

气相色谱-质谱联用分析色拉米香肠的挥发性成分

滕安国¹, 刘学勤^{1,2}, 刘安军¹, 林秋倩¹

(1. 天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

(2. 内蒙古大力神食品有限责任公司, 内蒙古鄂尔多斯 017000)

摘要: 本研究采用顶空固相微萃取技术与气质联用技术, 对雨润集团的纳波利色拉米、米兰色拉米、匈牙利色拉米的挥发性风味成分进行鉴定分析。结果表明: 从纳波利色拉米、米兰色拉米、匈牙利色拉米中分别检测到的风味成分分别有 69 种、59 种、63 种。其中, 脂肪烃类、醇类、醛类物质是三种色拉米中主要的挥发性风味物质, 其主要来源于脂肪的氧化降解, 蛋白质、碳水化合物在加工过程中的生化反应及添加的香辛料和烟熏等特殊工艺, 不同色拉米中各风味物质相对含量及种类数存在差异。

关键词: 色拉米; 气相色谱-质谱联用; 挥发性成分

文章编号: 1673-9078(2013)4-898-902

GC-MS Analysis of Volatile Components in Salami

TENG An-guo¹, LIU Xue-qin^{1,2}, LIU An-jun¹, LIN Qiu-qian¹

(1. College of Food Science and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

(2. Inner Mongolia Hercules Food Co., Ltd, Ordos, 017000, China)

Abstract: Volatile compounds in Yu Run Naboli Salami, Milano Salami and Hungarian Salami were analyzed by solid phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Totally 69, 59 and 63 volatile compounds were identified in Naboli Salami, Milano Salami and Hungarian Salami respectively. Aliphatic hydrocarbon, alcohols and aldehydes are the main volatile components, which mainly derived from lipid oxidation, biochemical reaction of protein and carbohydrate during the process, spices and smoking. There are some differences in the relative contents and species of different Salami.

Key words: salami; gas chromatography-mass spectrometry; volatile compounds

色拉米香肠 (Salami) 是一种传统且特点突出的发酵香肠。经长期低温发酵、成熟后, 香肠中的蛋白质、脂肪、糖类等大分子物质被微生物充分降解, 水分缓慢蒸发, 使其具有营养丰富、香味浓郁、酸味适中、切片性好、肥瘦均匀、保存期较长等特点^[1-6]。

近十几年, 国内外对其研究逐渐成为热点。在色拉米香肠挥发性风味成分及其形成机理研究方面, Meynier 等人^[7]从 Milano Salami 中鉴定出 80 种风味成分, 其中有 49.40% 为萜类物质, 18.90% 为脂肪氧化降解产物, 1.80% 为氨基酸代谢物, 4.90% 为碳水化合物发酵产物。Berger 等人^[8]的研究指出: 脂肪和香辛料的降解产物是意式 Salami 风味成分的主要来源, 而脂

肪酸自动氧化的典型中间产物和含氮化合物未被检出。段文艳等人^[9]检测分析了不同种类 Salami 香肠的挥发性成分, 发现国外 Triangle、Parmesan 和 Milano 三种 Salami 的挥发性风味物质主要来源于添加的香辛料和发酵过程, 主要成分为萜类物质; 国内 Spinata 和 Sopressa Salami 的主要挥发性物质为醇类, 而醛类是 Toscano Salami 的主要挥发性物质, 并指出国内 Salami 风味物质的主要来源于脂肪氧化和发酵。本实验利用顶空固相微萃取技术和气相色谱-质谱联用技术, 对南京雨润食品生产的纳波利 Salami、米兰 Salami、匈牙利 Salami 的挥发性成分及其相对含量进行检测、分析, 探究了三种色拉米风味物质形成机理, 为今后保持和改善相关产品的品质、风味提供理论依据和有益借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

雨润纳波利 Salami、雨润米兰 Salami、雨润匈牙利 Salami, 均购自天津经济技术开发区永旺购物中心。

1.2 主要仪器设备

收稿日期: 2012-12-04

基金项目: 天津市东丽区科技型中小企业发展专项资金产学研合作项目, 天津科技大学科学研究基金 (20090208), 天津科技大学实验室开放基金项目 (1114A310)

作者简介: 滕安国 (1982-), 男, 硕士, 实验师, 从事肉食品加工与功能食品研究

通讯作者: 刘安军 (1963-), 男, 博士, 教授, 从事畜产品加工与功能食品研究

4000 MS 气相色谱-质谱联用仪(美国瓦里安 varian 技术有限公司), 气相色谱柱 VF-5ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm)(美国瓦里安 varian 技术有限公司), 65 μm PDMS/DVB SPME 萃取头(上海安谱科学仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

