

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

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

(1.中国农业大学烟台研究院, 山东 烟台 264670; 2.中国农业科学院北京畜牧兽医研究所, 北京 100193;

3.中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083; 4.北京工商大学 北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048;

5.新疆畜牧科学院, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要:采用电子鼻和固相微萃取-气相色谱-质谱联用法分析了2种不同饲养方式、3个不同肌肉部位样品的挥发性风味成分。电子鼻分析结果表明, 2种不同饲养方式的样品之间风味差异较大, 相同饲养方式、不同肌肉部位的样品之间风味差异较小。固相微萃取-气相色谱-质谱法共检测出26种挥发性风味物质, 包括醛类8种、醇类7种、含苯芳香化合物6种、脂肪烃3种、酮类1种、呋喃1种。方差分析结果表明, 肌肉类型对来自脂肪氧化产物总量有显著影响($P<0.05$), 而饲养方式对来自饲料成分总量有极显著影响($P<0.01$)。

关键词:饲养方式; 肌肉部位; 哈萨克风干牛肉; 挥发性风味成分

Analysis and Comparison of Volatile Flavour Compounds in Kazakh Dry-Cured Beef from Different Feeding Systems and Muscle Cuts

SHA Kun¹, SUN Baozhong², ZHANG Zejun³, LI Haipeng², SONG Huanlu⁴, LEI Yuanhua², LI Hongbo⁵, ZHANG Yang^{5,*}

(1. Yantai Research Institute, China Agricultural University, Yantai 264670, China;

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

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

4. Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

5. Xinjiang Academy of Animal Sciences, Ürümqi 830000, China)

Abstract: The aim of this study was to analyze the differences in the volatile flavor components of Kazakh dry-cured beef from two different feeding systems and three different muscle cuts. The volatile components were analyzed by an electron nose and solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS). The results of electronic nose analysis showed that there were significant differences in flavor components between the two feeding systems, but no difference was found between different muscle cuts. A total of 26 volatile compounds were detected by SPME-GC-MS, including 8 aldehydes, 7 alcohols, 6 aromatic benzene compounds, 3 aliphatic hydrocarbons, 1 ketone and 1 furan. The results of analysis of variance showed that the muscle cuts had a significant effect on the total amount of fat oxidation products ($P < 0.05$), while the feeding systems had a significant effect on the total amount of feed ingredients ($P < 0.01$).

Key words: feeding systems; muscle cuts; Kazakh dry-cured beef; volatile flavor components

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201718008

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 18-0048-06

引文格式:

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. <http://www.spkx.net.cn>

SHA Kun, SUN Baozhong, ZHANG Zejun, et al. Analysis and comparison of volatile flavour compounds in Kazakh dry-cured beef from different feeding systems and muscle cuts[J]. Food Science, 2017, 38(18): 48-53. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201718008. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2016-11-21

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金项目 (31460403)

作者简介: 沙坤 (1978—), 女, 副教授, 博士, 主要从事畜产品加工与质量安全研究。E-mail: kun.sha@163.com

*通信作者: 张杨 (1962—), 男, 研究员, 学士, 主要从事肉牛遗传育种研究。E-mail: yangzhang2016@163.com

腌腊牛肉是深受消费者喜爱的一类肉制品，世界上很多地区或民族有着悠久的制作腌腊牛肉的传统，例如巴西的Charqui^[1]、土耳其的Pastirma^[2]、南非的Biltong^[3]、我国云南回族的牛干巴^[4]、新疆哈萨克族的风干牛肉^[5]等。而不同地区的气候条件、制作方法、原料特性的差异形成了各自产品独特的感官品质，特别是风味。

独特风味的形成与不同种类和含量的挥发性成分组成相关。在腌腊肉制品加工及成熟过程中，通过蛋白质降解、脂肪水解和氧化、美拉德反应等过程可以形成大量的挥发性成分^[6]。加工条件和原料特性是影响腌腊肉制品风味形成的重要因素^[7]。一些世界知名的干腌火腿通常具有独特的制作工艺，往往需要几个月甚至几年的成熟时间去形成其独特的风味^[8-9]。食盐作为重要的腌制剂，其含量的高低及腌制时间会影响脂肪氧化进而影响挥发性成分的含量^[10-11]，而辣椒粉、大蒜、胡椒等香辛料的添加会促进一些香气成分如萜烯类、含硫化合物等的产生^[12-13]。动物的品种、饲养体系、肌肉类型等会影响肌肉的生长、肌肉与脂肪的比率、脂肪的沉积及脂肪酸组成等^[14]，因而选用的原料肉特性将影响腌腊肉制品的风味形成^[15-18]。

