

# 罐罐肉加工与贮藏过程中挥发性物质变化的研究

廖定容, 张平, 帅谨, 吕舒, 姚伟伟, 杨勇\*

(四川农业大学食品学院, 四川雅安 625014)

**摘要:**为了探明雅安罐罐肉挥发性物质的变化规律,本研究以不同加工与贮藏阶段的罐罐肉为对象,用同时蒸馏萃取结合气相色谱/质谱法对挥发性化合物进行分析。结果显示,罐罐肉在加工与贮藏过程中共检测出120种挥发性物质,醇、醛、酮、烃、酰胺、酯是主要成分,其中以己醛和2,4-癸二烯醛为主的醛类物质相对含量最高(最高达64.42%)。在加工过程中醛、酮、酯显著增加,并检测出酰胺类物质。在贮藏过程中醇、醛、酮的相对含量整体呈现下降趋势,烃类、酰胺类、酯类和其他化合物的相对含量整体呈上升趋势,并新产生了(2E)-2-十一碳烯醛、甲酸己酯、(Z)-9-十八烯酸酰胺和2-戊基呋喃等物质。

**关键词:**罐罐肉,挥发性物质,气相色谱-质谱联用,同时蒸馏萃取

## Change in volatile compounds of ceramic-pot sealed meat during the processing and storage

LIAO Ding-rong, ZHANG Ping, SHUAI Jin, LV Shu, YAO Wei-wei, YANG Yong\*

(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China)

**Abstract:** In order to investigate the variation of volatile compounds in Ceramic-pot sealed meat, simultaneous distillation extractor and gas chromatography mass spectrometry were used to analyze the volatile compounds of Ceramic-pot sealed meat in different processing and storage phases. Results showed that a total of 120 volatile compounds were detected in Ceramic-pot sealed meat during the processing and storage. Alcohols, aldehydes, ketones, hydrocarbons, amides and esters were the major ingredients, while the relative contents of aldehydes, which were mainly hexanal and 2,4-decadienal, amounted highest (64.42%). During the processing, aldehydes, ketones, esters increased notably, while amides were detected. During the storage, the relative contents of alcohols, aldehydes and ketones decreased overall, whereas hydrocarbons, amides esters and other compounds increased, meanwhile (2E)-2-undecenal, formic acid hexyl ester, (Z)-9-octadecenamide and 2-pentylfuran were newly generated.

**Key words:** Ceramic-pot sealed meat; volatile compounds; gas chromatography and mass spectrometry; simultaneous distillation extractor

中图分类号: TS251.51

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)19-0097-08

罐罐肉,又名坛子肉,油底肉,是主产于我国西南地区及周边省份的一种传统肉制品,因其存放于陶瓷坛子中保藏而得名。罐罐肉的加工通常以猪肉为原料,将肉切割成0.5kg左右的块状,冬季经48~72h腌制后,放入用皮下脂肪炼制的猪油中进行油炸,待肉中绝大部分水分蒸发后,将肉取出放入备好的陶瓷罐内,倒入熔化的脂肪淹没肉块,最后加盖密封即成。罐罐肉经2~3个月时间贮藏后其特征风味逐渐形成,并可在自然状态下保存1~3年不变质。虽然罐罐肉的加工工艺简单,但成品经烹调后香气

浓郁、滋味鲜美,同时还具有传统腌腊肉制品的腊香风味,深受广大消费者的喜爱。风味作为肉制品一个重要的质量指标,越来越受到研究者的关注。过去几十年,众多学者在干腌火腿等肉制品的挥发性风味物质的鉴定和形成机理方面开展了较为全面的研究。Bolzoni L等<sup>[1]</sup>采用了动态顶空萃取结合气相色谱-质谱联用仪技术,分别研究了Parma火腿经6、9、12月发酵过程中挥发性风味成分的变化,其中羰基化合物、酯、醇和醛构成了主要挥发性风味成分。章建浩等<sup>[2]</sup>采用固相微萃取和GC-MS技术分析了金华火腿传统工艺过程中挥发性风味物质的变化规律,结果表明金华火腿在高温成熟工艺过程中产生的大量羧酸是其具有独特风味的主要原因。周才琼等<sup>[3]</sup>采用SDE-GC-MS法分析了酸肉发酵过程中的风味化合物,研究表明酸肉在发酵中形成的特征香

收稿日期:2013-03-25 \*通讯联系人

作者简介:廖定容(1987-),女,硕士研究生,研究方向:肉品科学与技术。

基金项目:四川省科技厅项目(2012NZ0001)。

气有2-甲氧基苯酚、2-乙氧基乙基硫酸基醋酸和桉油醇等。主要风味物质是葵酸乙酯和2,4-葵二烯醛,构成了发酵酸肉特有的酸味、清香味和酯香味。雅安罐罐肉与传统腌腊制品加工工艺上最大的区别是用动物油脂高温油炸后密封贮藏,目前对其加工、贮藏中风味物质形成机理的研究还没有文献报道。本研究采用同时蒸馏萃取结合气谱-质谱联用仪(GC-MS)对雅安罐罐肉加工与贮藏过程中的挥发性物质进行分离和鉴定,研究罐罐肉加工与贮藏过程中挥发性物质的变化规律,为探索罐罐肉风味形成的机制提供科学依据,也为罐罐肉的标准化和科学化生产奠定基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

新鲜猪肋条肉、食盐 雅安市农贸市场。

HWS24 型电热恒温水浴锅、DHG29345A 电热恒温鼓风干燥箱 上海一恒公司;DZTW 调温电热套 金坛市金祥龙电子有限公司;SDE 水蒸气同时蒸馏萃取装置;GC-MS(QP2010 Plus) 日本岛津公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 雅安罐罐肉的加工方法 原料肉→清洗→腌制(干腌法:食盐6%,48h)→晾挂(沥干表面水分)→切块(200g左右)→油炸(动物油脂,油温:起始110℃、油炸中170℃、油炸结束200℃,1h)→装罐(油脂必须将肉掩盖)→冷却→密封(用双层塑料袋密封罐口)。

