

# 基于SPME-GC-O-MS的清真酱牛肉加工过程中挥发性风味成分变化分析

臧明伍, 张凯华, 王守伟, 史智佳, 宋永青, 张哲奇  
(中国肉类食品综合研究中心, 北京食品科学研究院, 北京 100068)

**摘要:**以清真酱牛肉为研究对象, 分析加工过程中挥发性风味物质的变化规律。利用固相微萃取-气相色谱-质谱联用结合嗅闻技术, 分别对预煮、煮制1 h、煮制完成和浸泡冷却后的酱牛肉样品4个阶段的挥发性风味物质进行定性定量分析。结果表明, 清真酱牛肉加工过程中共鉴定出103种挥发性风味物质, 4个阶段样品的挥发性风味物质种类数量分别为46、51、58种和54种, 4个阶段共有的风味化合物为18种; 加工过程中醛类、醚类、含氮含硫及杂环化合物相对含量呈增加趋势, 酯类物质相对含量随加热逐渐下降, 醇类、酮类和酸类物质相对含量无明显变化。

**关键词:**清真酱牛肉; 加工过程; 挥发性风味物质; 传统肉制品

Changes in Volatile Flavor Components during the Processing of Islamic Spiced Beef Analyzed by Solid Phase Micro-Extraction Coupled with Gas Chromatography-Olfactometry-Mass Spectrometry (SPME-GC-O-MS)

ZANG Mingwu, ZHANG Kaihua, WANG Shouwei, SHI Zhijia, SONG Yongqing, ZHANG Zheqi  
(China Meat Research Center, Beijing Academy of Food Sciences, Beijing 100068, China)

**Abstract:** In this study, the changes in volatile flavor components in islamic spiced beef at different processing steps were analyzed. The volatile flavor components in samples from pre-cooking, cooking for 1 h, complete cooking, and cooling were extracted and identified by solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (SPME-GC-O-MS). The results showed that a total of 103 volatile compounds were identified in islamic spiced beef during processing, 18 of which were detected in all 4 processing steps. The numbers of volatile compounds in the 4 processing steps were 46, 51, 58 and 54, respectively. The relative contents of aldehydes, ethers, nitrogen- and sulfur-containing and heterocyclic compounds significantly increased, while esters gradually declined. However, the contents of alcohols, ketones and acids did not change obviously during processing.

**Key words:** islamic spiced beef; processing; volatile flavor components; traditional Chinese meat products

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201612020

中图分类号: TS251.5

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2016)12-0117-05

引文格式:

臧明伍, 张凯华, 王守伟, 等. 基于SPME-GC-O-MS的清真酱牛肉加工过程中挥发性风味成分变化分析[J]. 食品科学, 2016, 37(12): 117-121. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201612020. <http://www.spkx.net.cn>

ZANG Mingwu, ZHANG Kaihua, WANG Shouwei, et al. Changes in volatile flavor components during the processing of islamic spiced beef analyzed by solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (SPME-GC-O-MS)[J]. Food Science, 2016, 37(12): 117-121. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201612020. <http://www.spkx.net.cn>

酱牛肉是我国具有代表性的传统肉制品之一, 其特点是重用黄酱和香辛料, 原料肉经预煮后再用香辛料和调味料加水煮制, 其口感酥软、风味浓郁, 深受广大消费者的喜爱<sup>[1]</sup>。北京清真酱牛肉、香港酱牛肉、天津南

味酱牛肉、上海酱牛肉和赤峰酱牛肉都是具有地域代表性的产品, 知名品牌有月盛斋酱牛肉、贾永信十香酱牛肉、平遥酱牛肉等<sup>[2-3]</sup>。风味分析是推动酱牛肉传统工艺现代化的重要环节, 酱牛肉煮制过程中, 脂质、蛋白质

收稿日期: 2016-01-31

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201303082)

