

# 四川浅发酵香肠加工进程中挥发性风味物质测定及其主成分分析

张旭, 王卫, 白婷, 吉莉莉, 康俊, 张佳敏

(成都大学肉类加工四川省重点实验室, 四川成都 610106)

**摘要:** 采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术 (SPME-GC-MS), 结合相对气味活度值 (ROAV)、主成分分析 (PCA), 对四川省一种浅发酵香肠在加工过程中挥发性风味物质的变化进行了分析。结果表明: 香肠从鲜肉 (0 d) 至后发酵期 (12 d) 合计 6 个加工阶段共鉴定出超过 6 个类别共 51 种挥发性成分, 其中醛类化合物对风味的影响最大, 其次为醇类和酯类; 采用 ROAV 法分析得到 18 种关键挥发性风味成分 (ROAV $\geq$ 1), 3 d 前香肠中关键呈香物质种类及贡献程度都随加工时间延长而迅速增加; 结合主成分分析法对这 18 种特征风味物质进一步进行分析, 结果显示, 6~12 d 风味无明显变化, 且主要以(E)-2-壬烯醛、(E)-2-癸烯醛为特征风味物质; 风干发酵后期 (6~12 d) 挥发性风味物质种类和含量以及主体风味趋于稳定, 而对补充产品风味的丰满度更有利。

**关键词:** 香肠; 浅发酵; 挥发性风味物质; 气味活度值; 主成分分析

文章编号: 1673-9078(2020)10-274-283

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.10.0383

## Determination and Principal Component Analysis of the Volatile Flavor Substances during the Processing of Sichuan Light Fermented Sausage

ZHANG Xu, WANG Wei, BAI Ting, JI Li-li, KANG Jun, ZHANG Jia-min

(Meat Processing Key Lab of Sichuan Province, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

**Abstract:** Solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS), combined with relative odor activity value (ROAV) method and principal component analysis (PCA), was used to examine the changes in the volatile flavor substances of Sichuan light fermented sausage during processing. The results showed that a total of 51 volatile components belonging to more than 6 categories were identified in the six different processing stages from fresh meat (0 d) to post-fermentation (12 d). Among which, aldehyde compounds had the greatest influence on flavor, followed by the alcohols and esters. The ROAV analysis revealed 18 key volatile flavor components (ROAV $\geq$ 1). In the first 3 days, the type and contribution of the key aroma-active substances in the light fermented sausage increased rapidly with the extension of processing time. Combined with PCA, further examinations of the 18 characteristic flavor substances revealed no significant change in flavor from Day 6 to Day 12, with (E)-2-nonenal and (E)-2-decenal as the main characteristic flavor substances. The types and contents of the volatile flavor substances as well as the main flavor tended to be stable during the later stage of air dry-fermentation (from Day 6 to Day 12), which is more beneficial to supplement the fullness of the product flavor.

**Key words:** sausage; light fermentation; volatile flavor substances; odor activity value; principal component analysis

引文格式:

张旭,王卫,白婷,等.四川浅发酵香肠加工进程中挥发性风味物质测定及其主成分分析[J].现代食品科技,2020,36(10):274-283

ZHANG Xu, WANG Wei, BAI Ting, et al. Determination and principal component analysis of the volatile flavor substances during the processing of sichuan light fermented sausage [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(10): 274-283

传统中式香肠属于非发酵型干香肠, 原料肉绞制

收稿日期: 2020-04-26

基金项目: 四川省科技计划重点研发项目 (2018NZ0150); 肉类加工四川省重点实验室开放基金项目 (20R-8); 国家现代农业产业技术体系四川生猪创新团队 (scsztd-3-007)

作者简介: 张旭 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全

通讯作者: 王卫 (1958-), 男, 硕士, 教授, 研究方向: 肉类加工与贮藏

并与辅料混合, 灌入肠衣后经自然风干即成, 产品特性与西式发酵肠有较大差异<sup>[1]</sup>, 无外源微生物参与的发酵<sup>[2]</sup>, 产品风味主要取决于原料肉中内源蛋白酶的作用<sup>[3]</sup>。但在四川有一种酱香型香肠, 添加了以四川微生物酿造的豆瓣、醪糟、豆豉等等辅料。富含有益微生物的调味品与在当地特定的气候条件的结合, 使得香肠在传统制作的自然风干进程中也伴随一定的微

生物发酵进程,但风干迅速降低了香肠的  $a_w$  值,对微生物的发酵予以了一定的抑制,使香肠处于“浅发酵”状态,也避免了香肠因深度发酵产生酸味<sup>[4]</sup>。以此具有浅发酵特征的香肠传统配方及制作方法为基础,对发酵调味品进行筛选和优化,采用智能自控设备,模拟传统香肠制作季节温度、湿度、气流等气候条件,研制全天候仿天然风干工艺,开发出的一种命名为“浅发酵香肠”的香肠产品<sup>[5]</sup>。浅发酵香肠因天然微生物发酵与内源酶共同作用对产品风味产生影响,其产品特性也介于中式腊肠与西式发酵香肠之间,呈现特有的酱香发酵风味特征<sup>[6]</sup>。

近年来,仪器分析结合统计学的分析方式被广泛应用于食品风味分析<sup>[7]</sup>。固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(SPME-GC-MS)在对挥发性风味成分进行分析鉴定的同时,由于化合物自身香气阈值和含量作用,仅有少许物质对风味有重要贡献<sup>[8]</sup>。而结合相对气味活度值(ROAV)来确定关键风味物质<sup>[9]</sup>,再通过主成分分析(PCA)将多指标转化为更具代表性的少量数据,可较好的展现挥发性风味物质含量与香气贡献的相关性<sup>[10]</sup>。李佳等<sup>[11]</sup>通过 SPME-GC-MS 技术分析确定,就风味物质组成及其含量而言,发酵 6 h 的香肠显著优于发酵 9 h 的产品;赵泽伟等<sup>[12]</sup>采用 ROAV 分析出薏仁饮料中的 9 种主体风味成分,并通过 PCA 确定了各贮藏期样品其风味物质的差异;孙学颖等<sup>[13]</sup>利用 SPME-GC-MS 技术在不同辅料及发酵剂作用下的羊肉香肠中鉴定出 48 种挥发性成分,并通过 ROAV 确定了 9 种对香肠有重要贡献的活性物质。