1.2.2 样品采集 选取罐罐肉加工与贮存过程中的8个工艺点(原料肉、腌制结束、油炸结束、保存5、35、75、115、170d)进行采样,样品去皮后备用。

#### 1.2.3 实验方法

1.2.3.1 挥发性成分的萃取 将绞碎的罐罐肉样品100g放入圆底烧瓶,再加300mL蒸馏水,然后接于SDE装置一端,接通冷凝水并调节电热套加热。当样品开始沸腾时把加有60mL乙醚的溶剂瓶接到SDE装置的另一端并浸于45℃水浴中。从沸腾开始计时,蒸馏2.5h。萃取结束后切断水浴锅及电热套电源,待溶剂冷却后,倒入盛有无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 的干燥烧杯,轻摇片刻,使残余的小部分水被无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 吸收,再用漏斗过滤至干燥溶剂瓶中。提取液用真空旋转蒸发仪浓缩至1mL左右,供GC/MS分析,进样量为1 $\mu\text{L}$ 。

1.2.3.2 挥发性物质的测定 气相色谱条件:色谱柱为DB-5ms毛细管柱(30m $\times$ 0.25mm,0.25 $\mu\text{m}$ );载气为He,分流比40:1,柱流量1.0mL/min;恒压53.5kPa;进样口温度250℃;程序升温:45℃保持5min,5℃/min升温至150℃保持5min,再以10℃/min升温至280℃保持10min。

质谱条件:电离方式EI、电子能量70eV,离子源温度200℃;接口温度220℃;扫描范围33~600amu。

1.2.3.3 挥发性成分定性定量的方法 测定数据通过NIST08.LIB标准谱库检索并结合文献进行人工谱图解析,对挥发性成分进行鉴定,利用峰面积归一化法计算相对百分含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 罐罐肉加工贮藏中挥发性物质总量的变化

经GC-MS检测,从原料肉、腌制结束、油炸结束、贮存5、35、75、115、170d的罐罐肉样品中共检出120种化合物,其中醇类物质21种,醛类物质20种,酮类物质10种,烃类物质42种,酰胺类物质5种,酯类物质14种,以及9种其他类物质。

罐罐肉在加工过程中挥发性物质种类迅速增加,从原料肉时的38种,增加至油炸结束时的68种,主要增加了醇、醛、酮和酯类,并检测出了原料肉中没有的胺类物质(十九烷丙酰胺、(Z)-9-十八烯酰胺)。在贮存过程中保存5d挥发性物质的种类达到最大值,在随后的贮藏过程中,某些挥发性成分逐渐消失。可能是由于一些挥发性成分向外逸散或者转化为更易挥发的化合物,它们很容易挥发而难以捕集和进行检测。

罐罐肉挥发性成分相对含量最高的为醛类,其次为醇类、烃类、酮类、酯类、其他类,含量最少的为酰胺类。原料肉主要以烃类物质为主占48.24%,醇类次之为23.17%。在加工结束后醛类物质迅速增加,从原料的9.93%升到64.42%,以己醛最为显著,同时酮类和酯类物质也显著上升;醇类和烃类显著下降分别从23.17%下降到10.89%和48.23%下降到8.57%。原料肉在经过长时间的高温油炸后,脂肪<sup>[4-5]</sup>、蛋白质<sup>[6]</sup>大量分解产生醛、酮类物质,并伴随有美拉德反应和Strecker降解,使得挥发性物质大量积累。在贮存前期和中期,挥发性物质整体变化并不剧烈,直到贮存后期醛类物质明显下降,酰胺类、酯类、酸类物质显著增加。分析其原因,贮存的前期和中期环境温度比较低(12月至来年4月),罐罐肉又是被油脂所掩盖而几乎与外界隔绝,持续的中低温天气使罐罐肉中脂质和蛋白质分解速度缓慢,贮藏后期进入6月的高温天气,加剧了罐罐肉中美拉德反应和Strecker降解,使挥发性物质有显著变化。

### 2.2 罐罐肉加工与贮藏过程中各类物质的组成及相对含量变化

#### 2.2.1 罐罐肉加工与贮藏过程中醛类物质的变化

罐罐肉加工与贮藏过程中醛类物质的组成及相对含量变化见表1。

从表1可以看出罐罐肉醛类物质从原料的9.93%增加到加工结束时的64.42%,己醛和2,4-葵二烯醛大幅度增加,并检测出原料中没有的3-甲基丁醛、2-己烯醛、庚醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、2-乙烯基-2-丁烯醛、(2E)-2-十一碳烯醛、葵醛、2,4-壬二烯醛、(E,E)-2,4-葵二烯醛和十八醛。在贮藏过程中醛类物质缓慢下降,但直到贮藏后期仍保持43.39%的高水平。期间(E)-2-辛烯醛、(Z)-2-葵烯醛、2,4-葵二烯醛、(E,E)-2,4-葵二烯醛的相对含量不断提高,并出现了(2E)-2-十一碳烯醛。醛类化合物可以产生广泛的风味,是肉质品特征香味物,具有较低的阈值<sup>[7]</sup>,因此,可能对罐罐肉特有风味贡献很大。

多数的直链醛是由不饱和脂肪酸氧化形成的,而大多数的支链醛则是由FAA的Strecker降解产生

表1 罐罐肉加工与贮藏过程中醛类物质的变化

Table 1 Changes of aldehydes during processing and storage in Ceramic-pot sealed meat

