

回锅肉加工及冻藏过程中风味物质的变化

贾丽娜¹, 焦爱权², 赵建伟¹, 徐学明^{*1,2}, 金征宇^{1,2}

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏 无锡 214122)

摘要: 采用顶空固相微萃取(HS-SPME)提取回锅肉的挥发性风味成分,通过气相色谱-质谱联用法(GC-MS)对回锅肉中挥发性风味成分进行分离鉴定。GC-MS分析表明,共检测到回锅肉中91种挥发性风味物质,包括13种醛类(相对含量51.287%)、15种醇类(相对含量11.412%)、7种含硫物质(相对含量9.397%)、12种酯类(相对含量7.736%)、6种酮类(相对含量6.983%)、18种杂环类(相对含量6.873%)、11种碳氢类(相对含量4.030%)、4种酸类(相对含量1.433%),以及5种其他挥发物(相对含量1.566%)。回锅肉经过炒制后,酯类和杂环类物质的含量和种类显著增加,对回锅肉的风味有重大贡献。通过主成分分析(PCA),第一主成分(PC₁)代表了大部分(相对含量73.651%)挥发性风味物质的信息,有效地表征了回锅肉的特征风味物质。且PCA表明,不同冻藏时间的回锅肉可以被很好地区分:冻藏1个月,影响其风味的主要是1-戊烯-3-醇、异戊醇、辛醛;冻藏2~3月,影响其风味的主要是壬醛、反式-2,4-癸二烯醛、苯乙醇;冻藏5~6月,影响其风味的主要是己醛、乙醇。

关键词: 回锅肉;气相色谱-质谱联用法;挥发性风味物质;主成分分析

中图分类号: TS 251.51 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673—1689(2015)12—1269—09

Study on the Changes of Volatile Flavor Components in Double-Fried Pork During the Processing and Frozen Storage

JIA Lina¹, JIAO Aiquan², ZHAO Jianwei¹, XU Xueming^{*1,2}, JIN Zhengyu^{1,2}

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Volatile flavor components from Double-fried pork was extracted by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and isolated and identified by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis. A total of 91 volatile flavor compounds were identified, including 13 aldehydes (51.287%), 15 alcohols (11.412%), 7 sulphur-containing compounds (9.397%), 12 esters (7.736%), 6 ketones (6.983%), 18 heterocyclic compounds (6.873%), 11 hydrocarbons (2.264%), 4 acid compounds (1.433%), and 5 others (1.566%). Esters and heterocyclic compounds significantly increased after frying and therefore had a great contribution to the special flavor of Double-fried pork. By the method of principal component analysis (PCA), the first one (PC₁)

收稿日期: 2014-10-24

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划项目(2012BAD37B06;2012BAD37B07)。

* 通信作者: 徐学明(1968—),男,江苏无锡人,工学博士,教授,博士研究生导师,主要从事食品组分与物性研究。

E-mail: xmxu@jiangnan.edu.cn

mainly represented most of the information of flavor compounds among the three principal components, which was thus used as the characteristic flavor compounds. Double-fried pork of different frozen times could be clearly separated by PCA analysis, the one-month samples mainly associated with 1-penten-3-ol, 3-methyl-1-butanol and octanal, the two and three-month samples mainly associated with nonanal, (E,E)-2,4-decadienal, and phenylethyl alcohol, whereas the five and six-month samples mainly associated with hexanal and ethanol.

Keywords: double-fried pork, volatile flavor compounds, GC-MS, principal component analysis

猪肉是人类肉食的重要组成部分,猪肉含有丰富的优质蛋白质和必需的脂肪酸,具有补肾养血、滋阴润燥的功效,还含有钙、磷、铁、硫胺素等重要微量物质^[1]。回锅肉一直被认为是川菜之首,川菜之代表,提到川菜必然想到回锅肉,并且川菜考级经常用回锅肉作为首选考核菜肴。回锅肉中的蛋白质比植物蛋白质更好吸收,可以起到补铁及预防贫血的作用^[1]。回锅肉风味浓香独特,色泽红亮,肥而不腻,深受大江南北人们的喜爱。

目前,畜禽肉提取物中发现的挥发性风味物质超过 1 000 种,包括醛、酮、醚、酯、烷、烯、醇、羧酸及含氧、氮、硫杂环化合物等^[2]。猪肉风味不但与动物品种、年龄、性别、饲养环境等因素有关,还受加工方式和贮藏条件等因素影响,包括蒸煮、烘烤、发酵等加工处理方式及不同腌制剂和香辛料的添加^[3]。程玥^[4]等研究了梅菜扣肉的挥发性风味物质;秦刚^[5]等研究了荣昌猪肉在不同烤制温度条件下的挥发性风味物质变化;曾画艳^[6]研究了清炖与红烧猪肉挥发性风味成分;杜喜玲^[7]等研究了发酵猪肉的风味物质。但目前对于回锅肉风味物质的研究尚未见报道。故为了更好地继承和发展我国传统饮食文化,更深入地了解这道传统名特优菜肴,本文中对回锅肉的挥发性风味成分进行了研讨。通过顶空固相微萃取法^[8]提取挥发性风味物质^[9],采用 GC-MS 法分析鉴定回锅肉中的挥发性风味物质^[10],同时也探索了加工及冻藏过程中回锅肉风味物质的变化。

