

(下转第 303 页)

HS-SPME-GC/MS 分析 两种萨拉米香肠中挥发性化合物

李文采, 刘英丽*, 张慧娟, 王 静

(北京工商大学 食品质量与安全北京实验室, 北京市食品添加剂工程技术研究中心, 北京 100048)

摘要:采用顶空固相微萃取技术与气质联用技术分析了两种自制 Salami 香肠的挥发性化合物组成, 通过谱图检索和保留指数 2 种方法定性分析, 通过面积归一化法对其挥发性化合物进行定量分析。结果表明从 2 种 salami 香肠中分别检测到 56 和 46 种挥发性化合物。在被检测出的酸类、醇类、酮类、醛类、芳香族化合物、萜类等挥发性化合物中, 酸类化合物是 1 号 salami 香肠的主要成分, 萜类化合物是 2 号的主要成分。制作环境和工艺、香肠发酵剂、香辛料及发酵过程的微生物代谢的不同是造成 2 种 salami 香肠的风味差异的主要原因。

关键词: salami, 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用 (HS-SPME-GC/MS), 挥发性化合物

HS-SPME-GC/MS analysis of volatile components in two Salami sausages

LI Wen-cai, LIU Ying-li*, ZHANG Hui-juan, WANG Jing

(Beijing Laboratory for Food Quality and Safety, Beijing Engineering and Technology Research Center of Food Additives, Beijing Technology and Business University (BTBU), Beijing 100048, China)

Abstract: Volatile compounds in two self-made salami sausages named No.1 and No.2 were analyzed by headspace solid phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC/MS). Totally 56, 46 volatile compounds were identified in these two salami sausages respectively by using NIST11-RI qualitative methods. The volatile compounds of two salami sausages were acids, alcohols, aldehydes, ketones, aromatic compounds, terpenoids and other substances. Acids and terpenoids were the main component of the flavor substances of No.1 and No.2 salami sausage detection respectively. Differences in the relative contents and species of these two Salami sausages were compared. The results revealed that the different flavor of two salami sausages may due to the sausage starter cultures, production environment, processing, the added spice and microbial metabolism.

Key words: Salami; HS-SPME-GC/MS; volatile compounds

中图分类号: TS251.6

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2015)07-0295-09

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2015.07.054

萨拉米香肠 (Salami) 起源于欧洲, 是一种制作技术复杂的高档肉制品。切面肥瘦均匀, 红白分明, 香味浓郁, 入口细腻, 酸味适中, 气味芳香持久, 营养丰富, 深受欧美消费者喜爱^[1-2]。Salami 香肠是在适宜的温度和湿度下进行长时间缓慢发酵干燥而成, 其香味独特, 相信在食品经济的后发效应影响下, 我国会有越来越多消费者喜欢萨拉米香肠。

Salami 香肠制作、风味等方面的研究近年来已逐渐成为热点。在 Salami 香肠挥发性风味成分及其形成机理方面, Meynier 等^[3]从 Milano Salami 中鉴定出 80 种挥发性成分, 发现其中 60.5% 来自于香辛料,

18.9% 为脂肪氧化降解产物, 11.8% 为氨基酸分解代谢产物, 还有 4.9% 来源于发酵成熟过程。Jerkovic 等^[4]在一种叫“Kulen”的 Salami 香肠中鉴定出 119 种挥发性成分, 主要来源是脂肪氧化、氨基酸降解、烟熏和香辛料的添加。鉴定出的重要挥发性成分包括甲基苯酚、甲氧基苯酚、含硫化合物 (烯丙基硫化物、烯丙基二硫化物、甲代烯丙基二硫化物、三硫化二烯丙基、甲硫基丙醛) 和一些环戊烯酮的派生物如乙基环戊烯醇酮。

本研究首先通过对我国的发酵肉制品及欧洲各国的 Salami 香肠进行菌种筛选, 获得数株乳酸菌、葡

收稿日期: 2014-05-05

作者简介: 李文采 (1987-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 肉制品品质改良。

* 通讯作者: 刘英丽 (1981-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 食品品质改良研究。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31271976); 北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目 (CIT&TCD20130309, IDHT20130506)。

萄球菌和酵母菌菌株,然后参照 Salami 的制作工艺自制获得了多种不同风味的 Salami 香肠。利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(headspace solid phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC/MS)技术对 2 种风味差别较大的 Salami 香肠的挥发性化合物及其含量进行定量分析,并利用 NIST11 谱图检索和保留指数 2 种方法对其成分进行定性。同时,探究了这 2 种 Salami 香肠制作工艺与挥发性化合物的联系及风味形成过程,为实现具有中国特色 Salami 香肠的工业化生产及相关产品品质、风味的保持和提高提供一定理论依据和有益借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

2 种自制 Salami 香肠分别为“1 号 Salami 香肠”和“2 号 Salami 香肠”。1 号 Salami 香肠使用 1 号发酵剂,1 号发酵剂是 ω (清酒乳杆菌 L2013-5) 为 50%, ω (酵母菌 Y2013-1) 为 50%。2 号 Salami 香肠使用 2 号发酵剂,2 号发酵剂为清酒乳杆菌 L2013-3。根据计数结果按 1×10^7 U/g (肉馅) 添加发酵剂。

