

红烧肉加工过程中脂肪降解、氧化和挥发性风味物质的变化研究

史笑娜^{1,2}, 黄峰¹, 张良¹, 周芳伊^{1,2}, 赵志磊², 张春江^{1,3}, 张泓^{1,3}

(1. 中国农业科学院农产品加工研究所农业部农产品加工综合性重点实验室, 北京 100193) (2. 河北大学质量技术监督学院, 河北保定 071002) (3. 中国农业科学院农产品加工研究所主食加工技术研究院, 黑龙江哈尔滨 151900)

摘要: 本文研究了原料肉、料酒腌制、油炸、大火炖煮 0.5 h、小火炖煮 0.5 h、小火炖煮 1 h 和成品红烧肉 7 个不同工艺阶段红烧肉基本理化指标及脂质降解、脂肪氧化和挥发性风味物质的变化状态。结果表明, 成品肉水分含量比原料肉显著下降 10.5% ($p < 0.05$)。pH 值在前期变化不显著 ($p > 0.05$), 成品红烧肉时达到最大值为 6.29。盐分含量在成品肉时达到最大为 0.73%。硫代巴比妥酸值 (TBA) 在大火炖煮 0.5 h 后显著增加 ($p < 0.05$), 然后下降, 成品红烧肉时又显著上升 ($p < 0.05$), 达到了 0.62 mg MDA/kg。亚油酸(C18:2)、棕榈酸(C16:0)和硬脂酸(C18:0)是肉中的主要脂肪酸, 加工过程中饱和脂肪酸总体呈下降趋势。加工过程中共检出挥发性风味物质 86 种, 其中醛类, 脂类和呋喃类是红烧肉中重要的挥发性风味物质。

关键词: 红烧肉; 加工过程; 脂肪酸; 脂肪氧化; 挥发性风味物质

文章编号: 1673-9078(2017)3-257-265

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.3.039

Changes in Lipolysis, Lipid Oxidation, and Volatile Flavor Compounds during the Processing of Red Braised Pork

SHI Xiao-na^{1,2}, HUANG Feng¹, ZHANG Liang¹, ZHOU Fang-yi^{1,2}, ZHAO Zhi-lei², ZHANG Chun-jiang^{1,3}, ZHANG Hong^{1,3}

(1. Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Comprehensive Key Laboratory of Agro-products Processing, Ministry of Agriculture, Beijing 100193, China) (2. College of Quality and Technology Supervision, Hebei University, Baoding 071002, China) (3. Institute of Staple Food Processing Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Harbin 151900, China)

Abstract: Changes in the basic physical and chemical indices, lipolysis, lipid oxidation, and volatile flavor compounds were measured in red braised pork at seven key points during the preparation process: raw meat, wine marinade, frying, stewing over high heat for a half hour, stewing over low heat for a half hour, stewing over low heat for an hour, and finished red braised pork. The water content in the finished pork was found to be significantly decreased (by 10.5%, $p < 0.05$) compared with that in the raw meat. The pH did not change significantly ($p > 0.05$) throughout the process, and reached a maximum value of 6.29 in the finished pork. The salt content reached a maximum of 0.73% in the final product. The thiobarbituric acid values increased significantly during stewing at high heat for a half hour ($p < 0.05$), then decreased, and thereafter increased significantly ($p < 0.05$) to a value of 0.62 mg MDA/kg in the finished pork. Linoleic acid (C18:2), palmitic acid (C16:0), and stearic acid (C18:0) were the primary fatty acids in the meat, and the overall saturated fatty acid content showed a decreasing trend over the course of processing. There were 86 kinds of volatile flavor compounds identified during processing, of which aldehydes, lipids, and furan were the most important in red braised pork.

Key words: red braised pork; processing; fatty acids; lipid oxidation; volatile flavor compounds

收稿日期: 2016-01-29

基金项目: “十二五” 国家科技支撑计划 (2014BAD04B08, 2014BAD04B02); 国家农业科技创新工程联合资助

作者简介: 史笑娜 (1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 仪器仪表工程

通讯作者: 张春江 (1976-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向: 传统食品加工与装备; 张泓 (1958-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 传统食品加工与装备

红烧肉历史悠久,最早可追溯到公元五世纪末的南北朝时期,是中华经典美食,已经成为中华民族饮食文化的细胞。它是以猪五花肉为主要材料烹制而成的一种传统菜肴,以独特的风味赢得人们的喜爱,其色泽红亮,软糯适口,肥而不腻,瘦而不柴,口味浑厚,鲜香可口^[1]。

红烧肉加工过程中脂类物质分解与氧化对风味的形成具有重要作用。脂肪酸作为脂肪的主要组成部分,首先经过降解形成游离脂肪酸等风味前体物质,其组成成分影响脂肪的氧化,进而影响挥发性风味物质的形成^[2,3]。Huang^[4]等研究了中国传统烟熏腊肉加工过程中脂质降解和氧化的情况,黄业传等^[5]研究了不同部位荣昌猪肉脂肪含量和脂肪酸组成的变化,对于猪肉不同加热方式和风味形成途径等有部分研究报告^[6,7],此外,Toldri^[8]等研究发现,干腌火腿中的挥发性成分有 567 种,大部分是由脂质的自动氧化形成所致。刘金凯^[9]等研究了氧化羊骨油脂肪酸组成及挥发性风味物质,得出氧化羊骨油可以产生大量挥发性风味物质,并对脂肪香气起到强化作用的结论。