本实验采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(SPME-GC-MS),结合相对气味活度值(ROAV)和主成分分析(PCA),分析了四川酱香型浅发酵香肠加工过程中挥发性风味物质的变化,以探究其可能存在的浅发酵机制,为其工业化加工及优质化调控提供依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与设备

#### 1.1.1 原辅料

猪前夹肉(瘦肉:肥肉=7:3),由遂宁高金食品有限公司提供;浅发酵香肠专用调料,由肉类加工四川省重点实验室研制并提供。

#### 1.1.2 仪器设备

Testo 205 pH 计,德国仪表(深圳)有限公司;BCD-452WDPF 冷藏冰箱,青岛海尔集团;BFJX-500

智能调控风干发酵装置,浙江嘉兴艾博公司;5977A-7890B 型气相色谱-质谱联用仪(含 PAL3 自动进样器),美国安捷伦公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 腊肠加工工艺

原料瘦肉和肥膘肉绞制混合,加入配料混匀后 4 ℃ 腌制 24 h,灌入肠衣于 7~13 ℃、相对湿度 65%~75%、风速 0.5~1.5 m/s 条件下风干发酵成熟 6 d,然后真空包装后 15~20 ℃ 后发酵 6 d,即可外包装后贮藏。

#### 1.2.2 挥发性风味物质测定

取 3 g 粉碎后的样品于 15 mL 顶空瓶中密封,设置 CTC 自动进样器对样品的前处理条件如下:加热箱温度 75 ℃,加热时间 45 min,样品抽取时间 20 min,解析时间 5 min。

GC 条件:HP-5MS UI 色谱柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);压力 32.0 kPa;流速 1.0 mL/min;载气为 He 气,不分流进样;进样口温度 250 ℃;升温程序:起始温度 40 ℃,保持 1 min,以 3 ℃/min 升至 85 ℃,保持 3 min,再以 3 ℃/min 升至 105 ℃,保持 2 min,再以 12 ℃/min 升至 165 ℃,再以 10 ℃/min 升至 230 ℃。

MS 条件:电子电离源(EI);电子能量 70 eV;离子源温度 230 ℃,四级杆温度 150 ℃;检测器电压 350 V;质量扫描范围( $m/z$ ):40~500。

定性:对化合物进行分析时,将得到的数据在仪器的 NIST 14.L 谱库中进行检索和匹配,选择匹配度高于 80% 的物质。

定量:对总离子流量色谱图用峰面积归一化定量,得出各组分的相对含量。

#### 1.2.3 关键挥发性风味物质评价

采用 ROAV 法<sup>[14]</sup>(相对气味活度值法)评价各挥发性成分对样品风味的贡献:对样品风味贡献程度最大的物质:ROAVs=100,定义其他物质 ROAV 计算公式如下:

$$ROAV_i = 100 \times \frac{C_i}{T_i} \times \frac{T_{stan}}{C_{stan}}$$

式中:ROAV<sub>i</sub>为某挥发性成分的相对气味活度值;C<sub>i</sub>为某挥发性成分的相对含量;T<sub>i</sub>为某挥发性成分的香气阈值;T<sub>stan</sub>为风味贡献程度最大物质的香气阈值;C<sub>stan</sub>为风味贡献程度最大物质的相对含量。

所有组分:0≤ROAV≤100,ROAV 值越大则表示该物质对样品风味贡献越大;ROAV≥1,对样品风味

贡献显著,即为该样品的关键挥发性风味物质;  
 $0.1 \leq ROAV < 1$ ,对样品风味呈一定程度修饰作用。

### 1.3 数据处理

所有试样取加工 0 d (鲜肉)、1 d (腌制后)、2 d (风干 1 d)、3 d (风干 2 d)、6 d (风干 5 d)、12 d,采用 Microsoft Excel 2019 进行数据统计,并进一步利用 IBM SPSS Statistics 25.0 进行主成分分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 挥发性风味物质测定分析

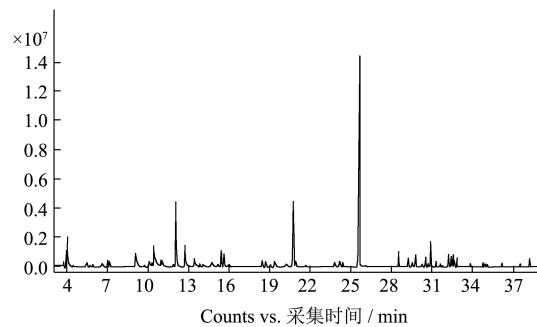
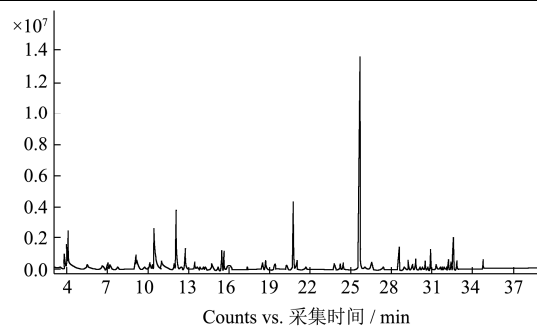
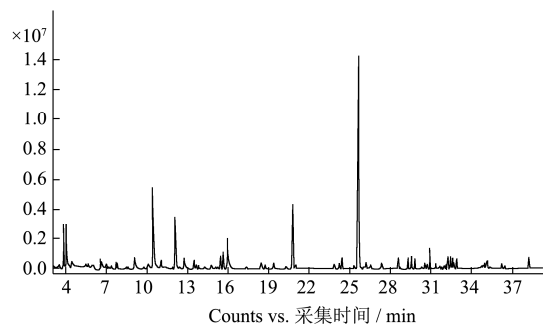
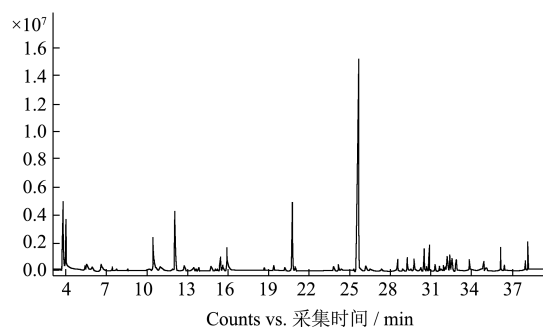
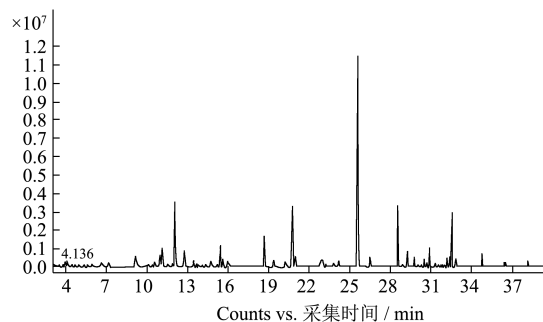
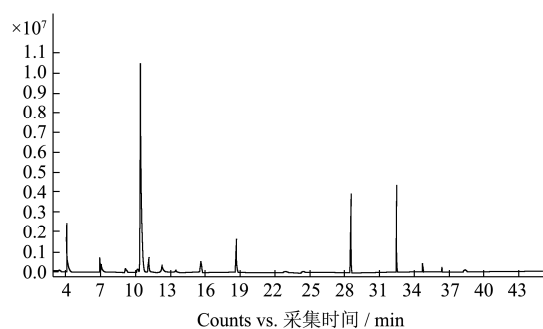