香肠制作过程为北京某超市选购猪里脊和猪脊膘,按照 m (里脊):m (脊膘) 为 2:1 称重后,搅成肉馅。1 号 Salami 香肠添加食盐 3%,葡萄糖 0.2%,蔗糖 0.3%,黑胡椒 0.3%,白胡椒 0.3%,辣椒粉 0.6%,茴香籽 0.2%,大蒜粉 0.1% 等香料混合,2 号 Salami 香肠添加食盐 2.5%,葡萄糖 1%,蔗糖 0.5%,辣椒粉 0.2%,大蒜粉 0.4% 等香料混合,分别接入发酵剂,真空灌装于市售天然肠衣,两边扎紧后,放入恒温发酵箱发酵,1 号 Salami 香肠 30℃ 发酵 24h,中温 43℃ 烟熏 6h,2 号 Salami 香肠 20℃ 发酵 48h,冷熏 6h,放入 12~14℃,75%~90% 湿度环境下储藏 5~7 周,重量损失 20%~30%,取样品待测。

正构烷烃 ($C_6 \sim C_{30}$), 色谱纯,北京百灵威科技有限公司。

6890N-59731 型气相色谱-质谱联用仪 美国 Agilent 公司;DB-Wax 型毛细管柱 (30m \times 0.25mm, 0.25 μ m) 美国 Agilent 公司;顶空进样瓶 15mL, 中国安普公司;SPME 装置的手柄、固定搭载装置及 100 μ m PDMS/DVB 型萃取头,美国 Supelco 公司;10 μ L 微量进样器 美国 Agilent 公司;DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器 河南省予华仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 HS-SPME 萃取条件 将样品切成碎末,称取 5g 放入 20mL 顶空瓶中,盖上盖子加以密封,在 60℃ 水浴条件下进行平衡,30min 后将老化后的固相微萃取针插入瓶的顶空部分,缓慢伸出萃取纤维,吸附 30min 后,收回纤维,取出针头,在 GC-MS 进样口解吸 5min,进行 GC-MS 测定。按照上述操作,两种样品分别重复 3 次。

1.2.2 气相色谱条件 柱箱的升温程序为柱子初温 35℃,保温 5min;以 2℃/min 升温至 80℃;4℃/min 升温至 200℃,保持 5min。进样口温度为 250℃;载

气为氦气,流速 1mL/min;不分流进样。

1.2.3 质谱条件 电子轰击 (electron impact, EI) 离子源;电子能量为 70eV;离子源温度 230℃;传输线温度 250℃,四级杆温度 180℃;质量扫描范围 33~400m/z。

1.2.4 定性方法 定性分析法为将未知化合物的质谱图与 NIST11 谱库中的质谱对比,并按照公式计算未知化合物的保留指数与文献对比^[5-6]。保留指数计算公式:

$$RI = 100n + 100 \times \frac{t - t_n}{t_{n+1} - t_n}$$

式中:RI 为保留指数;n 和 n+1 分别为未知物流出前后正构烷烃碳原子数; t_n 和 t_{n+1} 分别为相应正构烷烃的保留时间;t 为未知物在气相色谱中的保留时间 ($t_n < t < t_{n+1}$)。

2 结果与分析

将 2 种样品采用 HS-SPME 法进行前处理后分析的总离子流色谱图 (total ion chromatogram, TIC), 分别如图 1 和图 2。通过 NIST11 谱图检索和保留指数两种方法进行定性分析,并通过面积归一化法分析,2 种 Salami 香肠中挥发性化合物的组成见表 1,不同种类挥发性化合物的数目与含量比较见图 3 和图 4。

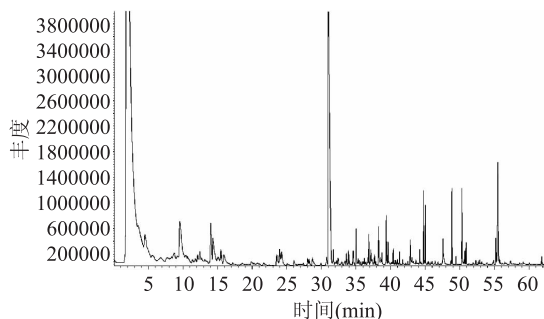


图1 1号 Salami 香肠挥发性物质总离子流程图
Fig.1 Total ion current chromatogram of volatile flavor compounds of Salami No.1

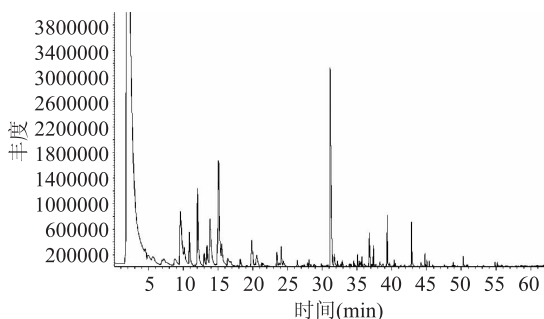


图2 2号 Salami 香肠挥发性风味物质总离子流程图
Fig.2 Total ion current chromatogram of volatile flavor compounds of Salami No.2

由表 1 可以看出,1 号 Salami 香肠经 GC-MS 分析共鉴定出 56 种挥发性化合物,2 号 Salami 香肠则鉴定出 46 种,但两种 Salami 香肠挥发性化合物种类、数目以及含量之间存在明显差异:1 号 Salami 香肠含种类最多的是芳香族化合物,之后依次是酮类、

