰作用。

1.7 数据统计分析

电子鼻采集的数据应用 SPSS 20.0 软件进行主成分分析 (PCA) 和线性判别分析 (LDA); GC-MS 数据依据单位质量被测样品的各挥发性物质 GC 图谱峰面积大小进行量化处理, 以 AU×10⁶/g 样品为单位 (AU: aero unite, 单位面积), 测定结果以平均值±标准差 (means±SD) 表示, ANOVA 进行邓肯氏 (Duncan's) 差异分析, 以 P < 0.05 表示差异显著; 采用相对香气活度值 (ROAV) 确定主体风味成分, 并进一步利用 SPSS 20.0 软件对主体风味成分进行“类间平均距离法”聚类分析 (CA)。

2 结果与讨论

2.1 电子鼻检测结果

电子鼻是通过对 10 根传感器的信号值进行分析, 得到表征气味的综合信息特征^[8]。图 1 为用电子鼻检测和区分 3 组炖煮猪肉 (A1~A4 为猪肉炖煮过程直接添加 5% 黄酒, 炖煮 30、60、90、120 min; B1~B4 为 5% 黄酒腌制 10 min, 炖煮 30、60、90、120 min; C1~C4 为未加黄酒, 炖煮 30、60、90、120 min) 的 PCA (a) 图和 LDA (b) 图。在 PCA 中第 1 主成分 (PC1) 和第 2 主成分 (PC2) 的贡献率分别达到 96.66% 和 3.34%, 总贡献率在 95% 以上, 表明 PC1、PC2 构建的平面能够充分展示 3 组炖煮猪肉挥发性风味物质的差异^[11]。PCA 能够较好的区分空白组 (C1~C4) 和黄酒组 (A1~A4、B1~B4); 但是黄酒组 A1~A3 和 B1~B3 样品的重叠部分较多, 可能是由于黄酒香气浓郁掩盖了猪肉的香味。此外, 图 1 (a) 显示 PCA 对同一组样品之间的区分度较好, 尤其是随着炖煮时间的延长, 样品风味的差异性越大。这是因为猪肉在加热过程中, 脂质降解生成游离脂肪酸, 进一步发生氧化, 生成酮、

醛、酸等挥发性风味化合物, 炖煮时间的长短会导致脂质氧化程度的不同, 从而造成猪肉风味品质的差异^[12]。

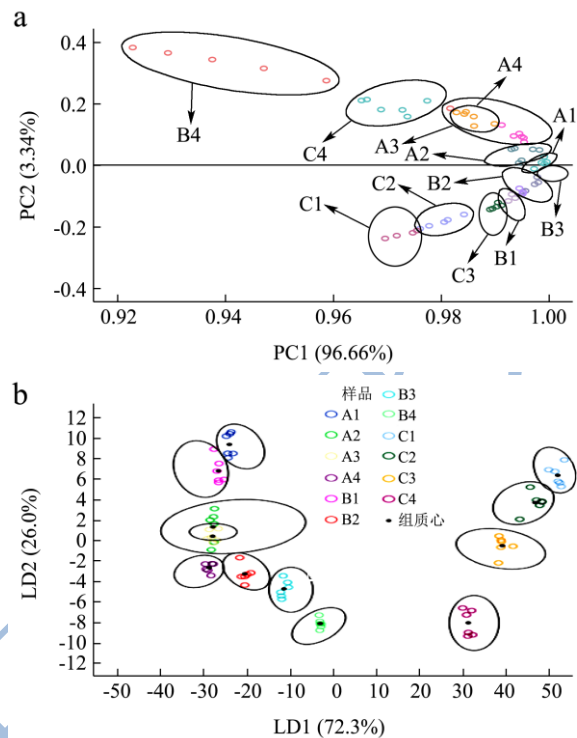


图 1 炖煮猪肉电子鼻检测的 PCA 图 (a) 和 LDA 图 (b)

Fig.1 PCA (a) and LDA (b) plots of electronic nose data for stewed-pork

注: A1~A4; B1~B4; C1~C4 分别表示添加 5% 黄酒、5% 黄酒腌制 10 min 及未加黄酒炖煮 30、60、90、120 min 的样品。下同。

从 LDA 图可以看出, 第 1 主成分 (LD1) 和第 2 主成分 (LD2) 的贡献率分别为 72.3% 和 26.0%。与 PCA 图相比, LDA 图能够将 3 组样品更好的区分开来。除 A2 和 A3 重叠部分较多, 其他样品之间的区分度都比较理想。PCA 和 LDA 分析结果均表明黄酒对炖煮猪肉的风味品质具有较为明显的影响。