脂肪是肉制品的重要组成部分,其中脂肪酸的组成影响肉与肉制品的风味及加工制品的氧化稳定性,而脂肪的氧化和水解不仅与肉的种类、部位等原料特性有关,也与加工处理方法有很大关系,并且肉制品中挥发性香气物质中大部分来自加工过程中脂肪的氧化。本文应用气相色谱及固相微萃取气相色谱-质谱联用技术对红烧肉加工过程中脂肪酸以及风味的形成进行分析,以揭示红烧肉在加工过程中脂肪降解和氧化以及挥发性风味成分的变化规律。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

猪五花肉,当天购于北京幸福超市;红烧汁(李锦记)、焦糖(自制)、料酒(王致和)、米醋(镇江)和食盐,皆购于北京幸福超市

pH 计,Testo 205,德国;XDDC-2006 旋蒸发生器,上海亚荣生化仪器厂;IN-2450 紫外分光光度计,日本岛津公司;高速匀浆机,美国 IKA 公司;Avanti J-C 高速冷冻离心机,美国 Beckman Coulter 公司;TRACE GC Ultra 气相色谱和 DSQ II 气质联用仪,美国 Thermo 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 红烧肉的制作方法

产品配方:经过感官评定小组(18人)感官评价

后优选确定。

加工工艺:原料→料酒浸泡→油炸→大火炖煮→小火炖煮→红烧收汁出锅

按照苏式红烧肉的制作方法并稍作调整,具体操作方法如下:

(1) 初加工:猪五花肉清洗切块(3 cm×3 cm×3 cm)。

(2) 腌制:加入料酒,肉块与料酒的质量比为 70:11,腌制 20 min 后捞出、洗净。

(3) 油炸:190 °C 下 30~50 s。

(4) 炖煮:取油炸后肉块 700 g,加入料酒 20 g、醋 3.5 g、食盐 2 g 和水 1400 g,大火(2100 W)烧开,撇去液面表层杂质,然后大火 30 min(水温(99±1)°C,肉的中心温度保持(98±1)°C);改为小火(1000 W)炖煮 60 min(水温(99±1)°C,肉的中心温度保持(98±1)°C)。

(5) 收汁:加入 50 g 红烧汁和焦糖 30 g,开盖大火(2100 W)红烧((水温(95±1)°C,肉的中心温度(93±1)°C),至汤汁浓稠,制作完成。冷却至室温后,每个样品组各取 3 份,作为 3 个平行进行各项指标的测定。

1.2.2 水分含量、盐分含量和 pH 测定

水分含量按照 GB/T 5009.3-2010《食品中水分的测定》的方法测定。

盐分含量按照 GB/T 9695.8-2008《肉与肉制品 氯化物含量测定》的方法测定。

pH 值的测定按照 GB/T 9695.5-2008《肉与肉制品 pH 测定》的方法测定。

1.2.3 脂肪酸的提取和测定

参考国标 GB/T 5413.27-2010,称取 0.1 g 左右的肉样于干燥螺口玻璃管中,加 5 mL 甲苯,再加 6 mL 乙酰氯甲醇(40 mL 甲醇和 5 mL 乙酰氯,用甲醇定容到 50 mL),充氮 1 min 排出管内空气,旋紧螺旋盖,震荡混合后于 80 °C 水浴中放置 2 h,期间每隔 20 min 取出震荡一次,水浴后取出冷却至室温。将反应后的样液转移至 50 mL 离心管中,混匀,5000 r/min 离心 5 min,取上清液,用甲苯稀释 15 倍后,混匀,过 0.2 μm 膜,待测。

色谱参考条件

色谱柱:固定液 100%二氰丙基聚硅氧烷,100 m×0.25 mm,0.20 μm;载气:氮气;载气流速:1.0 mL/min;进样口温度:260 °C;分流比:30:1;检测器温度:280 °C;柱温箱温度:初始温度 140 °C,保持 5 min,以 4 °C/min 升温 240 °C,保持 15 min;进样量:1.0 μL。

脂肪酸的定性采用与标品的保留时间进行对比,定量采用面积归一化法。

1.2.4 脂肪氧化指标的测定 (TBARS 值)

标准曲线的制备:准确称取 0.2000 g 1,1,3,3-四乙氧基丙烷 (TEP),溶解并定容至 1000 mL,制成 200 mg/L TEP 标准溶液。再取 200 mg/L TEP 溶液 10 mL 定容至 1000 mL,配制成 2 mg/L TEP 标准溶液用于以下实验:于 10.0 mL 加热管中,分别加入 0、0.8、1.6、2.4、3.2、4.0 和 5.0 mL 的 2 mg/L TEP 标准溶液,用去离子水补足至 5.0 mL,再各加 5.0 mL 的 0.02 mol/L TBA 溶液,90 °C 水浴 40 min,取出后流水冷却 10 min,于波长 532 nm 处测定吸光度。

