



不同类型新疆风干牛肉挥发性风味成分差异分析

沙 坤¹, 张泽俊², 张松山³, 孙宝忠³, 雷元华³, 李红波⁴, 宋焕禄⁵, 张 杨^{4,*}

(1.中国农业大学烟台研究院食品与葡萄酒学院, 山东 烟台 264670; 2.中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083;

3.中国农业科学院北京畜牧兽医研究所, 北京 100193; 4.新疆畜牧科学院, 新疆 乌鲁木齐 830000;

5.北京工商大学 北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048)

摘 要: 为比较分析2种不同类型的新疆风干牛肉中挥发性风味成分的差异及来源, 采用固相微萃取/气相色谱-嗅闻-质谱法进行测定。结果表明: 2组样品中共鉴定出78种挥发性风味化合物, 传统原味和改进风味样品中分别鉴定出26种和71种, 其中, 经感官嗅闻鉴定出的活性香气成分共有41种, 包括烃类7种、醛类9种、酮类5种、醇类4种、呋喃类3种、含氮化合物2种、酯类1种、酚类10种; *t*-检验分析结果表明, 除醛类以外 ($P > 0.05$), 2组样品的烃类、醇类、酮类和呋喃类化合物含量均存在极显著差异 ($P < 0.01$), 而含氮化合物、酯类、醚类和酚类化合物仅存在于改进风味样品中; 主成分分析结果表明, 2组样品在挥发性风味成分组成上存在较大差异, 与第1主成分高度相关的化合物主要来源于烟熏加工过程, 与第2主成分相关性较高的化合物主要来源于香辛料的添加。

关键词: 新疆风干牛肉; 气相色谱-嗅闻-质谱; 挥发性风味成分

Analysis and Comparison of Volatile Flavor Compounds in Different Types of Xinjiang Dried Beef

SHA Kun¹, ZHANG Zejun², ZHANG Songshan³, SUN Baozhong³, LEI Yuanhua³, LI Hongbo⁴, SONG Huanlu⁵, ZHANG Yang^{4,*}

(1.College of Food and Wine, Yantai Research Institute of China Agricultural University, Yantai 264670, China;

2.College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

3.Institute of Animal Science, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China;

4.Xinjiang Academy of Animal Science, Ürümqi 830000, China;

5.Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: The objective of this study was to compare and analyze the differences and sources of volatile flavor components in different types of Xinjiang dried beef. A total of 78 compounds were identified by solid-phase microextraction combined with gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (SPME-GC-O-MS). A total of 26 and 71 volatile compounds were detected in the samples prepared by the traditional and improved process, respectively. Among these compounds, 41 aroma-active compounds were identified by GC-O, including hydrocarbons (7), aldehydes (9), ketones (5), alcohols (4), furans (3), nitrogen compounds (2), esters (1), and phenols (10). The results of *t*-test showed that there was a significant difference ($P < 0.01$) in the contents of hydrocarbons, alcohols, ketones and furans between the two samples except aldehydes ($P > 0.05$). Nitrogen compounds, esters, ethers and phenolic compounds were only detected in the improved processing sample. Principal component analysis showed that there were large differences in volatile flavor composition between the two samples. The compounds highly related to the first principal component (PC1) were mainly derived from the smoking process, while those highly related to the second principal component (PC2) from the addition of spices.

Keywords: Xinjiang dried beef; gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry; volatile flavor components

DOI:10.7506/rlyj1001-8123-201804006

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-8123 (2018) 04-0033-06

引文格式:

沙坤, 张泽俊, 张松山, 等. 不同类型新疆风干牛肉挥发性风味成分差异分析[J]. 肉类研究, 2018, 32(4): 33-38.

DOI:10.7506/rlyj1001-8123-201804006. <http://www.rlyj.pub>

SHA Kun, ZHANG Zejun, ZHANG Songshan, et al. Analysis and comparison of volatile flavor compounds in different types of Xinjiang dried beef[J]. Meat Research, 2018, 32(4): 33-38. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-201804006. <http://www.rlyj.pub>

收稿日期: 2018-01-09

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (31460403); 国家牦牛肉牛产业技术体系建设专项 (CARS-37)

第一作者简介: 沙坤 (1978—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为畜产品加工与质量安全。E-mail: kun.sha@163.com

*通信作者简介: 张杨 (1962—), 男, 研究员, 学士, 研究方向为肉牛遗传育种。E-mail: yangzhang2016@163.com

新疆风干牛肉是新疆地区的特色传统腌腊肉制品,因其独特的风味和质地深受消费者喜爱。科研人员和食品加工企业已经开始关注对新疆风干牛肉的质量特征、品质形成规律及产品开发的研究^[1-3],目标是将传统手工制品逐渐开发成适合工厂生产的商品形态,不断满足消费者日益增长的消费需求。目前,市场上商品形式的新疆风干牛肉主要有2种类型,一种是采用传统加工方法制作的原味风干牛肉,仅在腌制阶段加入食盐,依靠自然条件风干制作而成;另一种是在腌制过程中加入较多种类的香辛料,引入烟熏工艺制作而成的改进风味的风干牛肉,以满足消费者对新颖、多样的口味的需求。

