

基于SPME-GC-MS分析不同烤制时间新疆烤羊腿表层及内层挥发性化合物

丁 丹, 王松磊, 罗瑞明*, 王永瑞, 柏 霜, 沈 菲, 柏 鹤
(宁夏大学农学院, 宁夏 银川 750021)

摘 要: 为研究烤制时间对新疆烤羊腿表层和内层挥发性化合物的影响, 采用固相微萃取-气相色谱-质谱技术对烤制时间分别为0.5、1、1.5、2、2.5、3 h的烤羊腿表层和内层的挥发性化合物进行分析。结果表明烤羊腿表层和内层分别检测出64种和55种挥发性化合物, 主要为烃类、醇类、醛类、杂环类、酮类、酯类和酸类。随着烤制的进行, 烤羊腿表层的烃类、醇类、醛类、杂环类、酮类、酯类物质的种类和含量均高于内层。1.5 h是烤羊腿产生挥发性化合物的关键点。通过对已检出的烤羊腿特征挥发性风味物质相对气味活度值进行分析得出2.5 h时烤羊腿中特征挥发性风味物质对烤羊腿表层和内层的贡献最大, 其中1-辛烯-3-醇、壬醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、辛醛、己醛对烤羊腿的香气贡献较高。

关键词: 新疆烤羊腿; 挥发性化合物; 固相微萃取-气相色谱-质谱联用; 相对气味活度值

Analysis of Volatile Compounds in the Surface and Inner Layers of Xinjiang Roast Lamb Leg at Different Roasting Times Using SPME-GC-MS

DING Dan, WANG Songlei, LUO Ruiming*, WANG Yongrui, BAI Shuang, SHEN Fei, BAI He
(College of Agriculture, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: In order to study the effect of roasting time on volatile compounds in the surface and inner layers of Xinjiang roast lamb leg, we applied solid phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS) to analyze the volatile compounds in the surface and inner layers of roast lamb leg with roasting times of 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, and 3 h. The results showed that a total of 64 and 55 volatile compounds, mainly hydrocarbons, alcohols, aldehydes, heterocycles, ketones, esters and acids, were respectively detected in the surface and inner layers of roast lamb leg. As roasting proceeded, the types and contents of hydrocarbons, alcohols, aldehydes, heterocycles, ketones and esters in the surface layer of roast lamb leg were higher than those in the inner layer. Roasting time of 1.5 h was the key point to produce volatile compounds in roast lamb leg. Based on their relative odor activity values (ROAVs), it was concluded that the characteristic volatile flavor compounds detected at 2.5 h contributed the most to the surface layer and inner layer of roast lamb leg. Among them, 1-octen-3-ol, nonanal, (E,E)-2,4-decadienal, octanal and hexanal contributed the most to the aroma of roast lamb leg.

Keywords: Xinjiang roast lamb leg; volatile compounds; solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; relative odor activity value

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200116-199

中图分类号: TS251.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2021)02-0227-08

引文格式:

丁丹, 王松磊, 罗瑞明, 等. 基于SPME-GC-MS分析不同烤制时间新疆烤羊腿表层及内层挥发性化合物[J]. 食品科学, 2021, 42(2): 227-234. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200116-199. <http://www.spkx.net.cn>

DING Dan, WANG Songlei, LUO Ruiming, et al. Analysis of volatile compounds in the surface and inner layers of Xinjiang roast lamb leg at different roasting times using SPME-GC-MS[J]. Food Science, 2021, 42(2): 227-234. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200116-199. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2020-01-16

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2018YFD0400101)

第一作者简介: 丁丹(1995—)(ORCID: 0000-0002-1170-8501), 女, 硕士研究生, 研究方向为畜产品加工与贮藏。

E-mail: dingdan7008@163.com

*通信作者简介: 罗瑞明(1964—)(ORCID: 0000-0003-3704-0519), 男, 教授, 博士, 研究方向为畜产品加工与贮藏。

E-mail: ruimingluo.nx@163.com

新疆烤羊腿是我国传统烧烤肉制品的典型代表,深受消费者喜爱^[1]。肉制品中的挥发性化合物对其整体风味起着决定性作用,是评价肉制品风味品质的重要指标,因此对烤羊腿中挥发性化合物进行研究十分重要^[2]。谢建春等^[3]经研究发现在不同烤制阶段,羊腿中的脂肪、蛋白质、碳水化合物会发生脂肪氧化、美拉德反应产生各种挥发性风味物质,对烤羊腿的风味产生重要的影响。马建荣等^[4]研究了不同烤制技术对烤羊腿挥发性风味物质的影响。发现电烤技术更有利于烤羊腿挥发性风味化合物形成,过热蒸汽烤羊腿的风味更接近传统烧烤。Jeremiah^[5]研究发现不同地域的烤羊腿由于羊的品种、相关遗传因素及加工方式的不同导致风味特征存在差异。目前针对烤羊腿在烤制过程中由于表层和内层受热程度不同所导致的表层易产生焦糊味,内层风味物质产生不足的问题鲜有研究。

鉴于此,本研究通过固相微萃取-气相色谱-质谱(solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS)联用法对新疆烤羊腿表层和内层在烤制过程中产生的挥发性化合物进行对比鉴定分析。同时采用气味活性化合物分析,对新疆烤羊腿烤制过程中表层和内层特征挥发性风味物质相对气味活度值进行跟踪分析,探讨其基本变化规律,为烤羊腿风味评价提供重要参数,为烤羊腿的烤制工艺优化及品质控制提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

羊腿均为9月龄、体质量(30±1) kg的新疆哈萨克公羊后腿,由新疆阿尔曼食品有限公司提供。

1,2-二氯苯标准品 美国Sigma-Aldrich公司;甲醇(色谱纯) 美国赛默飞世尔科技有限公司。

1.2 仪器与设备

Qp2010ultra型气相色谱-质谱联用仪 日本Shimadzu公司;PK157330-U型手动SPME进样器、50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头 美国Supelco公司;DB-WAX型毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm) 美国Agilent公司;WNB22型精密数显恒温水浴槽 上海树立仪器仪表有限公司;ST658型红外测温仪 广州市俊凯电子科技有限公司;WZPB型热电偶 天康股份有限公司;ZBS-ZNKX型智能双层四盘烤箱 东莞市深业厨具有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