哈萨克风干牛肉作为新疆地区特色的腌腊肉制品，消费需求和知名度不断增加，生产方式逐渐由传统手工制作向工业化生产转变。课题组前期对哈萨克风干牛肉加工过程中的品质及风味形成规律进行研究^[19-20]，结果表明脂肪氧化是其风味形成的重要途径，而对其风味形成的影响因素还缺少系统、深入地分析。本研究以放养和舍饲2种不同饲养方式下的新疆褐牛为原料制作风干牛肉，深入分析饲养方式和肌肉部位对其风味成分的影响，进一步扩展哈萨克风干牛肉风味形成理论。

1 材料与方法

1.1 实验动物及原料肉采集

随机选取新疆伊犁西天山农牧发展有限责任公司的舍饲和天然放牧的新疆褐牛（24月龄）各3头，作为实验对象。舍饲组在圈舍中饲养，采用精饲料（由玉米、棉粕、葵粕、米糠、菜粕、麦麸、磷酸氢钙、添加剂、食盐组成）和粗饲料（酒糟、甜菜渣、玉米秸秆）混合喂养；放牧组从伊犁当地天然草场摄取食物。按照GB/T 19477—2004《牛屠宰操作规程》要求屠宰后，胴体在0~4℃排酸24 h，分割后取左侧胴体冈上肌、背最长肌和半腱肌，作为制作风干牛肉的原料肉。

1.2 仪器与设备

PEN3便携式电子鼻系统 德国Airsense公司；7890A-7000气相色谱-质谱联用仪 美国安捷伦科技有限公司；DB-WAX（30 m×250 μm, 0.25 μm）色谱柱 美国J&W公司；固相微萃取装置、50/30 μm

二乙基苯/碳分子筛/聚二甲基硅氧烷（divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane, DVB/CAR/PDMS）萃取头美国Supelco公司。

1.3 方法

1.3.1 哈萨克风干牛肉的制作

制作流程：原料肉→修整分割→腌制→风干→成品。

工艺要点：1) 原料肉：选取冈上肌、背最长肌和半腱肌3个部位肉。2) 修整分割：用刀剔除肌肉表面的筋膜及多余的脂肪，沿顺肌纤维方向分割成5 cm×3 cm×20 cm肉条。3) 腌制：按原料肉质量的2%加入食盐，在0~4℃条件下腌制48 h。4) 风干：将腌制后的肉条用钩子吊挂在通风的清洁房间里进行自然风干，风干时温度为2~11℃，相对湿度为30%~55%，至质量损失30%时结束风干。

1.3.2 电子鼻检测

使用PEN3型电子鼻分析仪。测定前，将肉样放于搅肉机中绞成肉糜。称取15 g肉糜于密封的检测瓶内，然后在室温条件下放置45 min，去平衡顶空气体。设定载气流速为300 mL/min，信号检测时间为60 s，清洗时间为60 s。挥发性气体成分经过10个高灵敏金属氧化物检测器，产生响应信号，选取50 s的数据进行主成分分析（principal component analysis, PCA），每个样品平行测定3次。

1.3.3 固相微萃取-气相色谱-质谱检测

称取6 g肉糜，放入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。然后将萃取器转移至气相色谱-质谱联用仪，在250℃解吸7 min，同时启动仪器采集数据。

色谱条件：DB-WAX毛细管柱（30 m×250 μm, 0.25 μm）；升温程序：起始温度40℃，保持3 min，然后以5℃/min升温到200℃，再以10℃/min升温到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。

质谱条件：电子电离源；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℃；质量扫描范围m/z 55~500。