挥发性香气成分的存在赋予腌腊肉制品重要的风味品质,其组成成分非常复杂,对肉制品风味的贡献不仅取决于各成分的含量,还受香气阈值的影响。原材料组成(原料肉、辅料)和加工方法(不同工艺及工艺条件)是影响腌腊肉制品风味形成的最重要因素^[4-7]。本课题组前期已经对传统新疆风干牛肉加工过程中的风味形成规律^[8]、饲养方式和肌肉部位对新疆风干牛肉风味成分的影响^[9]等进行了研究,发现脂肪氧化是传统新疆风干牛肉风味形成的重要途径,而动物的饲养方式和制作风干牛肉使用的肌肉部位均会引起产品的风味差异。但还未对不同类型产品的风味差异及引起风味差异的原因进行研究。

本研究以传统原味和改进风味2种不同类型的新疆风干牛肉为研究对象,采用固相微萃取(solid phase micro extraction, SPME)/气相色谱-嗅闻-质谱(gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS)法检测其挥发性风味成分,并应用主成分分析(principal component analysis, PCA)法区分不同类型产品的挥发性风味成分差异,为深入了解新疆风干牛肉风味成分的来源提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验所用18个新疆风干牛肉样品均购买于新疆伊犁地区,采自6个不同生产厂家,每个厂家取3个样品。采样时对产品制作工艺进行调查和了解,根据制作工艺将样品分为2类:9个传统原味样品和9个加入香辛料、采用烟熏工艺生产的改进风味样品。

1.2 仪器与设备

7890A-7000 GC-MS仪 美国安捷伦科技有限公司; DB-WAX色谱柱(30 m×250 μm, 0.25 μm) 美国J&W Scientific公司; SPME装置、50/30 μm碳分子筛/二乙烯苯/聚二甲基硅烷(carboxen/divinylbenzene/polydimethylsiloxane, CAR/DVB/PDMS)萃取头 美国

Supelco公司; HH-1超级恒温水浴锅 金坛市至翔科教仪器厂; XS105电子天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.3 方法

1.3.1 挥发性风味成分测定

参照文献[10],称取6 g肉糜,置于20 mL萃取瓶中,密封,50 ℃条件下平衡20 min;将固相萃取进样器插入萃取瓶的顶空部分,萃取40 min;将萃取器转移至GC-MS仪,250 ℃解吸7 min,同时启动仪器采集数据。

GC条件:DB-WAX毛细管柱(30 m×250 μm, 0.25 μm);程序升温:起始温度40 ℃,保持3 min;然后以5 ℃/min的速率升温至200 ℃,再以10 ℃/min的速率升温至230 ℃,保持3 min;气化室温度250 ℃;载气为He,流速6 mL/min,分流比5:1。

MS条件:采用电子轰击电离方式,电子能量70 eV,接口温度250 ℃,传输线温度280 ℃,离子源温度230 ℃,四极杆温度150 ℃,扫描范围55~500 m/z。

1.3.2 挥发性风味成分的定性与定量

化合物的定性:通过将化合物的保留时间与NIST 2.0质谱数据库比对进行化合物鉴定,相似指数和反相似指数均大于800的为鉴定化合物。还可以通过在相同测定条件下对系列烷烃标准品(C₇~C₂₂)进行分析,测定化合物的保留时间,并计算保留指数(retention index, RI)^[11],并与文献中的RI值进行比较来鉴定化合物。同时,通过3位经过训练的感官分析人员嗅闻鉴定活性香气成分。

化合物的定量:采用内标法,以质量浓度0.41 mg/mL的2-甲基-3-庚酮为内标物,在顶空SPME前加入到样品中,通过计算各目标化合物与内标物的峰面积之比求得含量。化合物的含量按下式计算,结果表示为ng(2-甲基-3-庚酮)/g(样品,干基)。

$$n = \frac{S_1 \times 0.41 \times 1000}{S_2 \times m}$$

式中: n 为化合物含量/(ng/g); S_1 为化合物在色谱图上的峰面积; S_2 为内标物在色谱图上的峰面积; m 为样品质量(干基)/g。

1.4 数据处理

使用SPSS 19.0软件进行数据统计和分析,2组数据间的差异比较采用 t 检验分析,采用因子分析进行主成分的确定。数据均表示为平均值±标准差。

2 结果与分析

2.1 不同类型新疆风干牛肉中的挥发性风味成分分析

2种不同类型新疆风干牛肉中挥发性风味成分的GS-MS总离子流图如图1所示。

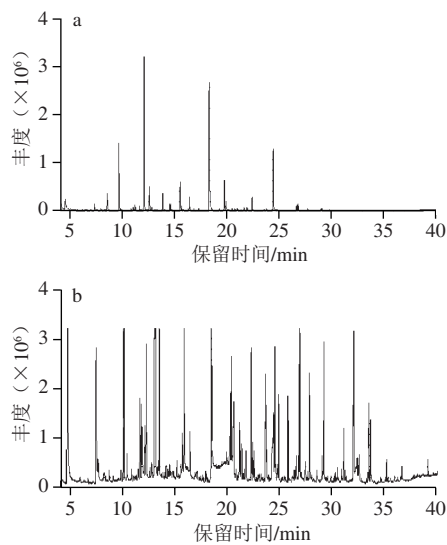


图1 2种类型新疆风干牛肉中挥发性风味成分的总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of volatile compounds in Xinjiang dried beef sample