实验方法:参照 Mielnik 等^[10]的方法,取 10 g 肉样研细,加 50 mL、 7.5×10^{-2} g/mL 的三氯乙酸(含 0.1% EDTA),用组织高速匀浆机连续均质处理 60 s (6000 r/min),混合物用滤纸过滤。取滤液 5 mL,加入 5 mL 0.02 mol/L TBA 溶液,90 °C 水浴中保持 40 min,取出后流动自来水冷却 10 min,用紫外-可见分光光度计检测反应溶液在波长 532 nm 处的吸光度。通过与 TEP 标准曲线的对照计算 TBARS 值,其结果以每千克肉样中所含丙二醛 (malondialdehyde, MAD) 的质量 (mg) 表示。

1.2.5 挥发性风味物质的测定

微固相萃取条件:称取 2 g 待测样品于气质小瓶内,在 60 °C 水浴锅中预热 15 min,用活化好的 65 μ m CAR/PDMS 萃取头萃取 30 min,在气相进样器中于

250 °C 条件下解吸 5 min。

气相色谱-质谱条件:

色谱条件:色谱柱 HP-5MS, 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m,载气为氮气柱流速:1 mL/min,进样口温度 250 °C,不分流起始温度为 35 °C,保持 3 min,以 4 °C/min 升到 80 °C 保持 2 min,再以 5 °C/min 升到 130 °C 保持 2 min,最后以 8 °C/min 升到 230 °C 保持 5 min。

质谱条件:电离方式为 EI,电子能量为 70 eV,灯丝电流 200 A,扫描质量范围 33~450 u。

定量与定性分析:分离的挥发性风味物质经计算机检索同时与系统自带的数据库(Wiley 710 和 NISTDEMO)进行对比,利用峰面积及峰面积占总面积的百分含量进行定量分析。

1.3 数据统计

试验数据经 Excel 初步整理,origin 18.0 作图,采用 SPSS 19.0 软件进行统计分析,用 One-Way ANOVA 方法进行方差分析,采用 Duncan's multiple range test 进行多重比较,显著水平设为 $p < 0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同加工阶段的红烧肉中水分含量、盐分含量及 pH 值的变化

表 1 不同加工阶段样品中水分和盐分含量及 pH 值

Table 1 Water and salt (%) contents and pH values of samples at different processing stages

指标/加工阶段	原料肉	料酒浸泡	油炸	大火炖煮 0.5 h	小火炖煮 0.5 h	小火炖煮 1 h	成品肉
水分含量	50.3 \pm 0.90 ^a	50.3 \pm 1.18 ^a	46.1 \pm 2.21 ^a	37.8 \pm 2.07 ^b	36.4 \pm 2.32 ^b	38.3 \pm 2.01 ^b	39.8 \pm 1.16 ^b
pH 值	6.1 \pm 0.06 ^{cd}	6.04 \pm 0.00 ^d	6.01 \pm 0.04 ^d	6.0 \pm 0.04 ^{cd}	6.1 \pm 0.03 ^{bc}	6.2 \pm 0.08 ^{ab}	6.29 \pm 0.05 ^a
盐分含量	0.03 \pm 0.03 ^d	0.20 \pm 0.05 ^b	0.09 \pm 0.04 ^c	0.17 \pm 0.02 ^b	0.21 \pm 0.01 ^b	0.11 \pm 0.01 ^c	0.73 \pm 0.05 ^a

注:同行不同小写字母表示差异显著 ($p < 0.05$)。下同。

由表 1 可以看出,在加工过程中水分含量由原料肉中的 50.3% 下降到成品肉中的 39.8%,这是由于在加工过程中肉的持水性下降造成的。盐分含量在料酒浸泡后显著增加,这是因为浸泡过程中料酒中的盐分浸入肉中引起的;油炸后又显著下降,是因为料酒浸泡后进行了清洗再油炸,清洗过程中流失了部分盐分;在成品肉时达到最大值,即 0.73%,这主要是由于后期加工时加入红烧肉调料,并进行大火收汁,水分蒸发汤汁变浓稠的原因。pH 值在加工前期变化不显著,后期略有上升,在成品红烧肉时达到也最大值为 6.29,这可能与肉中不同蛋白质的变性而引起蛋白表面酸碱基团的动态变化有关^[11]。

2.2 不同加工阶段样品中脂肪降解的变化

脂肪酸是人体重要营养素之一,其组成和含量对肉品的营养价值具有重要作用。由表 2 可知,原料肉中的单不饱和脂肪酸 (MUFA) 相对百分含量最高,为 45.91%,其次为饱和脂肪酸 (SFA),即 38.30%,多不饱和脂肪酸 (PUFA 仅为 15.80%;油酸(C18:1)、亚油酸(C18:2)、棕榈酸(C16:0)和硬脂酸(C18:0)是原料肉中的主要脂肪酸,占全部脂肪酸的 95.46%。成品肉中的饱和脂肪酸的相对百分含量下降,MUFA 成为主要的脂肪酸。油酸(C18:1)、亚油酸(C18:2)、棕榈酸(C16:0)和硬脂酸 C18:0)也是红烧肉中的主要脂肪酸。