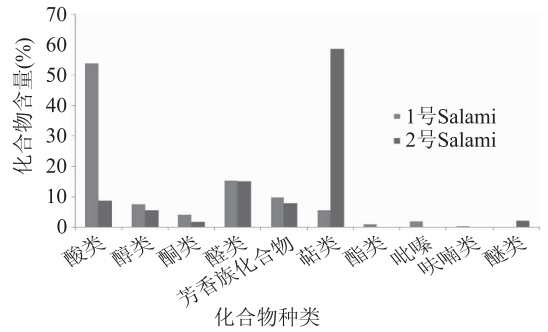
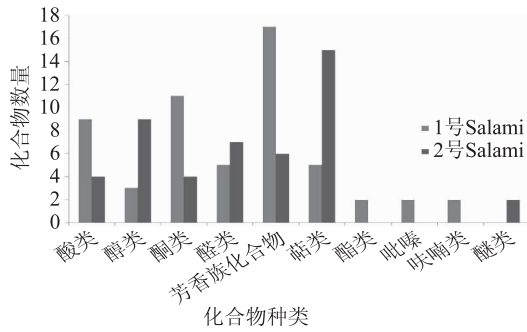


图3 两种 Salami 香肠中所含挥发性化合物种类数比较

图4 两种 Salami 香肠中不同挥发性化合物含量比较

Fig.3 Species of volatile compounds in two Salami sausages

Fig.4 Content of different volatile compounds

酸类、醛类、萜类、醇类、酯类、呋喃类、吡嗪类, 不含醚类挥发性化合物; 2号 Salami 香肠含种类最多的是萜类, 之后依次是醇类、醛类、芳香族化合物、酸类、酮类、醚类, 不含酯类、呋喃类和吡嗪类挥发性化合物。

由图3和图4可见, 在酸类的种类和含量上, 1号 Salami 香肠明显高于2号 Salami 香肠, 尤其是乙酸、丙酸、丁酸、3-甲基丁酸和辛酸等的含量, 这些有机酸是构成发酵肠滋味的主要因素。1号肠中虽然

表1 HS-SPME-GC/MS 法分析两种不同 Salami 香肠挥发性化合物组成

Table 1 Volatile compounds of two different Salamis by HS-SPME-GC/MS

序号	出峰时间 (min)	挥发性化合物		CAS	保留指数 计算值/ 文献值	化合物含量 (%)		定性依据
		英文名	中文名			1号 Salami	2号 Salami	
酸类								
1	30.994	Acetic acid	乙酸	000064-19-7	1427/1438 ^[7]	47.51	8.05	RI, MS
2	35.046	Propanoic acid	丙酸	000079-09-4	1523/1534 ^[7]	0.95	-	RI, MS
3	36.219	Propanoic acid, 2-methyl-	2-甲基丙酸	000079-31-2	1555/1566 ^[7]	0.31	-	RI, MS
4	38.281	Butanoic acid	丁酸	000107-92-6	1613/1670 ^[7]	1.04	0.13	RI, MS
5	39.653	3-methyl-Butanoic acid	3-甲基丁酸	000503-74-2	1656/1661 ^[8]	0.69	-	RI, MS
6	44.793	Heptanoic acid	庚酸	000142-62-1	1837/1900 ^[9]	0.73	-	RI, MS
7	44.804	Hexanoic acid	己酸	000124-07-2	1838/1829 ^[9]	0.58	-	RI, MS
8	50.3	Octanoic acid	辛酸	000111-14-8	2054/2075 ^[10]	1.48	0.39	RI, MS
9	55.221	Decanoic acid	癸酸	000334-48-5	2269/2266 ^[7]	0.53	0.11	RI, MS
小计						53.81	8.67	
醇类								
1	4.537	Ethanol	乙醇	000064-17-5	930/937 ^[11]	5.50	1.82	RI, MS
2	26.398	1-Hexanol	1-己醇	000111-27-3	1347/1345 ^[12]	-	0.52	RI, MS
3	28.806	3,5-Octadien-2-ol	3,5-辛二烯-2-醇	069668-82-2	1385/-	-	0.04	MS
4	31.727	1-Octen-3-ol	1-辛烯-3-醇	003391-86-4	1444/1442 ^[12]	-	0.74	RI, MS
5	35.548	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	1-甲基-4-(1-甲基乙炔基)环己醇	007299-41-4	1536/-	-	0.14	MS
6	35.695	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇(里那醇)	000078-70-6	1540/1544 ^[13]	-	0.66	RI, MS
7	36.721	2,3-Butanediol	2,3-丁二醇	000513-85-9	1568/1543 ^[14]	0.31	0.23	RI, MS
8	37.37	Terpinen-4-ol	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇(松油烯-4-醇)	000562-74-3	1586/1577 ^[15]	-	1.30	RI, MS
9	39.391	2-Furanmethanol	2-呋喃基甲醇	000098-00-0	1648/1662 ^[7]	1.52	-	RI, MS
10	40.542	α-Terpineol	2-(4-甲基-3-环己烯基)-2-丙醇(α-松油醇)	000098-55-5	1685/1701 ^[16]	-	0.13	RI, MS
小计						7.58	5.57	