1 材料与方法

1.1 材料

五花肉 200 g、葱 15 g、姜 12 g、蒜 8 g,购自无锡华润万家;鹃城牌郫县豆瓣酱 20 g,四川省郫县豆瓣股份有限公司产品;川南风味豆豉 15 g,四川省川南酿造有限公司产品;淮牌特制食盐 5 g,江苏

省盐业集团有限责任公司制品;海天香菇老抽 8 g,佛山海天调味食品股份有限公司产品;白砂糖 8 g,杭州绿之宝食品有限公司产品;味精 3 g,上海太太乐食品有限公司产品;花椒 5 g,扬州绿佳食品有限公司提供;料酒 5 g,湖州老恒和酿造有限公司产品。

1.2 仪器与设备

Finnigan Trace MS 气相色谱-质谱联用仪,美国 Finnigan 公司制造;100 μ m CAR/PDMS 萃取头,美国 Supelco 公司制造。

1.3 方法

1.3.1 回锅肉烹制流程 五花肉→预煮→冷却→切片→回锅→回锅肉成品

1)肉的初步熟处理:锅中倒入清水煮沸,然后投入拍散的生姜和蒜、葱段、花椒、料酒、精盐,熬出味道。放入猪肉,肉滚至 6~8 成熟(筷子可以插透)即可捞出(肉中间区域稍生,有点血水,形成“灯盏窝”),放入冰箱冷却 3 min 左右(温度太高肥肉易分离,温度太低不利于切片)。

2)切片:将肉切成约长 5 cm、宽 3 cm、厚 0.2 cm 的薄片(肉保持一定温度以利于切片,且肉肥瘦不易分离)。

3)回锅工艺:电磁炉炒制温度 180 $^{\circ}$ C,炒制时间 3.5 min。锅烧热(四成热,油温约 90 $^{\circ}$ C,180 $^{\circ}$ C 加热 1.5 min 即可达 90 $^{\circ}$ C),放少许植物油,待油温达到一定程度时下肉,煸炒 1.5 min,待肥肉变得卷曲,起“灯盏窝”,放入郫县豆瓣、豆豉,翻炒 1 min 使之入味,然后加葱、姜、蒜、白砂糖、味精、酱油、料酒等翻炒 1 min 即成,备用。

1.3.2 挥发性风味成分顶空固相微萃取 取 100 g 回锅肉样品,剪切,用组织捣碎机捣碎,称取 7 g 样品加入到 15 mL 的样品瓶中,将萃取头插入到样品瓶中,推出纤维头于 65 $^{\circ}$ C 条件下吸附 40 min。用手柄将纤维头退回到针头内,拔出针头。

1.3.3 GC-MS 分析 将吸附了分析组分的萃取头插入 GC-MS 进样器中,推出纤维头,250 ℃解吸 5 min,启动仪器采集数据。色谱条件:40 ℃ 2 min;第一阶段:5 ℃/min,终温 100 ℃;第二阶段:10 ℃/min,终温 250 ℃,恒定 20 min。载气(He)体积流量为 0.7 mL/min,分流比 50。质谱条件:电离方式 EI(电子轰击),进样孔温度 250 ℃,离子源温度 200 ℃,接口温度 250 ℃,电子能量 70 eV,灯丝发射电流 50 μ A,采集方式为全扫描且质量范围 33~450 m/z 。

1.3.4 挥发性风味成分的定性分析 GC-MS 图谱经计算机和人工检索把每个峰同时与 NIST Library 和 Wiley Library 相匹配检索定性,匹配度和纯度大于 800 作为鉴定结果。按峰面积归一化法计算面积

分数(相对含量)。选择煮过的肉样 A、炒制好未冻藏肉样 B、不同冻藏时间的肉样 C、D、E、F、G、H(1~6 个月)进行风味物质的测定,每组测定 3 个平行样,结果取平均值。

1.4 数据处理与分析

采用 Excel、SPSS 17.0 以及 Origin 8.5 等软件处理数据。

2 结果与分析

2.1 加工及冻藏过程中回锅肉挥发性风味物质及其变化的分析

风味成分的 GC-MS 检测结果见文献[11],其相对含量如表 1 所示。

表 1 加工及冻藏过程中回锅肉挥发性风味物质的相对含量及种类数

Table 1 Kinds and relative contents of volatile flavor compounds of Double-fried pork during processing and frozen storage

	A(101)	B(91)	C(89)	D(83)	E(84)	F(81)	G(84)	H(89)
醛类	60.738% (15)	51.287% (13)	50.838% (12)	51.150% (12)	51.817% (12)	51.672% (12)	51.671% (12)	51.609% (12)
醇类	15.037% (26)	11.412% (15)	11.219% (16)	11.498% (15)	11.608% (16)	11.683% (16)	11.677% (15)	11.919% (15)
碳氢类	6.859% (24)	4.030% (11)	3.362% (10)	2.776% (9)	2.439% (9)	1.894% (9)	2.332% (9)	2.358% (10)
酮类	4.45% (9)	6.983% (6)	6.981% (5)	7.121% (6)	7.365% (6)	6.715% (3)	6.514% (6)	6.125% (6)
酯类	0.212% (6)	7.736% (12)	9.063% (10)	9.062% (10)	9.500% (10)	9.372% (10)	9.397% (10)	9.568% (12)
酸类	0.626% (7)	1.433% (4)	1.444% (4)	1.486% (4)	1.509% (4)	1.592% (4)	1.650% (4)	1.654% (4)
杂环类	0.357% (1)	6.873% (18)	6.898% (18)	7.146% (18)	7.331% (18)	7.229% (18)	7.297% (18)	7.149% (18)
含硫类	7.337% (4)	9.397% (7)	9.636% (7)	9.504% (7)	9.126% (7)	9.178% (7)	9.255% (7)	9.189% (7)
其他	2.749% (9)	1.566% (5)	2.545% (7)	0.228% (2)	0.339% (2)	0.534% (2)	0.348% (3)	0.551% (5)