表1 不同类型新疆风干牛肉中的挥发性风味成分 (n=9)

Table 1 Volatile components in different types of Xinjiang dried beef (n=9)

化合物种类	化合物名称(编号)	保留时间/min	RI	化合物含量/(ng/g)		气味性质	差异显著性	鉴定方式
				传统原味样品	改进风味样品			
烃类	己烷(A1)	4.14	806	50.98±5.23	27.43±3.72		**	MS
	α -蒎烯(A2)	8.16	1019	ND	24.07±9.48	松香	—	MS; RI; GC-O
	α -水芹烯(A3)	8.30	1024	ND	12.77±3.37		—	MS
	甲苯(A4)	8.66	1037	36.49±11.04	32.02±4.71		ns	MS; RI
	十一烷(A5)	10.02	1088	17.47±3.84	34.75±9.82		ns	MS; RI
	β -蒎烯(A6)	10.36	1100	ND	29.12±9.79	松香	—	MS; RI; GC-O
	β -水芹烯(A7)	10.77	1115	ND	14.07±3.39	薄荷香	—	MS; RI; GC-O
	乙苯(A8)	11.01	1123	9.13±1.64	15.84±3.21		ns	MS; RI
	邻二甲苯(A9)	11.22	1131	11.65±1.51	17.86±3.02		ns	MS; RI
	对二甲苯(A10)	11.41	1137	16.94±3.27	23.39±5.57		ns	MS; RI
	3-蒎烯(A11)	11.70	1147	ND	29.04±10.50	松香	—	MS; RI; GC-O
	罗勒烯(A12)	12.50	1176	ND	8.38±2.88		—	MS
	十二烷(A13)	13.08	1196	25.11±7.15	132.55±42.08		**	MS; RI
	右旋柠檬烯(A14)	13.09	1197	ND	164.04±33.56	柑橘香	—	MS; RI; GC-O
	桉油精(A15)	13.45	1210	ND	205.56±63.53		—	MS
	苯乙烯(A16)	14.77	1257	12.02±5.09	26.09±3.73	香油味	*	MS; RI; GC-O
	十三烷(A17)	15.82	1295	14.84±4.09	82.78±27.05		*	MS; RI
	石竹烯(A18)	23.59	1605	ND	27.94±8.05		—	MS; RI
	苯乙炔(A19)	23.63	1607	2.90±0.97	ND		—	MS
	萘(A20)	26.81	1750	ND	33.10±6.38	清凉, 薄荷香	—	MS; RI; GC-O
醛类	合计			197.52±35.45	940.81±132.31		**	
	3-甲基丁醛(B1)	5.71	911	ND	14.67±4.08	巧克力香	—	MS; RI; GC-O
	己醛(B2)	9.77	1078	22.98±7.61	34.59±5.29	青草香	*	MS; RI; GC-O
	庚醛(B3)	12.72	1183	21.47±3.02	19.67±3.46	植物清香	ns	MS; RI; GC-O
	辛醛(B4)	15.64	1289	17.09±3.14	34.75±5.63	清凉, 薄荷香	*	MS; RI; GC-O
	壬醛(B5)	18.45	1395	118.95±30.14	155.32±34.64	青草香	ns	MS; RI; GC-O
	反-2-辛烯醛(B6)	19.36	1431	2.48±0.93	2.28±1.58	甜香	ns	MS; RI; GC-O
	癸醛(B7)	21.01	1496	12.14±2.39	ND	植物清香	—	MS; RI; GC-O
	反-2-壬烯醛(B8)	21.94	1536	2.84±1.54	ND	清凉, 清香	—	MS; RI; GC-O
	4-异丙基苯甲醛(B9)	27.66	1789	ND	18.24±6.37	清凉, 薄荷香	—	MS
	合计			204.20±45.60	279.53±44.64		ns	