2.2 黄酒对炖煮猪肉风味化合物的影响

采用固相微萃取-气相色谱/质谱联用技术 (SPME-GC/MS) 分析 3 组样品 (A.猪肉未经腌制, 直接添加 5% 黄酒; B.猪肉经 5% 黄酒腌制 10 min; C.未加黄酒) 中的挥发性风味物质组成, 结果如表 2 所示。共从炖煮猪肉中分离鉴定出 71 种挥发性风味物质, 包括醛类、醇类、脂肪烃类、酮类及其他化合物 (酯类、含氮氧硫杂环化合物)。

醛类物质的阈值一般都很低, 且具有脂肪香味, 是肉香味的主要成分。从 3 组样品中共检测到 24 种醛类, 其中包括 13 种饱和醛, 8 种不饱和醛和 3 种芳香

醛。A组和B组样品中醛类物质的含量要高于C组,且A组和B组样品的醛类物质含量(以峰面积计)随着炖煮时间的延长而逐渐下降,C组则呈相反趋势,随着时间的增加醛类的含量逐渐升高。这是因为黄酒本身含有醛类物质,在炖煮过程中因不断挥发而导致含量下降;同时猪肉发生脂质氧化生成了醛类物质,A、B两组中脂肪氧化生成醛类的含量少于挥发损失的量。在3组样品中己醛是含量最高的醛类化合物。己醛是油酸,亚油酸和花生四烯酸的氧化产物,同时也是其他不饱和醛,如2,4-癸二烯醛的降解产物^[3]。醇类主要来自猪肉中脂肪自动氧化,对猪肉风味的形成有一定的作用。3组样品中共鉴定出15种醇类化合物,其中,1-辛烯-3-醇和乙醇是主要的醇类物质。炖煮前1h内,A组和B组中的醇类物质高于C组,随

着时间的延长,A、B两组醇类含量下降,而C组则上升。尽管3组样品中醇类物质的含量不同,但总体呈现先增加后减少的趋势。挥发性化合物中的脂肪烃类物质主要产生于脂肪酸烷氧基自由基的均裂;酮类化合物则是由不饱和脂肪酸的热氧化或降解以及氨基酸降解而产生^[13]。烃类和酮类物质阈值较高,因此,尽管其含量较多,但对风味的直接贡献较小。此外,还检测到酯类及含氮含硫及杂环化合物,这些化合物主要来源于美拉德反应,氨基酸的降解和硫胺素的降解。含硫或含氮的杂环类化合物的阈值较低,具有硫样香气、洋葱样香气,多具有肉香,部分杂环化合物虽然相对含量不高,但肉制品特征性风味化合物的形成有着至关重要的作用。

表1 黄酒对炖煮猪肉挥发性风味化合物的影响(峰面积×10⁶/g)Table1 Effects of Chinese rice wine on the volatile flavor compounds detected in stewed-pork (peak area ×10⁶/g)

化合物	A				B	
	30min	60min	90min	120min	30min	60min
	醛类					
戊醛	37.43±0.42	nd	36.48±1.44	17.31±4.26	nd	46.00±14.09
3-甲基丁醛	nd	40.59±6.11	10.33±0.00	nd	58.74±2.06	nd
己醛	870.2±10.51	890.28±67.21	736.06±87.31	221.53±2.71	831.72±26.65	836.25±87.25
庚醛	28.14±1.27	28.89±2.85	18.69±8.22	7.80±0.26	16.91±3.22	21.04±7.06
(Z)-2-庚烯醛	5.48±0.23	5.63±0.04	6.62±0.28	2.59±0.97	5.17±0.64	4.12±0.72
苯甲醛	12.01±0.92	16.37±1.46	28.49±1.07	18.09±1.15	9.38±0.21	7.35±2.14
辛醛	27.48±3.41	26.98±1.83	12.97±1.51	13.35±2.38	13.49±0.32	20.09±2.59
(E)-2-辛烯醛	10.16±0.37	18.09±5.73	8.19±1.93	3.75±0.00	nd	10.81±3.77
壬醛	69.79±7.11	75.01±14.06	43.73±8.7	22.44±4.42	54.85±3.44	83.14±9.63
(E)-2-壬烯醛	3.71±0.32	3.40±0.21	2.15±0.00	1.07±0.19	2.81±0.10	3.75±1.65
3-乙基苯甲醛	nd	nd	nd	nd	0.64±0.00	0.87±0.01
4-癸烯醛	2.93±0.92	3.08±0.00	2.07±0.51	nd	3.66±0.65	5.15±0.34
癸醛	1.39±0.46	1.77±0.43	1.12±0.37	0.78±0.00	1.46±0.29	1.47±0.42
(E,E)-2,4-壬二烯醛	0.90±0.09	nd	nd	nd	0.88±0.09	1.37±0.28
(E,E)-2,4-癸二烯醛	5.9±0.00	5.46±1.65	5.06±0.52	0.78±0.00	6.04±0.46	13.80±1.92
2-十一烯醛	nd	nd	5.43±0.00	nd	nd	nd
2-十二烯醛	nd	4.74±0.50	10.07±0.37	nd	4.71±1.13	nd
十二醛	1.14±0.00	1.36±0.00	nd	0.73±0.08	1.58±0.00	0.93±0.10
4-戊基苯甲醛	nd	0.57±0.00	nd	nd	0.38±0.00	0.86±0.01
十三醛	nd	nd	1.3±0.00	nd	nd	0.93±0.09
十四醛	2.56±1.10	2.94±1.28	1.99±0.39	2.97±0.85	2.13±0.17	38.08±0.92
十五醛	3.08±0.00	5.37±2.46	nd	nd	14.16±1.27	1.87±0.33
十六醛	44.92±4.40	4.38±0.00	6.59±1.94	4.31±1.04	37.10±4.52	8.45±0.33
十八醛	3.09±0.01	1.58±0.00	nd	nd	1.89±0.00	2.20±0.01