取分别在电烤箱内(烤制温度设置为上火180℃,下火200℃)烤制0.5、1、1.5、2、2.5、3 h的羊腿表

层(羊腿皮下脂肪部分)及内层(去除皮下脂肪的肌肉部分)分别用组织捣碎机搅碎备用。每组样本做3个平行。

1.3.2 挥发性风味物质的测定

1.3.2.1 风味物质萃取

准确称取(2.00±0.01) g样品置于15 mL顶空瓶中,加入2 μL质量浓度为95.1 μg/μL的1,2-二氯苯作为内标^[6]。用聚四氟乙烯隔膜将顶空瓶口密封,置于60℃恒温水浴锅加热20 min后将老化后的萃取头插入样品瓶顶空部分,再于60℃恒温水浴锅吸附30 min。将吸附后的萃取头取出插入GC进样口,于250℃解吸3 min,同时启动仪器采集数据^[7]。

1.3.2.2 GC-MS联用分析条件

GC条件:DB-WAX毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);起始温度40℃,保持3 min,然后以5℃/min升温到90℃,再以8℃/min升温到230℃保持10 min,载气为He,恒定流速为1.8 mL/min,进样口温度250℃^[8]。

MS条件:电子电离源;电子能量70 eV;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;质量扫描范围 m/z 20~350。扫描方式:全扫描;溶剂延迟3 min;调谐文件为标准调谐。

1.3.2.3 定性与定量分析

挥发性物质经色谱柱分离后,化合物由质谱数据库NIST、标准化化合物保留指数(retention index, RI)以及香气特征对比鉴定。根据已知质量浓度的1,2-二氯苯的峰面积计算测得烤羊腿样品中挥发性物质总量。

1.3.3 风味物质的评价

用气味活度值(odor activity value, OAV)评价各香气组分对新疆烤羊腿表层和内层香味的贡献,OAV为各香气组分的浓度(C)与感觉阈值(T)的比值: $OA V=C/T$ 。当 $OA V<1$ 时,该物质对总体香味无影响作用;当 $OA V>1$ 时,说明该物质可能直接影响着总体香味;在一定范围内, $OA V$ 越大说明该物质对总体风味贡献越大。

采用峰面积归一化法计算得到的挥发性香气组分的浓度为相对浓度,用相对浓度代替绝对浓度。将 $OA V$ 最大的香气组分作为标准,其他组分的 $OA V$ 与之相比,进而定义新参数为相对气味活度值(relative odor activity value, ROAV),即各化合物的 $ROAV_i$ 为各香气组分的 $OA V_i$ 与 $OA V_{max}$ 的香气组分的比值^[9-10]。

所有香气组分的ROAV在0~100之间,并且ROAV越大说明该物质对产品的整体香味贡献较大。 $ROAV>1$ 的组分为关键香味化合物,0.1< $ROAV<1$ 的组分为修饰风味化合物, $ROAV<0.1$ 的组分为潜在风味化合物^[11]。

1.3.4 感官评价

1.3.4.1 感官分析人员的筛选和培训

感官评定实验小组人员由经培训、筛选后的5名男生5名女生组成(年龄均在22~24岁且具有一定食品专业背景的研究生)。筛选与培训方法参照GB/T 16291.2—2010《感官分析 选拔、培训和管理评价员一般导则》^[12]。对合格的感官评定人员进行熟悉感官术语及反复嗅觉评价的培训^[13]。

1.3.4.2 感官评定

感官评价实验过程在感官品评实验室完成,将烤羊腿表层及内层分别切分成大小均匀的方块,用量相同放入洁净托盘中。对不同烤制时间烤羊腿表层和内层样品进行编码,在相同白炽灯照明条件下呈给感官评定人员^[14]。感官评定人员按烤羊腿的香气评分标准进行打分。根据文献^[15]以及听取烤肉师傅的建议,对烤羊腿香气的评定标准划分为4个等级评分标准见表1。本实验采用描述检验法与情感检验法对烤羊腿香气品质进行感官评价。

表1 烤羊腿的香气评分标准

Table 1 Criteria for aroma evaluation of roast lamb leg

风味	无烤香味或烤香味与焦苦味均浓	烤香味淡无焦苦味	烤香味浓略有焦苦味	烤香味浓无焦苦味
得分	0~2.9	3.0~5.9	6.0~8.9	9.0~10

1.3.5 烤羊腿表层及内层温度测定

保证烤制过程中室温恒定,每隔0.5 h打开烤箱门迅速使用红外测温仪检测肉样本表层温度(平行测定3次取平均值)测定完后立即关闭烤箱门。内层温度插入热电偶测量,每隔0.5 h记录1次。(由于实验所用羊腿皮下脂肪最大厚度为1.5 cm,所以假设表层下1.5 cm处肌肉温度即为内层温度)。

1.4 数据处理

采用Excel 2016软件进行数据统计,Origin 8.6软件(Origin Lab公司)作图。

2 结果与分析

2.1 烤制时间对烤羊腿表层和内层香气感官评分的影响

表2 不同烤制时间烤羊腿表层和内层香气感官评分

Table 2 Sensory evaluation scores for aroma in the surface and inner layers of roast lamb leg at different roasting time points

样品	0.5 h	1 h	1.5 h	2 h	2.5 h	3 h
烤羊腿表层	3.00±0.23 ^d	5.9±0.34 ^c	9.3±0.41 ^a	9.5±0.21 ^a	7.5±0.24 ^b	2.6±0.17 ^e
烤羊腿内层	2.6±0.11 ^f	4.5±0.21 ^d	9.6±0.45 ^b	9.9±0.19 ^a	8.2±0.31 ^c	2.9±0.27 ^e

注:同行不同字母表示差异显著($P<0.05$)。

如表2所示,不同烤制时间下烤羊腿表层和内层香气感官评分均具有显著的差异性。烤制时间为2 h的烤羊腿

表层和内层香味表现为烤香味浓且无焦苦味感官评价得分最高。烤制时间为0.5 h的内层和3 h的表层感官评价得分最低,可能是由于烤制0.5 h的内层温度较低,一些能够产生香气物质的反应未能发生,使得0.5 h的内层无烤香味。而烤制3 h的表层温度已达到140 °C以上极易发生焦糊化使表层的焦苦味过浓^[17]。