上述结果与顾伟钢等^[12]的研究结果相似。营养学一般认为,人体中 SFA 比例高被认为是高血脂、高血压的前兆。食物中的 PUFA/SFA 比值在一定范围内越大越好,不饱和脂肪酸(UFA)可以预防动脉硬化及心血管疾病等,具有降低低密度脂蛋白胆固醇的作用。前期研究表明,热加工过程中红烧肉脂肪含量由原料肉中的 62.25±0.91%降低至成品中的 54.37±2.40%(干基含量)。同时由于不饱和脂肪酸容易氧化降解为小分子

物质,因此随着加工的进行,物料中脂肪酸绝对含量处于降低趋势。研究发现, MUFA 和 PUFA 相对含量变化不大甚至略有上升,可能由于猪肉脂质种类的多样性、在肌肉组织或脂肪组织中的分布特异性^[12,13],使得加工中 SFA 和 UFA 损失程度不一致引发。并且与原料肉相比,成品肉中 PUFA/SFA 比值从 0.41 上升到 0.44,营养价值显著提高。

表 2 不同加工阶段样品中脂肪酸组成的相对百分含量

Table 2 Relative content of fatty acids in samples at different processing stages (%)

脂肪酸种类/ 加工阶段	红烧肉制作过程中的关键加工点						
	1	2	3	4	5	6	7
C14:0	1.19±0.05 ^{bc}	1.29±0.17 ^{abc}	1.26±0.03 ^{ab}	1.20±0.00 ^{abc}	1.12±0.01 ^c	1.12±0.12 ^c	1.29±0.05 ^a
C16:0	24.09±2.14 ^a	23.66±3.02 ^b	23.30±0.20 ^d	23.44±0.01 ^{bcd}	23.53±1.01 ^{bcd}	23.60±2.29 ^{bc}	23.34±2.33 ^{cd}
C16:1	2.49±0.16 ^c	2.38±0.29 ^d	2.69±0.04 ^a	2.56±0.02 ^b	2.51±0.11 ^{bc}	2.54±0.23 ^{bc}	2.75±0.28 ^a
C18:0	12.71±1.11 ^{ab}	12.87±1.68 ^a	11.62±0.40 ^d	12.16±0.01 ^c	12.34±0.53 ^{bc}	12.31±1.31 ^{bc}	11.73±1.08 ^d
C18:1	43.42±3.60 ^c	43.13±5.64 ^c	44.17±0.37 ^{ab}	43.91±0.23 ^b	44.11±1.69 ^{ab}	44.12±4.13 ^{ab}	44.43±4.51 ^a
C18:2	15.24±1.27 ^c	15.71±2.17 ^{ab}	15.87±0.33 ^a	15.75±0.05 ^a	15.42±0.78 ^{bc}	15.34±1.46 ^c	15.42±1.59 ^{bc}
C18:3	0.56±0.05 ^d	0.68±0.11 ^{bc}	0.79±0.03 ^a	0.71±0.00 ^b	0.68±0.04 ^{bc}	0.67±0.06 ^c	0.76±0.07 ^a
C20:0	0.31±0.02 ^a	0.28±0.02 ^{ab}	0.29±0.02 ^{ab}	0.27±0.02 ^b	0.29±0.01 ^{ab}	0.29±0.03 ^{ab}	0.27±0.05 ^b
SFA	38.30±0.10 ^a	38.09±0.09 ^a	36.48±0.63 ^d	37.07±0.13 ^{bcd}	37.28±0.00 ^{bc}	37.33±0.16 ^b	36.64±0.14 ^{cd}
MUFA	45.91±0.09 ^c	45.52±0.04 ^c	46.86±0.31 ^{ab}	46.47±0.13 ^b	46.62±0.15 ^b	46.67±0.14 ^b	47.18±0.09 ^a
PUFA	15.80±0.01 ^e	16.39±0.03 ^{abc}	16.66±0.32 ^a	16.46±0.01 ^{ab}	16.10±0.15 ^{cde}	16.01±0.02 ^{de}	16.18±0.05 ^{bcd}
UFA	61.70±0.10 ^d	61.91±0.09 ^d	63.52±0.63 ^a	62.93±0.13 ^{abc}	62.72±0.00 ^{bc}	62.67±0.16 ^c	63.36±0.14 ^{ab}
PUFA/SFA	0.41	0.43	0.46	0.44	0.43	0.43	0.44

注: 1 表示原料肉; 2 表示浸泡后; 3 表示油炸后; 4 表示大火炖煮 0.5 h, 5 表示小火炖煮 0.5 h, 6 表示小火炖煮 1 h, 7 表示成品红烧肉; 表中数值为平均值±标准差, 表中同行中字母不同表示差异显著 ($p<0.05$)。