转下页

接上页

总量	1167.70±1.77 ^c	1138.58±78.07 ^c	973.79±45.99 ^b	334.85±8.32 ^a	1068.99±19.62 ^b	1149.48 ^c ±48.39 ^b
化合物	B		C			
	90min	120min	30min	60min	90min	120min
醛类						
戊醛	40.63±4.16	37.30±0.54	30.88±5.15	37.39±3.22	50.80±7.12	46.56±1.12
3-甲基丁醛	47.66±4.71	nd	8.61±0.63	11.36±0.33	nd	9.46±0.33
己醛	826.27±47.56	560.98±72.32	705.42±25.93	811.95±14.09	949.64±55.1	901.31±3.21
庚醛	21.26±4.09	10.29±0.49	14.49±5.20	21.62±1.73	19.53±2.14	14.43±1.68
(Z)-2-庚烯醛	5.83±0.21	3.92±0.54	4.01±1.63	5.45±0.33	3.76±1.79	4.94±1.09
苯甲醛	12.65±0.05	25.78±1.17	9.67±1.46	18.00±2.58	11.18±1.89	15.42±1.30
辛醛	23.06±1.30	6.53±0.32	17.38±2.18	21.06±3.22	17.37±3.59	9.94±0.45
(E)-2-辛烯醛	12.46±0.31	7.46±1.63	6.80±3.40	10.93±2.41	8.41±0.12	9.02±0.86
壬醛	86.76±16.84	29.44±5.23	44.55±18.84	81.34±4.64	95.81±5.89	51.37±9.81
(E)-2-壬烯醛	5.25±0.83	1.40±0.42	2.52±1.22	4.01±0.81	4.79±0.26	2.68±0.76
3-乙基苯甲醛	1.13±0.30	nd	nd	nd	0.66±0.18	0.60±0.10
4-癸烯醛	6.94±0.92	nd	nd	nd	5.43±0.64	3.14±0.11
癸醛	1.77±0.33	1.02±0.11	1.19±0.12	1.69±0.52	1.80±0.13	1.68±0.28
(E,E)-2,4-壬二烯醛	1.55±0.45	nd	1.11±0.01	1.30±0.03	1.43±0.17	0.80±0.06
(E,E)-2,4-癸二烯醛	11.78±2.86	7.25±0.23	7.87±0.42	15.96±6.84	4.48±0.42	15.22±3.65
2-十一烯醛	9.68±0.10	nd	nd	nd	nd	6.49±0.26
2-十二烯醛	nd	2.39±1.30	3.81±1.06	5.35±1.09	2.67±0.16	10.11±0.59
十二醛	nd	nd	1.19±0.11	nd	0.45±0.05	nd
4-戊基苯甲醛	0.96±0.04	nd	nd	nd	nd	0.71±0.06
十三醛	2.66±0.69	nd	1.43±0.45	1.57±0.32	nd	nd
十四醛	73.17±2.38	55.21±1.54	29.31±3.85	1.45±0.13	41.60±1.15	55.77±2.09
十五醛	3.31±0.23	1.37±0.38	2.83±0.13	nd	1.13±0.36	8.99±0.99
十六醛	42.48±2.62	72.89±2.77	6.92±0.93	34.11±3.85	2.65±0.79	87.34±8.82
十八醛	2.86±0.86	nd	1.31±0.28	0.65±0.15	0.91±0.14	nd
总量	1280.66±72.7 ^d	860.50±9.29 ^a	932.13±67.47 ^a	1122.54±25.91 ^b	1275.21±28.44 ^c	1302.51±9.26 ^c