化合物定性通过保留时间与NIST 2.0质谱数据库比对进行鉴定，相似和反相似指数均大于800的为鉴定化合物，另外，使用标准系列烷烃（C₇~C₂₂）在相同检测条件下进行测定，根据化合物的保留时间计算保留指数（retention indices, RI）^[21]，并与文献报道中的RI进行比较来鉴定化合物。化合物定量采用内标的方法，在顶空固相微萃取前加入1 μL 0.41 mg/mL的内标物2-甲基-3-庚酮到样品中，结果以样品（干基）计，按下式计算：

$$\text{化合物含量/(ng/g)} = \frac{\text{化合物色谱峰面积} \times 0.41 \times 1000}{\text{内标物色谱峰面积} \times \text{样品的质量(干基)}}$$

1.4 数据统计

电子鼻数据PCA使用仪器自带WINMUSTER软件完成。气相色谱-质谱数据的统计使用SPSS 19.0软件完成，采用一般线性模型进行方差分析，采用因子分析进行主成分的确定。

2 结果与分析

2.1 不同饲养方式和肌肉部位哈萨克风干牛肉的电子鼻分析

电子鼻分析通过模拟人类嗅觉系统可以实现对不同样品的整体香气特征的区分，如图1所示。PC1和PC2的方差贡献率分别为86.86%和10.68%，累计达到97.54%。

同一饲养方式的不同肌肉部位样品之间发生部分重叠，表明不同肌肉样品间的风味组成比较相似，不能完全分开，但2种饲养方式的样品之间没有交集，表明饲养方式对样品的风味组成有较大影响。

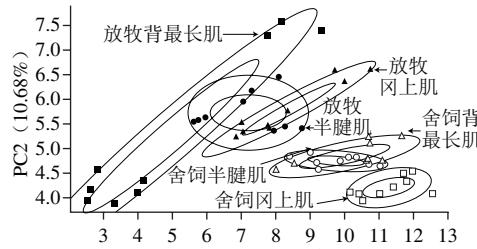


Fig. 1 Principal component analysis chart for electronic nose data

表1 不同饲养方式和肌肉部位哈萨克风干牛肉的挥发性成分含量

Table 1 Contents of volatile constituents in Kazak dry-cured beef samples from different feeding systems and muscle cuts