2.3 不同加工阶段样品中硫代巴比妥酸值

(TBA) 的变化

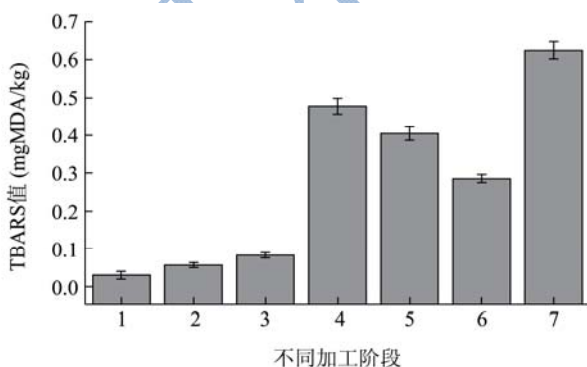


图 1 不同加工阶段样品中硫代巴比妥酸值的变化

Fig.1 Changes of the TBA value in samples at different processing stages

注: 横坐标刻度值 1~7 分别代表原料肉、料酒浸泡后、油炸后、大火炖煮 0.5 h 后、小火炖煮 0.5 h 后、小火炖煮 1 h 后

和成品红烧肉; 小写字母不同表示差异显著 ($p<0.05$)。

由图 1 可以看出, 腌制和油炸工艺对 TBA 值无显著影响。大火炖煮 0.5 h 后 TBA 值显著上升到 0.48 mg MDA/kg ($p<0.05$)。随着小火炖煮时间的延长, TBA 值呈下降趋势 ($p<0.05$)。经过红烧收汁时, 其值又显著上升 ($p<0.05$), 达到了 0.62 mg MDA/kg。TBA 值反映了油脂中不饱和脂肪酸氧化分解所产生的次级产物如丙二醛等与 TBA 反应的结果, 其值的高低表明脂肪次级氧化的程度。大火炖煮 0.5 h 后其值显著上升, 这是可能因为丙二醛作为脂肪氧化的中间产物, 经过大火炖煮使丙二醛含量积累导致 TBA 值升高, 随着小火炖煮氧化反应的进行, 丙二醛进一步反应产生其他小分子物质, 使 TBA 值逐渐降低。而经过大火收汁处理, 丙二醛浓度升高从而导致 TBA 值的又一次上升。

TBA 值是表征含脂肪产品在加工和贮藏过程中脂肪氧化变化分析的重要指标^[14]。猪肉风味物质是在原料肉的基本风味物质基础上加入加工中产生的脂肪

氧化产物。脂质氧化是芳香物质的主要来源，适度的氧化可能参与一些中间产物后续化学反应，生成风味化合物^[3]。

2.4 风味

表 3 不同加工阶段样品中的风味成分及含量

Table 3 Contents of flavor components in samples at different processing stages (%)

序号	名称	分子式	相对百分含量/%						
			1	2	3	4	5	6	7
醛									
1	辛醛	C ₈ H ₁₆ O	9.19			5.89			
2	壬醛	C ₉ H ₁₈ O		17.12	12.43	47.2	7.56	11.49	
3	己醛	C ₆ H ₁₂ O			6.57		39.27	44.05	
4	2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O			1.37				3.58
5	2-辛稀醛	C ₈ H ₁₄ O				1.78			
6	反, 反-2,4 壬二烯醛	C ₉ H ₁₄ O				0.36		0.41	
7	2-十一烯醛	C ₁₁ H ₂₀ O				0.16			
8	反式-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O				1.45	1.15	1.49	
9	苯甲醛	C ₇ H ₆ O					0.48	0.65	2.05
	总量		9.19	17.12	20.37	56.84	48.46	58.09	5.63
醇类									
1	1-戊醇	C ₅ H ₁₂ O	1.51		1.94	3.85	3.16	2.35	
2	己醇	C ₆ H ₁₄ O	4.54	3.5	5.11	1.29	14.92	2.78	
3	丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂	5.86	6.41	6.89				7.19
4	正辛醇	C ₈ H ₁₈ O	0.67	5.17	2.28	0.82		0.75	
5	1-壬稀-4-醇	C ₉ H ₁₈ O	0.77			1.35	1.25	1.3	
6	1,4-丁烯二醇	C ₄ H ₈ O ₂	2.24						
7	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O	0.43	6.59					
8	顺式-2-辛稀-1-醇	C ₈ H ₁₆ O	2.22						
9	3-甲硫基丙醇	C ₄ H ₁₀ OS		0.51					
10	异戊醇	C ₅ H ₁₂ O		6.7					
11	1-辛稀-3-醇	C ₈ H ₁₆ O				9.54	9.36	9.38	
12	正庚醇	C ₇ H ₁₆ O				0.77			
13	二癸醇	C ₁₀ H ₂₂ O				0.68			
14	反式-2-辛稀-1-醇	C ₈ H ₁₆ O				1.47	1.35	1.11	
15	仲辛醇	C ₈ H ₁₈ O					0.97		
16	2,3-丁二醇	C ₄ H ₁₀ O ₂						1.06	
17	苯乙醇	C ₈ H ₁₀ O							8.1
	总量		18.24	28.88	16.21	19.77	31.01	18.73	15.29
酮									
1	3-羟基-2-丁酮	C ₄ H ₈ O ₂	15.68	4.39	29.32	0.76	0.53	1.08	4.97
2	2,5-辛二酮	C ₈ H ₁₄ O ₂			1.33		8.33		
3	2,3-辛二酮	C ₈ H ₁₄ O ₂				15.02		15.2	
4	2-甲基-3-辛酮	C ₉ H ₁₈ O					3.03		
5	吡喃酮	C ₆ H ₈ O ₄							2.53
6	1-(1H-吡咯-2-基)乙酮	C ₆ H ₇ NO							3.54