化合物	A				B	
	30min	60min	90min	120min	30min	60min
醇类						
乙醇	57.71±2.7	51.92±1.05	48.73±2.11	43.23±9.00	38.88±2.35	28.36±1.38
环丁醇	nd	nd	nd	4.19±0.95	nd	7.04±0.45
3-甲基-1-丁醇	13.35±0.24	18.06±1.43	7.55±0.13	9.40±0.93	12.86±1.79	16.19±0.96
2-甲基-1-丁醇	8.16±0.36	5.45±0.00	4.74±0.98	nd	6.60±0.40	nd
正戊醇	9.26±0.81	9.93±2.00	9.12±0.16	3.37±0.21	18.12±1.10	13.26±3.19
己醇	nd	7.69±0.57	nd	nd	8.18±0.88	6.87±0.69
正丁醇	nd	nd	4.90±1.01	nd	nd	nd
1-辛烯-3-醇	76.39±2.16	94.39±9.24	73.37±6.12	14.93±0.80	55.53±2.36	59.07±14.14
3,5-辛二烯-2-醇	nd	2.98±0.13	nd	nd	nd	4.07±0.69
2-壬烯-1-醇	5.78±0.00	7.31±0.00	nd	nd	nd	nd
1-醇-2-辛烯	nd	nd	nd	nd	5.61±0.37	5.64±1.53

转下页

接上页

2-甲基-3-辛醇	8.31±0.00	8.09±0.00	6.53±1.30	nd	14.99±1.23	17.10±2.62
苯乙醇	23.4±1.56	27.51±0.70	25.29±5.14	23.50±4.29	21.35±1.12	20.16±4.70
2-环己烯-1-醇	3.31±0.03	2.89±0.00	nd	1.92±0.00	5.23±1.67	nd
总量	205.66±5.49 ^c	239.16±16.84 ^d	180.19±8.22 ^b	100.54±12.39 ^a	193.01±4.36 ^d	177.72±20.96 ^c

化合物	B		C			
	90min	120min	30min	60min	90min	120min
醇类						
乙醇	19.36±0.64	16.44±2.43	nd	nd	25.96±3.01	nd
环丁醇	1.34±0.28	nd	nd	nd	13.92±0.81	nd
3-甲基-1-丁醇	6.78±1.90	6.70±0.08	nd	nd	14.09±5.39	nd
2-甲基-1-丁醇	nd	5.28±0.26	nd	nd	nd	nd
正戊醇	13.82±0.91	11.62±0.84	8.75±0.88	10.77±1.39	16.20±2.41	19.75±1.02
己醇	8.24±0.05	5.81±0.49	nd	11.68±0.10	9.56±0.31	9.01±0.18
正丁醇	nd	nd	nd	4.84±2.53	nd	nd
1-辛烯-3-醇	64.52±7.90	31.48±5.69	59.09±3.49	79.64±5.69	64.74±1.29	58.95±4.22
3,5-辛二烯-2-醇	nd	nd	nd	nd	nd	nd
2-壬烯-1-醇	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1-醇-2-辛烯	6.14±1.34	nd	4.62±0.57	13.63±1.65	6.32±0.08	5.20±0.45
2-甲基-3-辛醇	nd	nd	3.02±0.06	11.58±0.24	59.66±5.90	12.76±1.01
苯乙醇	20.95±2.80	14.36±0.01	nd	nd	20.89±4.23	nd
2-环己烯-1-醇	nd	2.54±0.74	3.64±0.82	4.05±2.39	nd	nd
总量	141.13±8.24 ^b	94.20±8.90 ^a	79.11±3.04 ^a	142.51±11.82 ^c	238.39±12.06 ^d	105.66±4.49 ^b

化合物	A				B	
	30min	60min	90min	120min	30min	60min
脂肪烃						
(D)-柠檬烯	2.24±1.59	1.53±0.06	0.86±0.10	0.64±0.16	4.73±1.61	1.98±1.27
十二烷	2.49±0.58	5.21±2.29	1.27±0.05	3.36±0.51	1.28±0.22	2.57±0.11
1-十三烯	nd	3.24±0.00	2.11±0.58	nd	2.41±0.20	nd
(E)-2-辛烯	1.39±0.00	2.29±0.00	1.23±0.10	nd	nd	2.69±0.28
十三烷	nd	2.85±0.00	nd	1.66±0.64	nd	nd
癸烷	nd	1.62±0.11	0.71±0.00	nd	nd	nd
十七烷	1.63±0.30	1.09±0.11	0.97±0.27	0.78±0.07	0.94±0.25	0.72±0.02
1-十四碳烯	nd	0.80±0.12	nd	nd	nd	nd
十四烷	1.94±0.00	3.44±0.84	1.54±0.20	2.12±0.25	1.58±0.56	2.08±0.17
7-十四碳烯	nd	1.09±0.10	2.67±0.21	nd	0.46±0.00	0.61±0.00
十五烷	1.70±0.08	2.81±0.04	2.54±0.25	2.85±0.29	2.28±0.38	2.02±0.68
十六烷	0.69±0.08	1.66±0.33	1.07±0.06	0.94±0.16	0.81±0.08	2.48±0.10
9-十八碳烯	4.18±0.22	1.27±0.08	5.91±0.42	0.74±0.07	1.40±0.39	nd
总量	22.21±2.06 ^b	41.30±3.49 ^c	20.85±0.82 ^b	16.23±1.64 ^a	15.87±0.07 ^a	15.13±2.08 ^a