| 编号 | 化合物 | RI | 放牧组 | | | 舍饲组 | | | 鉴定方式 |
|-----------------|----------|-------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|-------|
| | | | 冈上肌 | 背最长肌 | 半腱肌 | 冈上肌 | 背最长肌 | 半腱肌 | |
| 来自脂肪氧化产物 | | | | | | | | | |
| | | | 238.69±8.03 ^b | 603.61±115.37 ^a | 547.90±98.68 ^{aA} | 284.34±59.01 ^b | 507.91±345.50 ^a | 157.92±82.21 ^{bB} | |
| 醛类 | | | | | | | | | |
| A1 | 丙醛 | 823 | 87.25±24.26 | 54.30±17.96 | 90.87±35.15 ^A | 58.83±8.56 | 63.82±3.72 | 27.66±12.96 ^B | MS、RI |
| A2 | 己醛 | 1 078 | 8.66±1.15 | 97.87±47.28 | 82.09±64.44 ^A | 16.72±8.33 | 56.73±15.69 | 3.98±8.88 ^B | MS、RI |
| A3 | 庚醛 | 1 183 | 17.02±1.89 ^b | 31.93±4.80 ^{ab} | 37.97±6.47 ^{aA} | 24.93±4.83 ^a | 33.24±2.76 ^b | 8.83±4.17 ^{bB} | MS、RI |
| A4 | 辛醛 | 1 289 | 12.96±1.29 ^b | 30.76±3.61 ^a | 36.27±5.43 ^{aA} | 13.31±5.82 | 33.78±15.90 | 11.00±4.24 ^B | MS、RI |
| A5 | 壬醛 | 1 359 | 73.58±27.53 ^b | 270.35±34.79 ^{aA} | 213.63±43.99 ^{aA} | 68.93±15.40 | 112.29±39.76 ^B | 32.56±23.33 ^B | MS、RI |
| A6 | 反-2-辛烯醛 | 1 431 | ND | 7.61±3.85 | 2.69±1.69 | 2.57±1.37 ^b | 13.96±5.79 ^a | 1.11±0.11 ^b | MS、RI |
| A7 | 癸醛 | 1 496 | 11.77±4.14 | 21.49±3.52 | 12.50±3.43 | 8.14±2.90 | 15.56±4.32 | 5.00±2.09 | MS、RI |
| A8 | 反-2-壬烯醛 | 1 536 | ND | 9.60±4.80 | ND | 1.29±0.29 ^b | 8.59±2.32 ^a | 1.18±0.18 ^b | MS、RI |
| 醇类 | | | | | | | | | |
| A9 | 1-戊醇 | 1 239 | ND | 5.78±2.90 | 3.43±3.43 | 5.91±1.71 ^b | 14.89±2.55 ^a | 3.96±1.58 ^b | MS、RI |
| A10 | 1-己醇 | 1 355 | 1.30±0.81 ^{bb} | 3.35±1.70 ^{abB} | 6.91±0.59 ^a | 6.89±1.64 ^A | 10.22±0.93 ^A | 4.67±2.05 | MS、RI |
| A11 | 1-辛烯-3-醇 | 1 451 | 8.17±0.62 ^{bb} | 21.91±3.44 ^{ab} | 19.90±3.79 ^a | 21.93±3.52 ^{ha} | 46.78±1.51 ^{aA} | 14.36±8.28 ^b | MS、RI |
| A12 | 1-庚醇 | 1 458 | 7.89±1.45 ^b | 15.90±1.14 ^a | 12.59±2.90 ^{ab} | 11.86±2.64 | 16.92±0.83 | 8.23±2.82 | MS、RI |