相对保留 时间(min)	挥发性物质	相对含量(%)							
		原料肉	腌制结束	油炸结束	贮存 5d	贮存 35d	贮存 75d	贮存 115d	贮存 170d
2.77	3-甲基丁醛	0.00	0.00	2.40	3.84	1.44	0.90	4.34	2.93
4.40	己醛	4.16	5.66	31.18	29.33	24.45	23.41	21.44	16.01
6.05	2-己烯醛	0.00	0.00	0.18	0.20	0.00	0.00	0.30	0.00
7.68	庚醛	0.00	0.00	2.25	1.35	0.69	0.00	1.76	1.23
9.70	(Z)-2-庚烯醛	0.00	1.24	1.73	1.78	1.06	0.78	2.17	1.44
11.44	辛醛	0.00	0.53	2.36	1.62	1.43	1.07	2.05	1.50
11.76	(E,E)-2,4-庚二烯醛	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
12.50	2-乙基-2-丁烯醛	0.00	0.00	4.09	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00
13.05	(E)-2-辛烯醛	0.00	1.12	0.00	0.07	3.31	2.47	4.45	2.35
13.41	(2E)-2-十一碳烯醛	0.00	0.00	0.00	2.81	0.00	1.35	0.00	1.18
15.03	壬醛	2.95	2.52	5.18	4.08	4.26	3.01	4.71	3.62
16.88	(Z)-2-壬烯醛	0.00	1.31	1.13	0.90	1.93	1.18	1.28	0.68
18.36	癸醛	0.00	0.00	0.11	0.14	0.16	0.00	0.00	0.00
18.61	2,4-壬二烯醛	0.00	0.93	0.47	0.29	0.65	0.33	0.22	0.00
20.07	(Z)-2-癸烯醛	0.00	1.39	1.29	1.40	2.23	1.20	2.25	1.34
21.03	2,4-癸二烯醛	0.88	0.71	5.44	1.33	2.72	9.13	10.07	1.59
21.68	(E,E)-2,4-癸二烯醛	0.00	0.24	1.57	4.71	10.59	2.22	2.43	5.32
23.03	(E)-2-十二碳烯-1-醛	0.00	1.68	0.97	0.99	1.89	0.00	1.41	0.00
35.82	棕榈醛	1.95	0.73	3.22	2.26	2.22	5.19	0.33	3.22
38.77	十八醛	0.00	0.00	0.71	0.16	1.00	0.70	1.98	0.98
	总量	9.93	18.07	64.42	57.26	60.03	53.18	61.19	43.39

的。在油炸过程中醛类含量急剧上升,游离脂肪酸含量不升反降,TBA 值显著上升,同时游离氨基酸的含量增加值远比预期的要少,说明醛类物质的增加是脂肪氧化和 Streker 降解共同作用的结果。醛类在贮藏后期含量有所下降可能是参与美拉德反应生成相应的羧酸所致。

低级醛都有自己的气味,通常 C<sub>3</sub> 和 C<sub>4</sub> 醛有强烈的刺激性气味;C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> 醛有油腻和油蜡味;C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> 醛具有桔皮味和柠檬味。(E)-2-辛烯醛和(2E)-2-十一碳烯醛具有脂肪气息、青香香气,戊醛具有果香和面包香,庚醛具有甜杏和坚果香气,2-庚烯醛具有脂肪香和青香,棕榈醛具有弱蜡香和花香<sup>[8]</sup>。己醛被鉴定为具有清香和草香气味,是 ω-6 不饱和脂肪酸的主要降解产物<sup>[9]</sup>,它既可来源于游离的亚油酸,又可来自于酯化的亚油酸。2,4-癸二烯醛具有油炸食品的脂香味<sup>[10]</sup>,阈值较低为 0.07 μg/kg,对肉制品酯香味贡献较大。在 Serrano 火腿中,有四种醛被认为与火腿的芳香风味密切相关,3-甲基丁醛、己醛、辛醛和壬醛,它们具有清香的气味<sup>[11]</sup>。Buscaillon 等<sup>[12]</sup>报道了干腌火腿中的醛类物质可能和火腿以及其他腌制肉制品的特征香味有关。罐罐肉的醛含量达到 64.42%,比已报道的其他肉制品醛含量高许多,这可能是罐罐肉风味有别于其他肉制品的重要原因。

### 2.2.2 罐罐肉加工与贮藏过程中醇类物质的变化

罐罐肉加工与贮藏过程中醇类物质的组成及相对含

量变化见表 2。

醇类物质在加工过程中大幅度下降,从原料的 23.17% 下降到油炸结束时的 10.89%;在贮存期间的变化比较波动,但整体呈下降趋势。这一结果并不表示罐罐肉中醇的总体含量显著降低,而是说明在高温油炸过程中其他挥发性成分特别是醛类的显著增加以及醇类可能会发生酯化反应生成酯或氧化反应生成醛,导致其相对含量降低。检测出的醇类物质主要来源于脂肪的自动氧化,也可能涉及部分微生物活动。醇类有较高的风味阈值,其香味在肉制品中被认为并不十分重要,但一些不饱和醇如 1-戊烯基-3-醇和 1-辛烯-3 醇的阈值较低,可能对风味起重要作用<sup>[13]</sup>。在油炸过后有明显蘑菇味的 1-辛烯-3-醇为主要醇类,并检测到了具有较强果香和青香味<sup>[14]</sup>的乙醛缩乙二醇,在贮藏过程中逐渐生成了具有芳香气味的己醇和正庚醇以及有樟脑气味的 2,4-二甲基环己醇,它们对罐罐肉风味的形成可能有一定作用。