化合物	B		C			
	90min	120min	30min	60min	90min	120min
脂肪烃						
(D)-柠檬烯	2.41±0.35	2.35±1.12	0.83±0.19	2.02±0.04	1.26±0.01	2.16±0.16

转下页

接上页						
十二烷	3.36±0.84	0.85±0.16	2.92±0.41	3.55±2.08	2.46±0.33	1.92±0.52
1-十三烯	nd	nd	nd	nd	1.81±0.05	nd
(E)-2-辛烯	2.47±0.28	nd	1.55±0.40	nd	nd	1.43±0.18
十三烷	2.35±0.01	nd	2.33±0.45	nd	nd	nd
癸烷	nd	nd	nd	nd	nd	2.85±0.77
十七烷	0.88±0.23	0.71±0.05	0.71±0.02	0.73±0.35	0.69±0.17	1.54±0.11
1-十四碳烯	1.12±0.18	nd	1.05±0.03	1.11±0.11	nd	1.51±0.19
十四烷	3.08±1.01	1.41±0.20	1.63±0.29	2.17±0.27	2.24±0.26	3.67±1.70
7-十四碳烯	1.22±0.21	nd	nd	0.74±0.01	0.88±0.10	1.64±0.45
十五烷	3.17±1.34	2.07±0.47	2.80±0.23	2.11±0.82	2.45±0.13	5.55±0.66
十六烷	0.77±0.24	0.8±0.23	0.67±0.08	1.33±0.19	0.64±0.04	2.76±0.75
9-十八碳烯	1.01±0.09	7.87±0.11	0.80±0.11	2.70±0.01	1.91±0.20	1.46±0.33
总量	21.80±3.83 ^b	16.04±2.02 ^a	17.40±0.23 ^b	16.46±3.27 ^b	14.32±1.16 ^a	26.47±3.67 ^c

化合物	A				B	
	30min	60min	90min	120min	30min	60min
酮						
2-庚酮	3.67±0.28	3.8±0.41	3.87±0.93	0.56±0.00	2.44±0.26	3.37±1.01
2,5-辛二酮	nd	nd	nd	14.51±0.21	nd	1.52±0.00
2-甲基-3-辛酮	134.31±2.52	119.16±14.14	63.62±2.12	nd	94.76±6.80	82.66±10.32
3-辛酮	nd	14.80±3.25	14.70±2.12	nd	nd	nd
4-壬酮	131.98±0.78	135.83±9.43	104.12±7.07	nd	nd	nd
3-辛烯-2-酮	1.77±0.00	2.18±0.85	1.48±0.15	nd	3.15±0.00	nd
总量	271.74±2.02 ^c	275.76±2.08 ^c	187.78±5.98 ^b	15.07±0.21 ^a	100.34±7.06 ^c	87.54±11.33 ^b

化合物	B		C			
	90min	120min	30min	60min	90min	120min
酮						
2-庚酮	2.27±0.13	1.16±0.13	1.56±0.72	2.63±0.10	3.15±0.68	2.05±0.30
2,5-辛二酮	8.67±0.40	2.72±0.21	7.23±0.22	nd	6.15±0.73	6.93±1.29
2-甲基-3-辛酮		38.66±4.99	nd	107.53±4.43	nd	nd
3-辛酮		nd	113.13±0.99	nd	nd	nd
4-壬酮	114.61±16.66	nd	nd	128.82±25.6	116.74±8.59	77.88±0.05
3-辛烯-2-酮	2.33±0.21	nd	nd	nd	0.90±0.08	1.69±0.40
总量	127.85±16.98 ^d	42.53±4.92 ^a	121.92±1.92 ^c	238.98±3.01 ^d	126.92±1.01 ^b	88.53±1.94 ^a