取 2~3 g 样品, 剪碎混合均匀后, 装入 15 mL 棕色顶空样品瓶达 1/3 处, 用 PTFE 硅胶隔膜密封。将样品放入 60 °C 水浴中, 保持温度恒定 30 min。将 SPME 针管穿透样品瓶隔垫, 插入萃取瓶中, 推动手柄杆使老化好的萃取头伸至样品上部, 用固相微萃取手柄插入至萃取瓶中, 推出探头, 使探头置于样品的上部, 平衡 30 min, 以完成顶空吸附过程。将吸附了分析组分的萃取头插入 GC/MS 进样器, 使待测组分解析 15 min。

1.3.2 检测条件

气相色谱-质谱工作条件: 挥发性成分使用气相色谱柱 VF-5ms (30 m×0.25 mm×0.25 μm) 进行分离。气相色谱的升温程序为: 初始温度 40 °C, 保持 3 min, 然后以 4.0 °C/min 升至 150 °C 并保持 1 min, 再以 8 °C/min 升至 250 °C, 保持 6 min; 以高纯度氦气 (99.999%) 作为载气, 流速为 1 mL/min。气相色谱运行过程中进样口温度为 250 °C 进样时分流进样。

质谱条件: 电离源为 EI, 离子阱温度 220 °C; GC-MS 传输线温度 280 °C; EI 电子能量为 70 eV; 溶剂延迟时间 1.5 min; 扫描方式为全扫描 (full), 范围为 43~500 m/z。

2 结果与分析

采用 SPME-GC-MS 法分析检测三种色拉米香肠挥发性风味成分总离子流图见图 1~图 3, 挥发性风味组成及相对含量见表 1。

2.1 三种色拉米挥发性风味成分种类数差异

从纳波利、米兰、匈牙利三种色拉米中分别鉴定出 69 种、59 种和 63 种挥发性风味成分。其中, 醇类、脂肪烃类、醛类物质的种类数在三种色拉米香肠中较丰富, 但不同产品中各类风味物质的种类数及个体风味成分存在差异。

就个体风味成分而言, β-石竹烯在三种色拉米中的相对含量均较高, 除此之外, 纳波利色拉米中的十一烷基醇、双戊烯的相对含量也较高, 且双戊烯为纳波利色拉米特有。米兰色拉米中除 β-石竹烯外, 相对含量较高的其它个体风味成分还有异松油烯、辛醛、丁香酚和肉豆蔻醚, 其中, 后两种风味成分为米兰色

拉米香肠特有。β-石竹烯是匈牙利色拉米中相对含量最高的风味成分, 其次为 β-苯乙醇和苯乙醛, 除此之外, 乙酸、2-丁醇是匈牙利色拉米中特有且相对含量较高的风味成分。

2.2 色拉米主要挥发性风味物质相对含量差异

就醇类物质而言, 纳波利色拉米的相对含量最高。十一烷基醇是纳波利色拉米醇类物质及总体挥发性风味成分中相对含量最高的成分, 含量高达 25.12%, 该物质具有淡甜脂腊香、玫瑰花香和柑橘、菠萝的果香, 但其在米兰及匈牙利色拉米中的相对含量较低, 仅为 0.52% 和 5.36%; 而米兰和匈牙利色拉米中挥发性醇类物质相对含量最高的个体成分均为 β-苯乙醇, 相对含量分别为 6.98%、16.26%, 其具有柔和的玫瑰花香。

就脂肪烃类物质而言, 米兰色拉米中的种类数最为丰富。β-石竹烯为该物质的代表成分, 属于萜类物质, 主要来源于添加的胡椒粉, 其具有较强的辛辣风味。匈牙利色拉米中该物质的相对含量高达 23.33%, 远高于其在另外两种色拉米中的含量; 三种色拉米中脂肪烃类物质的差异还主要体现在双戊烯、异油松烯和 3-萜烯三种成分上。其中, 双戊烯为纳波利色拉米特有风味成分; 异松油烯在米兰色拉米中含量高达 13.78%, 但其在另外两种色拉米中的相对含量较低; 3-萜烯的相对含量在匈牙利和纳波利两种色拉米中的差异不大, 但其在米兰色拉米中含量仅为 0.06%。另外, 三种色拉米中共有且相对含量较高的物质还有柠檬烯和 (1R)-(+)-α-蒎烯, 均属于萜类物质。