作者简介: 臧明伍(1981—), 男, 高级工程师, 硕士, 研究方向为肉品科学。E-mail: cmrcfood@126.com

的热降解,还原糖和氨基酸间的美拉德反应,以及与黄酱、香辛料等辅料相互作用等复杂反应,共同形成其独特的风味特性<sup>[1,4]</sup>。气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用是肉制品挥发性风味鉴定最重要的方式,但单纯使用GC-MS无法确定各种挥发性化合物对总体风味的贡献程度,GC-嗅闻(GC-olfactometry, GC-O)技术将GC分离能力和人的嗅觉相结合,更好实现从复杂的化合物中有效选择和评价产品气味<sup>[5-7]</sup>,采用GC-O-MS能较好地鉴定产品挥发性风味物质并分析风味贡献。目前国内学者多针对酱牛肉成品特征风味物质的鉴定开展研究,文献[8-11]均以酱牛肉作为研究对象,借助多种分析鉴定方法对挥发性风味成分种类及含量进行分析,而针对酱牛肉加工过程中挥发性风味物质的变化规律的研究鲜见报道。本实验借助固相微萃取(solid phase microextraction, SPME)-GC-O-MS技术分析清真酱牛肉在加工过程中挥发性风味物质变化,探讨各阶段风味物质种类及相对含量变化规律,为确定酱牛肉特征风味物质以及指导工厂标准化生产提供依据。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

牛腱子肉 五丰福成食品有限公司;酱牛肉加工用辅料(食盐、白糖、酱油、白酒、味精、干黄酱、冰糖、黄酒、香辛料等) 市售。

### 1.2 仪器与设备

HH-1型数显电子恒温水浴锅 上海至翔科教仪器厂;手动SPME进样器、75  $\mu\text{m}$ 碳分子筛/聚二甲基硅氧烷(carboxen/polydimethylsiloxane, CAR/PDMS)萃取纤维头 美国Supelco公司;GC-MS联用仪 美国Agilent公司;ODP2嗅闻检测仪 德国Gerstal公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 酱牛肉加工工艺流程<sup>[1,12]</sup>

原料解冻→修整→分割→浸泡→预煮→煮制→冷却→包装→冷藏。

操作要点:预煮温度和时间为100  $^{\circ}\text{C}$ 加热30 min;煮制为预煮结束后降至95  $^{\circ}\text{C}$ 加热2.5 h;冷却为关火后自然冷却至室温。

#### 1.3.2 取样

分别于酱牛肉预煮结束、煮制1 h后、煮制完成和浸泡冷却至室温4个环节随机选取一定量酱牛肉样品,按顺序依次编号为样品A、样品B、样品C和样品D。

#### 1.3.3 酱牛肉挥发性风味物质的SPME条件<sup>[1]</sup>

选取酱牛肉样品A、样品B、样品C和样品D切碎混匀。准确称取3 g装入SPME小瓶中,旋紧盖子,将SPME小瓶放入60  $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中保温30 min,然后将经老化的

CAR/PDMS萃取头插入瓶中,推出纤维头,吸附30 min,取出,萃取头插入GC进样口中,热解吸10 min。

#### 1.3.4 GC-MS条件

GC条件:DB-5MS石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ );进样口温度250  $^{\circ}\text{C}$ ;升温程序:起始柱温40  $^{\circ}\text{C}$ ,保持3 min,以5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至150  $^{\circ}\text{C}$ ,保持1 min;再以15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至270  $^{\circ}\text{C}$ ,保持1 min,检测温度270  $^{\circ}\text{C}$ ;载气He(纯度 $\geq$ 99.999%);流速1.50 mL/min。

MS条件:电子电离源;电子能量70 eV;接口温度250  $^{\circ}\text{C}$ ;离子源温度230  $^{\circ}\text{C}$ ;溶剂延迟时间1.5 min;检测器电压1.2 kV;质量扫描范围为 $m/z$  30~400。

#### 1.3.5 嗅闻检测器

嗅闻检测器接口温度为200  $^{\circ}\text{C}$ 。用预处理后的样品及标准香气化合物对评价员反复培训后再进行样品实验,由3位评价员在嗅闻检测口记录闻到香气的时间来筛选对酱牛肉风味有贡献的香气成分,每种风味化合物的香气描述及时间至少由其中2名评价员一致才确定。检测时为防止评价员鼻腔干燥,适量通入湿润氮气。

#### 1.3.6 挥发性风味化合物定性定量鉴定

通过计算机检索,并与NIST 27和NIST 147数据库提供的谱图相匹配,选取匹配度和纯度大于800(最大值为1 000)的化合物来实现定性鉴定。采用面积归一化法进行定量分析,求得各挥发性成分的相对含量。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同加工阶段酱牛肉挥发性风味化合物鉴定结果

表1 清真酱牛肉加工中挥发性风味成分GC-O-MS分析结果  
Table 1 GC-O-MS analytical results of volatile compounds in islamic spiced beef at different processing steps