续表

序号	出峰时间 (min)	挥发性化合物		CAS	保留指数 计算值/ 文献值	化合物含量 (%)		定性依据
		英文名	中文名			1号 Salami	2号 Salami	
酮类								
1	24.388	2,3-Octanedione	2,3-辛二酮	000585-25-1	1311/-	-	1.16	MS
2	26.042	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	001120-73-6	1342/-	0.45	-	MS
3	27.906	2-Nonanone	2-壬酮	000821-55-6	1373/1389 ^[17]	0.45	0.30	RI, MS
4	32.617	2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-	3,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮	030434-64-1	1454/-	0.18	-	MS
5	32.984	2-Cyclopenten-1-one, 2,3,4-trimethyl-	2,3,4-三甲基-2-环戊烯-1-酮	028790-86-5	1472/-	0.11	-	MS
6	33.654	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	3-甲基-2-环戊烯-1-酮	002758-18-1	1487/-	0.69	-	MS
7	34.145	(E,E)-3,5-Octadien-2-one	(E,E)-3,5-辛二烯-2-酮	030086-02-3	1498/1570 ^[12]	-	0.12	RI, MS
8	34.627	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮	001121-05-7	1511/1524 ^[18]	1.05	-	RI, MS
9	36.061	3,5-Octadien-2-one	3,5-辛二烯-2-酮	038284-27-4	1550/1516 ^[19]	-	0.19	RI, MS
10	38.574	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl	2,5-二氢-3,5-二甲基-2-呋喃酮	1000196-88-1	1622/-	0.33	-	MS
11	40.428	Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4,6,6-trimethyl-	马鞭草烯酮	000080-57-9	1681/1695 ^[20]	0.18	-	RI, MS
12	40.721	2(5H)-Furanone, 3-methyl-	3-甲基-2(5H)-呋喃酮	022122-36-7	1690/-	0.27	-	MS
13	44.197	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	3-甲基环戊烷-1,2-二酮	000080-71-7	1815/1807 ^[21]	0.17	-	RI, MS
14	44.207	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	3-甲基-1,2-环己二酮	000765-70-8	1815/-	0.40	-	MS
小计						4.26	1.77	
醛类								
1	5.595	Pentanal	戊醛	000110-62-3	970/970 ^[22]	2.23	-	RI, MS
2	9.573	Hexanal	乙醛	000066-25-1	1069/1063 ^[9]	11.50	13.48	RI, MS
3	21.467	Octanal	辛醛	000124-13-0	1270/1286 ^[12]	-	0.29	RI, MS
4	23.76	(Z)-2-Heptenal	(Z)-2-庚烯醛	057266-86-1	1306/1319 ^[11]	-	0.55	RI, MS
5	28.104	Nonanal	壬醛	000124-19-6	1374/1375 ^[23]	0.34	0.18	RI, MS
6	29.884	(E)-2-Octenal	(E)-2-辛烯醛	002548-87-0	1402/1428 ^[24]	-	0.06	RI, MS
7	32.879	(E,E)-2,4-Heptadienal	(E,E)-2,4-庚二烯醛	004313-03-5	1470/1454 ^[25]	-	0.57	RI, MS
8	33.947	Benzaldehyde	苯甲醛	000100-52-7	1495/1502 ^[9]	0.85	0.10	RI, MS
9	38.375	Benzeneacetaldehyde	苯乙醛	000122-78-1	1616/1628 ^[8]	0.44	-	RI, MS
小计						15.36	15.23	
芳香族化合物								
1	11.971	o-Xylene	邻二甲苯	000095-47-6	1116/1176 ^[26]	0.78	-	RI, MS
2	12.128	p-Xylene	对二甲苯	000106-42-3	1119/1119 ^[26]	0.65	-	RI, MS
3	19.854	o-Cymene	1-甲基-2-异丙基苯	000527-84-4	1244/-	-	4.48	MS
4	20.472	p-Cymene	对异丙基甲苯(对伞花烃)	000099-87-6	1244/1237 ^[27]	-	1.59	RI, MS
5	20.577	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	1-甲基-3-(1-甲基乙基)苯	000535-77-3	1256/1263 ^[28]	-	0.72	RI, MS