经过炒制,醛类、碳氢类、醇类的相对含量降低;酮类、酯类、酸类、杂环类、含硫类的相对含量增加,尤其是酯类和杂环类,相对含量增加明显;酯类、杂环类、含硫类的种类增加,而其他风味物质的种类降低。其中,酯类的相对含量从 0.212%增长到 7.736%;杂环类的相对含量从 0.357%增长到 6.873%。酯类的种类从 6 种增长到 12 种;杂环类的

种类从 1 种增长到 18 种。煮过的肉样多具有温和、柔和的香味,主要是青草香、脂香、果香;炒制好的肉样主要具有坚果香、奶油香、花果香、焦香等香味类型。冻藏过程中,回锅肉挥发性风味物质的相对含量、种类变化都不显著。

2.2 冻藏过程中回锅肉风味物质变化分析

主成分分析法(PCA)广泛应用于挥发性风味物

质的研究。对冻藏过程中回锅肉的挥发性风味物质进行 PCA 分析,确定回锅肉的挥发性风味物质主成分,探索冻藏对回锅肉挥发性风味物质的影响。选用不同冻藏时间的回锅肉样品中挥发性风味物质相同且含量较高的 80 种风味物质,采用 SPSS 软件进行 PCA 分析。

由各主成分的特征值与方差贡献(表 2)可知,前 3 个主成分的累积方差贡献率为 89.865%,前 6 个主成分的特征值均大于 1。根据主成分个数确定的两个原则,累积方差贡献率达到 85%和特征值大于 1,选取 3 个主成分,第一主成分(PC₁)的贡献率为 73.651%,第二主成分(PC₂)的贡献率为 9.912%,第三主成分(PC₃)的贡献率为 6.302%。

表 2 主成分的特征值与方差贡献

Table 2 Eigenvalue, percentage of variance and cumulative percentage of principal components

主分量	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	58.921	73.651	73.651
2	7.929	9.912	83.563
3	5.042	6.302	89.865
4	3.693	4.616	94.481
5	2.399	2.999	97.480
6	2.016	2.520	100.000

根据文献[11]中的主成分因子载荷矩阵:苯甲醛、香叶醛、二氢香芹醇、1-辛烯-3-醇、沉香醇、对二甲苯、3-羟基-2-丁酮、2,3-辛二酮、甲基庚烯酮、己酸乙酯、乳酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、糠醛、糠醇、2-戊基呋喃、2,6-二甲基吡嗪、3-乙基-2-甲基吡嗪、2-乙酰基吡咯、2-乙酰基呋喃、N-甲基吡咯、烯丙基甲基二硫醚等在 PC₁ 上有很高载荷。其中包括醛类 3 种、醇类 12 种、碳氢类 7 种、酮类 4 种、酯类 10 种、酸类 3 种、杂环类 17 种、含硫类 7 种,共 63 种,对 PC₁ 起正相关作用,表征了回锅肉的特征风味物质。己醛、壬醛、反式-2,4-癸二烯醛、苯乙醇对 PC₂ 起正相关作用。月桂烯、己酸、2-乙基吡嗪对 PC₃ 起正相关作用。

为了更加直观地反映出各种化合物占各个主成分的比重,将三维载荷图(图 1)上各点投影至平面上,得到二维载荷图(图 2)。由图 2 可以直观地看出,PC₁ 代表了大部分挥发性风味物质的信息,而 PC₂ 只代表了少数几个挥发性风味物质的信息。

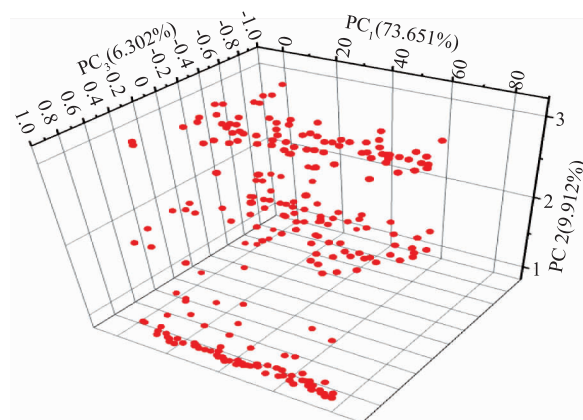


图 1 主成分因子三维载荷图

Fig. 1 Three-dimensional loading diagram of principal component factor

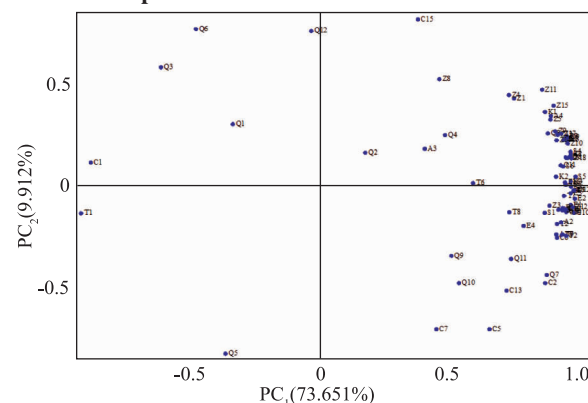


图 2 主成分因子 1 和主成分因子 2 二维载荷图

Fig. 2 Two-dimensional loading diagram of principal component factor 1 and 2

根据主成分因子得分,计算综合得分:

$$PC_1 = f_1 \times \sqrt{\lambda_1} \quad (1)$$

$$PC = PC_1 \times \frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5 + \lambda_6} + PC_2 \times \frac{\lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5 + \lambda_6} + PC_3 \times \frac{\lambda_3}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5 + \lambda_6} + PC_4 \times \frac{\lambda_4}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5 + \lambda_6} + PC_5 \times \frac{\lambda_5}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5 + \lambda_6} + PC_6 \times \frac{\lambda_6}{\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5 + \lambda_6} \quad (2)$$

式(1)(2)中: f_1 为主成分因子 1 得分, PC_1 为主成分 1 得分, λ 为特征值, PC 为综合分。结果见表 3。

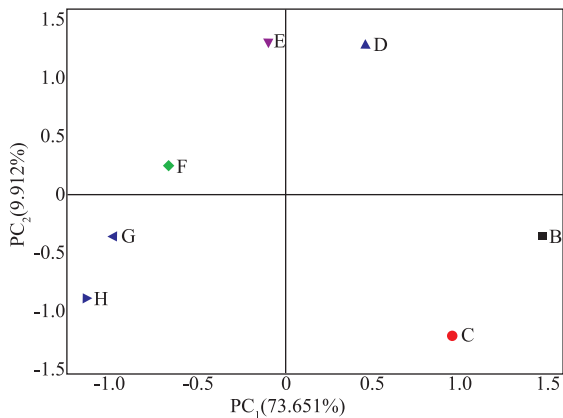
由表 3 可知,现炒的回锅肉综合得分最高,随

表 3 主成分因子得分及综合得分
Table 3 Score of principal component factor and synthetic score

冻藏时间/ 月	f_1	f_2	f_3	f_4	f_5	f_6	PC
0	1.471	-0.364	1.528	0.487	0.382	0.362	8.509
1	0.953	-1.214	-1.486	-0.727	-0.151	-0.052	4.769
2	0.461	1.288	-0.567	1.041	-0.826	-1.089	2.903
3	-0.098	1.316	0.215	-1.593	-0.261	0.865	-0.277
4	-0.666	0.241	-0.301	0.126	2.070	-0.501	-3.653
5	-0.982	-0.367	-0.332	1.161	-0.432	1.549	-5.568
6	-1.139	-0.901	0.944	-0.496	-0.783	-1.133	-6.684

着冻藏时间的增加,综合得分逐渐呈现降低趋势,冻藏 6 个月时,综合得分最低,这与实际情况吻合。

根据主成分因子 1 得分和主成分因子 2 得分作图,如图 3 所示。



注:B 为未冻藏,C 为冻藏 1 个月,D 为冻藏 2 个月,E 为冻藏 3 个月,F 为冻藏 4 个月,G 为冻藏 5 个月,H 为冻藏 6 个月。

图 3 主成分因子得分图

Fig. 3 Score plot of principal component factor

由图 3 可知,不同冻藏时间的回锅肉挥发性风味物质区分明显,冻藏时间 0、1 个月在第Ⅳ象限,冻藏时间 2 个月在第Ⅰ象限,冻藏时间 3、4 个月在第Ⅱ象限,冻藏时间 5、6 个月在第Ⅲ象限。对比图 3 和图 2 可知,冻藏 1 个月的回锅肉样品影响其风味的物质主要是 1-戊烯-3-醇、异戊醇、辛醛;冻藏 2、3 个月的回锅肉样品影响其风味的物质主要是壬醛、反式-2,4-癸二烯醛、苯乙醇;冻藏 5、6 个月的回锅肉样品影响其风味的物质主要是己醛、乙醇。

3 讨论

3.1 风味物质来源

生猪肉只有咸味、金属味和血腥味,肉的风味是由一系列热反应形成,正是由于炒制的过程,赋予了回锅肉独特的香味。猪肉风味形成的前体物质主要有两类:水溶性物质和脂质^[12]。猪肉香气形成途径主要有以下几条:美拉德反应及 Strecker 降解反应,脂质氧化、焦糖化反应^[3]。

美拉德反应及 Strecker 降解反应主要生成呋喃醛、呋喃酮、吡喃酮、Strecker 醛、吡嗪等。脯氨酸、羟脯氨酸不生成 Strecker 醛和 α -氨基酮,而是生成吡咯啉、嘧啶等含氮杂环物质。半胱氨酸和蛋氨酸通过 Strecker 降解分别产生 H_2S 和甲基硫醇,硫化氢、甲基硫醇可以和羰基化合物生成噻吩等含硫杂环物质;苯丙氨酸通过 Strecker 降解产生苯乙醛^[13-14]。