2.2 烤制时间对烤羊腿表层和内层温度的影响

表3 不同烤制时间烤羊腿表层和内层温度($n=3$)Table 3 Temperatures of the surface and inner layer of roast lamb leg at different roasting time points ($n=3$)

烤制时间/h	表层温度/°C	内层温度/°C
0.5	75.38	47.29
1	96.9	65
1.5	119.5	85.36
2	125.9	89.89
2.5	134.65	93.70
3	146.25	95.35

如表3所示,烤羊腿表层和内层温度随烤制时间的延长而上升。内层温度上升速度低于表层,且在烤制过程中温度始终低于100 °C。烤制1.5 h时烤羊腿的内层温度大于75 °C,此时在保证羊腿成熟的同时羊腿中大多数微生物被杀死^[16]。烤制2.5 h时烤羊腿表层温度达到130 °C以上此时油水散失基本停止层接近干制状态^[17]。

2.3 烤制时间对烤羊腿表层和内层挥发性风味物质种类及含量的影响

采用SPME-GC-MS分析不同烤制时间烤羊腿表层及内层挥发性风味物质的质谱结果,通过对比NIST谱库对挥发性风味物质种类进行定性定量分析,结果见表4和表5。

如表4、5所示,表层的挥发性风味物质共有64种,内层共有55种。主要为烃类、醇类、醛类、杂环类、酮类、酯类、酸类和苯酚类。从化合物的种类和相对含量看,醛类和醇类是整个烤制过程中表层和内层的主要挥发性化合物。挥发性化合物总含量在烤制1.5 h时增加较多,说明烤制1.5 h是烤羊腿挥发性化合物产生的关键点。

醛类是脂肪降解的主要产物,其相对含量较高而感觉阈值低,对烤羊腿整体风味贡献值较大^[18]。烤羊腿表层和内层醛类物质的种类和含量随着烤制时间的延长呈增加趋势,表层的醛类物质含量总体高于内层。这是因为随着烤制时间的延长氨基酸和肽的热降解反应增强,经过脱氨、脱羧形成醛类物质,导致醛类物质种类和含量升高^[19]。而氨基酸比起肽更稳定,发生热解程度小^[20]。只有在烤肉或烤肉的表面局部脱水使温度显著高于水的沸点,才会发生氨基酸的裂解^[21]。烤羊腿表层在烤制1.5 h时温度高于水的沸点,而内层温度始终低于水的沸点,且烤制过程中的表层温度始终高于内层。所以表层的氨基酸和肽的热降解反应程度强于内层。

表 4 不同烤制时间烤羊腿表层挥发性化合物种类及含量 (n=3)
Table 4 Types and contents of volatile compounds in the surface layer of roast lamb leg at different roasting time points (n = 3)