续表

序号	出峰时间 (min)	挥发性化合物		CAS	保留指数 计算值/ 文献值	化合物含量 (%)		定性依据
		英文名	中文名			1号 Salami	2号 Salami	
6	41.328	Benzene, 1,2-dimethoxy-	1,2-二甲氧基苯	000091-16-7	1711/1740 ^[29]	0.51	-	RI, MS
7	43.684	3,4-Dimethoxytoluene	3,4-二甲氧基甲苯	000494-99-5	1796/-	0.05	-	MS
8	45.045	Phenol, 2-methoxy-	2-甲氧基苯酚	000090-05-1	1847/1864 ^[30]	2.16	0.08	RI, MS
9	45.39	Safrole	4-烯丙基-1,2-亚甲基二氧基苯(黄樟素)	000094-59-7	1860/1863 ^[31]	-	0.28	RI, MS
10	46.427	Phenol, 2,6-dimethyl-	2,6-二甲基苯酚	000576-26-1	1898/-	0.10	-	MS
11	47.578	Creosol	4-甲基愈创木酚	000093-51-6	1944/1915 ^[11]	0.98	-	RI, MS
12	48.856	Phenol	苯酚	000108-95-2	1995/1991 ^[7]	2.67	-	RI, MS
13	49.452	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	4-甲基-2-甲氧基苯酚	002785-89-9	2019/2024 ^[32]	0.27	-	RI, MS
14	50.667	Phenol, 2,3-dimethyl-	2,3-二甲基苯酚	000526-75-0	2069/-	0.05	-	MS
15	50.74	p-Cresol	对甲苯酚	000106-44-5	2072/2080 ^[33]	0.51	-	RI, MS
16	50.918	Phenol, 3-methyl-	3-甲基苯酚	000108-39-4	2079/2068 ^[18]	0.74	-	RI, MS
17	52.698	Eugenol	1-烯丙基-3-甲氧基-4-羟基苯(丁子香酚)	000097-53-0	2156/2171 ^[30]	0.07	-	RI, MS
18	52.928	Phenol, 3,4-dimethyl-	3,4-二甲基苯酚	000095-65-8	2166/-	0.10	-	MS
19	54.897	Phenol, 2,6-dimethoxy-	2,6-二甲氧基苯酚	000091-10-149	2254/2273 ^[32]	0.17	-	RI, MS
小计						9.79	7.15	
萜类								
1	6.945	α -Pinene	α -蒎烯	000080-56-8	1012/1014 ^[34]	-	0.30	RI, MS
2	7.196	Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	2-甲基-5-(1-甲基乙基)双环[3.1.0]2-己烯	002867-05-2	1017/1017 ^[35]	-	1.34	RI, MS
3	10.149	β -Pinene	β -蒎烯	000127-91-3	1082/1094 ^[28]	-	3.75	RI, MS
4	12.054	(+)-3-Carene	(+)-3-萜烯	000498-15-7	1117/-	0.42	12.82	MS
5	12.18	3-Carene	3-萜烯	013466-78-9	1124/1112 ^[27]	1.65	-	RI, MS
6	12.997	α -Phellandrene	α -水芹烯	000099-83-2	1133/1150 ^[36]	-	1.64	RI, MS
7	13.415	Myrcene	月桂烯(香叶烯)	000123-35-3	1140/1160 ^[16]	-	3.78	RI, MS
8	15.059	D-Limonene	(+)-柠檬烯	005989-27-5	1167/-	2.06	22.95	MS
9	15.541	β -Phellandrene	β -水芹烯	000555-10-2	1175/1203 ^[16]	-	4.87	RI, MS
10	16.389	Limonene	柠檬烯	000138-86-3	1189/1169 ^[11]	0.44	1.96	RI, MS
11	16.734	Cyclohexene, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-	4-亚甲基-1-(甲基乙基)-环己烯	000099-84-3	1194/-	-	0.64	MS
12	18.2	γ -Terpinene	γ -松油烯	000099-85-4	1218/1223 ^[15]	-	1.02	RI, MS
13	20.629	(+)-4-Carene	(+)-4-萜烯	029050-33-7	1257/-	-	0.96	MS
14	32.68	α -Cubebene	(-)- α -葎澄茄油烯	017699-14-8	1465/1449 ^[35]	-	0.07	RI, MS
15	36.763	Caryophyllene	石竹烯	000087-44-5	1569/1585 ^[36]	1.15	2.09	RI, MS
16	36.868	Bicyclo[5.2.0]nonane, 2-methylene-4,8,8-trimethyl-4-vinyl-	2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙烯基-双环[5.2.0]正壬烷	242794-76-9	1572/-	-	0.43	MS
小计						5.71	58.63	
酯类								
1	30.806	Octanoic acid, ethyl ester	辛酸乙酯	000106-32-1	1422/1419 ^[7]	0.57	-	RI, MS
2	38.752	Decanoic acid, ethyl ester	癸酸乙酯	000110-38-3	1628/1639 ^[7]	0.39	-	RI, MS
小计						0.95		

续表

序号	出峰时间 (min)	挥发性化合物		CAS	保留指数 计算值/ 文献值	化合物含量 (%)		定性依据
		英文名	中文名			1号 Salami	2号 Salami	
吡嗪								
1	24.021	Pyrazine, 2,6-dimethyl-	2,6-二甲基吡嗪	000108-50-9	1310/1315 ^[37]	1.78	-	RI, MS
2	28.733	Pyrazine, trimethyl-	2,3,5-三甲基吡嗪	014667-55-1	1383/1412 ^[30]	0.29	-	RI, MS
小计						2.07		
呋喃类								
1	33.423	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	1-(2-乙酰基)呋喃	001192-62-7	1482/1479 ^[38]	0.42	-	RI, MS
2	35.978	2,4-Dimethylfuran	2,4-二甲基呋喃	003710-43-8	1548/-	0.05	-	MS
小计						0.47		
醚类								
1	4.914	Sulfide, allyl methyl	丙烯基甲基硫醚	010152-76-8	947/-	-	1.95	MS
2	54.855	1,3-Benzodioxole, 4-methoxy-6-(2-propenyl)-	5-烯丙基-2,3-(亚甲二氧基)苯甲醚(肉豆蔻醚)	000607-91-0	2252/2257 ^[20]	-	0.23	RI, MS
小计							2.18	

其他的有机酸都很少,但乙酸含量高达 47.51%,占总酸类含量的 88.29%,这可能源于在发酵过程中微生物代谢活动以及氨基酸代谢情况的不同造成的,譬如碳水化合物在乳酸菌的作用下异型发酵产生乙酸。