转下页

接上页	总量		15.68	4.39	30.65	15.78	11.89	16.28	11.04
酸类									
1	2-乙基丁酸	C ₆ H ₁₂ O ₂	1.45						
2	7-羟基庚酸	C ₇ H ₁₄ O ₃	3.52						
3	7-羟基庚酸		0.97						
4	异戊酸	C ₅ H ₁₀ O ₂	7.55	16.78					
5	异辛酸	C ₈ H ₁₆ O ₂		2.19					
6	壬酸	C ₉ H ₁₈ O ₂		2.81	1.57				
7	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂			2.63				
8	2,4-己二烯酸	C ₆ H ₈ O ₂							5.58
9	醋酸	C ₂ H ₄ O ₂							9.65
	总量		13.49	21.78	4.20	0	0	0	15.23
酯									
1	己酸乙烯酯	C ₈ H ₁₄ O ₂	2.69			0.34	0.43		
2	4-庚内酯	C ₇ H ₁₂ O ₂	0.31						
3	2-羟基-4-甲基-戊酸甲酯	C ₇ H ₁₄ O ₃		6.52					
4	十六酸乙酯	C ₁₈ H ₃₆ O ₂		3.1					
5	甲酸丁酸酯	C ₁₅ H ₂₄ O			0.87				
6	乙酸丁香酚酯	C ₁₂ H ₁₄ O ₃			0.65	0.19	0.18		
7	甲酸庚酯	C ₈ H ₁₆ O ₂					1.11		
8	3-糠酸甲酯	C ₆ H ₆ O ₃							9.77
	总量		3	9.62	1.52	0.53	1.72	0	9.77
酚									
1	苯酚	C ₆ H ₆ O	0.46	0.44					
2	3-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O	1.15				0.81		
3	邻甲酚	C ₇ H ₈ O		1.58				0.57	
4	2-甲基苯酚	C ₇ H ₈ O				0.3			
5	2,6-二叔丁基对甲酚	C ₁₅ H ₂₄ O						0.35	
6	对甲酚	C ₇ H ₈ O							1.02
7	丁香酚	C ₁₀ H ₁₂ O ₂							1.47
	总量		1.61	2.02	0	0.3	0.81	0.92	2.49
烃类化合物									
1	十四烷	C ₁₄ H ₃₀	1.3	3.24	4.79	1.3	1.35	1.53	4.51
2	3,5-二甲基三十烷	C ₄₀ H ₈₂	1.17	1.83	0.85	1.01			
3	十二烷	C ₁₂ H ₂₆		2.76	7.28				
4	十甲基二十烷	C ₂₁ H ₄₄				0.32			
5	壬基环丙烷	C ₁₂ H ₂₄		1.32					
6	正十六烷	C ₁₆ H ₃₄					1.55		
7	十九烷	C ₁₉ H ₄₀			1.36				
8	十一烷	C ₁₁ H ₂₄			1.89				
9	正三十一烷	C ₃₁ H ₆₄			0.89				
10	正三十四烷	C ₃₂ H ₆₆						0.41	1.86
11	四十烷	C ₄₀ H ₈₂							4.4
12	2,3-二甲基十二烷	C ₁₄ H ₃₀						0.48	

转下页

接上页										
13	甘菊环	C ₁₀ H ₈							0.26	
14	1,2,3,4-四甲基稀	C ₁₀ H ₁₄							0.31	0.66
15	反式-5-戊氧基-2-戊烯	C ₁₀ H ₂₀ O							1.17	
16	1-十六烯	C ₁₆ H ₃₄			0.89					
17	1-十二稀	C ₁₂ H ₂₄								1.36
18	茶	C ₁₀ H ₈	0.4	0.42					0.33	1.63
	总量		2.87	10.46	17.06	4.37	3.23	4.44		12.4
茶、呋喃及其他化合物										
1	5-乙酰基二氢-2(3H)呋喃酮	C ₆ H ₈ O ₃	2.61							
2	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂								12.71
3	糠醇	C ₅ H ₆ O ₂								1.44
4	茴香脑	C ₁₀ H ₁₂ O				2.12	0.67	0.88		4.31
5	苯并噻唑	C ₇ H ₅ NS				1.18				1.83
6	己内酰胺	C ₆ H ₁₁ NO	1.25							
7	连四甲苯	C ₁₀ H ₁₄		1.69				0.56		2.39
8	1,2,4,5-四甲苯	C ₁₀ H ₁₄			2.18					
9	5-乙基间二甲苯	C ₁₀ H ₁₄					0.61			
10	十八烷基乙稀基醚	C ₂₀ H ₄₀ O				2.28				
11	二乙二醇乙醚	C ₆ H ₁₄ O ₃	32.06	4.04	2.23	1.13	1.24	1.54		4.42
	总量		35.92	5.73	9.99	2.41	2.68	1.54		27.1

注：表中 1 表示原料肉；2 表示浸泡后；3 表示油炸后；4 表示大火炖煮 0.5 h；5 表示小火炖煮 0.5 h；6 表示小火炖煮 1 h；7 表示成品红烧肉；空白处表示没有检测出该类物质。