续表1

化合物种类	化合物名称(编号)	保留时间/min	RI	化合物含量/(ng/g)		气味性质	差异显著性	鉴定方式
				传统原味样品	改进风味样品			
酮类	2,3-辛二酮(C1)	16.45	1319	8.39±2.69	ND		—	MS; RI
	2-甲基-2-环戊烯-1-酮(C2)	17.90	1374	ND	18.24±3.90		—	MS; RI
	2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮(C3)	19.95	1454	ND	15.91±4.47		—	MS
	3,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮(C4)	20.81	1489	ND	22.22±4.95		—	MS
	2,3,4-三甲基-2-环戊烯-1-酮(C5)	21.19	1504	ND	13.83±6.68		—	MS
	3-甲基-2-环戊烯-1-酮(C6)	21.74	1527	ND	53.26±7.72	苦味	—	MS; GC-O
	3,4,4-三甲基-2-环戊烯-1-酮(C7)	22.60	1563	ND	8.65±2.92	苦味	—	MS; GC-O
	3,5,5-三甲基-2-环戊烯-1-酮(C8)	23.92	1620	ND	7.72±2.10	苦味	—	MS; GC-O
	3-乙基-2-环戊烯-1-酮(C9)	24.35	1639	ND	11.01±2.33	苦味	—	MS; GC-O
	苯乙酮(C10)	24.77	1657	ND	25.21±2.74	苦味	—	MS; RI; GC-O
	4-甲基-4-庚烯-3-酮(C11)	26.42	1731	ND	13.51±2.41		—	MS
	1-萘酮(C12)	32.44	2027	ND	16.19±1.65		—	MS
醇类	合计			8.39±2.69	204.51±20.08		**	
	乙醇(D1)	6.25	936	ND	25.95±9.16	酒精味	—	MS; RI; GC-O
	1-戊醇(D2)	14.26	1239	4.65±1.40	ND	熟土豆味、烤肉味	—	MS; RI; GC-O
	1-己醇(D3)	17.41	1355	5.12±1.31	6.57±3.57		ns	MS; RI
	1-辛醇-3-醇(D4)	19.87	1451	21.28±4.20	16.40±2.60	生蘑菇味	ns	MS; RI; GC-O
	1-庚醇(D5)	20.03	1458	12.01±1.46	13.59±2.29		ns	MS; RI
	反-2-癸烯醇(D6)	20.69	1466	2.22±0.73	ND		—	MS
	芳樟醇(D7)	22.23	1548	ND	140.13±24.07	茉莉花香	—	MS; GC-O
	1-辛醇(D8)	22.53	1560	13.46±1.50	16.32±1.62		ns	MS; RI
	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇(D9)	23.67	1608	ND	83.33±28.56		—	MS
	反-2-辛烯醇(D10)	23.81	1615	2.89±0.97	ND		—	MS
	2-癸醇(D11)	24.88	1662	ND	94.17±11.45		—	MS
含氮化合物	苯乙醇(D12)	30.32	1918	ND	16.12±6.27		—	MS
	合计			61.63±9.15	412.58±53.14		**	
	4-甲基吡啶(E1)	15.91	1299	ND	14.11±3.82		—	MS; RI
	3-甲基吡啶(E2)	16.10	1222	ND	18.17±1.63	生蘑菇味	—	MS; RI; GC-O
	2,4-二甲基吡啶(E3)	16.82	1333	ND	9.28±2.67	爆米花香	—	MS; RI; GC-O
	3,5-二甲基吡啶(E4)	17.11	1344	ND	12.25±3.65		—	MS; RI
	甲氧基苯基酮(E5)	26.89	1753	ND	50.85±7.81		—	MS
	合计			ND	104.65±10.76		—	
	2-戊基-吡喃(F1)	14.02	1230	6.96±2.13	7.85±3.01	米香	ns	MS; RI; GC-O
	糠醛(F2)	20.22	1465	ND	38.48±8.30	苦味、咖啡味	—	MS; RI; GC-O
	2-乙酰基吡喃(F3)	21.29	1508	ND	60.20±10.21		—	MS
	5-甲基吡喃(F4)	22.92	1577	ND	15.54±7.09	清香	—	MS; GC-O
吡喃类	合计			6.96±2.13	122.06±22.96		**	
	乙酸乙酯(G1)	5.24	884	ND	12.99±5.05	甜香	—	MS; RI; GC-O
	己酸乙酯(G2)	14.10	1233	ND	6.05±2.43		—	MS; RI
	合计			ND	19.04±5.84		—	
	草蒿脑(H1)	25.17	1675	ND	39.02±15.45		—	MS
	茴香脑(H2)	28.57	1832	ND	58.95±24.74		—	MS
	合计			ND	97.97±38.97		—	
	愈创木酚(I1)	29.23	1863	ND	178.50±32.16	烟熏味	—	MS; RI; GC-O
	4-甲氧基-3-甲基-苯酚(I2)	29.47	1876	ND	15.59±3.18	药香	—	MS; GC-O
	2,6-二甲基苯酚(I3)	30.19	1912	ND	12.56±2.35	药香	—	MS; GC-O
	4-甲基-愈创木酚(I4)	31.16	1961	ND	71.40±15.12		—	MS; RI
	二甲酚(I5)	32.02	2005	ND	64.30±7.64		—	MS
酚类	苯酚(I6)	32.09	2008	ND	184.19±13.99	苯酚味	—	MS; RI; GC-O
	4-乙基愈创木酚(I7)	32.60	2035	ND	42.84±6.46	烟熏味、烤肉味	—	MS; GC-O
	2,5-二甲基苯酚(I8)	33.44	2079	ND	12.78±2.08	药香	—	MS; GC-O