就醛类物质而言, 纳波利色拉米中的种类数最多。相对含量较高的个体风味成分有 2-羟基庚醛、反、反-2,4-壬二烯醛类、反-2-辛烯醛。其中, 反-2-辛烯醛的相对含量最高, 而该物质在其余两种色拉米香肠中均未被检出。米兰色拉米中醛类物质的种类数最少, 但相对含量最高。其中, 辛醛的相对含量为个体成分中最高, 其主要来源于亚油酸的氧化分解^[10,11], 该物质具有甜香气味, 是香气强度较强的活性化合物; 匈牙利色拉米中醛类个体风味成分相对含量最高的为苯乙醛, 该物质是苯丙氨酸的 Strecker 降解产物, 具有山楂的香味^[12,13]。

除上述三种主要风味物质的差异以外, 酚类物质在三种色拉米中也存在较大的区别。其中, 纳波利色拉米中未检测到任何酚类物质, 米兰与匈牙利色拉米中酚类成分各不相同: 米兰色拉米中的酚类物质有丁香酚和 2,6-二叔丁基对甲酚, 其中, 丁香酚的相对含量高达 11.76%; 匈牙利色拉米中的酚类物质有 2,4-二叔丁基苯酚、愈创木酚和邻甲酚, 其中, 2,4-二叔丁

基苯酚的含量最高。三种色拉米中酸类物质的差异也较为明显,且差异主要体现在乙酸上,匈牙利色拉米中乙酸的相对含量为 3.43%, 而在其余两种色拉米中均未被检出; 而三种色拉米风味物质中酮类物质的差异主要体现在种类数目上。除此之外, 三种色拉米中的间异丙基甲苯差异也较为突出, 该物质在三种色拉米中均被检出, 但含量相差较大, 米兰色拉米中该物质的相对含量高达 8.17%, 该类物质大多来自包装材料^[14]。

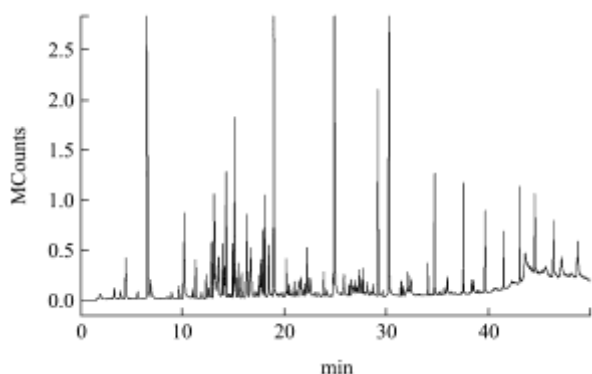


图1 纳波利色拉米挥发性风味物质总离子流程图

Fig.1 Total ion current chromatogram of volatile flavor compounds of Naboli Salami

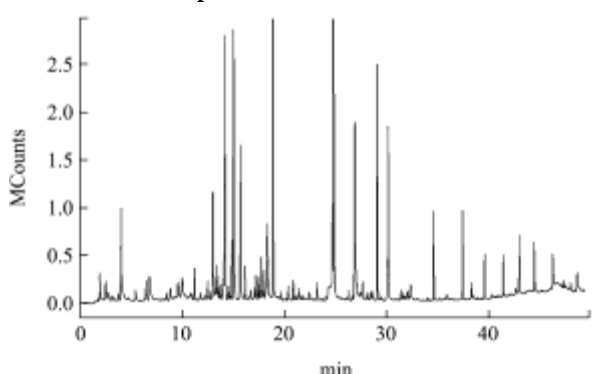


图2 米兰式色拉米挥发性风味物质总离子流程图

Fig.2 Total ion current chromatogram of volatile flavor compounds of Milano Salami

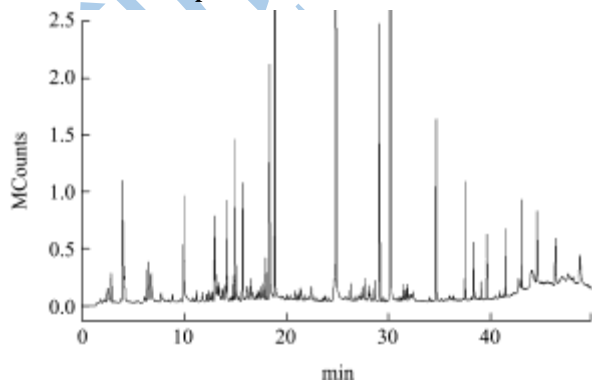


图3 匈牙利色拉米挥发性风味物质总离子流程图

Fig.3 Total ion current chromatogram of volatile flavor compounds of Hungarian Salami