脂质通过自动催化游离基链式反应形成脂肪酸氢过氧化物(LOOH)。LOOH 均裂形成烷氧自由基($LO\cdot$), $LO\cdot$ 两端的 C—C 键断裂形成醛类等化合物。油酸可以生成壬醛、癸醛、辛醛;亚油酸可以生成己醛、2,4-癸二烯醛。LOOH 再次与氧气发生反应形成次级氧化产物及聚合物,然后再降解形成醛酯、不饱和酮等^[15]。

猪肉中含有较多的硫胺素(VB_1),质量分数约 0.53×10^{-5} ,是一种含嘧啶环、噻唑环的双环化合物,加热可生成多种含硫和含氮挥发性香味物质^[16],其分解产物一半以上是含硫化合物,如脂肪链硫醇、硫取代呋喃、噻吩、噻唑等,多数具有诱人香味^[17]。

糖类在高温下会发生焦糖化反应,包括糖分子的降解和产物的聚合,形成焦糖色(类黑精)和焦糖味(挥发性风味物质)。戊糖形成糠醛,己糖形成羟甲基糠醛^[18],果糖可以形成呋喃类、吡咯类物质,葡萄糖则易于形成 α -二羰基化合物^[19-20]。

3.2 回锅肉挥发性风味物质分析

一般来说,醛类、不饱和醇类、不饱和酯类、含硫化合物、烯类、杂环类,阈值较低,对回锅肉风味有很大贡献;而烷基酮、饱和脂肪烃、直链饱和醇、饱和酯、羧酸,阈值较高,对回锅肉风味贡献不大。

3.2.1 醛类物质 醛类物质一般阈值很低,对回锅肉的风味影响显著。己醛的阈值为 4.5×10^{-9} g/g,具有青草香,是亚油酸的氧化产物,相对含量占到40%~50%;辛醛(生嫩的新香)和壬醛(玫瑰香)是油酸氧化的产物;反式2,4-癸二烯醛是亚油酸的氧化产物,具有香橙味、橘子味,阈值很低, 0.07×10^{-9} g/g^[21];橙花醛、香叶醛可能来源于姜^[22]。煮过肉样中没有苯甲醛(芳香味、杏仁味)、苯乙醛(风信子香、浓郁的玉簪花香),而炒制的肉样中有;苯乙醛可能是苯丙氨酸发生Strecker降解的产物,也可能来源于郫县豆瓣、豆豉(豆豉中苯乙醛相对含量高达18.61%)^[23],苯甲醛可能来源于豆豉(豆豉中苯甲醛相对含量高达35.17%)^[23-24]和郫县豆瓣^[25]。

3.2.2 醇类物质 酮类物质在回锅肉整体风味中起到微妙的作用。戊醇来源于亚油酸的氧化;己醇可能是棕榈酸和油酸氧化产生,有水果芬芳的香气;辛醇是油酸氧化的产物,具有玫瑰香、百合香^[21];1-辛烯-3-醇,熟蘑菇的味道,是花生四烯酸氧化的产物^[26];反式-2-辛烯-1-醇是花生四烯酸氧化的产物;苯乙醇可能来源于郫县豆瓣、豆豉(郫县豆瓣中苯乙醇相对含量占21.22%)^[25],豆豉中苯乙醇相对含量占10.18%^[23];沉香醇,来源于姜或者花椒,花椒中沉香醇相对含量21.70%^[27-28];橙花醇(玫瑰香气)、香叶醇(甜而温和的玫瑰香气)可能来源于姜^[22];桉叶油醇主要来源于豆豉,豆豉中桉叶油醇相对含量高达24.71%^[23]。

3.2.3 酯类物质 经过炒制,酯类物质相对含量和种类都显著增加,相对含量从0.212%增长到7.736%,种类从6种增加到12种。其中,己酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯乙酸乙酯、4-羟基丁酸内酯、乙酸芳樟酯、异丁酸橙花酯,煮过肉样中并没有,而炒制的肉样中含有,说明这些化合物是在炒

制的过程中形成的,是影响回锅肉风味的重要风味物质。这些化合物大多具有令人愉快的水果香、花香,优雅甜润,清新浓烈,赋予回锅肉特殊的味道。

3.2.4 酮类物质 酮类物质在回锅肉整体风味中起到微妙的作用,主要来源于脂质氧化^[29]。回锅肉中主要的酮类物质有羟基丙酮(香味)、3-羟基-2-丁酮(强烈的奶油香味)、2,3-辛二酮(甜的奶油香)、甲基庚烯酮(水果香、清新香)。3-羟基-2-丁酮则可能源于2-乙酰乳酸脱羧反应的副产物^[30]。

3.2.5 碳氢类物质 碳氢类物质主要来源于香辛料。生姜的蒸馏精油中萜烯相对含量为11.36%, β -水芹烯的相对含量为16.27%, α -蒎烯的相对含量为3.36%,姜黄烯的相对含量为8.66%, β -红没药烯相对含量为6.91%,因此回锅肉中的这些物质可能来源于姜^[22];月桂烯、1-石竹烯来源于姜^[22,31];柠檬烯、顺式罗勒烯来源于花椒,花椒中柠檬烯的相对含量为22.75%,罗勒烯相对含量为14.27%^[28]。