### 2.2.3 罐罐肉加工与贮藏过程中酮类物质的变化

罐罐肉加工与贮藏过程中酮类物质的组成及相对含量变化见表 3。

酮类物质种类从原料的 3 种增加到油炸结束时的 8 种,相对百分含量从 3.90% 增加到 7.31%,在贮存过程中呈现降低的趋势,但整体波动不大。酮类一般由美拉德反应生成,也可能是由脂肪降解、氧化或其进一步反应生成。在油炸过程中发生了剧烈的



表2 罐罐肉加工与贮藏过程中醇类物质的变化

Table 2 Changes of alcohols during processing and storage in Ceramic-pot sealed meat

相对保留 时间(min)	挥发性物质	相对含量(%)							
		原料肉	腌制结束	油炸结束	贮存 5d	贮存 35d	贮存 75d	贮存 115d	贮存 170d
2.62	1-戊烯-3-醇	0.00	0.00	0.19	0.14	0.00	0.00	0.13	0.25
2.74	1,2-乙二醇	4.49	5.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3.17	乙醛缩乙二醇	0.00	0.00	0.28	0.13	0.00	0.00	0.13	0.17
3.78	1-戊醇	0.00	0.00	1.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6.62	己醇	0.00	0.00	0.00	0.35	0.00	0.00	0.75	0.41
7.74	2-甲基-1,3-丙二醇	11.19	9.65	2.13	1.14	2.64	6.29	0.00	3.45
7.94	2-丁烯-1,4-二醇	0.00	0.83	0.91	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00
8.77	2,3-二氯-1-丙醇	1.36	0.00	0.49	0.22	0.49	0.55	0.00	0.56
10.33	正庚醇	0.00	0.00	0.27	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00
10.61	1-辛烯-3-醇	0.00	3.18	3.19	1.97	2.63	1.56	3.12	1.75
11.27	(Z)-3-辛烯-1-醇	0.00	0.00	0.27	0.20	0.18	0.00	0.00	0.00
12.58	2,4-二甲基环己醇	0.00	0.00	0.00	0.09	0.23	0.00	0.15	0.00
13.83	(2Z)-2-辛烯-1-醇	0.00	0.00	0.28	0.28	0.47	0.22	0.24	0.34
13.94	1-辛醇	0.00	0.00	0.35	0.30	0.46	0.21	0.23	0.00
14.73	1-壬烯-4-醇	0.00	1.51	0.00	0.54	1.03	0.66	0.51	0.35
14.91	芳樟醇	6.13	3.13	0.39	0.49	0.14	0.00	0.00	0.00
17.99	4-乙基环己醇	0.00	0.00	0.00	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00
24.28	(E)-2-十四碳烯-1-醇	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
37.41	(2Z)-2-十二碳烯-1-醇	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.23	0.20	0.00
38.47	2-己基-1-辛醇	0.00	0.00	0.52	0.00	0.77	0.75	0.25	0.00
46.72	5,9-二甲基-1-癸醇	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30
	总量	23.17	23.74	10.89	6.39	9.19	10.47	5.71	7.58

表3 罐罐肉加工与贮藏过程中酮类物质的变化

Table 3 Changes of ketones during processing and storage in Ceramic-pot sealed meat

相对保留 时间(min)	挥发性物质	相对含量(%)							
		原料肉	腌制 结束	油炸 结束	贮存 5d	贮存 35d	贮存 75d	贮存 115d	贮存 170d
2.92	3-羟基-2-丁酮	1.02	0.24	0.40	0.20	0.22	0.20	0.11	0.00
7.35	2-庚酮	0.00	1.53	0.68	0.00	0.70	0.00	1.34	0.00
7.42	环己酮	1.20	1.06	0.42	0.00	0.63	0.56	0.83	1.65
10.77	2,5-辛二酮	0.00	0.44	1.21	1.40	1.32	0.98	1.51	0.91
12.80	3-辛烯-2-酮	0.00	0.00	0.53	0.00	0.26	0.00	0.26	0.00
12.90	4-甲基-2,4,6-环庚三烯-1-酮	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00
14.65	2-壬酮	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
14.73	5,5-二乙氧基-2-戊酮	0.00	0.00	2.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
26.82	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00
33.51	2-十九烷酮	1.68	1.99	0.99	0.69	1.34	1.85	1.18	1.69
	总量	3.90	5.26	7.32	2.43	4.47	3.59	5.37	4.25

脂肪氧化与美拉德反应是酮类物质显著增加的主要原因。在罐罐肉中,酮类物质种类比醛类少,含量也较低,阈值也比同分异构的醛类高,对风味的贡献要小于醛类,但其对风味有增强作用。罐罐肉主要的酮类物质为2,5-辛二酮、2-十九烷酮、环己酮、3-羟基-2-丁酮和2-庚酮。酮类挥发性化合物一般呈果香味或者奶油味,是重要的香气组成成分,它可以是酯类分解的产物也可以是醇的氧化产物<sup>[15]</sup>。2-庚酮

是亚油酸的一个氧化产物,3-羟基-2-丁酮是丁二酮的前体,可能是2-乙酰乳酸脱羧形成的副产物,在食品的风味特征中3-羟基-2-丁酮表现出奶油、熟肉风味特征<sup>[16]</sup>。在贮藏过程中,2,5-辛二酮(青草味)和2-十九烷酮相对含量不断增加,还检测到油炸结束时不存在的4-甲基-2,4,6-环庚三烯-1-酮和6,10,14-三甲基-2-十五烷酮,它们可能对罐罐肉后熟过程中形成的特征风味有一定影响。

表4 罐罐肉加工与贮藏过程中酯类物质的变化

Table 4 Changes of esters during processing and storage in Ceramic-pot sealed meat