编号	挥发性化合物	阈值/ (μg/kg)	含量/(μg/kg)					
			0.5 h	1 h	1.5 h	2 h	2.5 h	3 h
醇类 (11 种)								
1	1-十二醇	3	3.099±1.201 ^a	1.270±0.623 ^b	—	—	—	—
2	庚醇	3	25.281±0.104 ^c	24.785±2.101 ^d	13.227±0.382 ^e	—	77.517±0.083 ^b	117.366±0.034 ^a
3	正己醇	1 400	87.201±0.989 ^a	24.713±1.938 ^d	23.064±0.003 ^e	—	55.709±0.928 ^c	65.067±0.284 ^b
4	1-壬烯-3-醇	UN	—	9.238±1.753 ^c	9.719±0.029 ^b	—	—	25.016±0.021 ^a
5	正辛醇	110	26.812±0.017 ^d	48.637±2.848 ^c	11.659±0.294 ^f	21.837±1.267 ^c	66.709±0.294 ^b	155.290±1.395 ^a
6	1-辛烯-3-醇	1	459.237±0.94 ^{ab}	—	196.416±0.192 ^{bc}	254.882±33.215 ^b	409.069±39.492 ^{ab}	634.356±56.483 ^a
7	正戊醇	4 000	136.009±17.096 ^a	45.852±1.277 ^b	33.767±0.281 ^b	1.837±0.215 ^b	94.359±0.482 ^b	49.372±0.385 ^b
8	2-呋喃甲醇	UN	—	—	4.573±0.938 ^d	28.262±1.375 ^c	135.832±1.395 ^b	181.243±5.395 ^a
9	5-甲基-2-呋喃甲醇	UN	0.722±0.027 ^c	—	0.400±0.001 ^{cd}	0.989±0.159 ^c	8.512±0.002 ^a	2.271±0.001 ^b
10	(E)-2-辛烯-1-醇	40	38.221±0.542 ^b	60.323±5.507 ^a	9.876±0.019 ^d	5.473±1.264 ^c	—	21.425±0.074 ^c
11	苯甲醇	UN	7.566±0.184 ^c	3.172±0.229 ^c	13.797±0.029 ^b	5.355±0.588 ^d	31.816±0.183 ^a	—
醛类 (15 种)								
12	(E,E)-2,4-癸二烯醛	UN	18.402±1.607 ^a	16.198±3.404 ^b	—	—	—	—
13	2,5-二羧基苯甲醛	UN	19.166±1.873 ^c	—	17.963±0.384 ^d	20.579±0.793 ^c	52.683±5.394 ^b	106.658±0.393 ^a
14	(E)-2-癸烯醛	0.3	6.565±0.332 ^c	4.415±0.850 ^d	—	3.069±0.002 ^e	48.980±7.399 ^a	7.203±0.001 ^b
15	5-甲基-2-呋喃甲醛	UN	7.626±0.090 ^c	—	—	86.078±2.394 ^b	232.238±21.394 ^a	—
16	(E)-2-壬烯醛	1	29.011±2.495 ^b	9.872±1.187 ^c	9.081±0.002 ^d	4.818±0.013 ^c	41.893±2.293 ^a	—
17	(E)-2-辛烯醛	3	42.594±0.983 ^b	13.559±0.903 ^c	23.503±0.932 ^c	8.126±0.082 ^f	71.499±8.394 ^a	18.551±0.392 ^d
18	2-十一烯醛	1 575	2.936±0.497 ^c	2.776±0.459 ^d	—	—	21.488±1.395 ^a	5.782±0.025 ^b
19	苯甲醛	350	49.987±3.42 ^c	40.128±2.689 ^f	89.719±0.030 ^c	67.787±2.392 ^d	216.875±9.405 ^b	663.191±34.394 ^a
20	苯乙醛	4	—	—	76.612±0.294 ^c	99.234±1.239 ^b	334.924±54.593 ^a	—
21	十二醛	1.07	0.894±0.661 ^f	1.707±0.269 ^d	1.008±0.001 ^e	21.243±0.007 ^a	6.477±0.021 ^c	14.508±0.194 ^b
22	呋喃醛	UN	—	—	—	111.655±5.384 ^b	229.940±8.495 ^a	—
23	庚醛	3	80.666±4.947 ^d	59.787±4.167 ^c	82.448±0.038 ^c	—	300.573±9.930 ^a	225.730±2.344 ^b
24	己醛	4.7	801.868±55.893 ^c	410.725±16.755 ^f	430.640±5.385 ^c	514.248±9.394 ^d	1 107.569±41.495 ^a	812.780±15.395 ^b
25	壬醛	1	149.938±2.071 ^d	242.689±46.766 ^c	101.863±3.394 ^c	79.932±2.394 ^f	498.689±13.405 ^b	945.945±45.294 ^a
26	辛醛	0.7	49.922±0.914 ^c	62.598±2.190 ^d	62.212±0.492 ^d	86.203±0.294 ^c	292.326±12.495 ^b	529.931±12.49 ^a
酯类 (4 种)								
27	丁二酸二甲酯	UN	—	2.095±1.666 ^c	14.467±0.293 ^a	10.697±0.103 ^b	—	—
28	丁内酯	UN	—	—	70.404±1.394 ^c	43.473±3.294 ^d	563.065±19.491 ^a	196.305±11.948 ^b
29	己二酸二甲酯	UN	—	—	4.061±0.002 ^a	3.512±0.193 ^b	—	—
30	戊二酸二甲酯	UN	8.114±0.113 ^d	15.309±2.100 ^c	32.662±0.920 ^a	22.604±2.394 ^b	—	—
酸类 (10 种)								
31	2,2-二甲基戊酸	UN	—	—	37.138±0.281 ^c	—	564.517±16.244 ^a	476.853±23.495 ^b
32	乙酸	22 000	—	—	112.116±0.384 ^c	—	1 003.519±12.245 ^b	1 214.094±44.391 ^a
33	苯甲酸	240	—	0.397±0.214 ^d	3.122±0.001 ^c	—	9.037±0.657 ^a	6.718±0.004 ^b
35	丁酸	240	—	—	49.563±0.292 ^d	88.228±12.693 ^c	377.334±25.134 ^a	234.460±4.453 ^b
36	十二酸	UN	4.531±0.987 ^b	0.319±0.114 ^c	7.964±0.294 ^a	—	—	—
37	庚酸	640	—	—	15.600±0.184 ^d	23.806±11.241 ^c	56.226±2.657 ^a	25.164±2.385 ^b
38	己酸	3 000	14.185±2.154 ^c	3.404±0.569 ^f	82.732±1.394 ^d	116.704±55.968 ^b	357.865±32.149 ^a	87.321±12.486 ^c
39	辛酸	3 000	—	—	21.600±0.039 ^c	60.793±12.364 ^b	105.220±24.012 ^a	—
40	戊酸	UN	—	—	19.595±0.293 ^b	3.868±1.251 ^c	113.507±32.054 ^a	—
41	4-甲基戊酸	UN	0.916±0.087 ^c	—	16.624±1.470 ^a	—	—	13.153±0.184 ^b
呋喃类 (4 种)								
44	5-乙基-2-氢-2(3H)-呋喃	UN	—	0.637±0.070 ^c	11.871±1.274 ^d	16.864±0.369 ^c	56.963±3.614 ^b	107.200±18.493 ^a
45	二氢-5-丙基-2(3H)-呋喃	UN	4.091±0.308 ^b	—	—	9.618±0.548 ^a	—	—
46	2(5H)-呋喃	UN	—	—	—	47.646±2.134 ^c	80.082±12.001 ^b	102.321±18.382 ^a
47	2-戊基呋喃	6	28.760±2.151 ^f	50.033±12.546 ^c	62.345±4.934 ^d	113.375±6.214 ^b	168.100±36.003 ^a	94.903±2.921 ^c
杂环类 (1 种)								
48	2-甲基吡嗪	80	—	—	3.594±0.886 ^d	9.417±1.265 ^c	40.698±2.315 ^b	83.320±5.372 ^a
烃类 (6 种)								
42	3,5-二甲基十二烷	UN	—	2.794±0.134 ^a	2.555±0.719 ^b	—	—	—
43	十二烷	UN	—	16.883±0.025 ^a	—	4.276±0.129 ^b	—	—
49	3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	UN	9.457±0.332 ^b	3.656±0.843 ^d	6.157±0.07 ^c	3.216±0.983 ^c	29.149±0.928 ^a	—