续表1

化合物 种类	化合物名称(编号)	保留 时间/min	RI	化合物含量/(ng/g)		气味 性质	差异 显著性	鉴定 方式
				传统原味样品	改进风味样品			
	4-甲基苯酚(19)	33.53	2085	ND	85.90±8.80	药香	-	MS; GC-O
	3-甲基苯酚(110)	33.69	2093	ND	61.87±6.12	药香	-	MS; GC-O
	3-乙基苯酚(111)	35.24	2180	ND	23.32±3.27	药香	-	MS; GC-O
	2,6-二甲氧基苯酚(112)	36.69	2272	ND	21.67±4.77	药香	-	MS; GC-O
	合计			ND	774.92±90.86		-	

注: ND, 未检出; ns, 差异不显著; *, 差异显著 ($P<0.05$); **, 差异极显著 ($P<0.01$); -, 未做差异显著性分析; 鉴定方式中MS表示质谱鉴定, RI表示RI值与文献值一致, GC-O表示嗅闻鉴定。

由表1可知, 2组样品中共鉴定出九大类、78种挥发性风味化合物, 包括烃类20种、醛类9种、醇类12种、酮类12种、含氮化合物5种、呋喃类4种、酯类2种、醚类2种、酚类12种。传统原味样品中检测出26种挥发性风味化合物, 改进风味样品中检测出71种, 其中, 有19种化合物为2组样品的共有成分, 包括烃类9种、醛类5种、醇类4种、呋喃类1种; 有7种化合物仅在传统原味样品中检出, 包括烃类1种、醛类2种、酮类1种、醇类3种; 有52种化合物仅在改进风味样品中检出, 包括烃类10种、醛类2种、酮类11种、醇类5种、呋喃类3种、含氮化合物5种、酯类2种、醚类2种、酚类12种。2组样品经感官嗅闻鉴定出的活性香气成分共有41种, 包括烃类7种、醛类9种、酮类5种、醇类4种、呋喃类3种、含氮化合物2种、酯类1种、酚类10种。

2组样品间挥发性风味成分的剖面组成有很大差异。传统原味样品中, 醛类化合物含量(204.20 ng/g)最高, 其次是烃类(197.52 ng/g)和醇类(61.63 ng/g), 另外还含有少量酮类(8.39 ng/g)和呋喃类(6.96 ng/g)。其中, 主要的挥发性成分为己烷、甲苯、壬醛、庚醛、己醛和1-辛烯-3-醇等。改进风味样品中, 烃类化合物含量(940.81 ng/g)最高, 其次是酚类(774.92 ng/g)和醇类(412.58 ng/g), 再次是醛类(279.53 ng/g)和酮类(204.51 ng/g), 最后是呋喃类化合物(122.06 ng/g)、含氮类化合物(104.65 ng/g)、醚类(97.97 ng/g)及酯类(19.04 ng/g)。其中, 主要的挥发性成分为桉油精、右旋柠檬烯、壬醛、芳樟醇、苯酚和愈创木酚等。

烃类是检测出的化合物中种类最多的一类化合物, 其中多数芳香烃(如甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、苯乙烯、苯乙炔)及长链脂肪烃(碳原子数 >10)(如十一烷、十二烷、十三烷)被认为主要来自动物的饲草或饲料^[12], 它们在其他很多干腌肉制品中也有检出^[13-15]。萘作为一种芳香烃仅在改进风味样品中检出, 它被鉴定为在烟熏过程中产生^[12], 具有清凉、薄荷香气。对于萜烯类, 如 α -蒎烯、 α -水芹烯、 β -蒎烯、 β -水芹烯、3-萜烯、罗勒烯、右旋柠檬烯、石竹烯和桉油精等也仅在改进风味产品中检出, 它们主要来自腌制时添加的香辛料, 如胡椒、辣椒等^[16-17]。经嗅闻鉴定,

α -蒎烯、 β -蒎烯、3-萜烯均具有松香, β -水芹烯具有薄荷香, 右旋柠檬烯和苯乙烯分别呈柑橘香和香油味。由于香辛料的添加, 导致改进风味样品产生较高含量的萜烯类化合物, 使其烃类物质含量极显著高于传统原味样品($P<0.01$)。