化合物	A				B	
	30min	60min	90min	120min	30min	60min
其他						
甲苯	2.46±0.04	2.34±1.04	1.17±0.06	1.06±0.13	nd	nd
对二甲苯	1.44±0.20	0.82±0.00	nd	nd	3.11±0.35	2.4±0.65
1,3-二甲基苯	1.79±0.00	2.70±0.00	nd	nd	nd	2.35±0.42
甲氧基苯基肼	11.97±0.69	12.59±0.42	12.85±0.49	11.08±1.61	13.05±1.44	15.75±2.38
2-巯基-4-苯基噻唑	3.28±0.11	2.79±0.12	4.60±1.43	1.90±0.00	1.81±0.53	nd
4-甲基噻唑	14.08±0.00	14.66±2.51	nd	nd	nd	nd
丁二酸二乙酯	10.61±0.65	10.49±0.38	9.99±1.01	nd	nd	nd

转下页

接上页

1-甲基萘	1.3±0.00	1.5±0.14	0.79±0.25	nd	nd	0.90±0.11
十六烷基环氧乙烷	nd	nd	nd	1.90±0.00	1.61±0.47	nd
十七烷基环氧乙烷	8.18±0.62	9.31±1.97	nd	5.33±0.40	8.23±0.20	nd
十六烷酸甲酯	0.89±0.12	0.86±0.00	0.88±0.16	1.27±0.25	nd	7.34±1.74
十四烷基环氧乙烷	nd	nd	5.07±0.76	nd	nd	nd
总量	60.59±1.22 ^c	61.08±1.64 ^c	51.73±0.89 ^b	25.37±1.24 ^a	27.80±0.29 ^b	28.74±2.14 ^b

化合物	B			C		
	90min	120min	30min	60min	90min	120min
其他						
甲苯	1.32±0.09	nd	1.66±0.41	2.85±0.63	nd	nd
对二甲苯	2.09±0.07	nd	1.20±0.10	nd	1.85±0.69	1.99±0.02
1,3-二甲基苯	2.11±0.10	2.40±0.25	nd	4.15±1.21	nd	2.28±0.03
甲氧基苯基胍	6.82±1.44	8.44±1.20	10.93±2.12	10.92±0.77	nd	7.37±0.73
2-巯基-4-苯基噻唑	nd	2.11±0.16	2.82±0.38	2.17±0.33	nd	2.27±0.01
4-甲基噻唑	nd	3.41±0.31	11.16±0.04	nd	nd	nd
丁二酸二乙酯	nd	nd	nd	nd	1.72±0.76	nd
1-甲基萘	nd	nd	1.36±0.32	1.50±0.61	nd	1.67±0.43
十六烷基环氧乙烷	2.03±0.02	0.78±0.04	1.43±0.22	1.99±0.82	nd	2.74±0.66
十七烷基环氧乙烷	6.39±0.83	0.54±0.07	nd	4.05±1.35	8.07±1.72	nd
十六烷酸甲酯	nd	nd	0.58±0.12	nd	nd	nd
十四烷基环氧乙烷	nd	3.14±0.07	0.73±0.10	2.83±0.37	1.34±0.04	2.29±0.31
总量	20.74±0.85 ^a	20.81±0.64 ^a	31.85±2.63 ^c	30.43±1.85 ^c	12.96±1.68 ^a	20.59±0.04 ^b

注: nd 表示未检测到。

表2 炖煮猪肉中的主体风味物质

Table 2 Key flavor compounds in stewed-pork

化合物	感觉 阈值 ^[10,14]	感官 描述 ^[10,11]	A				B
			30 min	60 min	90 min	120 min	30 min
戊醛	12~42	木质香味	0.46~1.61	~	0.53~1.86	0.84~2.93	~
己醛	4.5	青草味	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
庚醛	3	不愉快的油脂味	4.85	4.87	3.81	5.28	3.05
辛醛	0.7	焦香味	20.30	19.48	11.33	38.74	10.43
壬醛	1	烤焦香, 油炸味	36.09	37.92	26.74	45.58	29.67
癸醛	0.1~2	香皂/桔皮/牛油味	0.36~7.2	0.45~9	0.34~6.8	0.79~15.8	0.39~7.8
2,4-癸二烯醛	0.07	脂肪/坚果/蜡质味	43.58	39.43	44.20	24.67	46.68
苯甲醛	3	杏仁味	2.07	2.76	5.81	12.25	1.69
2-庚烯醛	13	香/木质/油性重	0.22	0.22	0.31	0.40	0.22
2-壬烯醛	0.08	脂肪香、油脂气	23.98	21.48	16.43	27.17	19.00
乙醇	52	酒精味	0.57	0.5	0.57	1.69	0.40
1-辛烯-3-醇	1	蘑菇味、药草味	39.50	47.71	44.86	30.33	30.04
D-柠檬烯	10	柠檬或橘子味	0.12	0.08	0.05	0.13	0.26

化合物	B			C			
	60min	90min	120min	30min	60min	90min	120min
戊醛	0.56~1.94	0.53~1.84	0.71~2.49	0.47~1.64	0.39~1.37	0.57~2.1	0.51~1.78