续表4

编号	挥发性化合物	阈值/ ($\mu\text{g/kg}$)	含量/ ($\mu\text{g/kg}$)					
			0.5 h	1 h	1.5 h	2 h	2.5 h	3 h
50	1-十三烯	UN	—	0.927 ± 0.627^e	3.002 ± 0.397^a	1.791 ± 0.025^b	—	—
51	8-甲基-1-十一碳烯	UN	—	1.644 ± 0.192	—	—	—	—
52	(E,E)-2,4-壬二烯	UN	—	—	—	—	11.438 ± 0.284	—
酮类 (11 种)								
53	2,3-辛烯二酮	UN	—	—	210.873 ± 7.945^d	238.786 ± 22.486^c	599.401 ± 24.385^b	$1\ 204.771 \pm 81.329^a$
54	1-甲基-2,5-吡咯烷二酮	UN	—	—	—	—	20.870 ± 2.495^b	24.139 ± 2.406^a
55	2-癸酮	1.43	—	—	13.720 ± 0.495^c	14.167 ± 0.184^c	73.698 ± 12.394^b	113.277 ± 5.305^a
56	2-十二烷酮	UN	—	—	3.293 ± 0.385^c	—	16.785 ± 0.394^a	13.871 ± 2.304^b
57	2-十五烷酮	UN	—	0.294 ± 0.001^d	9.825 ± 0.103^c	15.018 ± 0.938^b	109.622 ± 49.394^a	—
58	2-吡咯烷酮	UN	—	—	3.613 ± 0.001^b	—	61.270 ± 3.294^a	—
59	2-十一酮	7	—	—	28.168 ± 0.495^c	—	286.864 ± 32.495^a	30.368 ± 1.294^b
60	3-壬烯-2-酮	UN	—	—	—	4.020 ± 0.001^b	12.418 ± 3.294^a	—
61	6-甲基-5-庚烯-2-酮	UN	—	—	6.531 ± 0.531^a	1.434 ± 0.012^b	—	—
62	1-(1H-吡咯-2-基)-乙酮	UN	—	—	7.563 ± 0.184^d	22.108 ± 2.394^c	129.952 ± 26.395^a	49.352 ± 4.258^b
63	1-(2-呋喃基)-乙酮	UN	—	—	—	31.017 ± 2.495^b	114.658 ± 3.242^a	—
苯酚类 (1 种)								
64	苯酚	5 900	4.559 ± 0.798^c	—	3.757 ± 0.286^d	—	13.134 ± 2.193^b	19.475 ± 7.394^a

注: —.未检出; UN.未查到相关阈值; 同行不同小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。表5同。

表5 不同烤制时间烤羊腿内层挥发性化合物种类及含量 ($n=3$)Table 5 Types and contents of volatile flavor substances in inner layer of roast lamb leg at different roasting time points ($n = 3$)

编号	挥发性化合物	阈值/ (μg/kg)	含量/ (μg/kg)					
			0.5 h	1 h	1.5 h	2 h	2.5 h	3 h
醇类 (13 种)								
1	庚醇	3	24.221±0.394 ^a	13.577±0.039 ^e	22.216±0.094 ^b	19.637±0.494 ^c	22.771±0.284 ^b	15.756±0.194 ^d
2	正己醇	1 400	46.443±2.495 ^b	27.271±0.292 ^a	53.986±4.394 ^a	42.960±0.339 ^c	40.008±1.294 ^d	16.602±3.921 ^f
3	1-壬烯-3-醇	1	6.156±0.394 ^c	4.989±0.002 ^d	—	16.528±0.091 ^a	2.111±0.004 ^c	9.426±0.292 ^b
4	正辛醇	110	39.000±0.791 ^b	23.765±0.294 ^d	42.876±14.301 ^a	40.168±0.183 ^b	28.290±0.382 ^c	39.332±0.294 ^b
5	1-辛烯-3-醇	1	239.781±26.484 ^d	357.673±21.239 ^c	429.624±19.214 ^b	—	497.339±12.392 ^a	193.432±0.384 ^c
6	正戊醇	4 000	48.356±2.493 ^d	53.097±5.394 ^c	89.572±2.394 ^a	77.714±0.394 ^b	90.582±12.434 ^a	28.252±2.394 ^c
7	2-呋喃甲醇	UN	—	—	—	10.793±0.930 ^b	21.832±2.492 ^a	6.722±0.928 ^c
8	5-甲基-2-呋喃甲醇	40	—	—	—	0.587±0.013 ^b	2.351±0.298 ^a	—
9	(E)-2-辛烯-1-醇	UN	48.795±1.394 ^a	27.229±4.392 ^c	—	44.935±0.204 ^b	21.277±0.284 ^d	9.431±2.304 ^c
10	4-乙基环己醇	UN	—	—	22.703±0.657 ^a	5.936±0.194 ^b	—	—
11	4-壬醇	UN	—	3.935±0.072 ^c	18.162±2.436 ^a	8.096±0.397 ^b	—	—
12	苯甲醇	UN	2.394±4.394 ^b	—	—	—	—	5.295±0.001 ^a
13	2,4-二甲苯环己醇	UN	6.581±0.294 ^a	1.853±0.001 ^c	—	2.187±0.017 ^b	—	—
醛类 (14 种)								
14	(E,E)-2,4-癸二烯醛	0.07	1.258±0.193 ^c	30.218±0.938 ^b	87.066±3.542 ^a	29.660±0.039 ^b	—	—
15	(E)-2-癸烯醛	0.3	3.331±0.001 ^d	4.594±0.039 ^c	10.334±0.859 ^a	—	6.225±0.291 ^b	—
16	5-甲基-2-呋喃甲醛	UN	—	—	—	49.795±1.384 ^a	49.640±4.394 ^b	9.671±2.371 ^c
17	(E)-2-壬烯醛	1	7.137±0.029 ^c	9.439±0.001 ^d	25.896±3.294 ^a	12.522±2.304 ^b	10.249±2.394 ^c	3.547±0.003 ^f
18	(E)-2-辛烯醛	3	12.421±0.293 ^c	23.127±0.028 ^d	68.480±12.394 ^a	30.547±1.294 ^b	27.930±3.294 ^c	—
19	2-十一烯醛	1 575	2.273±0.023 ^d	2.436±0.009 ^d	4.897±0.073 ^a	2.772±0.031 ^c	3.214±0.002 ^b	—
20	(E)-4-壬烯醛	UN	0.352±0.001 ^d	2.046±0.027 ^b	1.836±0.294 ^b	5.603±0.039 ^a	—	1.190±0.391 ^c
21	苯甲醛	350	25.281±0.928 ^f	111.323±9.483 ^d	129.792±0.293 ^b	99.806±3.494 ^c	165.847±0.293 ^a	120.999±11.192 ^c
22	癸醛	UN	7.118±0.021 ^c	13.823±3.391 ^c	22.071±0.193 ^b	13.912±0.394 ^c	11.087±0.212 ^d	24.039±2.302 ^a
23	十二醛	1.07	1.003±0.001 ^c	2.208±0.382 ^c	3.693±0.007 ^b	1.948±0.021 ^d	1.992±0.938 ^d	4.985±0.392 ^a
24	己醛	4.7	415.758±23.293 ^c	839.156±55.981 ^c	1 442.807±82.394 ^a	633.766±45.394 ^d	1 424.286±37.249 ^b	285.977±34.235 ^f
25	壬醛	1	100.588±12.394 ^f	325.404±45.395 ^d	462.219±57.394 ^b	497.039±13.492 ^a	289.594±13.298 ^c	373.221±12.341 ^c
26	辛醛	0.7	48.182±1.294 ^c	109.579±2.495 ^d	—	202.400±13.931 ^b	135.799±13.021 ^c	218.208±1.293 ^a
27	十三醛	UN	1.497±0.128 ^d	5.373±0.294 ^b	7.120±48.394 ^a	3.676±0.091 ^c	1.221±0.091 ^c	—
酮类 (6 种)								
28	2,3-辛烯二酮	UN	—	69.258±8.293 ^a	—	—	55.984±0.093 ^b	—
29	2-壬烷酮	UN	—	—	1.195±0.019 ^a	0.586±0.001 ^c	—	0.637±0.001 ^b
30	2-十五烷酮	UN	—	2.084±0.079 ^d	5.585±0.467 ^b	3.229±0.098 ^c	15.138±1.203 ^a	—