醛类是干腌肉制品中很常见但对其风味有重要贡献的一类化合物, 其中, 直链脂肪醛种类较多, 如己醛、庚醛、辛醛、壬醛、反-2-辛烯醛、癸醛和反-2-壬烯醛等, 它们是典型的脂肪氧化产物^[17-18], 分别具有青草香、植物清香、薄荷香、青草香、甜香、植物清香和清凉味。而带支链醛类只有2种, 分别为3-甲基丁醛和4-异丙基苯甲醛, 且仅在改进风味样品中检出, 二者分别具有巧克力香和薄荷香, 它们可能来源于烟熏加热过程中氨基酸的Strecker降解^[12]。改进风味样品的醛类化合物总含量高于传统原味样品, 但差异不显著($P>0.05$)。

共检测到酮类化合物12种, 但2组样品的种类和含量存在较大差异。传统原味样品中仅检出2,3-辛二酮, 它亦是脂肪氧化的产物^[12], 其余11种酮类化合物仅在改进风味样品中检出, 包括8种2-环戊烯-1-酮的衍生物(2-甲基-2-环戊烯-1-酮、2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮、3,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮、2,3,4-三甲基-2-环戊烯-1-酮、3-甲基-2-环戊烯-1-酮、3,4,4-三甲基-2-环戊烯-1-酮、3,5,5-3-甲基-2-环戊烯-1-酮、3-乙基-2-环戊烯-1-酮)、苯乙酮、4-甲基-4-庚烯-3-酮和1-茛酮。在另外一些烟熏肉制品中也检出2-环戊烯-1-酮的衍生物, 如2-甲基-2-环戊烯-1-酮、2,3-二甲基-2-环戊烯-1-酮、3,4-二甲基-2-环戊烯-1-酮、3-甲基-2-环戊烯-1-酮和3,5,5-三甲基-2-环戊烯-1-酮, 它们可能来源于烟熏工艺^[19-22]。经嗅闻鉴定, 3-甲基-2-环戊烯-1-酮、3,4,4-三甲基-2-环戊烯-1-酮、3,5,5-3-甲基-2-环戊烯-1-酮、3-乙基-2-环戊烯-1-酮和苯乙酮均呈现苦味。改进风味样品中的酮类物质总含量极显著高于传统原味样品($P<0.01$)。

关于醇类化合物, 一些直链醇类, 如1-戊醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、1-辛烯-3-醇、反-2-癸烯醇和反-2-辛烯醇主要来源于不饱和脂肪酸的氧化^[23], 乙醇、芳樟醇、4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇、2-糠醇和苯乙醇仅在改进风味样品中检出, 它们最可能来源于烟熏过程或香辛料的添加。乙醇、1-戊醇、1-辛烯-3-醇和芳樟醇是重要的活性香气成分, 分别具有酒精味、烤肉味、生蘑菇味和茉莉花香。改进风味样品的醇类物质总含量也极显著高于传统原味样品($P<0.01$)。

所检出的5种含氮类化合物(4-甲基吡啶、3-甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、3,5-二甲基吡啶及甲氧基苯基胍)仅在改进风味样品中检出, 它们来源于烟熏过程中含氮蛋白质或氨基酸的水解或美拉德反应^[22]。3-甲基吡啶和2,4-二甲基吡啶被鉴定出具有生蘑菇味和爆米花香。

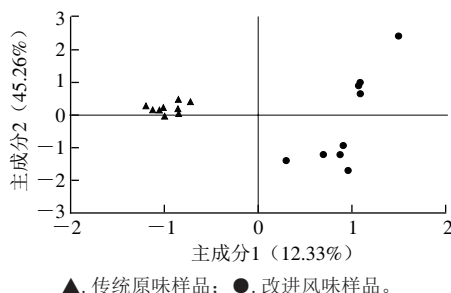
所检出的4种呋喃类化合物中,2-戊基-呋喃为2组样品共有,也是典型的脂肪氧化产物,是非常重要的香气成分,呈米香味,在其他的干腌肉制品中亦有检出^[18,24]。而糠醛、2-乙酰基呋喃和5-甲基呋喃醛仅在改进风味样品中检出,它们来源于烟熏过程^[25]。糠醛和5-甲基呋喃醛分别被鉴定出咖啡味和清香味。改进风味样品的呋喃类物质总含量亦极显著高于传统原味样品($P<0.01$)。

酯类在各类化合物中含量最低,乙酸乙酯和己酸乙酯均仅在改进风味样品中检出,它们由乙醇和相应羧酸的酯化反应生成^[26]。酯类是成熟肉制品的重要香气物质^[27],本研究中乙酸乙酯被鉴定为甜香。由于新疆风干牛肉的加工时间一般较短,不经历成熟阶段,因此其酯类物质含量相对较低。

本研究中仅检测到2种醚类化合物(草蒿脑和茴香脑),且均仅在改进风味样品中检出,它们在其他干腌牛肉中也有检出^[10],可能来源于添加的植物香辛料。

酚类是烟熏肉制品的典型风味成分,来源于果木中纤维素、半纤维素及木质素烟熏过程中的热解^[24]。本研究共检测出12种酚类化合物,其中,苯酚和愈创木酚的含量较高,是主要的烟熏香气来源^[21]。经嗅闻鉴定,愈创木酚和4-乙基愈创木酚均呈烟熏味,而苯酚及其同系物(4-甲氧基-3-甲基-苯酚、2,6-二甲基苯酚、2,5-二甲基苯酚、4-甲基苯酚、3-甲基苯酚、3-乙基苯酚和2,6-二甲氧基苯酚)均呈药香。