转下页

接上页								
己醛	100.00	100.00	100.00	100.00	79.14	100.00	92.11	
庚醛	3.56	3.86	2.75	3.08	3.16	3.09	2.21	
辛醛	14.56	17.94	7.48	15.84	13.20	11.76	6.53	
壬醛	42.17	47.25	23.62	28.42	35.68	45.40	23.63	
癸醛	0.37~7.4	0.48~9.6	0.41~8.2	0.38~7.6	0.37~7.4	0.43~8.6	0.39~7.8	
2,4-癸二烯醛	94.25	91.65	83.09	71.72	100.00	30.33	100.00	
苯甲醛	1.24	2.30	6.89	2.06	2.63	1.77	2.36	
2-庚烯醛	0.16	0.24	0.24	0.20	0.18	0.14	0.17	
2-壬烯醛	23.78	35.74	14.04	20.09	21.98	28.37	15.41	
乙醇	0.28	0.20	0.25			0.24		
1-辛烯-3-醇	29.96	35.14	25.25	37.69	34.93	30.68	27.11	
D-柠檬烯	0.10	0.13	0.19	0.05	0.09	0.06	0.10	

2.3 黄酒对炖煮猪肉主体风味成分的影响

炖煮猪肉的风味是由各挥发性风味物质的阈值与其在风味体系中的浓度共同决定的^[14]。为了进一步确定黄酒对猪肉炖煮过程挥发性风味物质变化的影响,文章采用ROAV评定炖煮猪肉中的主体风味成分,其中,炖煮猪肉中主体风味成分(ROAV≥1)以及相应的感觉阈值和感官描述见表2。由表2可知,确定2,4-癸二烯醛在C2(未加黄酒炖煮60 min)和C4(未加黄酒炖煮120 min)中的相对气味活度值ROAV max=100,己醛在其他样品中的相对气味活度值ROAV max=100。经计算,所有组分均满足0<ROAV≤100,且ROAV≥1的组分共有13种,ROAV越大的组分对样品总体风味的贡献也越大。表2显示,虽然3组样品的风味存在一定的差异,且挥发性风味物质的组成和含量不尽相同,但它们的主体风味物质存在着交叉关系,A组中的主体风味物质,对B、C两组中的风味也有重要的贡献。经ROAV确定的13种主体风味物质包括醛类10种,醇类2种,不饱和烃1种,主要以脂肪香气为主,并包含有焦香味、青草味、酒精味等气味。

2.4 炖煮猪肉中主体风味成分聚类分析结果

目前,研究多偏重于检测方法的摸索和分析数据的简单比较,而未对其检测数据进行综合的深层次的分析处理^[11]。采用聚类分析方法(CA)对表2中筛选得到的13种主体风味成分在添加黄酒后的变化规律做进一步分析,结果如图3所示。若以10作为分界点,可将13种物质分成3类,第1类包括(Z)-2-庚烯醛、(D)-柠檬烯、庚醛、苯甲醛、癸醛、辛醛、(E)-2-壬烯醛、壬醛、1-辛烯-3-醇,添加黄酒对其ROAV值变化影响不大;第二类为(E,E)-2,4-癸二烯醛,添加黄酒后

ROAV值下降,且猪肉经黄酒腌制10 min比炖煮过程直接添加黄酒,(E,E)-2,4-癸二烯醛下降更明显。第三类为己醛,添加黄酒后ROAV值显著上升。该分析结果表明,炖煮猪肉挥发性风味物质的聚类分析可以用于表征与识别黄酒对炖煮猪肉风味品质的影响,(E,E)-2,4-癸二烯醛和己醛是将炖煮过程添加黄酒、黄酒腌制后炖煮及不加黄酒炖煮所得样品区分开来的关键挥发性风味物质。此外,猪肉经黄酒腌制后炖煮与炖煮过程直接添加黄酒得到的样品,其风味品质差异也比较显著,可能是因为黄酒直接添加到水里,在炖煮过程中会随水分蒸发较快。

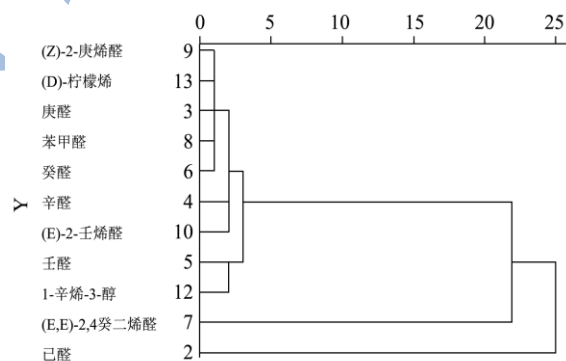


图3 炖煮猪肉主体风味物质聚类分析图

Fig.3 Phylogenetic tree of the samples based on key flavor compounds in stewed-pork