| A13 | 反-2-癸烯醇 | 1 466 | ND | ND | ND | 4.26±1.62 | 5.58±0.88 | 4.03±0.98 | MS |
| A14 | 1-辛醇 | 1 560 | 10.09±1.44 ^b | 19.44±2.02 ^a | 17.54±1.08 ^a | 12.55±3.99 | 16.89±1.25 | 7.92±3.70 | MS、RI |
| A15 | 反-2-辛烯醇 | 1 615 | ND | ND | ND | 5.14±1.76 | 9.66±1.68 | 4.08±1.19 | MS |
| 呋喃 | | | | | | | | | |
| A16 | 2-戊基-呋喃 | 1 230 | ND | 7.29±3.65 | 7.10±7.10 | 9.88±2.55 ^b | 23.36±2.82 ^a | 5.62±1.65 ^b | MS、RI |
| 酮类 | | | | | | | | | |
| A17 | 2,3-辛二酮 | 1 319 | ND | 6.02±3.01 ^B | 4.41±2.41 | 11.19±2.28 ^b | 25.61±2.76 ^{aA} | 8.64±5.14 ^b | MS、RI |
| 来自饲料成分 | | | | | | | | | |
| | | | 156.41±9.41 ^A | 248.16±23.21 ^A | 331.76±143.53 ^A | 96.25±23.39 ^B | 129.25±22.31 ^B | 52.34±13.45 ^B | |
| 含苯芳香物 | | | | | | | | | |
| | | | 105.38±13.89 | 156.92±14.04 ^A | 222.76±58.41 ^A | 61.63±18.10 | 85.29±20.16 ^B | 33.43±8.51 ^B | |
| B1 | 甲苯 | 1 037 | 49.55±11.99 ^A | 67.98±5.11 ^A | 107.71±28.82 | 20.35±6.33 ^B | 17.34±2.51 ^B | 9.40±2.57 | MS、RI |
| B2 | 乙苯 | 1 123 | 8.84±1.40 | 11.31±2.27 | 20.42±5.85 | 9.85±4.48 | 9.04±1.16 | 5.04±0.79 | MS、RI |
| B3 | 邻二甲苯 | 1 131 | 12.73±0.41 | 17.19±1.72 | 19.06±4.18 ^A | 11.07±3.83 | 19.23±5.33 | 5.91±2.01 ^B | MS、RI |
| B4 | 对二甲苯 | 1 137 | 15.64±1.33 | 21.94±4.30 | 39.33±11.88 | 14.46±2.60 | 31.44±13.65 | 8.94±2.32 | MS、RI |
| B5 | 苯乙烯 | 1 257 | 18.63±0.79 ^b | 38.51±1.95 ^a | 36.25±8.35 ^a | ND | ND | ND | MS、RI |
| B6 | 苯乙炔 | 1 607 | ND | ND | ND | 5.91±1.43 | 8.24±1.91 | 4.14±1.27 | MS |
| 脂肪烃 | | | | | | | | | |
| B7 | 十一烷 | 1 088 | 51.03±4.54 | 91.23±27.43 | 108.99±26.91 ^A | 34.61±11.08 | 43.96±9.29 | 18.91±4.95 ^B | |
| B8 | 十二烷 | 1 196 | 16.68±1.23 | 28.69±0.93 | 38.29±11.38 | 10.63±4.05 | 18.70±7.16 | 6.64±3.05 | MS、RI |
| B9 | 十三烷 | 1 259 | 10.81±2.89 | 20.61±12.33 | 19.51±4.14 ^A | 10.18±2.40 | 10.26±1.82 | 5.09±0.73 ^B | MS、RI |