相对保留 时间 (min)	挥发性物质	相对含量 (%)							
		原料肉	腌制 结束	油炸 结束	贮存 5d	贮存 35d	贮存 75d	贮存 115d	贮存 170d
4.88	乙酸丁酯	0.00	0.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33
6.66	甲酸己酯	0.00	0.00	0.00	0.12	0.64	0.22	0.00	0.00
6.74	1-甲氧基-2-丙基乙酸酯	0.00	0.00	1.76	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
9.83	1-甲基-2-氧代乙基苯甲酸酯	0.00	0.00	0.28	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00
11.04	1,4-二甲基-4-戊烯乙酸酯	0.00	1.16	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13.52	己酸乙酯	0.00	0.00	1.39	0.41	1.51	0.43	0.70	0.00
16.23	戊二酸二甲酯	0.00	0.00	0.18	0.00	0.16	0.00	0.14	0.00
22.75	(1-羟基-2,4,4-三甲基戊-3-基)2-甲基丙酸酯	0.98	0.00	0.00	0.41	0.89	1.16	0.54	1.02
23.34	(3-羟基-2,4,4-三甲基戊-3-基)2-甲基丙酸酯	0.96	2.91	0.72	0.80	1.39	1.74	0.99	2.53
26.46	戊酸正辛酯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00
36.70	1,2-苯二甲酸二丁酯	0.82	0.41	0.00	0.00	0.26	0.29	0.34	0.28
37.53	15-乙基十七烷酸甲基酯	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.15	0.00
38.40	二十二烷酸乙酯	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
44.06	邻苯二甲酸二(α-乙基己酯)	1.12	0.00	1.10	1.10	0.95	2.04	1.90	2.67
	总量	3.89	4.92	5.96	3.20	5.80	5.88	4.97	6.83

#### 2.2.4 罐罐肉加工与贮藏过程中酯类物质的变化

罐罐肉加工与贮藏过程中酯类物质的组成及相对含量变化见表4。

酯类物质在经过高温油炸后显著上升出现了己酸乙酯和戊二酸二甲酯,在贮存前期保持比较稳定的状态,在贮存170d达到最大值为6.83%。酯类物质的形成与游离脂肪酸和肌肉组织内脂类氧化产生的醇反应有关,此外 Stahnke 等<sup>[17]</sup>研究发现醛类物质会氧化成相应的酸类物质进而发生酯化反应。在贮藏后期罐罐肉醛类、醇类含量减少而酯类物质增加,在鉴定的酯类化合物中大部分的酯类可能均是由这两种途径生成。酯类物质是具有典型水果香气的风味物质,C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的短链酯具有愉快的水果甜味,如乙酸乙酯、丁酸乙酯都具有较好的水果风味。在贮藏过程中相对含量显著上升的(1-羟基-2,4,4-三甲基戊-3-基)2-甲基丙酸酯和(3-羟基-2,4,4-三甲基戊-3-基)2-甲基丙酸酯以及在贮藏35d后出现的甲酸己酯(似苹果香气)也可能赋予了罐罐肉特殊的风味。

#### 2.2.5 罐罐肉加工与贮藏过程中烃类物质的变化

罐罐肉加工与贮藏过程中烃类物质的组成及相对含量变化见表5。

在罐罐肉的整个加工与贮藏期间检测到42种烃类物质,主要包括烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃。烃类物质相对含量从原料肉的48.24%下降至油炸结束时的8.57%,在贮藏过程中相对含量不断上升,最后回升到25.08%。脂质氧化产生的FFA易与过氧自由基发生自动氧化反应而生成氢过氧化物,烃类物质就是氢过氧化物进一步裂解的产物。油炸过程中由于醛类物质的大量产生和烃类物质在高温下可能进一步反应生成其他物质而导致烃类物质的相对含量显著下降;在贮藏过程中醛类物质缓慢降解,同时氢过氧化物不断积累能进一步反应产生烃类物

质,从而使得烃的相对含量逐渐上升。在加工过程中未检出而在贮藏过程中产生的烃类物质有2-过氧化氢戊烷、1,3,5,7-环辛四烯、6-甲基-3-辛炔、1-十四炔、3-溴辛烷、6-甲基-1-辛烯、二十一烷基环戊烷、2-甲基-7-十九碳烯、2,10-二甲基十一烷和4,8-二甲基十三烷。烃类物质呈味阈值较高,一般认为对风味贡献不大<sup>[18]</sup>,因此可能对罐罐肉风味作用并不明显。

#### 2.2.6 罐罐肉加工与贮藏过程中酰胺类物质的变化

罐罐肉加工与贮藏过程中酰胺类物质的组成及相对含量变化见表6。

从表6可以看出,酰胺类物质出现在罐罐肉的贮藏过程中,以十九烷丙酰胺和(Z)-9-十八烯酸酰胺为主。酰胺类物质的相对含量在整个贮藏过程中都很小,直到贮藏末期才上升到5.22%。这些酰胺类物质是由氨基酸的降解而形成的,但是具体的形成途径有待进一步研究。

#### 2.2.7 罐罐肉加工与贮藏过程中其他类物质的变化

罐罐肉加工与贮藏过程中其他类物质的组成及相对含量变化见表7。

杂环化合物与直链含硫化合物阈值很低<sup>[19]</sup>,是肉制品的重要呈味物质。它们来源于氨基酸和还原糖之间的美拉德反应、氨基酸和硫胺素的热解。在油炸过程中发生了剧烈的美拉德与氨基酸降解反应是此类物质增加的主要原因。在罐罐肉的SDE结果中鉴别出2种咪唑:2-羟基四氢咪唑和2-戊基咪唑,其中的2-戊基咪唑已经被提议为亚油酸的一种氧化产物,它也被认为具有类火腿香味<sup>[20]</sup>。另外还检测出1-苄基-2-(4-硝基苯基)硫代咪唑和2-戊基吡啶,可能对罐罐肉特殊风味有影响。