续表5

编号	挥发性化合物	阈值/ (μg/kg)	含量/(μg/kg)					
			0.5 h	1 h	1.5 h	2 h	2.5 h	3 h
31	2-十一酮	7	—	—	—	3.128±0.394 ^b	43.578±2.492 ^a	—
32	5-乙基二氢-2(3 <i>H</i>)-呋喃酮	UN	—	1.515±0.003 ^d	2.779±0.092 ^c	3.173±0.039 ^b	5.239±1.294 ^a	—
33	二氢-5-丙基-2(3 <i>H</i>)-呋喃酮	UN	—	—	—	2.450±0.292 ^c	3.923±0.293 ^b	10.918±13.293 ^a
烃类 (8 种)								
34	十六烷	UN	10.042±0.774 ^b	—	—	15.761±0.294 ^a	—	—
35	十八烷	UN	—	—	—	29.764±0.294 ^c	54.029±13.294 ^b	64.042±2.392 ^a
36	十五烷	UN	2.853±0.193 ^d	7.428±2.394 ^b	21.296±0.293 ^a	—	5.431±0.982 ^c	—
37	3-甲基十五烷	UN	—	4.390±0.021 ^b	7.857±0.492 ^a	—	—	—
38	2-戊基噻唑烷	UN	—	1.537±0.004 ^a	—	0.497±0.217 ^b	0.514±0.029 ^b	—
39	3-乙基-2-甲基-1,3-己二烯	UN	3.116±0.174 ^c	13.305±0.292 ^d	35.770±0.394 ^a	16.759±0.192 ^c	18.513±0.113 ^b	1.843±0.007 ^f
40	1-十三烯	UN	—	1.173±0.092 ^b	3.159±0.102 ^a	—	—	—
41	(<i>E,E</i>)-2,4-壬二烯	UN	1.719±0.192 ^d	—	15.915±2.192 ^a	3.600±0.192 ^c	4.426±0.002 ^b	—
呋喃类 (1 种)								
42	2-戊基呋喃	UN	20.903±2.192 ^f	114.077±3.293 ^b	180.438±32.334 ^a	98.933±12.464 ^d	107.334±11.236 ^c	31.545±1.138 ^e
杂环类 (1 种)								
44	2-丁基-吡啶	UN	—	2.471±0.238 ^b	2.514±0.002 ^b	3.363±3.293 ^a	—	—
酸类 (7 种)								
45	乙酸	22 000	6.853±0.284 ^f	8.973±0.039 ^c	34.595±3.294 ^c	13.571±7.831 ^d	69.706±4.384 ^b	165.777±21.293 ^a
46	苯甲酸	UN	—	0.545±0.001 ^c	1.657±0.918 ^b	1.320±0.091 ^d	1.910±0.192 ^a	1.578±0.001 ^c
47	十二酸	UN	0.951±0.495 ^a	0.512±0.029 ^b	—	0.809±0.093 ^a	—	—
48	庚酸	640	0.473±0.001 ^d	0.745±0.013 ^c	—	—	1.197±0.073 ^b	2.778±0.087 ^a
49	己酸	UN	5.583±0.918 ^f	8.057±0.291 ^c	24.902±1.182 ^b	10.902±1.293 ^d	15.301±0.928 ^c	33.078±2.918 ^a
50	正癸酸	UN	0.969±0.019 ^a	0.647±0.291 ^c	—	0.656±0.918 ^{bc}	—	0.659±0.001 ^b
51	壬酸	UN	0.512±0.001 ^c	0.655±0.007 ^d	2.836±2.192 ^a	2.021±0.001 ^b	—	1.919±0.092 ^c
酯类 (4 种)								
52	丁二酸二甲酯	UN	—	—	4.489±2.103 ^a	1.794±0.003 ^b	—	—
53	正己酸乙酯	UN	—	240.701±12.193 ^c	—	—	695.989±21.284 ^a	321.214±33.293 ^b
54	2-氧代壬酸甲酯	UN	—	—	9.838±0.921 ^b	12.146±0.293 ^a	—	—
55	戊二酸二甲酯	UN	—	—	17.066±0.193 ^a	3.735±0.022 ^b	—	—

烃类、醇类、酸类物质由于含量较低感觉阈值相对较高,对烤羊腿整体风味贡献值较小,但对于肉品整体风味具有一定的修饰作用^[22]。烃类物质主要来自于脂肪烷氧自由基的均裂^[23],醇类物质来自于脂肪氧化^[24]。酸类物质是脂肪氧化或脂肪水解过程中变为低级脂肪酸产生的^[25]。由于脂肪酸烷氧自由基的均裂和脂肪氧化程度会随着温度的升高而加强^[26],使烤羊腿表层和内层的烃类、醇类、酸类物质含量随烤制时间的延长而增加。羊腿的表层脂肪主要为皮下脂肪,内层为肌内脂肪。在羊腿中皮下脂肪含量要高于肌内脂肪,所以表层脂肪氧化和脂肪酸烷氧自由基的均裂程度高于内层,由这些反应生成的烃类、醇类、酸类物质的含量也高于内层。