在醇类的种类和含量上,1号香肠的种类并不多,主要以乙醇形式存在,相比而言,2号香肠醇的种类更加丰富,这可能是源于碳水化合物发酵导致低分子量的化合物的释放,也有可能是脂肪氧化产生的醛在醇脱氢酶的作用下产生;在酮类的种类和含量上,1号香肠也具有明显的优势,甲基酮的种类和含量丰富,这可能是不饱和脂肪酸氧化生成的风味物质。

醛类的含量比较方面,乙醛是两种香肠的主要成分,分别为 11.50% 和 13.48%,但乙醛是发酵香肠主要的羰基化合物,可能对风味影响不大,而余下的 6 个碳原子以上的醛类可能来源于游离脂肪酸的氧化,其中(E,E)-2,4-庚二烯醛具有脂肪香、青草、水果和香辛料似香味,可能来源于香肠制作过程中香辛料的引入。

在芳香族化合物的检出中,1号香肠中检出大量的苯系物,如 1号 Salami 香肠中 2-甲氧基苯酚的含量为 2.16%,而 2号 Salami 香肠中其含量仅为 0.08%,又如 1-甲基-2-异丙基苯在 2号 Salami 香肠中的含量为 4.48%,而在 1号 Salami 香肠中未检出,这可能与烟熏、发酵以及添加的香料有关^[39-43],在烟熏过程中,当烟叶中存在的苯系物吸附在香肠表面时,可以很快地转移到香肠内部,使香肠具有烟熏味;另外,发酵过程中酵母及其他微生物的作用和化学反应也能形成苯系物。目前,大多数苯系物被用来制作食用香精香料,如苯甲醛、苯乙醛、4-甲基愈创木酚等,其中,苯甲醛具有花香、水果香等令人愉

快的香味,4-甲基愈创木酚具有烟熏味^[42]。

2号 Salami 香肠在萜类种类上占绝对优势,萜类挥发性化合物总含量较高,为 58.63%,其中(+)-3-萜烯、(+)-柠檬烯含量相对较大,分别为 12.82%、22.95%,而在 1号 Salami 香肠中含量仅为 0.42% 和 2.06%,前者具有辛辣味,(+)-柠檬烯则具有橙皮的愉快气味,另外,石竹烯在二者的含量也较高,主要来源于添加的胡椒粉,具有较强的辛辣风味。

酯类、呋喃、吡嗪等则可能均来源于蛋白质和脂质分解氧化反应及其 Strecker 降解和 Maillard 反应。醚类中检出的肉豆蔻醚可能来源于添加的香料,而丙烯基甲基硫醚则可能是添加的香辛料大蒜中大蒜素转化成的含硫化合物而来。

3 结论与讨论

对两种 Salami 香肠挥发性化合物的检出中,发现 1号 Salami 香肠含酸类 9 种,醇类 3 种,酮类 11 种,醛类 5 种,萜类 5 种,酯类 2 种,呋喃类 2 种,吡嗪类 2 种,芳香族挥发性化合物 17 种,共计 56 种挥发性化合物。2号 Salami 香肠含酸类 4 种,醇类 9 种,酮类 4 种,醛类 7 种,萜类 15 种,醚类 2 种,芳香族挥发性化合物 5 种,共计 46 种挥发性化合物。同其他欧式 Salami 挥发性成分的检出数量相比,本实验检出成分并不丰富,其原因一方面可能是由于在 Salami 香肠发酵剂的选择上有一定的局限性:目前选用的清酒乳杆菌和酵母菌混合发酵,虽然其获得的挥发性成分在数量和含量上要高于单一选用清酒乳杆菌发酵,但是其风味的多样性仍不足,可以考虑选用多种发酵剂混合发酵以获得香肠更多的风味及更多的变化性;另一方面原因可能是萃取条件的影响,目前用于样品挥发性化合物分析的常见前处理方法有同时蒸馏萃取(simultaneous distillation extraction, SDE)、固相微萃取(solid-phase-micro-extraction,

SPME)、水蒸气蒸馏(steam distillation, SD)等方法^[44-47]。虽然有较多的文献选用SDE法获得较高数量的挥发性成分,但是SPME法操作温度较低,可以避免由于加热等操作带来副产物的特点而被常用于发酵肉挥发性化合物的分析^[47-49]。党亚丽等^[50]采用SDE法和SPME法与气相色谱/质谱法结合分析巴马火腿的风味成分,通过比较认为SDE法由于长时间高温蒸煮,沸点低、容易发生变化的化合物(低分子质量的醇、酸等)检出较少,产生了一些后生物,如长链的醛、酸等,而SPME法则对低分子质量的醛、酸和醇等化合物检出效果良好,香气成分没有发生变化。若想获得较为全面的风味分析,可能需要兼顾多种萃取手段,使结果相互补充。另外,固相微萃取纤维种类不同,萃取产物分析结果也随之不同。固相微萃取纤维种类有PDMS、CAR/PDMS、DVB/CAR/PDMS、PDMS/DVB、CW/DVB、PEG、PA、CW/TPR等,其中,PDMS/DVB型萃取头适用于挥发性物质、芳香族化合物等的吸附萃取,被众多研究者用于肉类挥发性化合物的萃取研究^[51-53],这也是本文选择PDMS/DVB型萃取头的原因。