图 1 浅发酵香肠挥发性成分总离子流图

Fig.1 Total ion current chromatograms of volatile components in shallow fermented sausage

用 SPME-GC-MS 测定浅发酵香肠加工过程中挥发性风味物质,其色谱图结果见图 1,各挥发性风味物质种类及含量如表 1 所示,产品中共鉴定出 51 种挥发性风味物质,各阶段分别为 9、27、23、28、30、30 种,相对百分含量分别为 15.26%、77.23%、82.29%、79.25%、81.98%和 88.71%,主要为醛、醇、酸、酯、烯及酮类化合物。

利浅发酵香肠中挥发性风味物质的种类及相对含量随加工时间递增。鲜肉 (0 d) 中挥发性风味物质在所有可分析物质中占比 15.26%,其风味主要源于醛类物质。风干发酵 6 d 增加到 30 种,在此成熟过程中相对含量增至 81.98%,醛类、醇类、酯类物质变化为其主要风味贡献源,这可能是由于原料肉中内源酶在发酵成熟过程不断作用,导致香肠中脂肪、蛋白质氧化水解生成大量游离脂肪酸及游离氨基酸<sup>[15]</sup>,作为重要的风味前体物质,其中醛类物质所占比重最大,阈值整体较低,此阶段达 12.78%,检出 10 种醛类物质,对整体风味有较大影响;曹辰辰等<sup>[16]</sup>在对比研究自然发酵与功能性发酵剂对香肠风味的影响时,均发现醛类、醇类、酯类物质对发酵香肠的风味有重要影响,这与本文的试验结果一致;至 12 d 作为后发酵阶段,与第 6 d 的相比稍有上升,且风味物质相对含量达最高。综上表明在整个生产阶段处于加工后期的浅发酵香肠呈物质组成分布更为复杂均衡。

表1 浅发酵香肠挥发性风味物质种类分析

Table 1 Classification of volatile matter in shallow fermented sausage

化合物	0 d		1 d		2 d	
	种类	相对含量/%	种类	相对含量/%	种类	相对含量/%
醛类	5	11.94	5	6.47	1	0.56
醇类	3	2.07	4	5.39	4	10.68
酸类	0	0.00	2	1.05	2	1.31
酯类	0	0.00	4	4.51	8	6.24
烯类	0	0.00	7	11.86	5	10.58
酮类	1	1.25	0	0.00	0	0.00
其他	0	0.00	5	47.95	3	52.92
总计	9	15.26	27	77.23	23	82.29
化合物	3 d		6 d		12 d	
	种类	相对含量/%	种类	相对含量/%	种类	相对含量/%
醛类	8	8.33	10	12.78	9	11.93
醇类	6	11.92	5	5.54	5	4.92
酸类	2	1.06	2	1.14	2	1.16
酯类	4	2.53	4	3.02	4	2.79
烯类	4	8.00	4	9.64	5	12.57
酮类	1	0.55	1	0.63	1	0.57
其他	3	46.86	4	49.23	4	54.77
总计	28	79.25	30	81.98	30	88.71

## 2.2 挥发性风味物质的 ROAV 分析

挥发性风味物质对浅发酵香肠总体风味贡献程度主要由感觉阈值和含量二者共同决定<sup>[17]</sup>, 结合各挥发性风味物质及其感觉阈值, 采用 ROAV 法对产品产生的特征挥发性风味化合物进行分析, 确定其关键风味物质。各阶段样品风味组分贡献结果如表 2 所示, 不同加工时间共确定 18 种关键风味物质 (ROAV $\geq$ 1), 0、1、2、3、6 和 12 d 的关键性风味物质分别为 6、10、7、13、15、15 种, 18 种关键风味物质中主要为醛类 (己醛、庚醛、苯甲醛、辛醛、(E)-2-辛烯醛、壬醛、(E)-2-壬烯醛、(E)-2-癸烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、2-十一烯醛)、醇类 (1-辛烯-3-醇、芳樟醇)、酯类 (正己酸乙酯、辛酸乙酯)、烯类 (D-柠檬烯) 和其他类 (草蒿脑、茴香脑)。

浅发酵香肠关键风味成分中醛类物质远高于其他挥发性风味物质, Ansorena<sup>[18]</sup>发现西式干香肠中醛类占总体风味物质超过 50%, 本研究与其实验结果基本一致。醛类是脂肪降解的特征风味产物之一<sup>[19]</sup>, 其阈