注：ND未检出，下表同；表中数据以 $\bar{x} \pm s$ 表示（n=3）；不同小写字母表示同一饲养方式下不同部位之间差异显著（P<0.05）；不同大写字母表示相同部位不同饲养方式之间差异显著（P<0.05）。

2.2 不同饲养方式和肌肉部位哈萨克风干牛肉的挥发性成分分析

表 2 挥发性成分的方差分析
Table 2 Analysis of variance of volatile components

| 化合物 | 饲养方式 | | 肌肉类型 | | | 显著性 | |
|----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|------|------|
| | 放牧组 | 舍饲组 | 冈上肌 | 背最长肌 | 半腱肌 | 饲养方式 | 肌肉类型 |
| 脂肪氧化产物 | 463.40 | 316.73 | 261.52 ^b | 555.76 ^a | 352.91 ^{ab} | ns | * |
| 醛类 | 403.73 ^a | 209.71 ^b | 202.98 ^b | 430.96 ^a | 286.21 ^{ab} | ** | * |
| 丙醛 | 77.47 | 50.11 | 73.04 | 59.06 | 59.27 | ns | ns |
| 己醛 | 62.88 | 28.69 | 12.69 | 77.30 | 47.37 | ns | ns |
| 庚醛 | 28.97 | 22.33 | 20.97 | 32.59 | 23.40 | ns | ns |
| 辛醛 | 26.66 | 18.17 | 13.13 | 32.27 | 21.85 | ns | ns |
| 壬醛 | 185.85 ^a | 71.26b | 71.25 ^b | 191.32 ^a | 123.09 ^{ab} | ** | * |
| 反-2-辛烯醛 | 3.43 | 5.88 | 1.28 ^b | 10.79 ^a | 1.89 ^b | ns | * |
| 癸醛 | 15.25 | 9.57 | 9.95 ^b | 18.53 ^a | 8.75 ^b | ns | * |
| 反-2-壬烯醛 | 3.20 | 3.68 | 0.64 ^b | 9.10 ^a | 0.59 ^b | ns | * |
| 醇类 | 51.40 ^b | 78.91 ^a | 47.99 ^b | 93.66 ^a | 53.81 ^b | * | * |
| 1-戊醇 | 3.07 ^b | 8.25 ^a | 2.95 ^b | 10.33 ^a | 3.69 ^b | * | * |
| 1-己醇 | 3.86 ^b | 7.26 ^a | 4.10 | 6.79 | 5.79 | * | ns |
| 1-辛烯-3-醇 | 16.65 ^b | 27.69 ^a | 15.05 ^b | 34.34 ^a | 17.12 ^b | * | ** |
| 1-庚醇 | 12.13 | 12.33 | 9.87 ^b | 16.41 ^a | 10.41 ^b | ns | * |
| 反-2-癸烯醇 | ND | 4.62 | 2.13 | 2.79 | 3.16 | — | ns |
| 反-2-辛烯醇 | ND | 6.29 | 2.57 | 4.83 | 2.04 | — | ns |
| 1-辛醇 | 15.69 | 12.46 | 11.31 | 18.17 | 12.73 | ns | ns |
| 呋喃 | 4.80 ^b | 15.95 ^a | 4.94 ^b | 15.33 ^a | 6.36 ^b | * | * |
| 2-戊基-呋喃 | 4.80 ^b | 15.95 ^a | 4.94 ^b | 15.33 ^a | 6.36 ^b | * | * |
| 酮类 | 3.47 ^b | 15.14 ^a | 5.60 ^b | 15.81 ^a | 6.52 ^b | ** | * |
| 2,3-辛二酮 | 3.47 ^b | 15.14 ^a | 5.60 ^b | 15.81 ^a | 6.52 ^b | ** | * |
| 饲料成分 | 245.44 ^a | 92.61 ^b | 126.33 | 188.71 | 192.05 | ** | ns |
| 含苯芳香物 | 161.68 ^a | 60.12 ^b | 83.51 | 121.11 | 128.09 | ** | ns |
| 甲苯 | 75.07 ^a | 15.69 ^b | 34.95 | 42.66 | 58.56 | ** | ns |
| 乙苯 | 13.52 | 7.98 | 9.34 | 10.17 | 12.73 | ns | ns |
| 邻二甲苯 | 16.32 ^a | 12.07 ^b | 11.90 | 18.21 | 12.49 | ns | ns |
| 对二甲苯 | 25.63 | 18.28 | 15.05 | 26.69 | 24.13 | ns | ns |
| 苯乙烯 | 31.12 | ND | 9.31 | 19.25 | 18.12 | — | ns |
| 苯乙炔 | ND | 6.09 | 2.96 | 4.12 | 2.07 | — | ns |
| 脂肪烃 | 83.75 ^a | 32.49 ^b | 42.82 | 67.59 | 63.95 | ** | ns |
| 十一烷 | 27.88 ^a | 11.99 ^b | 13.65 | 23.69 | 22.47 | * | ns |
| 十二烷 | 38.89 ^a | 11.99 ^b | 18.67 | 28.47 | 29.18 | ** | ns |
| 十三烷 | 16.98 | 8.51 | 10.50 | 15.43 | 12.30 | ns | ns |