Salami香肠的挥发性化合物如此复杂、来源广泛,主要来源有脂肪氧化产物、蛋白质和碳水化合物的降解产物以及香辛料的添加和烟熏等特殊加工处理^[54]。乳酸菌是肉制品发酵中主要的发酵剂,其主要作用是分解碳水化合物,生成羧酸类物质,如乳酸和乙酸,pH降低,抑制腐败菌和致病菌的生长繁殖,延长货架保质期,同时,pH的降低还有利于促进亚硝酸盐的分解,减少其残留。本实验中1号和2号Salami香肠由于接入发酵剂、香辛料和烟熏工艺不同,前者由清酒乳杆菌和酵母菌混合发酵,并添加多种香辛料,可能由于混合菌种的协同作用,并在中温烟熏条件下,最终形成的挥发性化合物种类较多,香肠外观颜色较黑,肠体较硬,风味成分较浓郁;后者接入单一清酒乳杆菌,添加少许香辛料,并在冷熏条件下,肠体外观颜色较浅,相对较软,风味成分较为清淡,因而检测出的挥发性成分与1号香肠差异较大。Ansorena等^[55]采用GC-MS对5种不同品牌的发酵香肠的挥发性化合物进行了定性与定量分析,分离出的193种呈香物质中近60%是酸类物质;刘晓丽^[56]用GC/MS-SPME法对发酵香肠的挥发性化合物进行研究,结果显示羧酸类物质所占比例最大,为38.05%,与本研究中的1号香肠所测的结果一致,1号香肠的含酸量最高,达53.81%。而2号香肠挥发性成分主要是萜类物质,这与牛爽等人^[57]采用GC/MS-SDE法测的发酵干香肠的主要成分是萜类物质的结论吻合;张未风等^[58]以小尾寒羊为原料,接种Bactoform SM-181发酵剂,采用GC/MS-SPME法测定羊肉发酵香肠挥发性成分认为萜类和醇类是主要的两大成分,其中醇类含量在20%左右,本研究检测的两个香肠的醇类含量在5.57%~7.58%;王恺等^[59]以植物乳杆菌NM177-2与弯曲乳杆菌GX24-2作为发酵剂对发酵香肠进行GC/MS-SPME法挥发性成分的测定,认为混合发酵获得的挥发性成分种类多含量也高,具有更好的发酵效果,能产生一些单株菌

不具备的良好风味物质,与本研究结果相符。

综上所述,影响发酵肉制品最终挥发性化合物的因素很多,使用不同的发酵剂,单一或者复配,接种量大小,香辛料的使用搭配等对风味的影响较为显著。通常情况下,多种发酵剂复配使用可以获得更多的风味物质,但是这些风味物质和产品滋味的关系还有待于进一步研究。此外不同的材料来源、部位、储存条件、前处理方式、加工工艺等对风味的形成也起着积极的作用,这些复杂的因素也构成了Salami香肠的多样性,一定程度上丰富了发酵肉制品种类。

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]余祥卫,江红波,王飞.一种新型萨拉米的研制[J].肉类工业,2010,11(11):24-26.
- [3]Meynier A,Novelli E,Chizzolini R,et al.Volatile compounds of commercial Milano salami[J].Meat Science,1999,51(2):175-183.
- [4]Jerković I,Kovačević D,Šubarić D,et al.Authentication study of volatile flavour compounds composition in Slavonian traditional dry fermented salami "kulen"[J].Meat Science,2010,119(2):813-822.
- [5]Van Den Dool H,Kratz P D.A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography[J].Journal of Chromatography,1963,11:463-471.
- [6]谢建春.现代香味分析技术及其应用[M].北京:中国标准出版社,2008:73.
- [7]De la Calle García D,Reichenbacher M,Danzer K,et al.Investigations on wine bouquet components by solid-phase microextraction-capillary gas chromatography(SPME-CGC)using different fibers[J].Hi.Res.Chromatogr.,1997,20(12):665-668.
- [8]Lee K G,Shibamoto T.Analysis of volatile components isolated from Hawaiian green coffee beans(Coffea arabica L.)[J].Flavour and fragrance journal,2002,17(5):349-351.
- [9]Morales A L,Albarracín D,Rodríguez J,et al.Volatile constituents from Andes berry(Rubus glaucus Benth)[J].Journal of High Resolution Chromatography,1996,19(10):585-587.
- [10]Gianelli M P,Flores M,Toldra F.Optimisation of solid phase microextraction(SPME) for the analysis of volatile compounds in dry-cured ham[J].Journal of the Science of Food and Agriculture,2002,82(14):1703-1709.
- [11]Fu S G,Yoon Y,Bazemore R.Aroma-active components in fermented bamboo shoots[J].Journal of Agricultural and Food Chemistry,2002,50(3):549-554.
- [12]Fernández-Segovia I,Escriche I,Gómez-Sintes M,et al.Influence of different preservation treatments on the volatile fraction of desalted cod[J].Food chemistry,2006,98(3):473-482.
- [13]Krammer G,Winterhalter P,Schwab M,et al.Glycosidically bound aroma compounds in the fruits of Prunus species: apricot