### 3 结论

加工与贮藏过程中罐罐肉的挥发性成分共检出

表5 罐罐肉加工与贮藏过程中烃类物质的变化

Table 5 Changes of hydrocarbon during processing and storage in Ceramic-pot sealed meat

相对保留 时间(min)	挥发性物质	相对含量(%)							
		原料肉	腌制 结束	油炸 结束	贮存 5d	贮存 35d	贮存 75d	贮存 115d	贮存 170d
3.59	1-乙氧基戊烷	2.13	2.32	0.00	1.29	0.66	0.75	1.00	1.98
3.75	甲苯	0.00	0.17	1.21	1.99	0.83	1.15	2.42	2.14
6.27	乙苯	2.95	2.80	1.44	1.91	1.01	1.23	0.73	3.34
6.54	邻二甲苯	3.14	2.70	1.14	1.81	0.95	1.02	1.34	3.09
6.76	2-过氧化氢戊烷	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33
7.29	1,3,5,7-环辛四烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.30
7.36	1,3-二甲基苯	0.77	0.69	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.77
7.58	6,6-二甲基-5-亚甲基-1,3-环戊二烯	0.00	0.75	0.19	0.72	0.00	0.64	0.00	0.00
8.31	1,2,3-三氯丙烷	1.29	1.68	0.00	0.73	0.60	0.62	1.01	1.34
9.87	异丙基苯	1.75	0.22	0.35	0.47	0.40	0.19	0.00	0.59
9.92	1,2,3-三甲苯	0.00	0.61	0.48	0.41	0.60	0.00	0.00	0.00
9.98	7,7-二甲基-1,3,5-环庚三烯	0.00	2.34	0.00	0.00	0.00	0.54	0.00	1.05
10.54	3-乙基甲苯	0.73	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.43
10.94	2,2-二甲基-癸烷	4.35	0.00	0.00	3.03	1.99	2.38	2.76	3.88
12.32	2,2,4-三甲基戊烷	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.46
12.38	柠檬烯	4.19	3.05	0.00	0.39	2.15	1.82	1.17	0.00
12.46	(3E)-3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	0.00	0.00	0.41	0.34	0.29	0.00	0.50	0.00
12.48	6-甲基-3-辛炔	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.43
17.99	1-十四炔	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55	0.00	0.00	0.00
18.19	3-溴辛烷	0.00	0.00	0.00	0.18	0.23	0.00	0.00	0.00
20.19	6-甲基-1-辛烯	0.00	0.00	0.00	0.23	0.61	0.00	0.00	0.00
20.23	(E)-5-十一碳烯	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00
22.45	8-甲基-1-十一碳烯	0.00	2.34	0.58	0.26	0.99	0.78	0.59	0.29
23.82	异长叶烯	1.78	1.87	0.00	0.31	0.54	0.53	0.28	0.00
23.92	3,3,7,7-四甲基-5-(2-甲基-1-丙烯基)三 环[4.1.0.0.2,4]庚烷	0.00	0.60	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00	0.00
24.04	2,3,5,8-四甲基癸烷	2.01	0.00	0.00	0.00	0.77	0.00	0.00	0.38
26.07	3,4,5,6-四甲基辛烷	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00
33.67	3-三氟十五烷	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
35.54	十二烷	1.66	1.04	0.00	0.15	0.47	0.32	0.84	0.00
36.59	二十一烷基环戊烷	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.09	0.00
37.13	十三烷	0.00	0.39	0.00	0.00	0.30	0.28	0.00	0.19
38.47	1-碘代-2-甲基-十一烷	5.92	2.23	0.60	1.51	0.24	1.83	0.00	0.79
38.57	2-甲基-7-十九碳烯	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.67
40.73	2,10-二甲基十一烷	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.81	0.29	0.37
41.70	7-己基二十烷	4.62	3.30	0.00	0.00	0.00	0.58	0.00	0.00
42.52	2-甲基-二十烷	3.84	0.00	0.36	1.05	0.00	0.00	0.00	0.00
42.61	十五烷	0.00	5.34	0.73	1.92	0.15	1.10	0.00	0.00
42.73	4,8-二甲基十三烷	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.72
43.40	2-甲基十九烷	0.00	1.87	0.00	3.44	0.00	0.30	0.19	0.00
43.50	10-甲基-二十烷	3.08	1.77	0.63	2.15	0.00	0.00	0.00	0.00
44.46	1-碘十三烷	1.68	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
46.73	2,6-二甲基十七烷	1.86	0.00	0.00	0.00	0.00	1.09	0.00	0.54
	总量	48.24	38.43	8.57	24.61	14.61	19.39	13.64	25.08

表6 罐罐肉加工与贮藏过程中酰胺类物质的变化

Table 6 Changes of amides during processing and storage in Ceramic-pot sealed meat

相对保留 时间 (min)	挥发性物质	相对含量 (%)							
		原料肉	腌制结束	油炸结束	贮存 5d	贮存 35d	贮存 75d	贮存 115d	贮存 170d
20.36	2-氨基-2-乙基丁酰胺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00
40.56	癸烷酰胺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21
42.35	十九烷丙酰胺	0.00	0.00	0.13	0.16	0.16	0.00	0.00	0.00
42.47	9-十八碳烯酰胺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	0.18	0.00
46.61	(Z)-9-十八烯酸酰胺	0.00	0.00	0.29	0.74	0.00	0.45	0.25	5.01
	总量	0.00	0.00	0.42	0.90	0.29	0.82	0.43	5.22