表1 三种市售色拉米挥发性风味物质名称及相对含量

中文名称	相对含量/%		
	纳波利色拉米	米兰式色拉米	匈牙利色拉米
醇类			
2-丁醇	-	-	2.23
1-戊烯-3-醇	0.06	0.27	0.04
戊醇	0.30	-	0.07
十一烷基醇	25.12	0.52	5.36
2,3-丁二醇	-	-	0.21
1-甲基环己醇	0.80	0.35	-
2,3-萘烷二醇	-	0.38	-
3,5-二甲基苯甲醇	-	-	1.10
双环[2.2.1]庚-2-烯-7-醇	-	-	0.55
桃金娘烯醇	0.11	0.03	0.11
反-2-萹烯-4-醇	0.02	-	-
4-萹烯醇	0.54	1.08	0.67
4-三甲苯甲醇	0.43	-	0.77
1-甲基-4-(1-甲基乙基)-环己醇	0.38	0.62	0.35
(1S, 6R)-3,7,7-三甲基-二环[4.1.0]庚烷-3a-醇	-	-	0.71
顺-3-壬烯-1-醇	2.70	1.09	3.27
芳樟醇	2.68	1.80	1.24
β-苯乙醇	2.19	6.98	16.26
4-亚甲基-1-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]正己烷-3-醇	0.06	-	0.05
3-乙基-2,5-二甲基-4-己烯-1-醇	0.79	-	-
小计	36.18	13.13	32.97
醛类			
2-甲基丁醛	0.67	0.23	0.34
2-乙基丙烯醛	0.01	0.04	0.01
反式-2-庚烯醛	1.11	-	0.60
苯甲醛	0.48	0.34	0.85
2-羟基庚醛	2.18	0.35	-
辛醛	0.25	12.21	0.47
反,反-2,4-壬二烯醛	2.29	2.60	0.08
4-甲基-3-环己烯-甲醛	0.71	-	0.23
苯乙醛	1.21	-	9.35
反-2-辛烯醛	4.56	-	-
顺-7-癸烯醛	0.92	0.07	0.37
2-苯基巴豆醛	0.29	0.16	0.46
胡椒醛	0.80	-	-
小计	15.50	16.00	12.76

转下页

接上页			
酯类			
乙酸异戊酯	0.02	0.09	-
环戊酮-2-羧酸乙酯	0.04	0.06	0.03
乙烯基己酯	-	-	0.80
乙酸乙酯	2.70	0.53	0.98
辛酸乙酯	0.36	0.05	1.23
乙酸苯乙酯	-	-	0.17
邻甲基苯乙酯	-	-	0.19
癸酸丙酯	-	-	1.27
小计	3.12	0.72	4.68
脂肪烃类			
3-崖柏烯	0.40	0.30	0.26
(1R)-(+)- α -蒎烯	1.71	1.48	0.78
柠檬烯	2.26	1.03	0.79
3-乙基-2-甲基-1,3-庚二烯	-	0.47	-
(1S)-(-)- β -蒎烯	1.84	0.61	0.63
3-薷烯	4.74	0.06	6.66
3,7,7-三甲基-二环[4.1.0]庚-2-烯	-	0.54	-
异松油烯	0.06	13.78	0.54
双戊烯	7.80	-	-
γ -蒎品烯	0.15	1.34	0.84
4-乙烯基-4-甲基-1-异丙基-3-丙烯基-2-环己烯	0.54	0.48	1.11
α -蒎烯	0.16	0.21	0.30
β -榄香烯	0.40	0.32	0.62
[1R-(1R*,4Z,9S*)]-4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7.2.0]十一烯	0.37	0.35	-
β -石竹烯	8.63	14.35	23.33
(1S)-(-)-CIS 蒎烷	0.07	-	-
1-壬炔	0.01	1.21	-
小计	29.14	36.55	35.87
酮类			
环己酮	0.10	1.02	-
3-辛烯-2-酮	1.55	-	-
3,5-壬二烯-2-酮	0.59	-	1.46
2-壬酮	1.07	0.95	-
6-壬烯酮	1.37	-	0.46
马苳烯酮	0.06	-	-
2,6,6-三甲基-2,4-环庚二烯-1-酮	0.10	-	-
2,4-二烯庚酮	1.15	-	0.05
小计	5.99	1.97	1.96
酸类			
3-羟基丁酸	0.76	1.85	0.13
乙酸	-	-	3.43