- (*P. armeniaca*, L.), peach (*P. persica*, L.), yellow plum (*P. domestica*, L. ssp. *Syriaca*) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1991, 39(4): 778-781.
- [14] Kim T H, Shin J H, Baek H H, et al. Volatile flavour compounds in suspension culture of *Agastache rugosa* Kuntze (Korean mint) [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2001, 81(6): 569-575.
- [15] Varming C, Andersen M L, Poll L. Volatile Monoterpenes in Black Currant (*Ribes nigrum* L.) Juice: Effects of Heating and Enzymatic Treatment by beta-Glucosidase [J]. *Agric. Food Chem*, 2006, 54: 2298-2302.
- [16] Kim T H, Thuy N T, Shin J H, et al. Aroma - active compounds of miniature beefsteakplant (*Mosla dianthera* Maxim.) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(7): 2877-2881.
- [17] Ott A, Fay L B, Chaintreau A. Determination and origin of the aroma impact compounds of yogurt flavor [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(3): 850-858.
- [18] Cantergiani E, Brevard H, Krebs Y, et al. Characterisation of the aroma of green Mexican coffee and identification of mouldy/earthy defect [J]. *European Food Research and Technology*, 2001, 212(6): 648-657.
- [19] Nielsen G S, Larsen L M, Poll L. Formation of aroma compounds and lipoxygenase (EC 1.13. 11.12) activity in unblanched leek (*Allium ampeloprasum* Var. *Bulga*) slices during long-term frozen storage [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(7): 1970-1976.
- [20] Lee S J, Umamo K, Shibamoto T, et al. Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties [J]. *Food Chemistry*, 2005, 91(1): 131-137.
- [21] Lee K G, Shibamoto T. Antioxidant properties of aroma compounds isolated from soybeans and mung beans [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(9): 4290-4293.
- [22] Vichi S, Pizzale L, Conte L S, et al. Solid - phase microextraction in the analysis of virgin olive oil volatile fraction: characterization of virgin olive oils from two distinct geographical areas of northern Italy [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(22): 6572-6577.
- [23] Steullet P, Guerin P M. Identification of vertebrate volatiles stimulating olfactory receptors on tarsus I of the tick *Amblyomma variegatum* Fabricius (Ixodidae) [J]. *Journal of Comparative Physiology A*, 1994, 174(1): 27-38.
- [24] Weckerle B, Bastl - Borrmann R, Richling E, et al. Cactus pear (*Opuntia ficus indica*) flavour constituents—chiral evaluation (MDGC-MS) and isotope ratio (HRGC-IRMS) analysis [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2001, 16(5): 360-363.
- [25] Zheng C H, Kim T H, Kim K H, et al. Characterization of potent aroma compounds in *Chrysanthemum coronarium* L. (Garland) using aroma extract dilution analysis [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2004, 19(5): 401-405.
- [26] Froehlich O, Duque C, Schreier P. Volatile constituents of *Curuba* (*Passiflora mollissima*) fruit [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1989, 37(2): 421-425.
- [27] Giuseppe Z, Manuela G, Marta B, et al. Application of artificial neural network on mono- and sesquiterpenes compounds determined by headspace solid - phase microextraction - gas chromatography - mass spectrometry for the Piedmont ricotta cheese traceability [J]. *Journal of Chromatography a*, 2005, 1071(1/2): 247-253.
- [28] Osorio C, Alarcon M, Moreno C, et al. Characterization of odor-active volatiles in Champa (*Campomanesia lineatifolia* R. & P.) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(2): 509-516.
- [29] Caldenty P, Fumi M D, Mazzoleni V, et al. Volatile compounds produced by microorganisms isolated from cork [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 1998, 13(3): 185-188.
- [30] Kumazawa K, Masuda H. Identification of potent odorants in different green tea varieties using flavor dilution technique [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(20): 5660-5663.
- [31] 田玉红, 张祥民, 黄泰松, 等. 桉叶油的研究进展 [J]. *食品与发酵工业*, 2008, 33(10): 139-143.
- [32] Lee S J, Noble A C. Characterization of odor - active compounds in Californian Chardonnay wines using GC - olfactometry and GC - mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(27): 8036-8044.
- [33] Parada F, Duque C, Fujimoto Y. Free and bound volatile composition and characterization of some glucoconjugates as aroma precursors in melón de olor fruit pulp (*Sicana odorifera*) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(12): 6200-6204.
- [34] Salehi P, Sonboli A, Eftekhari F, et al. Essential oil composition, antibacterial and antioxidant activity of the oil and various extracts of *Ziziphora clinopodioides* subsp. *rigida* (BOISS.) RECH.f. from Iran [J]. *Biological & pharmaceutical bulletin*, 2005, 28(10): 1892-1896.
- [35] Fanciullino A L, Gancel A L, Froelicher Y, et al. Effects of nucleo-cytoplasmic interactions on leaf volatile compounds from citrus somatic diploid hybrids [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(11): 4517-4523.
- [36] Yu E J, Kim T H, Kim K H, et al. Aroma-active compounds of *Pinus densiflora* (red pine) needles [J]. *Flavour and Fragrance Journal*, 2004, 19(6): 532-537.
- [37] Aaslyng M D, Martens M, Poll L, et al. Chemical and sensory characterization of hydrolyzed vegetable protein, a savory flavoring [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, 46(2): 481-489.
- [38] Varming C, Andersen M L, Poll L. Influence of thermal treatment on black currant (*Ribes nigrum* L.) juice aroma [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(25): 7628-7636.
- [39] Roseiro L C, Gomes A, Santos C. Influence of processing in the prevalence of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Portuguese traditional meat product [J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2011, 49(6): 1340-1345.