种类	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%				鉴定方式	风味特征描述
			样品A	样品B	样品C	样品D		
醛类	1.703	2-甲基丁醛	0.88	2.01	7.47	—	MS, O	果香味
	1.755	3-甲基丁醛	0.46	—	—	4.59	MS, O	巧克力味
	2.551	戊醛	0.51	0.71	0.27	0.95	MS, O	清香味
	5.193	己醛	9.03	6.28	5.09	17.43	MS, O	青香
	8.386	庚醛	2.78	8.18	1.52	2.35	MS, O	油脂味
	11.296	苯甲醛	0.60	—	1.24	0.95	MS, O	杏仁味青香
	11.626	辛醛	1.90	3.96	1.79	2.10	MS, O	青香、水果香
	14.650	壬醛	2.93	4.09	2.57	2.84	MS, O	油脂香、坚果香
	16.750	反-2-壬烯醛	—	0.62	—	0.24	MS, O	脂香
	17.620	癸醛	0.24	0.45	—	—	MS, O	药香
	19.825	反-2-癸烯醛	—	0.72	—	0.31	MS	
	21.069	4-甲氧基苯甲醛	—	1.35	0.92	0.42	MS, O	脂香
	19.807	月桂烯醛	—	—	0.38	—	MS	
	29.991	十四醛	0.20	—	1.04	—	MS	脂香
酮类	3.594	1-羟基-2-丙酮	—	—	0.62	—	MS	
	4.503	1-甲氧基-2-丙酮	—	—	0.23	—	MS	
	4.780	3-羟基-2-丁酮	0.96	—	—	0.45	MS, O	奶香味
	8.224	2-庚酮	0.21	—	0.50	0.23	MS	

续表1

种类	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%				鉴定方式	风味特征描述
			样品A	样品B	样品C	样品D		
	14.508	2-壬酮	—	0.24	0.24	—	MS	
	14.973	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]己烷-3-酮	—	—	0.47	—	MS	
	15.303	侧柏酮	—	0.26	0.36	0.44	MS	
	15.345	己烷-3-酮	—	—	—	0.36	MS	
	15.784	5-乙炔基-5-甲基-2(3H)-吡喃酮	—	—	—	0.45	MS	
	22.317	2-二甲基-7-羟基-2,2-二甲基-4H-1-苯并吡喃-4-酮	—	0.39	—	—	MS	
	32.372	7,9-二叔丁基-1-氧杂螺(4,5)癸烯二酮	0.32	—	—	—	MS	
	2.992	辛烷	5.40	23.01	1.46	3.35	MS	
	3.354	甲苯	0.84	—	—	0.37	MS	
	5.659	壬烷	0.24	0.56	—	—	MS	
	6.225	邻二甲苯	0.52	0.35	—	—	MS	
	6.901	$\alpha$ -水芹烯	—	—	—	0.42	MS	
	6.982	1,3,3-三甲基-[2.2.1.0(2,6)]三环庚烷	—	0.46	—	—	MS	
	7.067	$\alpha$ -蒎烯	—	—	1.27	1.88	MS, O	松油味
	7.232	1,3,5,7-环辛四烯	—	—	—	0.31	MS	
	7.375	苯乙烯	—	—	0.72	—	MS	
	7.708	莜烯	—	—	0.90	0.65	MS	
	8.392	异十二烷	0.51	—	—	—	MS	
	8.695	$\beta$ -蒎烯	0.25	—	0.40	0.38	MS	
	8.809	癸烷	0.38	0.32	—	—	MS	
	8.824	$\beta$ -水芹烯	—	—	2.97	4.08	MS, O	黑胡椒味
	9.488	$\beta$ -月桂烯	—	—	0.65	0.65	MS	
	10.191	4-萜烯	—	—	1.09	0.86	MS	
烃类	10.455	1-(1,1-二甲基乙氧基)-2-甲基丙烷	0.44	—	—	—	MS	
	10.480	D-萜烯	—	—	3.01	3.39	MS, O	果香
	10.702	2-甲基-5-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]己烷	—	—	0.62	—	MS	
	10.969	间异丙基甲苯	—	—	0.74	0.54	MS	
	11.457	3-异丙基-5,5-二甲基-环戊烯	—	—	2.23	—	MS	
	15.195	1-乙基-3,5-二甲基苯	—	—	0.23	—	MS	
	16.900	2,6,10-三甲基十四烷	—	—	0.20	—	MS	
	17.714	正十三烷	0.29	0.69	0.80	—	MS	
	19.206	(Z)-1,1-二甲氧基-9-十八烯	—	0.23	—	—	MS	
	19.471	1-二十二烯	—	0.81	—	—	MS	
	19.676	3-甲基十二烷	—	—	0.21	—	MS	
	20.590	1-甲基-萘	—	0.51	—	—	MS	
	21.802	石竹烯	—	—	0.21	—	MS	
	22.857	十五烷	0.28	0.35	0.26	—	MS	
	26.942	二十九烷	1.78	—	—	—	MS	
	27.378	十七烷	0.60	—	—	—	MS	
	4.601	丁酸乙酯	1.09	—	—	—	MS, O	菠萝香
	10.399	1-甲基-4-(1-甲基乙基)环己醇乙酸酯	0.34	—	—	—	MS	
	10.809	己酸乙酯	0.21	—	—	—	MS	
	11.473	乙酸芳脑酯	—	—	—	1.33	MS, O	果香
酯类	17.866	(1R-反)-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇乙酸酯	—	0.32	—	—	MS	
	18.068	2-甲基-1,7,7-三甲基二环[2.2.1]庚-2-醇丁酸酯	—	0.31	—	—	MS	
	18.688	2-乙基丙三醇丁酸酯	—	0.45	—	—	MS	
	27.217	2-戊酸十四酯	1.12	—	—	—	MS	
	28.776	壬酸甘油二酯辛酸甘油酯	0.79	—	—	—	MS	
	27.419	2-甲氧基-4-(2-丙基)苯酚乙酸酯	—	—	0.53	0.62	MS	