值低、呈味广, 因此对浅发酵香肠整体风味的贡献更为突出, 尤其是低碳醛类对香肠风味的影响更加显著<sup>[20]</sup>。饱和直链醛一般具有辛辣、令人不悦并带蜡的气味<sup>[21]</sup>, 如 0 d (鲜肉) 中鉴定的正己醛, 其 ROAV 值达 84.03, 呈强烈生油脂味、使人发呕的气味, 是鲜肉中一大特征风味物质, 随香肠发酵成熟过程的进行, 正己醛含量大幅降低, 尤其在 2 d (风干 1 d) 时被其它物质风味所掩盖而未检出。由于醛类物质在脂肪氧化过程中的形成速率很快, 且不断累积, 从 2 d (风干 1 d) 后香肠中起关键风味作用的醛类物质 (ROAV $\geq$ 1) 快速增多, 至 6 d (风干 5 d)、12 d 时关键醛类化合物为 8 种, 其中 (E,E)-2,4-癸二烯醛在 3 d 时、(E)-2-壬烯醛在 6 d、12 d 时其 ROAV 值分别达到 100, (E,E)-2,4-癸二烯醛呈鸡香味<sup>[22]</sup>, (E)-2-壬烯醛具有很好的水果清香气息<sup>[23]</sup>, 表明这两种物质在风干发酵后期对风味贡献作用巨大, 赋予其特殊风味。另外, (E)-2-癸烯醛 ROAV 值在 16.59-56.08, 呈橙香及禽肉香味<sup>[24]</sup>, 对浅发酵香肠风味也有很大影响。就关键醛类风味物质而言, 加工 6~12 d 后发酵阶段产品具有更明显的优势。

表2 浅发酵香肠挥发性风味物质相对气味活度值

Table 2 ROAV of volatile compounds in shallow fermented sausage

序号	RT	名称	中文名称	分子式	CAS	阈值/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	ROAV					
							0 d	1 d	2 d	3 d	6 d	12 d
1	4.13	Hexanal	己醛	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	66-25-1	4.5	84.03	4.77	-	-	7.57	6.11
2	7.062	Heptanal	庚醛	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	111-71-7	2.8	25.47	-	-	-	1.83	1.95
3	7.208	Methional	3-甲硫基丙醛	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$	3268-49-3	NF	-	NF	-	-	NF	NF
4	9.114	(Z)-2-Heptenal	(Z)-2-庚烯醛	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	57266-86-1	13	-	-	-	0.89	0.98	1.10
5	9.201	Benzaldehyde	苯甲醛	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$	100-52-7	41.7	-	1.73	-	-	-	-
6	11.084	Octanal	辛醛	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	124-13-0	0.7	57.04	-	-	-	7.82	-
7	12.78	Benzeneacetaldehyde	苯乙醛	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$	122-78-1	4	-	17.90	10.63	3.44	6.38	7.17
8	13.491	(E)-2-Octenal	(E)-2-辛烯醛	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	2548-87-0	3	8.73	-	-	3.05	2.86	2.70
9	15.643	Nonanal	壬醛	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$	124-19-6	1	100.00	27.34	-	18.18	18.75	14.34
10	18.451	(E)-2-Nonenal	(E)-2-壬烯醛	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$	18829-56-6	0.08	-	-	-	99.89	100.00	100.00
11	24.396	(E)-2-Decenal	(E)-2-癸烯醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	3913-81-3	0.3	-	-	-	56.08	18.97	16.59
12	27.328	(E,E)-2,4-Decadienal	(E,E)-2,4-癸二烯醛	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	25152-84-5	0.07	-	-	-	100.00	-	-
13	29.502	2-Undecenal	2-十一烯醛	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$	2463-77-6	5	-	-	-	1.92	-	-
14	4.043	[R-(R*,R*)]-2,3-Butanediol	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	24347-58-8	NF	-	-	NF	NF	NF	NF
15	10.134	1-Octen-3-ol	1-辛烯-3-醇	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	3391-86-4	1.5	20.27	-	-	4.37	5.75	5.01
16	12.197	Eucalyptol	桉叶油醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	470-82-6	12	-	-	-	0.76	-	-
17	15.448	Linalool	芳樟醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	78-70-6	6	-	13.51	18.09	2.37	3.22	2.85
18	15.98	Phenylethyl Alcohol	苯乙醇	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	60-12-8	750	-	0.06	0.42	0.08	0.01	-
19	9.131	(Z)-2-Heptenal	(z)-2-七萜醇	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$	57266-86-1	NF	NF	-	-	-	-	-
20	12.308	2-ethyl-1-Hexanol	2-乙基-1-己醇	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$	104-76-7	NF	NF	-	-	-	-	-
21	19.378	(-)-4-Terpineol	(-)-4-萜品醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	20126-76-5	340	-	0.09	0.14	0.02	-	0.02
22	20.246	.alpha.-Terpineol	$\alpha$ -松油醇	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	98-55-5	330	-	0.05	-	-	0.01	0.01
23	5.564	3-methyl-Pentanoic acid	3-甲基戊酸	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	105-43-1	NF	-	-	NF	-	NF	NF
24	5.733	3-methyl-Butanoic acid	3-甲基丁酸	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	503-74-2	130	-	-	-	0.04	-	-
25	10.862	Hexanoic acid	己酸	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	142-62-1	3000	-	0.01	-	-	-	-
26	32.83	Tau-Cadinol acetate	牛磺酸-卡迪诺醋酸	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_2$	149197-48-8	NF	-	NF	NF	NF	NF	NF
27	5.978	Methyl 2-butoxyacetate	2-丁氧基乙酸甲酯	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$	1000366-88-4	NF	-	-	NF	-	-	-
28	11.014	Hexanoic acid, ethyl ester	正己酸乙酯	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	123-66-0	1	-	43.94	32.64	-	5.45	6.63