2.2 不同类型新疆风干牛肉中挥发性风味成分的PCA



▲. 传统原味样品; ●. 改进风味样品。

图2 2类新疆风干牛肉样品在前2个主成分上的分布

Fig. 2 Distribution of samples of two types of Xinjiang dried beef in the first two principal components (PC1 and PC2)

由图2可知,主成分1和主成分2分别解释了总方差的12.33%和45.26%,累积方差贡献率为57.59%。传统原味样品分布比较集中,表明其挥发性风味成分的组成比较相似;改进风味样品分布相对分散,表明其挥发性风味成分的组成存在一定差异,这可能与改进风味样品腌制时添加香料混合不均、烟熏时肉表面与熏烟接触不均有关。从2组样品的整体分布来看,2组样品分居X轴两侧,且完全被X轴分开,表明2组样品在挥发性风味成分组成上存在较大差异。

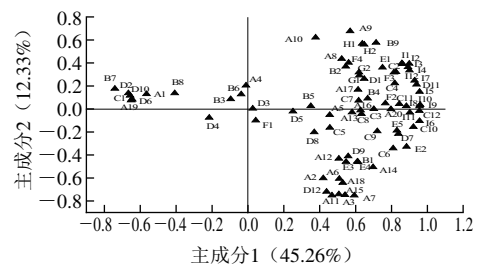


图3 2类新疆风干牛肉样品中各挥发性风味成分在前2个主成分上的分布

Fig. 3 Score plot of principal component analysis of volatile compounds from two types of Xinjiang dried beef

由图3可知:与主成分1高度相关的化合物主要有12种酚类化合物、2-环戊烯-1酮的衍生物、苯乙酮、4-甲基-4-庚烯-3-酮、1-茛酮、2-糠醇、3-甲基吡啶、甲氧基苯基肼和2-乙酰基呋喃等,它们主要来源于烟熏加工过程;与主成分2相关性较高的化合物有 α -水芹烯、 β -水芹烯、3-萜烯、桉油精和苯乙醇等,它们主要来源于香辛料。

3 结论

采用SPME/GC-O-MS法从2种不同类型的新疆风干牛肉样品中共检测出9大类78种化合物,传统原味和改进风味样品分别检测出26种和71种,其中,经嗅闻鉴定的活气香气成分有41种。 t -检验分析结果表明,除醛类以外($P>0.05$),2组样品在烃类、醇类、酮类、呋喃类化合物的含量上都存在极显著差异($P<0.01$),而含氮类化合物、酯类、醚类、酚类化合物仅存在于改进风味样品中。

主成分分析结果表明,2组样品在挥发性风味成分组成上存在较大差异,烟熏处理和香辛料的添加是引起2组产品挥发性风味成分差异的主要原因。

参考文献:

- [1] 党欣. 哈萨克风干牛肉产品特性研究及工艺优化[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2014: 20-29.
- [2] 沙坤. 新疆风干牛肉质量特征及风味形成机制的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015: 14-64.
- [3] 王俊钢, 刘成江, 郭安民, 等. 真空脉动压干技术在风干牛肉加工中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(1): 135-142. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201701023.
- [4] ANDRES A I, VENTANAS S, VENTANAS J, et al. Physicochemical changes throughout the ripening of dry cured hams with different salt content and processing conditions[J]. European Food Research and Technology, 2005, 221(1/2): 30-35. DOI:10.1007/s00217-004-1115-y.
- [5] ANDRES A I, CAVA R, VENTANAS S, et al. Effect of salt content and processing conditions on volatile compounds formation throughout the ripening of Iberian ham[J]. European Food Research and Technology, 2007, 225(5/6): 677-684. DOI:10.1007/s00217-006-0465-z.