续表1

种类	保留时间/min	化合物名称	相对含量/%				鉴定方式	风味特征描述
			样品A	样品B	样品C	样品D		
	31.142	邻苯二甲酸二异丁酯	14.35	0.74	0.57	0.93	MS, O	酒香
	31.918	邻苯二甲酸二丁酯	12.04	1.78	1.54	2.35	MS, O	酒香
	32.909	1,2-苯二羧酸,二异辛酯	—	1.64	—	—	MS	
	17.382	对一烯丙基茴香醚	0.18	1.45	3.90	5.28	MS, O	茴香味
醚类	20.175	茴香脑	—	3.65	14.34	11.43	MS, O	茴香味
	27.158	癸醚	0.28	0.41	—	—	MS	
	4.227	3-甲基-1-丁醇	5.61	1.53	1.73	2.47	MS, O	酒香、青香
	10.410	2-甲基-5-(1-甲基乙基)环己醇	—	0.65	—	—	MS	
	11.030	桉树醇	—	0.58	1.32	1.48	MS	
	11.250	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-环[3.1.0]己烷-2-醇	—	0.82	—	—	MS	
	11.455	1-辛烯-3-醇	1.02	—	—	—	MS, O	蘑菇味、油脂味
	13.140	2-乙基-1-己醇	0.87	0.52	0.63	0.34	MS	
醇类	13.317	2-乙基-2-丙基-1-己醇	0.24	—	—	—	MS	
	14.410	正辛醇	0.27	0.37	0.26	0.21	MS	
	15.427	顺-乙位松油醇	—	0.60	—	0.29	MS	
	16.817	4-萜烯醇	—	1.26	1.35	1.24	MS	
	17.141	苯乙醇	0.99	1.64	1.24	0.62	MS	
	17.710	松油醇	—	0.28	—	—	MS	
	18.398	三甲基苯甲醇	—	0.27	0.31	—	MS	
	18.840	芳樟醇	—	0.76	1.09	1.19	MS	
	3.167	二甲基二硫化物	1.05	0.34	1.05	1.63	MS, O	洋葱味、肉香
	4.008	吡啶	—	—	—	6.18	MS	
	9.922	2-戊基呋喃	0.39	0.62	5.26	0.41	MS, O	清香、肉香
含氮含硫及杂环化合物	10.028	二甲基三硫化物	1.57	2.14	1.03	1.30	MS, O	洋葱味、硫香
	13.230	甲氧基苯基胍	1.19	0.73	0.55	0.72	MS	
	16.445	DL-樟脑	—	—	0.29	0.33	MS	
	18.710	2-n-辛基呋喃	—	—	0.34	—	MS	
	19.120	苯并噻唑	2.28	1.49	1.64	1.26	MS, O	金属味
	31.236	十四甲基六硅氧烷	—	—	—	0.31	MS	
	15.740	苯酚	—	0.31	0.40	—	MS	
酚类	19.509	2-烯丙基对甲基苯酚	—	—	—	0.20	MS	
	22.990	丁子香酚	—	12.49	8.04	5.20	MS, O	丁香花香
	3.780	乙酸	0.46	—	1.31	—	MS, O	醋香味
酸类	4.618	2-吡啶甲酸	—	—	—	0.23	MS	
	19.825	反式癸烯酸	—	—	—	0.31	MS	
	31.786	正十六酸	1.98	—	0.57	0.49	MS	