3 结论与展望

3.1 本文采用电子鼻和SPME-GC/MS技术,并结合主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)和聚类分析(CA)方法对研究了黄酒对炖煮猪肉风味物质的影响,结果表明黄酒对炖煮猪肉风味品质具有较显著的作用。炖煮猪肉中共分离鉴定出71种挥发性风味物质,其中,醛类是主要的挥发性风味化合物,尤以己醛含量最多。与空白组相比,添加黄酒后炖煮猪肉中

的醛类物质含量明显增加。因此,炖煮猪肉时适量添加黄酒能够起到增香的作用,若黄酒过量其风味过于浓郁而遮掩了猪肉特有的风味。

3.2 炖煮猪肉中检测出的主体风味物质 (ROAV \geq 1) 13 种: (Z)-2 庚烯醛、(D)-柠檬烯、庚醛、苯甲醛、癸醛、辛醛、(E)-2-壬烯醛、壬醛、1-辛烯-3-醇, (E,E)-2,4-癸二烯醛, 己醛, 这些主体风味成分主要以脂肪香气为主。聚类分析 (CA) 方法进一步将这 13 种主体风味物质分为 3 类, 第 1 类化合物, 添加黄酒对其 ROAV 值变化影响不大; 第二类化合物则添加黄酒后 ROAV 值下降; 第三类物质添加黄酒后 ROAV 值显著上升。此外, 分类结果表明, (E,E)-2,4-癸二烯醛和己醛是区分不同样品的关键挥发性风味物质。

参考文献

- [1] Bylinda J.Farmr. The role of nutrients in meat flavor formation [J]. Proceedings of the Nutrition Society, 1994, 53: 327-333
- [2] Elisabeth Almela, Maria Jose Jordan, Cristina Martinez, et al. Ewe's diet (pasture vs grain-based feed) affects volatile profile of cooked meat from light Lamb [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010(58): 9641-9646
- [3] Jos é M. Lorenzo, Rub ín Dom íguez. Cooking losses, lipid oxidation and formation of volatile compounds in foal meat as affected by cooking procedure [J]. Flavor and Fragrance Journal, 2014, 29: 240-248
- [4] Jinjie Zhang, Dan Wu, Donghong Liu, et al. Effect of cooking styles on the lipid oxidation and fatty acid composition of grass carp (*Ctenopharynyodon Idellus*) fillet [J]. Journal of Food Biochemistry, 2013(37): 212-219
- [5] Mar Rold án, Jorge Ruiz, Jos é Sánchez del Pulgar, et al. Volatile compound profile of sous-vide cooked lamb loins at different temperature-time combinations [J]. Meat Science, 2015(100): 52-57
- [6] 陈双. 中国黄酒挥发性组分及香气特征研究[D]. 江南大学博士论文, 2013
- [7] Amy Loutfi, Silvia Coradeschi, Ganesh Kumar Mani, et al. Electronic noses for food quality: A review [J]. Journal of Food Engineering, 2015, 144: 103-111
- [8] Huaixiang Tian, Fenghua Li, Lan Qin, et al. Discrimination of chicken seasonings and beef seasonings using electronic nose and sensory evaluation [J]. Journal of Food Science, 2014, 79(11): 2346-2353
- [9] Honglei Tian, Ping Zhan, Weiguo Li, et al. Contribution to the aroma characteristics of mutton process flavor from oxidized suet evaluated by descriptive sensory analysis, gas chromatography, and electronic nose through partial least squares regression [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2014, 116: 1522-1533
- [10] Lingxia Sun, Jingping Chen, Miaoyun Li, et al. Effect of star anise (*Illicium verum*) on the volatile compounds of stewed chicken [J]. Journal of Food Process Engineering, 2014, 37: 131-145
- [11] 刘金凯, 高远, 王振宇, 等. 氧化羊骨油对羊肉味调味基料挥发性风味物质的影响[J]. 中国农业科学, 2014, 47(4): 749-758
- [12] LIU Jin-kai, GAO Yuan, WANG Zhen-yu, et al. Effect of oxidized sheep bone oil on volatile flavor compounds of mutton flavor seasoning [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2014, 47(4): 749-758
- [13] Donald S Mottram. Flavour formation in meat and meat products: a review [J]. Food Chemistry, 1998, 62(4): 415-424
- [14] Xie J C, Sun B G, Wang S B. Aromatic constituents from Chinese traditional smoke-cured bacon of mini-pig [J]. Food Science and Technology International, 2008, 14(4): 329-340
- [15] 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
- [16] LIU Deng-yong, ZHOU Guang-hong, XU Xing-lian. Study on key odor compounds of Jinhua Ham [J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2009, 32(2): 173-176