表7 罐罐肉加工与贮藏过程中其他类物质的变化

Table 7 Changes of other categories during processing and storage in Ceramic-pot sealed meat

相对保留 时间 (min)	挥发性物质	相对含量 (%)							
		原料肉	腌制 结束	油炸 结束	贮存 5d	贮存 35d	贮存 75d	贮存 115d	贮存 170d
7.79	2-羟基四氢呋喃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.29	0.00
9.77	5-苯甲酰戊酸	0.00	0.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
11.03	2-戊基呋喃	0.00	0.00	0.00	3.04	2.39	1.71	4.52	2.79
12.91	1-苄基-2-(4-硝基苯基)硫代咪唑	0.00	0.00	0.26	0.00	0.33	0.00	0.00	0.00
18.12	2-戊基吡啶	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00
26.33	1,3-二氯异丙基-2,3-二氯丙基醚	9.73	5.68	2.03	1.51	2.72	3.96	2.14	3.83
37.53	硬脂酰肼	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.00
37.96	棕榈酸	0.94	0.84	0.22	0.15	0.00	0.50	0.23	0.90
40.82	十九烷基醋酸	0.54	1.11	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	总量	11.21	8.32	2.66	4.88	5.44	6.45	8.18	7.52

120种,包括醇、醛、酮、烃、酰胺、酸、酯及其他化合物类。在加工过程中,罐罐肉挥发性成分种类逐渐增加,由原料的38种增加至油炸结束的68种;醛类、酮类、酯类大量积累,其中以己醛和2,4-癸二烯醛为主的醛类物质最为明显,并出现了酰胺类物质。在贮藏过程中,前期和中期各挥发性物质变化比较平缓,后期变化比较显著,醇、醛、酮的相对含量整体呈现下降趋势,烃类、酰胺类、酯类和其他化合物的相对含量整体呈上升趋势,以酰胺类物质变化最为显著。期间新出现的(2E)-2-十一碳烯醛、正庚醇、甲酸己酯、(Z)-9-十八烯酸酰胺和2-戊基呋喃等物质,可能共同作用构成了罐罐肉独特的风味特征。长时间的高温油炸使罐罐肉积累了大量的醛类物质(达到64.42%),这是罐罐肉和其他发酵肉制品的显著区别,这也可能是罐罐肉具有其独特风味的重要原因。

参考文献

[1] Bolzoni L, Barbieri G, Virgili R. Changes in volatile compounds of Parma Ham during maturation [J]. Meat Science, 1996, 43: 301-310.  
 [2] 章建浩, 朱健辉, 王莉, 等. 金华火腿传统工艺过程挥发性风味物质的分析研究[J]. 食品科学, 2004, 25(11): 221-226.  
 [3] 周才琼, 代小容, 杜木英. 酸肉发酵过程中挥发性风味物质形成的研究[J]. 食品科学, 2010, 31(7): 98-104.  
 [4] Andrs A, Cvaa R, Ventanas J, et al. Lipid oxidative changes

throughout the ripening of dry-cured Iberian hams with different salt contents and processing conditions[J]. Food Chemistry, 2004, 84: 375-381.

[5] 乔发东, 杨红菊, 马长伟. 宣威火腿肌肉脂肪的水解与挥发性风味化合物分析[J]. 河南工业大学学报: 自然科学版, 2009, 30(2): 46-50.  
 [6] 章建浩, 周光宏, 朱健辉, 等. 金华火腿传统加工过程中游离氨基酸和风味物质的变化及其相关性[J]. 南京农业大学学报, 2004, 27(4): 96-100.  
 [7] Ordóez J A, Hierro E M, Bruna J M, et al. Changes in the components of dry-fermented sausages during ripening [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1999, 39(4): 329-367.  
 [8] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.  
 [9] Barbieri G, Bolzont L, Parolari G, et al. Flavor compounds of dry-cured ham [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1992, 40: 2389-2394.  
 [10] Mottram D S. Flavor formation in meat and meat products: a review [J]. Food Chemistry, 1998, 62(4): 415-424.  
 [11] Floers M, Grimm C, Oltfr F, et al. Correlations of sensory and volatile compounds of Spanish Serrano dry-cured ham [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45: 2178-2186.  
 [12] Buscaillon S, Berdague J, Bousset J, et al. Relation between compositional traits and sensory qualities of French dry-cured ham [J]. Meat Science, 1994, 37(2): 229-243.

(下转第107页)



期稳定释放阶段。前期药物释放过快,主要是由于壁材表层及浅层存有部分残留的杀铃脲,导致了初期杀铃脲的释放量较大,这与文献报道的药物微胶囊在释放初期的“突释效应”相符<sup>[16]</sup>。

由微胶囊释放动力学曲线可知:1个双层的杀铃脲微胶囊没有明显的缓释作用,杀铃脲释放率是随着微胶囊的包覆层数的增加而下降。这与 Ibarz 等<sup>[17]</sup>人的研究:多层聚电解质微胶囊囊壁厚度可以决定其释放行为的结论相符。说明包被不同层数的杀铃脲微胶囊具有明显的缓释性能,而且可通过控制农药微胶囊的包覆层数来控制农药的释放率。