注：表中化合物为MS和ODP2嗅闻口闻到的香味特征来确定的化合物；MS.在质谱谱库中检出；O.在嗅闻口可以闻到气味；—未检出，下同。

表2 清真酱牛肉加工中挥发性风味成分种类及占总量的百分比  
Table 2 Classification and quantitation relative to the total amount of volatile compounds in islamic spiced beef at different processing steps

挥发性成分	样品A		样品B		样品C		样品D	
	种类	占比/%	种类	占比/%	种类	占比/%	种类	占比/%
醛类	10	19.53	10	28.37	10	22.29	10	32.18
酮类	3	1.49	3	0.89	6	2.42	5	1.93
炔类	12	11.53	10	27.29	18	17.97	12	16.88
酯类	7	29.94	6	5.24	3	2.64	4	5.23
醚类	2	0.46	3	5.51	2	18.24	2	16.71
醇类	6	9.00	12	9.28	8	7.93	8	7.84
含氮含硫及杂环化合物	5	6.48	5	5.32	7	10.16	8	12.14
酚类	—	—	2	12.8	2	8.44	2	5.40
酸类	2	2.44	—	—	2	1.88	3	1.03

从表1、2可以看出，清真酱牛肉在加工过程中共鉴定出103种风味物质，主要为烃类32种、醛类14种、醇

类14种、酯类13种、酮类11种、含氮含硫及杂环化合物9种、酸类4种、醚类3种、酚类3种。清真酱牛肉在不同加工阶段的挥发性风味物质种类也各有不同,预煮完成(样品A)、煮制1h(样品B)、煮制完成(样品C)和浸泡冷却后(样品D)分别鉴定出46、51、58种和54种挥发性风味物质。4个阶段共有的挥发性风味物质有18种,分别是戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、辛烷、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、对一烯丙基茴香醚、3-甲基-1-丁醇、2-乙基-1-己醇、正辛醇、苯乙醇、二甲基二硫化物、2-戊基呋喃、二甲基三硫化物、甲氧基苯基胍和苯并噻唑。在103种风味物质中,通过嗅闻仪鉴定到30种香气物质,主要香气特征描述包括青香、果香、脂香、肉香以及香辛料所赋予的茴香、丁香花香等。

## 2.2 加工过程中主要风味化合物变化分析

### 2.2.1 醛类风味物质变化分析

醛类风味物质主要来自原料肉中脂肪的氧化和蛋白质的降解,相对含量较高的小分子醛对牛肉风味贡献较大,尤其是带支链的醛类。各阶段均检出10种醛类物质,相对含量分别为19.53%、28.37%、22.29%、32.18%。不同加工阶段酱牛肉中醛类相对含量呈现波动变化,除2-甲基丁醛、己醛外,其他醛类物质在煮制1h后相对含量最高。酱牛肉成品中3-甲基丁醛、己醛和壬醛相对含量较高,主要与加工中油酸、亚油酸的氧化和亮氨酸的斯特雷克尔氨基酸反应有关。己醛具有青草味,是亚油酸的氧化产物,在加工过程中相对含量最高,与罗章等<sup>[13]</sup>研究结果一致。辛醛和壬醛是油酸的氧化产物<sup>[14]</sup>,具有果香、脂香味。2-甲基丁醛具有果香、青香味,3-甲基丁醛呈巧克力味,稀释后呈现愉快的水果香气,2种风味来自异亮氨酸和亮氨酸的斯特雷克尔氨基酸反应<sup>[15]</sup>。反-2-壬烯醛、4-甲氧基苯甲醛具有淡脂香味。这些物质赋予清真酱牛肉清香味。