3.2.6 含硫物质 含硫物质可能有3个来源:第一,半胱氨酸、蛋氨酸的水解或者是Strecker降解^[32];第二,硫胺素降解;第三,蒜。生大蒜的挥发性风味物质中,二烯丙基二硫醚相对含量占61.68%,甲基-2-烯丙基二硫醚相对含量占12.46%;熟大蒜的挥发性风味物质中二烯丙基二硫醚相对含量占32.87%,甲基-2-烯丙基二硫醚相对含量占16.47%,二烯丙基硫醚相对含量占10.88%^[33]。回锅肉中的甲基-2-烯丙基二硫醚、二烯丙基硫醚主要来源于蒜;而3-甲硫基丙醛来源于蛋氨酸的Strecker降解^[13]。

3.2.7 杂环类物质 经过炒制,杂环类物质的相对含量从0.357%增长到6.873%,种类从1增加到18种,杂环类物质阈值很低,甚至仅为 10^{-11} g/g^[34],多具有焦香味、坚果香、谷物香、巧克力香,对风味的贡献很大。回锅肉中杂环类物质主要是呋喃类、吡嗪类、吡咯类。

呋喃类物质主要香味类型为谷物香,甜香。回锅肉中的呋喃类物质主要有2-戊基呋喃、2-乙酰基呋喃、糠醛、糠醇。2-戊基呋喃呈豆香、蔬菜香,是亚油酸的氧化产物,其阈值 4×10^{-9} g/g^[26],对风味有重要贡献。2-乙酰基呋喃(坚果香、烤香)、糠醛(杏仁味)、糠醇(苦辣味)源于美拉德反应或焦糖化反应。

吡嗪类物质主要为烷基吡嗪,香味类型主要为坚果香、烤香、土豆香,其主要形成机制是通过Strecker降解,二羰基化合物和氨基酸形成 α -氨基

酮, α -氨基酮经过缩合、氧化形成吡嗪。甲基吡嗪的香味阈值相对较高($>1 \times 10^{-6}$ g/g), 对食品的风味影响很小。但是, 如果一个或者是更多的甲基基团被乙基取代, 香味阈值将会大大降低, 对食品的风味有重要的作用。回锅肉中的 2-乙基-5-甲基吡嗪、2-乙基-6-甲基吡嗪、2,5-二甲基-3-乙基吡嗪、2-甲基-3-乙基吡嗪, 香味阈值很小, 对风味影响显著^[13]。

吡咯类化合物主要来源于美拉德反应体系, 吡咯与呋喃的结构相似, 形成机制也相似。3-脱氧酮糖与氨或者是氨基化合物经过脱水缩合、环化反应, 形成吡咯。2-乙酰基吡咯具有谷物香味, 但是烷基吡咯和酰基吡咯则会产生不良风味。

3.2.8 酸类物质 主要为乙酸、己酸、棕榈酸。乙酸、己酸可能源于甘油三酯和磷脂的水解, 棕榈酸可能是在高温炒制过程中醇、醛等化合物氧化而来^[30]; 另外, 豆豉中乙酸相对含量 24.85%^[24], 棕榈酸相对含量 17.97%~21.79%^[35], 因此乙酸、棕榈酸也可能源于豆豉。酸类对回锅肉风味的影响不是很大。

4 结 语

经过炒制, 变化最显著的是酯类、杂环类。炒制对于回锅肉的风味有重大影响。酯类的相对含量从 0.212% 增长到 7.736%; 杂环类的相对含量从 0.357% 增长到 6.873%。酯类的种类从 6 种增加到

12 种; 杂环类的种类从 1 种增加到 18 种。煮过的肉样具有的香味类型多是温和的、柔和的香味, 主要是青草香、脂香、果香; 炒制好的肉样具有的香味类型主要是坚果香、奶油香、花果香、焦香。酯类和杂环类物质对回锅肉的特殊风味形成有重大贡献。

回锅肉中一共检出 91 种挥发性风味物质, 相对含量从高到低依次为: 醛类(51.287%)、醇类(11.412%)、含硫物质(9.397%)、酯类(7.736%)、酮类(6.983%)、杂环类(6.873%)、碳氢类(4.030%)、酸类(1.433%)。杂环类、酯类、醛类对回锅肉的风味有重大贡献, 醇类、酮类、碳氢类则起微妙的作用。各类风味物质形成了回锅肉的整体特殊风味。

对不同冻藏时间的回锅肉样品进行 PCA 分析, PC_1 代表了大部分(面积分数 73.651%)挥发性风味物质的信息, 而 PC_2 和 PC_3 只代表了少数几个挥发性风味物质的信息。 PC_1 代表了回锅肉的特征风味物质, 同时通过综合得分可知随着冻藏时间的增加, 综合得分逐渐降低, 这也与实际情况相符。不同冻藏时间的回锅肉区分明显, 对比因子得分图和二维载荷图可知: 冻藏 1 个月的回锅肉样品影响其风味的物质主要是 1-戊烯-3-醇、异戊醇、辛醛; 冻藏 2、3 个月的回锅肉样品影响其风味的物质主要是壬醛、反式-2,4-癸二烯醛、苯乙醇; 冻藏 5、6 个月的回锅肉样品影响其风味的物质主要是己醛、乙醇。

参考文献:

- [1] 程志斌, 葛长荣, 李德发. 浅谈猪肉的营养价值[J]. 肉类工业, 2005(5): 34-40.
CHENG Zhibin, GE Changrong, LI Defa. Slight Introduction to pork nutritional value [J]. *Meat Industry*, 2005 (5): 34-40. (in Chinese)
- [2] 王玉涛, 王世锋, 刘孟洲, 等. 应用 HS-SPME 和 GC/MS 技术检测舍饲合作猪肌肉中的风味物质[J]. 核农学报, 2008(5): 654-660.
WANG Yutao, WANG Shifeng, LIU Mengzhou, et al. Detecting of volatile flavor compounds of meat from yard feeding hezuoswine by HS-SPME-GC-MS method[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2008(5): 654-660. (in Chinese)
- [3] 夏杨毅. 荣昌烤乳猪加工过程品质特性变化研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.
- [4] 程玥, 徐晓兰, 张宁, 等. 同时蒸馏萃取 - 气质联用分析三全梅菜扣肉的挥发性风味成分[J]. 食品科学, 2013(12): 147-150.
CHEN Yue, XU Xiaolan, ZHANG Ning, et al. Analysis of volatile compounds in sanquan braised pork with preserved vegetables by simultaneous distillation extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Science*, 2013 (12): 147-150. (in Chinese)
- [5] 秦刚, 李洪军, 贺稚非, 等. 荣昌猪肉在不同烤制温度条件下的挥发性风味物质变化[J]. 食品科学, 2011(18): 190-194.
QIN Gang, LI Hongjun, HE Zhifei, et al. Variation of aroma compounds in rongchang pork at different roast temperatures [J]. *Food Science*, 2011(18): 190-194. (in Chinese)
- [6] 曾画艳, 黄业传, 罗兰. 清炖与红烧猪肉挥发性风味成分的 GC-MS 比较[J]. 肉类工业, 2011(10): 36-40.
ZENG Huayan, HUANG Yechuan, LUO Lan. Comparison of volatile flavor compounds in braised and stewed pork by GC-MS

- [J]. **Meat Industry**, 2011(10):36-40. (in Chinese)
- [7] 杜喜玲. 气-质色谱法测定发酵猪肉风味物质的研究[J]. 肉类研究, 2012(2):34-36.
DU Xingling. Determination of flavor substances in fermented pork by GC-MS [J]. **Meat Research**, 2012 (2):34-36. (in Chinese)
- [8] Ruiz J, Cava R, Ventanas J, et al. Headspace solid phase microextraction for the analysis of volatiles in a meat product: dry-cured Iberian ham[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 1998, 46(11):4688-4694.
- [9] Park S Y, Schilling M W. Articles; Evaluation of volatile compounds isolated from pork loin (Longissimus dorsi) as affected by fiber type of Solid-phase Microextraction (SPME), preheating and storage time [J]. **Korean Journal for Food Science of Animal Resources**, 2009, 29(5):579-589.
- [10] Olivares A, Navarro J L, Flores M. Effect of fat content on aroma generation during processing of dry fermented sausages[J]. **Meat Science**, 2011, 87(3):264-273.
- [11] 贾丽娜. 速冻调理回锅肉加工工艺及冻藏期间品质变化的研究[D]. 无锡: 江南大学 食品学院, 2015.
- [12] Mottram D S. Flavour formation in meat and meat products: a review[J]. **Food Chemistry**, 1998, 62(4):415-424.
- [13] Mottram D S. The Maillard reaction; source of flavour in thermally processed foods [M]. Springer; Flavours and Fragrances, 2007:269-283.
- [14] 胡见曙. 食品风味化学中的美拉德反应[J]. 无锡轻工业学院学报, 1989(2):85-90.
HUA Jianshu. Maillard reaction in food flavor chemistry [J]. **Journal of the WUXI Institute of Light Industry**, 1989(2):85-90. (in Chinese)
- [15] Frankel E. Lipid oxidation; mechanisms, products and biological significance [J]. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, 1984, 61(12):1908-1917.
- [16] Farmer L J, Mottram D S. Effect of cysteine and ribose on the volatile thermal degradation products of a triglyceride and three phospholipids[J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 1992, 60(4):489-497.
- [17] 周洁, 王立, 周惠明. 肉品风味的研究综述[J]. 肉类研究, 2003(2):16-18.
ZHOU Jie, WANG Li, ZHOU Huiming. Study summary of the meat flavor[J]. **Meat Research**, 2003(2):16-18. (in Chinese)
- [18] 吕东坡, 朱仁俊. 猪肉中风味物的研究进展[J]. 食品工业科技, 2009(8):352-355.
LV Dongpo, ZHU Renjun. Research progress of pork flavor compounds [J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2009(8):352-355. (in Chinese)
- [19] Hollnagel A, Kroh L. Formation of α -dicarbonyl fragments from mono- and disaccharides under caramelization and Maillard reaction conditions[J]. **Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und-Forschung A**, 1998, 207(1):50-54.
- [20] Suarez-Pereira E, Rubio E M, Pilard S, et al. Di-D-fructose dianhydride-enriched products by acid ion-exchange resin-promoted caramelization of D-fructose: chemical analyses[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2009, 58(3):1777-1787.
- [21] 蔡原, 赵有璋, 蒋玉梅, 等. 顶空固相微萃取-气-质联用检测合作猪肉挥发性风味成分[J]. 西北师范大学学报: 自然科学版, 2006(4):74-78, 91.
CAI Yuan, ZHAO Youzhang, JIANG Yumei, et al. Determination of volatile compounds of Hezuo swine by GCOM and headspace solid phase microextraction [J]. **Journal of Northwest Normal University: Natural Science**, 2006 (4):74-78, 91. (in Chinese)
- [22] 黄雪松, 陈雅雪. GC-MS 法比较鲜姜与干姜的风味物质[J]. 中国食品学报, 2007(5):133-138.
HUANG Xuesong, CHEN Yaxue. Comparison of the flavor material between fresh and dried ginger by GC-MS [J]. **Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology**, 2007(5):133-138. (in Chinese)
- [23] 黄红霞, 孟鸳, 康旭, 等. 顶空固相微萃取-气质联用技术分析传统豆豉中的挥发性成分[J]. 农产品加工, 2010(9):25-29.
HUANG Hongxia, MENG Yuan, KANG Xu, et al. Volatile flavor compounds in traditional lobster sauce with head space solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. **Academic Periodical of Farm Products Processing**, 2010(9):25-29. (in Chinese)
- [24] 秦礼康, 丁霄霖. 传统陈窖豆豉和霉菌型豆豉挥发性风味化合物研究[J]. 食品科学, 2005(8):275-280.
QIN Likang, DING Xiaolin. Investigations on the volatile flavor compounds in the traditional long-ripened douchiba and the mold-fermented douchi[J]. **Food Science**, 2005(8):275-280. (in Chinese)