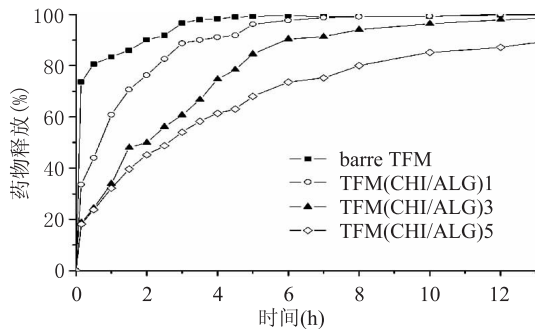


图4 杀铃脲微胶囊的释药动力学曲线

Fig.4 Release kinetics curves of TFM microcapsules

### 3 结论

以海藻酸钠和壳聚糖为壁材,采用层层自组装技术(LbL)制备了具有缓释性能的杀铃脲微胶囊。通过优化筛选出最优制备条件为:3.0g/L 海藻酸钠,2.0g/L 壳聚糖,1.0g/L 杀铃脲和 2.0g/L CaCl<sub>2</sub>,其中,壳聚糖的浓度对包埋微胶囊效果影响最大。最大的杀铃脲微胶囊最大的包封率和载药量分别为 77.4% 和 75.2%;通过激光共聚焦显微镜(CLSM)与扫描电镜(SEM)对杀铃脲微胶囊进行表征,晶体形状良好,表面光滑,没有药物溶出,平均粒径为 6μm, Zeta 电位为 -12.5mV,通过体外缓释性能实验,杀铃脲微胶囊具有明显的缓释效应,而且随着包覆层数的增加缓释性能增强。因此,可以通过调节囊壁材料的包覆层数实现对农药的可控释放。

### 参考文献

- [1] 华乃震. 农药新剂型进展和动向[M]. 中国植物病害化学防治研究(第1卷)北京:中国农业科技出版社,1998:34-43.  
 [2] 杨淑珍. 农药缓释剂研究进展[J]. 山东农业科学,2012,40

(上接第 103 页)

- [13] Sabio E, Aragon M C, Bernalte M J, *et al.* Volatile compounds present in six types of dry-cured ham from south European countries[J]. Food Chemistry, 1998, 61(4):493-501.  
 [14] Jordán M J, Goodner K L, Shaw P E. Volatile compounds in tropical fruit essences: yellow passion fruit (*Passiflora edulis* sime F. flavicarpa degner) and banana (*Musa sapientum* L) [J]. Proceedings of the Florida State Horticultural Society, 2000, 113: 284-286.  
 [15] 周芳. 酱肉加工工艺及挥发性风味物质研究[D]. 重庆:西南大学,2008:55-58.  
 [16] 乔发东, 马长伟. 宣威火腿加工过程中挥发性风味化合

(2):186-188.

- [3] 张青, 杨代凤, 周新伟, 等. 2.5% 高效氯氟氰菊酯不同剂型防治水稻害虫效果比较[J]. 江苏农业科学, 2006(4):41-42.  
 [4] 王延圣, 苏平. 微胶囊技术在植物精油中的应用及研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(10):453-456.  
 [5] Yuan L, Guo ZL, Xie JQ, *et al.* The permeability and stability of microencapsulated epoxy resins [J]. Journal of Materials Science, 2007, 12(42):4390-4397.  
 [6] Otero C, Robledo L. Two alternatives: Lipase and/or microcapsule engineering to improve the activity and stability of *Pseudomonas* sp. and *Candida rugosa* lipases in anionic micelles [J]. Progress in Colloid & Polymer Science, 1996, 100:296-300.  
 [7] Oh A, Yun J. Controlled release behavior of PCL/PEO/activated carbon composite microcapsule [J]. Journal of Polymer Research, 2011, 6(8):2441-2447.  
 [8] 林红艳, 曾珊珊, 王燕梅, 等. 溶菌酶与羧甲基纤维素层层自组装印迹聚合物[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 35(2):48-52.  
 [9] 彭湘红, 王敏娟, 周菊香, 等. 组装法制备壳聚糖/羟基磷灰石/海藻酸复合膜及其性能测定[J]. 江汉大学学报:自然科学版, 2008(2):48-51.  
 [10] 林全愧, 计剑, 谭庆刚, 等. 层层自组装技术在生物医用材料领域中的应用研究进展[J]. 高分子通报, 2006(8):15-19.  
 [11] 周斌, 赵静. 层层自组装制备阿维菌素微胶囊及其释药行为[J]. 精细化工, 2008, 25(7):625-627.  
 [12] Li Chen, Qingmin Wang, Runqiu Huang, *et al.* Synthesis and insecticidal evaluation of propenyls of Benzoyl p henylureas [J]. J. Agriculture Food Chemistry, 2005, 53(1):38-41.  
 [13] 梁英, 贺红武, 杨自文, 等. 苯甲酰胺类化合物研究开发进展[J]. 农药, 2009, 48(9):625-628.  
 [14] 石梅梅. 高效液相色谱法测定水和废水中的烟嘧磺隆、吡嘧磺隆、噻嗪酮、氟虫氰[J]. 污染防治技术, 2009, 22(4):89-92.  
 [15] 马艳, 岳秀丽, 马放, 等. 新型喜树碱缓释微胶囊的制备[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2009, 41(4):48-50.  
 [16] Jegat C, Taverdet L J. Stirring speed influence study on the microencapsulation process and on the drug release from microcapsules [J]. Polym Bull, 2000, 44(3):345-351.  
 [17] Ibarz G, Dahne L, Donath E, *et al.* Resealing of polyelectrolyte capsules after core removal [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2002, 23(8):474-487.  
 物分析[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(3):24-29.  
 [17] Stahnke L H. Aroma components from dried sausages fermented with *staphylococcus xylosum* [J]. Meat Science, 1994, 38:39-53.  
 [18] Garcia C, Berdague J J, Antequera T, *et al.* Volatile compounds of dry cured Iberian ham [J]. Food Chemistry, 1991, 41:23-32.  
 [19] Gasser W. Primary odorants of chicken broth [J]. Lebensm Unters Forsch, 1990, 190:3-8.  
 [20] Flores M, Spanier A M, Toldra F. Flavor Analysis of dry-cured ham [M]. USA: Aspen Publishers, Inc, 1998:320-341.