### 2.2.2 酮类风味物质变化分析

各阶段检出酮类物质种类和相对含量变化不大,4个阶段分别检出3(相对含量为1.49%)、3(相对含量为0.89%)、6种(相对含量为2.42%)和5种(相对含量为1.93%)。清真酱牛肉加工过程中酮类物质相对含量均低于3%。虽然多数酮类物质阈值较高,对产品风味贡献较小,但作为杂环化合物的重要中间体,对酱牛肉风味的形成和增强均有一定的贡献。其中,3-羟基-2-丁酮具有令人愉快的奶香味,可能是美拉德反应第二阶段中二羰基和羟基羰基碎裂作用的产物<sup>[16]</sup>。

### 2.2.3 烃类风味物质变化分析

烃类物质主要来自脂肪酸烷氧自由基的均裂。各阶段检出烃类物质种类和相对含量变化较大,4个阶段分别检出12(相对含量为11.53%)、10(相对含量为27.29%)、18种(相对含量为17.97%)和12种(相对含量为16.88%)。一般饱和烃类香味阈值较高,辛烷在样

品B中相对含量达到23.01%,通过嗅闻仪并未闻到,故其对酱牛肉香气成分贡献不大。酱牛肉成品中不饱和烃类物质相对含量较高,主要是 $\beta$ -水芹烯、 $\alpha$ -蒎烯和D-蒎烯,这些风味物质气味强烈,呈味阈值较低<sup>[17]</sup>,分别呈黑胡椒味、松油味和果香味,这可能与酱牛肉煮制过程中加入花椒、肉豆蔻等香辛料有关<sup>[18]</sup>。 $\beta$ -水芹烯、 $\alpha$ -蒎烯和D-蒎烯在煮制1h时未被检出,在煮制完成阶段被检出,可见香辛料需要超过1h的热处理才能对酱牛肉挥发性风味产生影响。

### 2.2.4 酯类风味物质变化分析

各阶段分别检出酯类为7(相对含量为29.94%)、6(相对含量为5.24%)、3(相对含量为2.64%)、4种(相对含量为5.23%)。预煮阶段酯类物质种类和相对含量最多,邻苯二甲酸二异丁酯和邻苯二甲酸二丁酯是主要的酯类物质,具有弱酒香味,仅在样品A中鉴定到。随着煮制、冷却等工艺的进行,酯类物质种类不断减少,成品中酯类物质相对含量较低。酯类物质来源于酱牛肉中醇类和羧酸类化合物之间发生的酯化反应,加工中料酒的加入对酯类物质的形成可能有一定贡献<sup>[8]</sup>。

### 2.2.5 醇类和酸类风味物质变化分析

有研究<sup>[4]</sup>表明,直链饱和醇阈值较高,对风味贡献不大,不饱和醇阈值较低,对风味形成影响较大。4个阶段分别检出醇类物质为6(相对含量为9.00%)、12(相对含量为9.28%)、8(相对含量为7.93%)、8种(相对含量为7.84%),可见,酱牛肉加工过程中醇类物质相对含量有所减少,与孙承锋等<sup>[19]</sup>的研究结论基本一致。样品A中1-辛烯-3-醇含量较高,其赋予产品蘑菇香气。3-甲基-1-丁醇、桉树醇、4-萜烯醇和芳樟醇相对含量较高。3-甲基-1-丁醇风味阈值较低,产生较强的青香味,应是熟肉制品中重要的香气成分。

酸类物质种类和相对含量不高,对酱牛肉风味贡献不大。酸类物质可能与酱牛肉挥发性风味物质的萃取方式有关。綦艳梅<sup>[10]</sup>和段艳<sup>[11]</sup>等分别通过同时蒸馏萃取和微波辅助萃取融合溶剂辅助风味蒸发法从酱牛肉成品中分离鉴定出4种和9种酸类物质,而陈海涛等<sup>[8]</sup>通过SPME萃取分离得到2种酸类物质,刘倩等<sup>[9]</sup>借助SPME未萃取得到酸类物质。本研究仅在第1、3、4阶段检出少量酸类物质,分别为2(相对含量为2.44%)、2种(相对含量为1.88%)和3种(相对含量1.03%)。

### 2.2.6 含氮含硫和杂环化合物变化分析

含氮含硫和杂环化合物香气阈值较低,主要来源于氨基酸和还原糖之间的美拉德反应、氨基酸的热降解和硫胺素的降解,通常被看作肉制品最重要的风味物质。酱牛肉加工过程中,含氮含硫和杂环化合物种类和相对含量呈增加趋势,4个阶段分别检出含氮含硫和杂环化合物5(相对含量为6.48%)、5(相对含量为5.32%)、7(相对含量为10.16%)、8种(相对含量为12.14%)。