- [6] RAMIREZ R, CAVA R. Volatile profiles of dry-cured meat products from three different Iberian × Duroc genotypes[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(5): 1923-1931. DOI:10.1021/jf0628101.
- [7] GARCÍA-GONZÁLEZ D L, APARICIO R, APARICIO-RUIZ R. Volatile and amino acid profiling of dry cured hams from different swine breeds and processing methods[J]. Molecules, 2013, 18(4): 3927-3947. DOI:10.3390/molecules18043927.
- [8] SHA Kun, LANG Yumiao, SUN Baozhong, et al. Changes in lipid oxidation, fatty acid profile and volatile composition of traditional Kazakh dry-cured beef during processing and storage[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2017, 41(4): 1-9. DOI:10.1111/jfpp.13059.
- [9] 沙坤, 孙宝忠, 张泽俊, 等. 不同饲养方式的部位肉制作的哈萨克风干牛肉挥发性风味成分差异分析[J]. 食品科学, 2017, 38(18): 48-53. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201718008.
- [10] 沙坤, 郭江南, 郎玉苗, 等. 牦牛干巴和黄牛干巴挥发性风味特征与差异分析[J]. 农业机械学报, 2015, 46(12): 233-239. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.12.031.
- [11] GU Saiqi, WANG Xichang, TAO Ningping, et al. Characterization of volatile compounds in different edible parts of steamed Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*)[J]. Food Research International, 2013, 54(1): 81-92. DOI:10.1016/j.foodres.2013.05.018.
- [12] MURIEL E, ANTEQUERA T, PETRÓN M J, et al. Volatile compounds in Iberian dry-cured loin[J]. Meat Science, 2004, 68(3): 391-400. DOI:10.1016/j.meatsci.2004.04.006.
- [13] 沙坤, 钱聪, 张泽俊, 等. 发酵牦牛肉成熟过程中挥发性香气成分的变化[J]. 食品工业科技, 2015, 36(24): 76-81. DOI:10.13386/j.issn.1002-0306.2015.24.007.
- [14] LORENZO J M. Changes on physico-chemical, textural, lipolysis and volatile compounds during the manufacture of dry-cured foal “cecina”[J]. Meat Science, 2014, 96(1): 256-263. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.06.026.
- [15] PATEIRO M, FRANCO D, CARRIL J A, et al. Changes on physico-chemical properties, lipid oxidation and volatile compounds during the manufacture of celta dry-cured loin[J]. LWT-Journal of Food Science and Technology, 2015, 52(8): 4808-4818. DOI:10.1007/s13197-014-1561-x.
- [16] MARUŠIĆ N, PETROVIĆ M, VIDAČEK S, et al. Characterization of traditional Istrian dry-cured ham by means of physical and chemical analyses and volatile compounds[J]. Meat Science, 2011, 88(4): 786-790. DOI:10.1016/j.meatsci.2011.02.033.
- [17] MARUŠIĆ N, VIDAČEK S, JANČI T, et al. Determination of volatile compounds and quality parameters of traditional Istrian dry-cured ham[J]. Meat Science, 2014, 96(4): 1409-1416. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.12.003.
- [18] PURRIÑOS L, FRANCO D, CARBALLO J, et al. Influence of the salting time on volatile compounds during the manufacture of drycured pork shoulder “lacón”[J]. Meat Science, 2012, 92(4): 627-634. DOI:10.1016/j.meatsci.2012.06.010.
- [19] ANSORENA D, GIMENO O, ASTIASARAN I, et al. Analysis of volatile compounds by GC-MS of a dry fermented sausage: chorizo de Pamplona[J]. Food Research International, 2001, 34(1): 67-75. DOI:10.1016/S0963-9969(00)00133-2.
- [20] HIERRO E, HOZ L D L, ORDÓÑEZ J A. Headspace volatile compounds from salted and occasionally smoked dried meats (cecinas) as affected by animal species[J]. Food Chemistry, 2004, 85(4): 649-657. DOI:10.1016/j.foodchem.2003.07.001.
- [21] JÓNSDÓTTIR R, ÓLAFSDÓTTIR G, CHANIE E, et al. Volatile compounds suitable for rapid detection as quality indicators of cold smoked salmon (*Salmo salar*)[J]. Food Chemistry, 2008, 109(1): 184-195. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.12.006.
- [22] STOJKOVIĆ S, GRABEŽ V, BJELANOVIĆ M, et al. Production process and quality of two different dry-cured sheep hams from Western Balkan countries[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 64(2): 1217-1224. DOI:10.1016/j.lwt.2015.07.022.
- [23] FLORES M, GRIMM C C, TOLDRA F, et al. Correlations of sensory and volatile compounds of Spanish “Serrano” dry-cured ham as a function of two processing times[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(6): 2178-2186. DOI:10.1021/jf960862c.
- [24] WANG Jiamei, JIN Guofeng, ZHANG Wangang, et al. Effect of curing salt content on lipid oxidation and volatile flavour compounds of dry-cured turkey ham[J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 48(1): 102-106. DOI:10.1016/j.lwt.2012.02.020.
- [25] JERKOVIĆ I, KOVAČEVIĆ D, ŠUBARIĆ D, et al. Authentication study of volatile flavour compounds composition in Slavonian traditional dry fermented salami “kulen”[J]. Food Chemistry, 2010, 119(2): 813-822. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.07.024.
- [26] STAHNKE L H. Aroma components from dried sausages fermented with *Staphylococcus xylosus*[J]. Meat Science, 1994, 38(1): 39-53. DOI:10.1016/0309-1740(94)90094-9.
- [27] HUAN Y, ZHOU G, ZHAO G, et al. Changes in flavor compounds of dry-cured Chinese Jinhua ham during processing[J]. Meat Science, 2005, 71(2): 291-299. DOI:10.1016/j.meatsci.2005.03.025.