接上页

29	20.987	Octanoic acid, ethyl ester	辛酸乙酯	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	106-32-1	0.69	-	100.00	63.81	9.16	20.01	12.02
30	24.186	Linalyl acetate	乙酸芳樟酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	115-95-7	60	-	0.34	0.77	0.10	0.10	0.10
31	30.487	Decanoic acid, ethyl ester	癸酸乙酯	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	110-38-3	20	-	0.67	4.97	-	0.25	0.30
32	35.08	(E)-9-Octadecenoic acid ethyl ester	(E)-9-十八碳反油酸乙酯	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	6114-18-7	NF	-	-	-	NF	-	-
33	36.135	Tetradecanoic acid, ethyl ester	肉豆蔻酸乙酯	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	124-06-1	NF	-	-	NF	-	-	-
34	37.96	Ethyl 9-hexadecenoate	9-十六碳烯酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	54546-22-4	NF	-	-	NF	-	-	-
35	38.152	Hexadecanoic acid, ethyl ester	棕榈酸乙酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	628-97-7	2000	-	-	0.05	0.002	-	-
36	6.654	Styrene	苯乙烯	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	100-42-5	730	-	0.02	0.04	-	-	-
37	12.104	D-Limonene	D-柠檬烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	5989-27-5	10	-	27.27	52.53	6.00	7.04	8.20
38	13.485	3-Carene	3-萜烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	13466-78-9	500	-	0.03	-	-	-	-
39	29.753	alfa.-Copaene	α-古巴烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	1000360-33-0	NF	-	NF	NF	NF	NF	NF
40	30.878	Caryophyllene	β-石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	87-44-5	64	-	0.66	1.98	0.24	0.20	0.27
41	32.183	Curcumene	α-姜黄烯	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	644-30-4	NF	-	NF	NF	NF	NF	NF
42	32.393	alpha-Cedrene	α-柏木烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	469-61-4	NF	-	NF	-	-	-	NF
43	15.181	3,6-dimethyl-5-Octen-2-one	3,6-二甲基-5-辛基-2-酮	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	64165-21-5	NF	-	-	-	-	NF	NF
44	9.201	1-(benzoyloxy)-2,5-Pyrrolidinedione	1-(苯甲酰氧基)-2,5-吡咯烷二酮	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	23405-15-4	NF	NF	-	-	-	-	-
45	26.174	2-Undecanone	2-十一酮	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	112-12-9	7	-	-	-	0.89	-	-
46	10.577	(Dimethylaminomethylene) malononitrile	二甲基氨基亚甲基丙二腈	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub>	16849-88-0	NF	-	-	-	-	-	NF
47	11.935	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	间异丙基甲苯	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	535-77-3	NF	-	NF	-	-	-	-
48	20.765	Estragole	草蒿脑	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	140-67-0	7.5	-	41.31	100.00	13.47	13.07	13.58
49	25.649	Anethole	茴香脑	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	104-46-1	73	-	15.80	43.56	5.75	5.21	5.51
50	26.524	Tridecane	十三烷	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	629-50-5	2140	-	0.02	-	-	0.00	-
51	29.246	Eugenol	丁香酚	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	97-53-0	820	-	0.05	0.11	0.01	0.01	0.01

注: -未检测出该物质; NF 未查到其阈值而无法计算 ROAV 值。

相较醛类,醇类化合物感觉阈值更高,其中不饱和醇的阈值相对较低,醇类可源于风味前体物的氧化降解<sup>[25]</sup>,以及浅发酵香肠制作时所添加的香辛料,同时可作为前体物参与酯化反应等。醇类物质在整个加工过程呈现先增多后下降的趋势,这可能是加工前期(腌制后~风干1 d)调味料中香味成分不断释放,导致大量醇类物质累积,在2~3 d(风干1 d至2 d)阶段含量最高。由于香肠整个成熟发酵体系处于较活跃状态,其合成代谢相对不平衡,醇类物质在后发酵期代谢消耗占领主导地位,可能是不断氧化生成醛类,以及与酸类合成酯类物质等<sup>[26]</sup>,从而导致醇类物质相对含量逐渐降低,并在6 d后趋于稳定。浅发酵香肠中检出的醇类化合物仅有1-辛烯-3-醇和芳樟醇为关键风味物质(ROAV≥1),芳樟醇来自加入的香辛料,香气颇佳,表现出铃兰香<sup>[27]</sup>,在2 d时ROAV值为18.09,1-辛烯-3-醇具有蘑菇香、花香气息<sup>[28]</sup>,是香肠风味中最具代表性的不饱和醇<sup>[29]</sup>,多来自游离脂肪酸等前体物的氧化分解,其含量随成熟时间延长、脂质氧化加剧而不断增多,主要存在于浅发酵香肠风干发酵后期,但在加工6 d~12 d其含量无明显变化较为稳定。由此表明不同加工时间对产品醇类物质的合成与消耗有重要影响作用。

酯类物质多由酸与醇通过酯化反应生成,C<sub>10</sub>以下短链酯类一般呈典型水果香气,长链酯类一般具有淡淡油脂味<sup>[16]</sup>。本实验中酯类物质种类及含量由1 d(腌制后)上升2 d(风干1 d)至最高,随后下降并逐渐平缓,这可能是由于刚腌制后的样品风味主要由调味料所散发,2~3 d阶段样品则因大量酯类不断合成而释放浓郁香气,6 d后的样品对于前两个阶段(1~2 d、2~3 d)的香肠其酯香气更具稳定性,表征风味厚重感。产品中主要由两种低分子量酯类物质正己酸乙酯、辛酸乙酯贡献风味,其ROAV值分别在5.45~43.94、9.16~100,带有菠萝甜香<sup>[30]</sup>,表明随加工过程进行,产品中醇类物质多向果香型的短链酯类转变,王德宝等<sup>[18]</sup>在研究羊肉发酵肠时,也发现短链C<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>酯类物质占总酯类百分比高于80%。

此外,自加工1 d(腌制后)的浅发酵香肠中还检出了三种ROAV值大于1的物质D-柠檬烯、草蒿脑、茴香脑,主要源于香肠所添加的酱香调味料,D-柠檬烯呈花香气,是潜在的风味前体物<sup>[31]</sup>,草蒿脑与茴香脑似大茴香气息,这三种物质为香肠加工中共有的关键风味物质,在2 d(风干1 d)时相对含量累积最高,此后便急剧降低,在风干发酵后期时变化不再明显,可能由于此类物质具有较强的挥发性,这与李佳等<sup>[11]</sup>在研究接种人工发酵剂的香肠在发酵过程中的结果类

似,发酵9 h的香肠中烯类物质含量远低于发酵6 h。综上所述,具前发酵特征的香肠在加工过程中关键风味物质不断积累变化,且在加工6~12 d的香肠整体风味更为稳定。