其中,二甲基二硫化物、二甲基三硫化物、2-戊基呋喃和苯并噻唑是关键的风味物质。二甲基二硫化物和二甲基三硫化物是蛋氨酸美拉德反应生成<sup>[20]</sup>,具有硫磺香气、洋葱似的香气,有时具有肉香。贡慧等<sup>[21]</sup>基于电子鼻技术对不同煮制时间的酱牛肉风味进行分析,发现不同煮制时间对酱牛肉中无机硫化物、氮氧化物、芳香成分以及有机硫化物等主要风味成分影响较大,与本研究结果基本一致。2-戊基呋喃具有肉香味,主要来源于硫胺素的热降解<sup>[22]</sup>,宋常坤等<sup>[23]</sup>研究发现酱牛肉在高温煮制过程中硫胺素含量显著降低,可能是煮制中发生热降解形成2-戊基呋喃等物质。苯并噻唑具有吡啶香、铁腥味。Gasser等<sup>[24]</sup>采用风味稀释因子确定的牛肉芳香化合物中苯并噻唑是重要特征风味物质,本研究中各阶段检出苯并噻唑的相对含量分别为2.28%、1.49%、1.64%和1.26%,随加热的延续逐渐有所减少。甲氧基苯基脒在牛肉挥发性风味物质中很少被报道检出,陈旭华<sup>[25]</sup>、孙玉亮<sup>[26]</sup>等在卤鸡、扇贝豆酱中鉴定出该物质,可能与酱牛肉加工中加入的豆酱、酱油等辅料有关。其在酱牛肉煮制过程中有所减少。

### 2.2.7 其他风味物质变化分析

酚类物质在煮制阶段开始出现,后不断减少,丁子香酚是主要的酚类物质。醚类物质相对含量呈增加趋势,主要是对一烯丙基茴香醚和茴香脑,可能与香辛料挥发性风味物质的生成有关。茴香脑被认为是酱香的主要来源<sup>[1]</sup>和酱牛肉的重要特征香味,预煮完成后未检出,煮制1 h后检出,在煮制完成后相对含量达到最高的14.34%。茴香脑、丁子香酚等风味物质主要来自茴香、丁香等香辛料,茴香脑呈鲜茴香汁味,丁子香酚具有丁香花香味,在提供呈香、呈味的同时,还增加酱牛肉的醇厚感。

## 3 结论

本实验主要采取SPME-GC-O-MS对清真酱牛肉加工过程中产生的风味化合物进行分析研究。结果表明,清真酱牛肉在预煮、煮制1 h、煮制完成和浸泡冷却4个阶段共产生103种风味化合物,主要是醛类、酮类、烃类、醚类、含氮含硫及杂环化合物等,4个阶段分别鉴定出46、51、58种和54种挥发性风味物质,4个阶段共有的风味化合物为18种,包括戊醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛、辛烷、邻苯二甲酸二异丁酯、邻苯二甲酸二丁酯、对一烯丙基茴香醚、3-甲基-1-丁醇、2-乙基-1-己醇、正辛醇、苯乙醇、二甲基二硫化物、2-戊基呋喃、二甲基三硫化物、甲氧基苯基脒和苯并噻唑。在103种物质中,经嗅闻仪鉴定到30种,醛类、醚类和含氮含硫及杂环化合物风味活性较强。

清真酱牛肉加工过程中,醛类物质有所增加,醚类物质、含氮含硫及杂环类化合物在煮制过程中相对含量明显增加,醇类、酮类和酸类物质相对含量变化不大,

酯类物质相对含量在煮制阶段1 h内迅速降低。2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、己醛、壬醛、 $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -水芹烯、*D*-蒎烯、茴香脑、3-甲基-1-丁醇、二甲基二硫化物、2-戊基呋喃、二甲基三硫化物、苯并噻唑等挥发性风味物质对清真酱牛肉特征风味可能有重要贡献。