注: 不同小写字母表示不同饲养方式间、不同肌肉部位间的差异性分析;
ns. 差异不显著; *. 差异显著 ($P<0.05$); **. 差异极显著 ($P<0.01$);
—. 未做统计分析。

采用固相微萃取-气相色谱-质谱对样品的挥发性成分进一步进行定性和定量检测, 结果见表1。2种不同饲养方式、3个不同肌肉部位的风干牛肉样品共检测出26种挥发性物质, 包括醛类8种、醇类7种、含苯芳香化合物6种、脂肪烃3种、酮类1种、呋喃1种。其中, 放牧组检测出23种, 舍饲组检测出25种。苯乙烯仅在放牧组中检测, 其具有花香味、香油味^[22], 反-2-癸烯醇、反-2-辛烯醇、苯乙炔仅在舍饲组中检测, 它们具有蘑菇味、刺激味^[23], 这4种物质是2组样品主要的差异性风味物质。被检测的成分依据其可能来源分成两类, 一类是来自脂肪氧化产物, 包括醛类、醇类、酮类和呋喃; 另一类是来自饲料的成分, 包括含苯芳香化合物和脂肪烃类。

在腌腊肉制品加工过程中, 不饱和脂肪酸易被氧化生成醇、醛、酮、呋喃等化合物, 是火腿风味成分的主要来源^[24]。从定量结果看, 各组样品中来自脂肪氧化产物的总量均高于来自饲料的成分总量, 它们是哈萨克风干牛肉中主要风味成分, 其中, 醛类在各类物质组成中含量最高, 这与Sha Kun等^[20]的研究报道一致。对单个化合物来说, 壬醛、丙醛、庚醛、己醛、辛醛的含量较高, C₆~C₉醛香气阈值低、具有青草味、花香和脂香^[25], 是干腌肉制品中的重要活性香气成分。从相同饲养方式的不同肌肉部位比较, 在放牧和舍饲2组样品中, 背最长肌的脂肪氧化产物含量均显著高于冈上肌或半腱肌 ($P<0.05$)。比较不同饲养方式下的相同肌肉部位, 仅半腱肌在脂肪氧化产物总量上呈现显著性差异 ($P<0.05$), 放牧组高于舍饲组, 这主要由放牧组的丙醛、己醛、庚醛、辛醛、壬醛几个主要成分的含量显著高于舍饲组引起 ($P<0.05$)。动物在食用有特殊气味的饲草或饲料(含有萜类、脂肪酸衍生物等风味挥发物)后, 会被机体吸收, 最终沉积到脂肪中。长链脂肪烃 (C>10) 和含苯的芳香化合物就来自动物的饲料^[26]。由表1可知, 放牧组3个部位肉样品来自饲料的成分含量均显著高于舍饲组 ($P<0.05$), 这主要由甲苯、邻二甲苯、十二烷和十三烷几个化合物含量的显著差异造成 ($P<0.05$), 这几个化合物具有苯味、刺激性味^[27], 但由于阈值较高对样品整体风味贡献很有限。

如表2所示, 肌肉类型对脂肪氧化产物总量有显著影响 ($P<0.05$), 背最长肌含量最高, 主要表现在有较高含量的壬醛、反-2-辛烯醛、癸醛、反-2-壬烯醛、1-戊醇、1-庚醇、2-戊基-呋喃、2,3-辛二酮 ($P<0.05$) 和1-辛烯-3-醇 ($P<0.01$)。壬醛有花香味, 癸醛有辛甜味, 反-2-辛烯醛和反-2-壬烯醛有青香和脂香, 1-戊醇和1-庚醇有清香味, 2-戊基-呋喃有果香味, 2,3-辛二酮有氧化脂肪味^[25], 均为腌腊肉制品中经常被鉴定并且很重要的活性香气成分。饲养方式对醇类、呋喃类 ($P<0.05$) 及酮类、醛类 ($P<0.01$) 含量有显著影响, 但对脂肪氧化产物总量影响不显著 ($P>0.05$)。在放牧组获得较高含量的壬醛, 而在舍饲组获得较高含量的1-戊醇、1-己醇、1-辛烯-3-醇、2-戊基-呋喃 ($P<0.05$) 及2,3-辛二酮 ($P<0.01$)。Lorenz等^[28]研究了饲养方式对牛肉的脂肪酸组成及熟制后牛肉的风味成分影响, 结果发现放牧组牛肉中壬醛含量要高于舍饲组牛肉, 而舍饲组中的1-辛烯-3-醇含量要高于放牧组, 这与本研究的结果是一致的。由于不同的饲料(如牧草和精饲料)本身的脂肪酸组成是不同的, 已有研究^[29]表明在牧草中含有更高含量的n-3不饱和脂肪酸, 而精饲料中含有更高含量的n-6不饱和脂肪酸, 这些脂肪酸会被吸收、贮存到动物的脂肪中, 因而导致原料肉中的脂肪酸组成差异, 而不同的脂

肪酸作为挥发性风味成分形成的前体物质，会进一步导致加工后肉制品的风味成分差异^[28]。Lorenz等^[28]研究结果中，放牧组原料肉中C_{18:1}含量较高，而壬醛来自C_{18:1}降解氧化^[30]，因此放牧中壬醛含量较高，而在精饲料组中C_{18:2n-6}含量较高，其降解氧化产物1-辛烯-3-醇的含量较高。孙志昶等^[31]研究发现舍饲的蕨麻猪的脂肪氧化产物要高于放养的蕨麻猪，其中，在舍饲组中己醛、壬醛、辛醛、庚醛的含量较高($P<0.05$)，其结果与本研究的差异可能与研究的动物种类不同有关，牛和猪在脂肪酸组成上存在较大差异。