### 2.3 关键风味物质主成分分析

表3 主成分特征值及累计贡献率

Table 3 Principal component eigenvalue and cumulative contribution rate

主成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
1	9.85	54.73	54.73
2	5.14	28.57	83.30
3	1.66	9.24	92.54

利用主成分分析浅发酵香肠加工过程中检出的18种ROAV≥1的关键性风味物质,提取特征值不小于1的主成分,各主成分特征值及累计贡献率的计算结果见表3。前三个主成分的贡献率分别为54.73%、28.57%、9.24%,累计贡献率达92.54%,主成分分析一般提取包含90%以上信息的主成分<sup>[32]</sup>,前3个主成分已包含了18种关键挥发性物质的绝大部分信息。

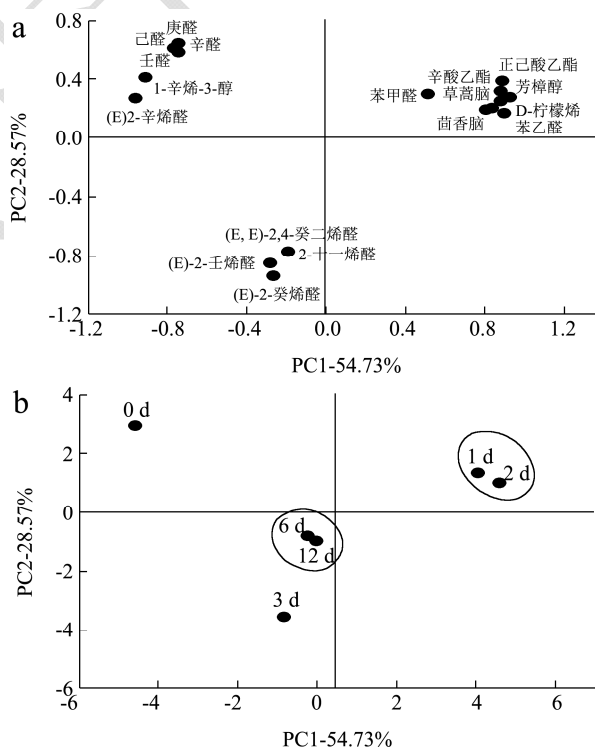


图2 浅发酵香肠关键风味物质主成分载荷图及各阶段样品主成分得分图

Fig.2 Principal component load diagram of key flavor substances principal component score in shallow fermented sausage

注: a: 主成分载荷图; b: 主成分得分图。

由于第1、2主成分贡献率远高于第3主成分,且

三维图不易观察,故以主成分1(54.73%)和主成分2(28.57%)做散点图得到具浅发酵特征的香肠加工过程中18种关键风味物质变化及样品分布情况。由图2可看出,不同加工阶段的香肠样品分布在各象限,总体可分为4类,0d、3d的样品各自单独成1类,1d、2d和6d、12d分别聚成1类。除0d外,1d、2d与3d、6d、12d都分别同时位于X轴及Y轴两侧,且1d、2d与3d阶段的样品之间间距较大,说明香肠在风干发酵前期,各物质间反应频繁,故风味物质组成及含量变化较大,且当风干发酵进行到3d后,香肠中关键挥发性风味成分的变化速度逐渐放缓;当进入加工6d时,关键挥发性风味成分的变化速度尤为缓慢,同时6d与12d样品距离极其接近,说明6d和12d风味差异较小,即在风干发酵后期(6~12d)香肠特征风味成分趋于稳定。

根据图2a、b对应情况,0d即鲜肉样品落在第2象限,主要以1-辛烯-3-醇、(E)-2-辛烯醛为特征风味物质,分别具有强烈的蘑菇香、油脂香味,与第1主成分呈高度负相关;加工1d、2d的点位于第1象限,由于刚加入调味料等辅料,故该阶段样品香气成分较为复杂,主要与苯乙醛、正己酸乙酯、辛酸乙酯、D-柠檬烯、芳樟醇、草蒿脑、茴香脑相对应,苯乙醛、正己酸乙酯、辛酸乙酯均呈水果甜香,其余4种物质带有花香气息,与第1主成分有较大正相关性,因此第1主成分主要反映香肠中的油脂味、果蔬香及花香;加工3d、6d与12d的点落在第三象限,结合表2发现3d样品以(E)-2-壬烯醛、(E)-2-癸烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、2-十一烯醛为特征组分,6d和12d样品主要以(E)-2-壬烯醛、(E)-2-癸烯醛为特征物质,(E)-2-壬烯醛呈强烈青香,(E)-2-癸烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛具有肉香味,2-十一烯醛呈醛香气<sup>[33]</sup>,与第2主成分呈高度负相关,故第2主成分主要反映香肠中的醛香、肉香味。

孙学颖等<sup>[12]</sup>发现苯乙醛、(E)-2-癸烯醛、2-十一烯醛等发酵香肠中的特征挥发性香气物质,也与本研究主成分1、2的贡献因子类似。由于浅发酵香肠的特征风味是各种呈香组分共同作用而赋予产生,有必要对不同加工阶段香肠中挥发性风味成分进行连续性分析,并追踪微生物生长代谢对风味物质的影响及联系,以揭示浅发酵香肠加工各阶段物质成分的贡献程度、演替情况及变化规律。

### 3 结论

3.1 采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(SPME-GC-MS),对浅发酵香肠在加工过程中挥发

性风味物质的变化分析,从鲜肉(0d)至后发酵期(12d)合计6个加工阶段,共鉴定出超过6个类别共51种挥发性成分,主要为醛、醇、酸、酯、烯及酮类化合物,随样品加工时间的延长,香肠中风味物质的种类及相对含量总体呈递增趋势,其中醛类对香肠风味的贡献更为突出,其次是醇类和酯类。而相对气味活度值(ROAV)法分析结果,香肠中共有18种 $ROAV \geq 1$ 的关键挥发性风味物质,且各阶段的关键性风味物质分别为6、10、7、13、15、15种。无论是关键呈香物质的种类还是其贡献程度,风干发酵前期(加工3d前)和后期香肠(加工6d以后)之间有显著差异。3d前香肠中关键呈香物质种类及贡献程度都随加工时间延长而快速增长,在此期间出现较大波动,而加工6~12d未出现明显变化,香肠整体风味更为稳定。