酯类物质主要是酸类和醇类物质酯化反应的产物,其总含量的变化趋势与酸类和醇类物质的总含量变化趋势类似^[27]。其形成是一个复杂的过程,糖酵解、蛋白质水解、脂肪氧化及内源酶作用都是酯类化合物形成的主要途径^[28]。所以不同烤制时间烤羊腿表层和内层的酯类物质随着醇类和酸类物质含量的变化而变化。烤羊腿表层酯类物质含量高于内层。这是由于酯类物质是脂肪氧

化的另一类主要产物^[29],这类物质可能是醇类的氧化产物,也可能是酯类分解的产物^[30]。

杂环类物质主要来源于美拉德反应、氨基酸及硫胺素的热降解^[31]。吡嗪类化合物由 α -氨基酸经由美拉德反应生成,美拉德反应只有在110℃以上加热时才会发生^[32]。由于烤制过程中烤羊腿内层温度未超过110℃。所以烤羊腿只有表层发生了美拉德反应。然而内层也出现了含量极少的杂环类化合物,这可能是由于随着温度升高时,羊腿内层多孔介质的孔隙和多孔介质内气体的扩散能力增大^[33]。使表层的杂环类化合物扩散到了内层。呋喃类化合物大都具有很强的肉香味主要由硫胺素降解、焦糖糖化和碳水化合物降解产生^[34]。由于羊腿烤制过程中表层的温度始终高于内层,使得表层氨基酸及硫胺素的热降解程度高于内层。所以表层的呋喃类物质种类和含量高于内层。

2.4 风味组分ROAV结果

肉类的挥发性化合物中,通常仅有一小部分对其总体香气具有显著贡献,这部分对总体香气起主导作用的称为特征挥发性风味物质^[35]。对新疆烤羊腿表层和内层特征挥发性风味物质的ROAV进行分析,探讨不同烤制时间烤羊腿表层和内层特征挥发性风味物质的差异。

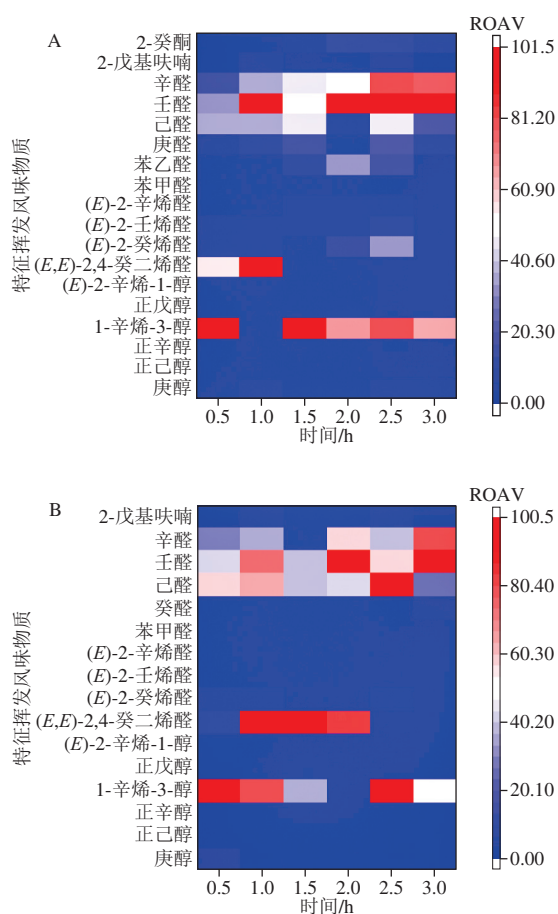


图1 烤羊腿表层(A)和内层(B)特征挥发性风味物质的ROAV热图
Fig. 1 Heat maps for ROAVs of characteristic volatile flavor compounds in surface layer (A) and inner layer (B) of roast lamb leg

如图1所示, 1-辛烯-3-醇、壬醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、辛醛、己醛对烤羊腿的香气贡献率较高。其中1-辛烯-3-醇、壬醛对烤羊腿表层的香气贡献高于烤羊腿的内层、(E,E)-2,4-癸二烯醛、辛醛、己醛对烤羊腿内层香气贡献高于烤羊腿的表层。(E)-2-癸烯醛、(E)-2-壬烯醛、(E)-2-辛烯醛、正己醇、正辛醇、正戊醇在烤制过程中的ROAV变化不大, 对烤羊腿表层和内层的香气贡献较小。特征挥发性风味物质对烤制2.5 h的烤羊腿表层和内层的香气贡献最大。结合感官评价可知烤制时间为2 h的烤羊腿表层和内层香气最佳, 最容易被接受。

3 结论

本研究采用SPME-GC-MS分析不同烤制时间新疆烤羊腿表层和内层的挥发性化合物的差异。研究表明羊腿表层和内层分别检测到挥发性化合物64种和55种, 主要为烃类、醇类、醛类、杂环类、酮类、酯类、酸类和苯酚类。由于羊腿表层和内层脂肪含量和烤制过程中的受

热程度的不同, 使得烤羊腿表层的烃类、醇类、醛类、杂环类、酮类、酯类物质种类和含量高于内层。1.5 h是烤羊腿中挥发性化合物产生的关键点。特征挥发性风味物质对烤制2.5 h时烤羊腿表层和内层的香气贡献最大, 1-辛烯-3-醇、壬醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、辛醛、己醛对烤羊腿的香气贡献较高。结合感官评价可知烤制2 h的烤羊腿表层和内层香气最佳, 最容易被人们所接受。

参考文献:

- [1] 刘建军. 烤羊腿加工新工艺及其品质影响因素的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2008: 12-19. DOI:CNKI:CDMD:2.2008.131656.
- [2] 王海超. 烤羊腿风味、色泽与质构特性的区域化差异研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2018: 16-23. DOI:CNKI:CDMD:2.1018.955374.
- [3] 谢建春, 孙宝国, 郑福平. 烤羊腿挥发性香成分分析[J]. 食品科学, 2006, 27(10): 511-514. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2006.10.129.
- [4] 马建荣. 传统烤羊腿特征风味物质解析与新型烤制技术研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2019: 46-49.
- [5] JEREMIAH L. A comparison of flavor and texture profiles for lamb leg roasts from three different geographical sources[J]. Canadian Institute of Food Science and Technology Journal, 1988, 21(5): 471-476. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2017.09.006.
- [6] 魏长庆, 王永瑞, 刘文玉. 新疆库尔勒香梨果醋香气萃取条件优化研究[J]. 中国调味品, 2017, 42(9): 26-31. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2017.09.006.
- [7] 席嘉佩, 詹萍, 田洪磊, 等. 基于SPME-GC-MS和PCA的不同萃取头对新疆烤羊肉香气成分萃取效果比较[J]. 食品科学, 2018, 39(10): 234-241. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201810036.
- [8] 王勇勤, 郭新, 黄笠原, 等. 基于电子鼻和气相色谱-质谱联用技术分析不同贮藏时间羊肉火腿香气成分[J]. 食品科学, 2019, 40(2): 215-221.
- [9] 王永瑞, 张雪艳, 肖何, 等. HS-SPME-GC-MS结合ROAV法对新疆刺槐花香气成分的研究[J]. 中国食品添加剂, 2018(7): 176-181.
- [10] 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. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201708023.
- [11] 张强, 辛秀兰, 杨富民, 等. 主成分分析法评价红树莓果醋的相对气味活度值[J]. 现代食品科技, 2015, 31(11): 332-338.
- [12] 国家标准化管理委员会. 感官分析 选拔、培训和管理评价员一般导则: GB/T 16291.2—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [13] 章志远, 丁兴萃, 崔逢欣, 等. 感官评定方法确定麻竹笋苦涩味物质成分及与口感的关系[J]. 食品科学, 2017, 38(5): 167-173. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201705027.
- [14] 金婷, 谭胜兵, 汪成. 模糊数学法在煎饼感官评定中的应用[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(3): 25-27. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2017.03.006.
- [15] 吴谋成. 食品分析与感官评定[M]. 北京: 中国农业出版社, 2002: 1-4.
- [16] ROLDÁN M, RUIZ J, SÁNCHEZ D P J, et al. Volatile compound profile of sous-vide cooked lamb loins at different temperature-time combinations[J]. Meat Science, 2015, 100(4): 52-57. DOI:10.1016/j.meatsci.2014.09.010.
- [17] 李宏燕, 何建国, 马莹, 等. 自然对流红外辐射复合加热在羊肉烤制过程中的传热解析[J]. 食品科学, 2017, 38(21): 61-66. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201721010.
- [18] 郑晓吉, 刘飞, 任全路, 等. 基于SPME-GC-MS法比较新疆哈萨克族不同居住区奶酪风味差异[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 83-89. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201808014.

- [19] BUENO M, CAMPO M M, CACHO J, et al. A model explaining and predicting lamb flavour from the aroma-active chemical compounds released upon grilling light lamb loins[J]. Meat Science, 2014, 98(4): 622-628. DOI:10.1016/j.meatsci.2014.06.019.
- [20] LIU Y H, LI Y Y, FENG X C. Dietary supplementation with *Clostridium butyricum* modulates serum lipid metabolism, meat quality, and the amino acid and fattyacid composition of Peking ducks[J]. Poultry Science, 2018, 97(91): 3218-3229.
- [21] 韩云秀. 牛肉风味物质分析及其检测方法研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017: 25-29.
- [22] 吕慧超. 基于定向美拉德反应和热力场干燥技术的烤猪肉挥发性风味物质研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2015: 16-21.
- [23] 罗玉龙, 王柏辉, 靳焯, 等. 苏尼特羊和小尾寒羊的屠宰性能、肉品质、脂肪酸和挥发性风味物质比较[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 103-107. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201808017.
- [24] RASINSKA E, RUTKOWSKA J, CZARNIECKA-SKUBINA E, et al. Effects of cooking methods on changes in fatty acids contents, lipid oxidation and volatile compounds of rabbit meat[J]. LWT, 2019, 110(67): 64-70. DOI:10.1016/j.lwt.2019.04.067.
- [25] 顾赛麒, 唐锦晶, 周绪霞, 等. 腌腊鱼传统日晒干制过程中品质变化与香气形成[J]. 食品科学, 2019, 40(17): 36-44. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180716-201.
- [26] HAM Y K, HWANG K E, SONG D H, et al. Relationship between the antioxidant capacity of soy sauces and its impact on lipid oxidation of beef patties[J]. Meat Science, 2019, 158: 67-71. DOI:10.1016/j.meatsci.2019.107907.
- [27] SIRIPONG K, JOHN B, ALAA E A B. Processing effects on meat flavor[J]. Encyclopedia of Food Chemistry, 2019, 14(6): 302-308.
- [28] VLADANA G, MILENA B, JENS R, et al. The relationship between volatile compounds, metabolites and sensory attributes: a case study using lamb and sheep meat[J]. Small Ruminant Research, 2019, 181: 12-20. DOI:10.1016/j.smallrumres.2019.09.022.
- [29] UPPADA S R, AKULA M, BHATTACHARYA A, et al. Immobilized lipase from *Lactobacillus plantarum* in meat degradation and synthesis of flavor esters[J]. Journal Genetic Engineering, Biotechnology, 2017, 15(2): 331-334. DOI:10.1016/j.jgeb.2017.07.008.
- [30] BENET I, MARIA D G, CARLES I, et al. Analysis of SPME or SBSE extracted volatile compounds from cooked cured pork ham differing in intramuscular fat profiles[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 60(1): 432-455. DOI:10.1016/j.lwt.2014.08.016.
- [31] 康乐. 牛肉中Maillard反应风味前体肽的鉴定及其产物形成机理的研究[D]. 北京: 北京工商大学, 2017: 23-26. DOI:CNKI:CDMD:2.1018.813576.
- [32] ZHAO J, WANG T Z, XIE J C, et al. Meat flavor generation from different composition patterns of initial Maillard stage intermediates formed in heated cysteine-xylose-glycine reaction systems[J]. Food Chemistry, 2019, 274(96): 79-80. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.08.096.
- [33] 魏东旭. 熟制腊肉真空冷却过程的仿真模拟与实验研究[D]. 天津: 天津商业大学, 2019: 11-17.
- [34] 潘腾, 孟婷婷, 马建荣, 等. 烤羊腿过热蒸汽联合红外光波烤制工艺参数优化[J]. 肉类研究, 2018, 32(10): 19-25.
- [35] 马建荣, 潘腾, 王振宇, 等. 传统炭烤羊腿特征挥发性风味物质分析[J]. 肉类研究, 2019, 33(1): 50-54. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20181211-228.