加工过程中共检出挥发性风味物质 86 种，其中醛类物质 9 种、醇类物质 17 种、酮类物质 6 种、有机酸类 9 种、酯类 8 种、酚类 7 种、烃类 18 种及其他物质 11 种。通过对不同加工阶段各样品中挥发性风味物质种类的分析鉴定，原料肉中有 24 种挥发性成分；腌制有 23 种挥发性成分；油炸后有 24 种挥发性成分，未检测出酚类物质；大火炖煮 0.5 h 后有 28 种挥发性成分，其中为检测出酸类物质；小火炖煮 0.5 h 后有 24 种挥发性成分，其中为检测出有机酸类物质；小火炖煮 1 h 后有 22 种挥发性成分，其中为检测出有机酸类和酯类物质；成品红烧肉中有 23 种挥发性成分。各挥发性成分的百分含量见表 3。醛类化合物主要来源于脂肪的氧化降解，一般阈值很低，具有较强的挥发性，具有脂肪香味，对肉制品的风味贡献较大。本研究检测到 9 种醛类化合物，其中原料肉和腌制后只检测到辛醛；油炸和炖煮后醛类化合物的相对百分含量和种类均有提高；在小火炖煮 1 h 后其相对百分含量达到最高为 58.09%；但是，成品红烧肉只检测出 2,4-癸二烯醛和苯甲醛，总醛类相对百分含量为 5.63%，这可能是大部分醛类物质作为中间产物在收汁阶段转化为其他风味物质。

醇类化合物是醇还原酶将醛类化合物和酮类化合

物等还原为相应的醇，一般阈值较高，当其含量低时对风味的贡献比较小，但是不饱和醇阈值较低，具有蘑菇味和金属味，对肉制品的风味有着一定的影响。本试验检测到了 17 种醇类化合物，其中原料肉本身含有己醇和丁二醇；而正辛醇、苯乙醇和异戊醇具有浓郁的醇香，在腌制后含量迅速提升，应该是料酒本身的成分；1-辛稀-3-醇具有类似蘑菇的香气，有研究发现它是火腿良好的风味特征物质^[15]。炖制后 1-辛稀-3-醇含量增加，可能是二十四碳烯酸的氢过氧化物的降解产物；在成品红烧肉只检测出丁二醇和苯乙醇，相对百分含量为 15.29%，因此，醇类物质对红烧肉风味的贡献不大。

酮类化合物大多是不饱和脂肪酸的受热氧化和降解产物，其阈值较低，常常有清香的气味。本研究仅检测到了 6 种酮类化合物。其中，各加工阶段中 3-羟基-2-丁酮在每个加工段中均被检测到，可能存在于原料肉中。而吡喃酮和 1-(1H-吡咯-2-基)乙酮只有在成品红烧肉中被检测到，可能是在加工后段产生的。

有机酸类化合物主要来自脂肪的水解以及脂肪氧化过程中产生的小分子脂肪酸。本研究检测到了 9 种有机酸类化合物，其中原料肉、腌制后和油炸后分别检测出 4 种、3 种和 2 种，而炖煮的三个阶段均未检

测到有机酸类物质,这是由于有机酸在炖煮中极易挥发所致。成品红烧肉中检测到的 2,4-己二烯酸和醋酸 2 中有机酸,可能是红烧汁调味料中的成分。

酯类化合物主要产生于醇和酸的酯化作用,脂肪族挥发性酯多为水果香气和近似水果香气。本研究检测到了 9 种酯类化合物,其中小火炖煮 0.5 h 后检测出 3 种,而小火炖煮 1 h 后再未检出。而成品红烧肉检测到的 3-糠酸甲酯的生成途径需要进一步研究。

酚类化合物,本研究检测到了 7 种酚类化合物,但它的含量比较低。有研究发现它是烟熏风味的典型成分,在炖煮类产品中对风味贡献不大。

烃类化合物主要来自烷氧自由基的断裂,呈味阈值较高,一般认为对风味贡献不大,但有学者认为由于其含量丰富,对肉制品的整体风味还是有提高的作用的。本研究检测到了 18 种烃类化合物。七个加工阶段分别检测到 3、6、6、6、3、5 及 4 种,其中油炸后其相对百分含量达到最大。部分烃类化合物是形成杂化化合物的中间体,有助于提高整体风味^[3]。

苯和呋喃等其他物质主要来源于氨基酸和还原糖之间的 Maillard 反应,已被大量学者肯定为是肉制品挥发性风味物质,二呋喃和吡嗪类化合物也被很多人确定为香气的重要成分,其阈值较低即使含量小也对风味影响较大。本研究检测到了 11 种该类化合物,七个工艺阶段分别检测到 3、2、5、3、4、1 及 7 种。其中成品红烧肉中糠醛(α -呋喃甲醛)的相对百分含量达到 12.7%。糠醛黄棕色,对红烧肉靓丽的色泽有贡献。它是由戊聚糖在酸的作用下水解生成戊糖,再由戊糖脱水环化而成,本研究中糠醛的生成可能与加入的焦糖有关,其化学合成途径需要进一步验证。此外,检测到的茴香脑和苯等化合物可能是来自料酒中的香辛料。

风味形成的途径主要有美拉德反应、硫胺素降解、脂质氧化、氨基酸和肽热降解和糖降解^[3]。加工过程中蛋白质降解和脂肪降解是重要的生化反应^[16],脂肪酸的种类和风味有很大相关性^[17]。脂类物质在肉制品风味形成中主要有两种作用,一种作用是形成风味化合物,经过水解和氧化,其产物可与其它化合物进行反应;另一种作用是风味化合物的溶剂,在风味化合物形成过程中蓄积该类化合物或作为风味物质进一步反应的场所。