### 参考文献:

- [1] 臧明伍,王宇,韩凯,等.北京清真酱牛肉挥发性风味化合物的研究[J].食品工业科技,2010,31(8):70-73.
- [2] 赵改名.酱卤肉制品加工技术[M].北京:中国农业出版社,2013:62-69.
- [3] 石永福,张才林,黄德志,等.肉制品配方1800例[M].北京:中国轻工业出版社,1999:445-463.
- [4] SHAHIDI F.肉制品与水产品的风味[M].2版.李洁,朱国斌,译.北京:中国轻工业出版社,2001:8.
- [5] PLUTOWSKA B, WARDENCKI W. Application of gas chromatography-olfactometry (GC-O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages: a review[J]. Food Chemistry, 2008, 107(1): 449-463. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.08.058.
- [6] 刘辉,高端萍,阚建全,等. GC-O法在肉制品风味分析中的应用[J].食品工业科技,2011,32(12):557-580.
- [7] 郝宝瑞,张坤生,张顺亮,等.基于GC-O-MS和AEDA法对清酱牛肉挥发性风味成分分析[J].食品科学,2015,36(16):153-157. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201516028.
- [8] 陈海涛,张宁,孙宝国.SPME或SDE结合GC-MS分析贾永信十香酱牛肉的挥发性风味成分[J].食品科学,2012,33(18):171-176.
- [9] 刘倩,申明月,聂少平,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法测定即食酱牛肉的挥发性香气成分[J].食品科学,2015,36(22):102-106. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201522018.
- [10] 慕艳梅,陈海涛,陶海琴,等.平遥与月盛斋酱牛肉挥发性成分分析[J].食品科学,2011,32(22):251-256.
- [11] 段艳,郑福平,王楠,等.MAE-SAFE/GC-MS分析酱牛肉挥发性成分[J].食品科学,2013,34(14):250-254. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201314051.
- [12] 张顺亮,王守伟,成晓瑜,等.湖南腊肉加工过程中挥发性风味成分的变化分析[J].食品科学,2015,36(16):215-219. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201516040.
- [13] 罗章,马美湖,孙术国,等.不同加热处理对牦牛肉风味成分组成和质构特性的影响[J].食品科学,2012,33(15):148-154.
- [14] XIE J C, SUN B G, WANG S B. Aromatic constituents from Chinese traditional smoke-cured bacon of Mini-pig[J]. Food Science and Technology International, 2008, 14(4): 329-340. DOI:10.1177/1082013208098331.
- [15] 谢建春.现代香味分析技术与应用[M].北京:中国标准出版社,2008:17-18.
- [16] 钟映如,周辉,姜爱华,等.不同烟熏烘烤方式对湘西腊肉挥发性成分的比较[J].现代食品科技,2015,31(7):361-371. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.7.056.
- [17] FORSS D A. Odor and flavor compounds from lipids[J]. Programme for Chemists in Fats and Other Lipids, 1972, 13(4): 181-258. DOI:10.1016/0079-6832(73)90007-4.
- [18] 唐翠娥,潘思轶,曹婷,等.固相微萃取-气相色谱-质谱法分析不同口味精武鸭脖的香气成分[J].食品科学,2013,34(4):186-189.
- [19] 孙承锋,喻倩倩,宋长坤,等.酱牛肉加工过程中挥发性成分的含量变化分析[J].现代食品科技,2014,30(3):130-136. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.03.030.
- [20] 赵景丽,赵改名,柳艳霞,等.含硫氨基酸美拉德反应在金华火腿挥发性风味物质形成中的作用[J].食品科学,2013,34(19):23-26. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201319006.
- [21] 贡慧,史智佳,杨震,等.电子鼻快速检测不同煮制时间的酱牛肉风味[J].肉类研究,2014,28(11):34-37.
- [22] CALKINS C R, HODGEN J M. A fresh look at meat flavor[J]. Meat Science, 2007, 77(1): 63-80. DOI:10.1016/j.meatsci.2007.04.016.
- [23] 宋长坤,徐世明,杨建荣,等.酱牛肉加工过程中硫胺素的含量变化研究[J].农产品加工,2012(11):27-29.
- [24] GASSER U, GROSCH W. Identification of volatile flavor compounds with high aroma values from cooked beef[J]. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, 1988, 186(6): 489-494. DOI:10.1021/jf00046a031.
- [25] 陈旭华.酱卤肉制品定量卤制工艺研究[D].北京:中国农业科学院,2014.
- [26] 孙玉亮,王颖.HS-SPME/GC-MS分析发酵前后扇贝豆酱中的香气成分[J].中国酿造,2010,29(11):156-159.