- [25] 黄著,彭熙敏,刘超兰,等.郫县豆瓣挥发性香气成分剖析及其在陈酿过程中的变化研究[J].中国调味品,2009(3):106-111.
HUANG Zhu,PENG Ximin,LIU Chaolan,et al. The analysis on volatile aroma compounds and their variation regulation during ripening process of Pixian Horsebean Chili Paste[J]. **China Condiment**,2009(3):106-111.(in Chinese)
- [26] 邹英子,杨俊杰,潘见.黑香猪肉挥发性风味成分的提取和分析[J].食品科技,2012(7):124-127.
ZHOU Yingzi,YANG Junjie,PAN Jian. Extraction and analysis of volatile compounds of meat from black small-eared pig[J]. **Food Science and Technology**,2012(7):124-127.(in Chinese)
- [27] 百永铎,陈威. GC-MS 法分析花椒油树脂主要成分[J]. 黑龙江环境通报,2011(2):49-50,53.
BAI Yongduo,CHEN Wei. The ingredient analysis of pepper oleoresin by GC-MS [J]. **Heilongjiang Environmental Journal**, 2011(2):49-50,53. (in Chinese)
- [28] 石雪萍,张卫明. 红花椒和青花椒的挥发性化学成分比较研究[J]. 中国调味品,2010(2):102-105,112.
SHI Xueping,ZHANG Weiming. Comparison of essential oil compositions of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim and *Zanthoxylum schinifolium* Siebet Zucc[J]. **China Condiment**,2010(2):102-105,112.(in Chinese)
- [29] 郇延军,周光宏,赵改名,等. 金华火腿生产过程中风味成分的变化[J]. 食品与生物技术学报,2005(4):1-12.
XUAN Yanjun,ZHOU Guanghong,ZHAO Gaiming,et al. Time related changes in flavor compounds of Jinhua dry-cured ham during processing[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2005(4):1-12.(in Chinese)
- [30] 田怀香,王璋,许时婴. 金华火腿挥发性风味物质[J]. 食品与生物技术学报,2005(1):69-73,83.
TIAN Huaixiang,WANG Zhang,XU Shiyong. Research on volatile flavors of Jinhua ham [J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2005(1):69-73,83.(in Chinese)
- [31] 李银塔,刘扬瑞,迟玉森,等. 超临界 CO₂ 萃取姜挥发油及 GC-MS 分析[J]. 食品研究与开发,2009(3):121-125.
LI Yinta,LIU Yangrui,CHI Yusen,et al. Extraction and GC-MS analysis of ginger volatile oil with sfc from ginger [J]. **Food Research and Development**,2009(3):121-125.(in Chinese)
- [32] Ruiz J,Ventanas J,Cava R. New device for direct extraction of volatiles in solid samples using SPME [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**,2001,49(11):5115-5121.
- [33] 周江菊. 顶空固相微萃取气质联用分析大蒜挥发性风味成分[J]. 中国调味品,2010(9):95-99.
ZHOU Jiangju. HP-SPME-GC-MS analysis of volatile flavor components of garlic [J]. **China Condiment**,2010 (9):95-99.(in Chinese)
- [34] 顾小红,汤坚,张灏,等. 烤肉的香气成分[J]. 无锡轻工大学学报,2000(5):469-474.
GU Xiaohong,TANG Jian,ZHANG Hao,et al. The flavor components of roasted meat [J]. **Journal of the WUXI Institute of Light Industry**,2000(5):469-474.(in Chinese)
- [35] 蒋立文,廖卢燕,付振华,等. 纯种米曲霉发酵与自然发酵豆豉挥发性成分比较[J]. 食品科学,2010(24):420-423.
JIANG Liwen,LIAO Luyan,FU Zhenhua,et al. Comparison of volatile components in fermented douchi by *aspergillus oryzae* and natural method[J]. **Food Science**,2010(24):420-423.(in Chinese)