庚酸	0.22	1.86	1.86
小计	0.98	3.71	5.42
醚类			
藜芦醚	-	-	0.03
4-烯丙基苯甲醚	0.41	2.63	-
丁香酚甲醚	-	-	0.11
异丁香酚甲醚	0.17	0.38	-
肉豆蔻醚	-	0.93	-
小计	0.58	3.94	0.13
酚类			
邻甲酚	-	-	0.15
愈创木酚	-	-	0.60
丁香酚	-	11.76	-
2,4-二叔丁基苯酚	-	-	1.52
2,6-二叔丁基对甲酚	-	0.11	-
小计	-	11.88	2.28
其它			
间二甲苯	0.13	0.04	0.04
均三甲苯	-	-	0.15
2-正戊基咪喃	1.45	0.41	-
对异丙基甲苯	0.09	0.01	0.07
间异丙基甲苯	2.54	8.17	1.96
樟脑	0.09	0.31	0.22
1,4-二甲氧基苯	0.04	0.90	0.29
甘菊蓝	-	0.39	-
1-甲氧基-4-丙烯基苯	0.11	-	-
葎澄茄油萜	1.27	0.78	-
1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-4a,8-二-(1-异丙烯基)-(2R,4aR,8aR)-萜	1.31	0.79	0.78
[1S-(1 α ,4 α ,7 α)]-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙烯基)奥	0.21	0.18	-
石竹素	1.28	0.12	0.42
小计	8.51	12.10	3.93

3 结论

3.1 三种雨润色拉米的挥发性风味成分较丰富，其中脂肪烃类、醇类、醛类物质是三种色拉米中主要的挥发性风味物质，且三种物质在不同色拉米中的相对含量差距较小。其中，纳波利色拉米中醛类物质的种类数最多，相对含量最高，而米兰色拉米中脂肪烃类物质的种类数最多，相对含量最高，匈牙利色拉米中虽醛类物质种类数最多，但脂肪烃类物质的相对含量却高于其它风味物质。

3.2 就个体风味成分而言，三种色拉米中 β -石竹烯的相对含量均较高，除此之外，每种色拉米中其余相对

含量较高的风味个体成分在种类及含量上均存在较大差异。

3.3 三种色拉米的挥发性风味成分主要来源于脂肪的氧化降解、蛋白质、碳水化合物在加工过程中的生化反应及添加的香辛料和烟熏等特殊工艺。

参考文献

- [1] 陈玉勇,刘靖,展跃平,等.萨拉米干发酵香肠的生产工艺[J].肉类工业,2009,133(1):8-9
- [2] 房巍.萨拉米香肠[J].肉类研究,2008,108(2):1
- [3] 李良明.论色拉米肠的制作工艺(上)[J].四川畜牧兽医,2001,130(28):54
- [4] 李良明.论色拉米肠的制作工艺(中)[J].四川畜牧兽医,2001,131(28):53
- [5] 李良明.论色拉米肠的制作工艺(下)[J].四川畜牧兽医,2002,132(29):53
- [6] 张志伟.休闲色拉米发酵工艺优化及风味物质分析[D].陕西:西北农林科技大学,2007
- [7] Meynier A, Novelli E, Chizzolini R, et al. Volatile compounds of commercial Milano salami[J]. Meat Science, 1999, 51(2): 175-183
- [8] Berger R G, Macku C, German J B, et al. Isolation and identification of dry Salami volatiles[J]. Journal of Food Science, 1990, 55(5): 1239-1242
- [9] 段文艳. Salami 风味增香剂[D]. 无锡:江南大学,2009
- [10] 牛爽. 发酵干香肠生产过程中挥发性风味成分变化的研究[D]. 北京:中国农业大学,2004
- [11] 赵丽华. 羊肉发酵干香肠品质特性及挥发性风味变化及其形成机理研究[D]. 内蒙古:内蒙古农业大学,2009
- [12] Berdague J. L, Montel R, Montel M. C, et al. Effects of starter cultures on the formation of flavor compounds in dry sausage[J]. Meat Science, 1993, 35: 275-287
- [13] Ansorena D, Gimeno O, Astiasaran I, et al. Analysis of volatile compounds by GC-MS of a dry fermented sausage: Chorizo de Pamplona [J]. Food Research International, 2001, 34(1):67-75
- [14] 许鹏丽,肖凯军,王兆梅,等.广式腊肠质量的评价及控制[J].现代食品科技,2008,24(10):1036-1041