3 结论

在加工过程中水分含量由开始的 50.3%下降到 39.8%,成品肉水分含量比原料肉下降 10.5%; pH 值在加工前期变化不显著,后期有所上升,在成品红烧

肉时达到最大值为 6.29; 盐分含量在加工过程中有所波动但变化不明显,只有成品肉时达到最大为 0.73%; 亚油酸(C18:2)、棕榈酸(C16:0)和硬脂酸(C18:0)是肉中的主要脂肪酸,加工过程中饱和脂肪酸总体呈下降趋势; TBA 值在大火炖煮 0.5 h 后显著增加后有所下降,成品红烧肉时其值又显著上升; 加工过程中挥发性风味物质的变化规律不同,形成途径也很复杂,其中脂类物质是最重要的风味物质前体,控制脂类物质的变化是调控红烧肉风味形成的重要途径。

参考文献

- [1] 纪有华,王荣兰.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, WANG Rong-lan. Discussion on the ways of flavour development in stewed pork with brown sauce [J]. Culinary Science Journal of Yangzhou University, 2010, 27(2): 31-36
- [2] Mottram, Donald S. Flavour formation in meat and meat a review [J]. Food Chemistry, 1998, 62(4): 415-424
- [3] 罗玉龙,靳志敏,刘夏炜,等.肉制品中香味物质形成原因研究进展[J].食品与发酵工业,2015,41(2):254-258
LUO Yu-long, JIN Zhi-min, LIU Xia-wei, et al. Research progress on the formation of aroma substances in meat products [J]. Food and Fermentation Industries, 2015, 41(2): 254-258
- [4] HUANG Ye-chuan, LI Hong-jun, HUANG tian, et al. Lipolysis and lipid oxidation during processing of Chinese traditional smoke-cured bacon [J]. Food Chemistry, 2014, 149(15): 31-39
- [5] 黄业传,李洪军,吴照民,等.不同部位荣昌猪肉中脂肪含量和脂肪酸组成对比[J].食品科学,2011,22:216-220
HUANG Ye-chuan, LI Hong-jun, WU Zhao-min, et al. Comparison of muscle lipid content and fatty acid composition among different positions of Rongchang pork carcass [J]. Food Science, 2011, 22: 216-220
- [6] XIE Jian-chun, SUN Bao-guo, ZHENG Fu-ping, et al. Volatile flavor constituents in roasted pork of Mini-pig [J]. Food Chemistry, 2008, 109(3): 506-514
- [7] Ramírez M R, R Cava. Changes in colour, lipid oxidation and fatty acid composition of pork loin chops as affected by the type of culinary frying fat [J]. LWT-Food Science and Technology, 2005, 38(7): 726-734
- [8] Toldri Fidel. Proteolysis and lipolysis in flavour development of dry-cured meat products [J]. Meat Science, 1998, 49: 101-110

- [9] 刘金凯,高远,王振宇,等.氧化羊骨油脂脂肪酸组成及挥发性风味物质分析[J].现代食品科技,2014,11:240-245
LIU Jin-kai, GAO Yuan, WANG Zhen-yu, et al. Analysis of the fatty acids and volatile flavor compounds in oxidized sheep bone oil [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 11: 240-245
- [10] Mielnik M B, Olsen E, Vogt G, et al. Grape seed extract as antioxidant in cooked, cold stored turkey meat [J]. LWT-Food Science and Technology, 2006, 39(3): 191-198
- [11] 黄明,黄峰,张首玉,等.热处理对猪肉食用品质的影响[J].食品科学,2009,30(23):189-192
HUANG Ming, HUANG Feng, ZHANG Shou-yu, et al. Effect of heating treatment on pork quality [J]. Food Science, 2009, 30(23): 189-192
- [12] 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,2011,17:76-80
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, 17: 76-80
- [13] 熊明民,马长伟.猪肉肌间/脂肪组织在蒸煮过程中的脂肪酸组成变化[J].食品科学,2014,35(7):64-67
XIONG Ming-min, MA Chang-wei. Change in fatty acid composition of pork intermuscular tissues and adipose tissues in stewing [J]. Food Science, 2014, 35(7): 64-67
- [14] Weber Jucieli, Bochi Vivian C, Ribeiro Cristiane P, et al. Effect of different cooking methods on the oxidation, proximate and fatty acid composition of silver catfish (*Rhamdia quelen*) fillets [J]. Food Chemistry, 2008, 106(1): 140-146
- [15] Marušić N, Vidaček S, Janči T, et al. Determination of volatile compounds and quality parameters of traditional Istrian dry-cured ham [J]. Meat Science, 2014, 96(4): 1409-1416
- [16] Zhou G H, Zhao G M. Biochemical changes during processing of traditional Jinhua ham [J]. Meat Science, 2007, 77(1): 114-120
- [17] Cameron N D, Enser M, Nute G R, et al. Genotype with nutrition interaction on fatty acid composition of intramuscular fat and the relationship with flavour of pig meat [J]. Meat Science, 2000, 55(2): 187-95