3.2 进一步对其18种关键风味物质进行主成分分析,第1、2主成分可较好的区分各个加工阶段的香肠样品。产品特征风味物质在3d前的变化程度显著大于6d后的变化程度,6d和12d风味差异较小,且6d和12d样品主要以(E)-2-壬烯醛、(E)-2-癸烯醛为特征物质。同时,第1主成分主要反映香肠中的油脂味、果蔬香及花香,第2主成分主要反映香肠中的醛香、肉香味。研究结果显示,浅发酵香肠风味形成加特征与西式发酵肠存在类似性,而其特有风味的形成在风干发酵前期尤为重要,6~12d风干发酵后期则对补充产品风味的丰满度有利。有关浅发酵香肠中有益微生物及其作用机制,以及在加工后的贮藏期产品风味是否因后发酵的产生变化等有待进一步探究。

### 参考文献

- [1] Calicioglu M, Faith N G, Buege D R, et al. Viability of *Escherichia coli* O157:H7 during manufacturing and storage of a fermented, semidry soudjouk-style sausage [J]. *Journal of Food Protection*, 2002, 65(10): 1541-1544
- [2] 金志雄,徐静,牛爽,等.应用复合发酵剂加工发酵干香肠过程中的理化及微生物特性[J].*食品科学*,2004,11:45-48  
JIN Zhi-xiong, XU Jing, NIU Shuang, et al. Physico-chemical property and microbiological characteristics during processing of dry fermented sausage [J]. *Food Science*, 2004, 11: 45-48
- [3] Timón, M L, Broncano J M, Andrés A I, et al. Prevention of rancidity and discolouration of Iberian dry cured sausage using proteases [J]. *LWT - Food Science & Technology*, 2014, 58(1): 293-298
- [4] 赵俊仁,纪玉刚,孔保华,等.自然发酵风干肠生产过程中微生物变化及理化性质的分析[J].*食品科技*,2010,35(1):137-



- 140  
ZHAO Jun-ren, JI Yu-gang, KONG Bao-hua, et al. The multi-analysis of changes in microflora and physiochemistry of the naturally dry fermented sausage produced during the processing [J]. Food Science and Technology, 2010, 35(1): 137-140
- [5] 王卫,吉莉莉,张佳敏,等.一种浅发酵腊肠及其加工方法[P].中国专利:CN109393367A,2019-03-01  
WANG Wei, JI Li-li, ZHANG Jia-min, et al. A shallow fermented sausage and its processing method [P]. Chinese Patent: CN109393367A, 2019-03-01
- [6] Luc De Vuyst, Gwen Falony, Frédéric Leroy. Probiotics in fermented sausage [J]. Meat Science, 2008, 80(1): 75-78
- [7] Howard L R, Braswell D, Heymann H, et al. Sensory attributes and instrumental analysis relationships for strained processed carrot flavor [J]. Journal of Food Science, 1995, 60(1): 145-148
- [8] 邓龙,刘雄飞,刘贤标,等.GC-MS-O 结合电子鼻对橄榄油挥发性成分的分析与鉴别[J].中国食品学报,2019,19(5):276-286  
DENG Long, LIU Xiong-fei, LIU Xian-biao, et al. GC-MS-olfactometry combined with an electronic nose analysis volatile flavour compounds of olive oil [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(5): 276-286
- [9] 王丹,丹彤,孙天松,等.SPME-GC-MS 结合 ROAV 分析单菌及复配发酵牛乳中关键性风味物质[J].食品科学,2017,38(8):145-152  
WANG Dan, DAN Tong, SUN Tian-song, et al. SPME-GC-MS combined with ROAV to analyze the key flavor substances of single bacteria and mixed fermented milk [J]. Food Science, 2017, 38(8): 145-152
- [10] Xiaohong S, Guofu W, Yijun D U, et al. Variation analysis and comprehensive evaluation of nut quality of *Torreya grandis* 'Merrilli' from Shaoxing [J]. Food Science, 2018, 39(3): 129-134
- [11] 李佳,刘忠义,付满,等.发酵香肠风味物质气质分析及与发酵时间的关系[J].食品与机械,2019,35(5):61-66  
LI Jia, LIU Zhong-yi, FU Man, et al. The flavor compounds in fermented sausages analyzed by GC-MS and its relationship with fermentation time [J]. Food & Machinery, 2019, 35(5): 61-66
- [12] 赵泽伟,丁筑红,许培振,等.基于 SPME-GC-MS 和电子鼻分析方法分析薏仁饮料贮藏过程风味化合物变化[J].食品科学,2018,39(14):276-281  
ZHAO Ze-wei, DING Zhu-hong, XU Pei-zhen, et al. Change of flavor compounds in foix seed beverage during storage analyzed by SPME-GC-MS and electronic nose [J]. Food Science, 2018, 39(14): 276-281
- [13] 孙学颖,辛晓琦,刘建林,等.不同配料及发酵剂对羊肉发酵香肠滋味及香气成分的影响[J].食品工业科技,2020,41(11): 21-27,36  
SUN Xue-ying, XIN Xiao-qi, LIU Jian-lin, et al. Effects of different ingredients and starter culture on the flavor and aroma components of fermented mutton sausage [J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(11): 21-27, 36
- [14] SUN Ling-xia, CHEN Jin-ping, LI Miao-yun, et al. Effect of star anise (*Illicium verum*) on the volatile compounds of stewed chicken [J]. Journal of Food Process Engineering, 2014, 37(2): 15
- [15] 石江涛,王武,邓诗诗,等.发酵鸭肉肠加工工艺优化及挥发性风味物质检测[J].肉类研究,2015,29(11):19-23  
SHI Jiang-tao, WANG Wu, DENG Shi-shi, et al. Optimal processing and volatile flavor compounds of fermented duck sausage [J]. Meat Research, 2015, 29(11): 19-23
- [16] 曹辰辰,冯美琴,孙健,等.功能性发酵剂对发酵香肠氧化稳定性及挥发性风味物质的影响[J].食品科学,2019,40(20): 106-113  
CAO Chen-chen, FENG Mei-qin, SUN Jian, et al. Effect of functional starter culture on antioxidant and volatile compound in fermented sausages [J]. Food Science, 2019, 40(20): 106-113
- [17] 刘登勇,周光宏,徐幸莲.确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J].食品科学,2008,7:370-374  
LIU Deng-yong, ZHOU Guang-hong, XU Xing-lian. “ROAV” method: a new method for determining key odor compounds of Rugao ham [J]. Food Science, 2008, 7: 370-374
- [18] Ansorena D, Gimeno O, Astiasarán 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
- [19] 王德宝,马文淑,王柏辉,等.成熟时间对燕麦羊肉香肠食用品质、脂质氧化及风味物质积累的影响[J].食品与发酵工业,2020,46(11):191-198  
WANG De-bao, MA Wen-shu, WANG Bo-hui, et al. Effects of ripening time on edible quality, lipidoxidation and flavor accumulation of oat lamb sausage [J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(11): 191-198
- [20] Mottram D S. Flavour formation in meat and meat products:

- a review [J]. Food Chemistry, 1998, 62(4): 415-424
- [21] 常海军,周文斌,朱建飞.重庆城口香肠挥发性风味成分的分  
离与鉴定[J].食品科学,2016,37(6):146-152  
CHANG Hai-jun, ZHOU Wen-bin, ZHU Jian-fei. Isolation  
and identification of volatile compounds of Chongqing  
Chengkou sausage [J]. Food Science, 2016, 37(6): 146-152
- [22] 薛永霞,张作乾,张洪才,等.不同加工阶段对上海熏鱼(草鱼)  
风味物质的影响[J].食品科学,2019,40(16):160-168  
XUE Yong-xia, ZHANG Zuo-qian, ZHANG Hong-cai, et al.  
Effect of different processing stages on flavor components of  
shanghai smoked fish made from grass carp [J]. Food Science,  
2019, 40(16): 160-168
- [23] 刘苗苗.黄瓜脂氢过氧化物裂解酶基因 CsHPLs 参与醛类  
香气合成的初步分析[D].杨凌:西北农林科技大学,2018  
LIU Miao-miao. CsHPLs gene of cucumber lipid  
hydroperoxides lyase was involved in the preliminary  
analysis of aldehyde aroma synthesis [D]. Yangling:  
Northwest A & F University, 2018
- [24] 李梓铭,庾庐山,黄军,等.不同加工方式茶籽油挥发性风味  
成分聚类分析[J].食品工业科技,2019,40(17):276-279,284  
LI Zi-ming, YU Lu-shan, HUANG Jun, et al. Cluster analysis  
of volatile flavor components of camellia seed oil in different  
processed methods [J]. Science and Technology of Food  
Industry, 2019, 40(17): 276-279, 284
- [25] Muriel E, Antequera T, Petron M J, et al. Volatile compounds  
in Iberian dry-cured loin [J]. Meat Science, 2004, 68(3):  
391-400
- [26] 罗静,赵红宇,徐炜楨,等.郫县豆瓣后发酵过程中挥发性呈  
香物质测定及主成分分析[J].食品科学,2018,1:209-216  
LUO Jing, ZHAO Hong-yu, XU Wei-zhen, et al. Analysis of  
volatile compounds in Pixian soybean paste during  
post-fermentation by SPME-GC-MS combined with PCA [J].  
Food Science, 2018, 1: 209-216
- [27] Bao C, Ming-Fa X U, Dong-Hua J, et al. Variation of  
aromatic components during Pu'er tea fermentation process  
of different raw materials [J]. Journal of Food Safety &  
Quality, 2018, 9(2): 284-293
- [28] 殷朝敏,范秀芝,樊喆,等.14 种侧耳属食用菌干品挥发性香  
味成分分析[J].食品科学,2018,39(16):240-246  
YIN Chao-min, FAN Xiu-zhi, FAN Zhe, et al. Analysis of  
volatile flavor compounds in different pleurotus species using  
HS-SPME-GC-MS [J]. Food Science, 2018, 39(16): 240-246
- [29] Olivares A, Navarro J L, Flores M. Characterization of  
volatile compounds responsible for the aromatic naturally  
fermented sausages by gas chromatography-olfactometry [J].  
Food Science and Technology International, 2015, 21(2):  
110-123
- [30] 于海,李想,葛庆丰,等.不同微生物菌株对干腌肉块挥发性  
风味化合物的影响[J].食品科学,2010,31(21):266-270  
YU Hai, LI Xiang, GE Qing-feng, et al. Effect of  
fermentation strains on volatile flavor components in  
dry-cured pork [J]. Food Science, 2010, 31(21): 266-270
- [31] Buttery R G, Turnbaugh J G, Ling L C. Contribution of  
volatiles to rice aroma [J]. Journal of Agricultural and Food  
Chemistry, 1988, 36(5): 1006-1009
- [32] Farag M A, Fayek N M, Reidah I A. Volatile profiling in  
*Rhus coriaria* fruit (sumac) from three different geographical  
origins and upon roasting as analyzed via solid-phase  
microextraction [J]. Peer J, 2018, 6(7): e5121
- [33] Du M, Ahn D U. Volatile substances of Chinese traditional  
Jinhua ham and cantonese sausage [J]. Journal of Food  
Science, 2001, 66(6): 827-831

(上接第 189 页)

- [30] Noctor Graham, Foyer Christine H. Ascorbate and  
glutathione: keeping active oxygen under control. [J]. Annual  
Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology,  
1998, 49
- [31] 刘冰,梁婵娟.生物过氧化氢酶研究进展[J].中国农学通  
报,2005,21(5):223-224,232  
LIU Bing, LIANG Chan-juan. Recent advances of catalase in  
organism [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2005,  
21(5): 223-224, 232
- [32] SONG Xin-hua, WANG Kai, GUO Lei-lei, et al. Effects of  
catalase and ascorbate peroxidase on the root growth of rice  
under cadmium stress [J]. Agricultural Science & Technology,  
2011, 12(9): 1256-1259