饲养方式对来自饲料成分总量有极显著影响($P<0.01$)，放养组的含量高于舍饲组，主要表现在有较高含量的甲苯($P<0.01$)、十一烷($P<0.05$)和十二烷($P<0.01$)；而肌肉类型对来自饲料各成分含量无显著性影响($P>0.05$)。本研究结果与王锡昌等^[23]的研究不太一致，比较研究放牧和舍饲的伊比利亚猪制作的干腌火腿的风味成分时发现，饲养方式对一些来自饲料的成分如甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯等没有显著影响($P>0.05$)，但对脂肪氧化的产物有显著影响，放牧组获得了较高的辛酸($P=0.000$)、癸酸($P=0.018$)、己醛($P=0.014$)等，其差异同样可能与研究的动物种类不同有关，牛是反刍动物，它们采食的饲料成分及自身的消化方式可能会对肉的风味成分产生影响。

2.3 挥发性成分的PCA

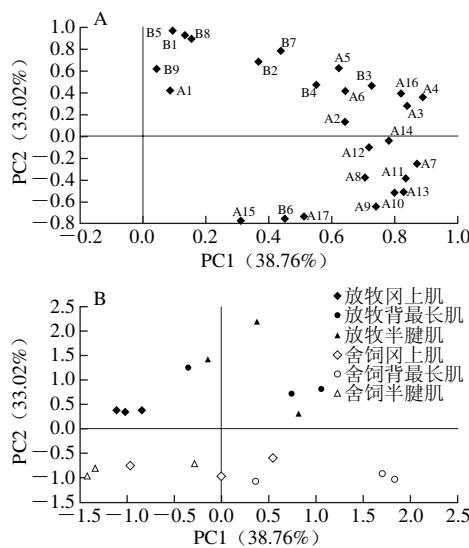


图2 变量(A)和样品(B)在PC1和PC2上的分布

Fig. 2 Locations and distribution of the variables (A) and the samples (B) at PC1 and PC2

对不同饲养方式和肌肉部位的哈萨克族风干牛肉中的挥发性风味成分进行PCA。如图2A所示，PC1和PC2分别解释了38.76%和33.02%的方差贡献率，累计方差贡献

率达71.78%。各变量在前2个主成分上的分布图，与PC1高度相关的变量有庚醛、辛醛、反-2-辛烯醛、1-戊醇、1-辛烯-3-醇、1-辛醇等，它们主要来自脂肪氧化产物；与PC2高度相关的变量有甲苯、苯乙烯、十一烷、十二烷等，它们主要来自动物饲料。

如图2B所示，2种不同饲养方式的样品分居在X轴的两侧，能被X轴分开，表明2组样品之间风味成分差异较大，而同一饲养方式不同部位肉样品之间不能完全被区分，表明肌肉类型对风味成分影响较小，这与前述电子鼻分析结果一致。

3 结论

电子鼻分析结果表明，2种不同饲养方式的哈萨克风干牛肉样品之间的风味差异较大，可以通过PCA进行区分。

固相微萃取-气相色谱-质谱法从2种不同饲养方式、3个不同肌肉部位的哈萨克风干牛肉中共检测出26种挥发性风味物质，包括醛类8种、醇类7种、含苯芳香化合物6种、脂肪烃3种、酮类1种、呋喃1种。方差分析结果表明，肌肉类型对来自脂肪氧化产物总量有显著影响($P<0.05$)，而饲养方式对其含量影响不显著($P>0.05$)；饲养方式对来自饲料成分总量有极显著影响($P<0.01$)，而肌肉类型对其含量无显著性影响($P>0.05$)。PCA结果表明，2种不同饲养方式的样品之间风味成分差异较大。

参考文献:

- [1] YOUSSEF E Y, GARCIA C E R, YAMASHITA F, et al. Chemical basis for beef charqui meat texture[J]. Brazilian Archives of Biology and Technology, 2007, 50(4): 719-724. DOI:10.1590/S1516-89132007000400018.
- [2] KKÖSE A, AKTAŞ N. Curing and diffusion coefficient study in pasturma, a Turkish traditional meat product[J]. Meat Science, 2014, 96(1): 311-314. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.07.026.
- [3] PETIT T, CARO Y, PETIT A, et al. Physicochemical and microbiological characteristics of biltong, a traditional salted dried meat of South Africa[J]. Meat Science, 2014, 96(3): 1313-1317. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.11.003.
- [4] 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及差异分析[J]. 农业机械学报, 2015, 46(12): 233-239. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.12.031.
- [5] 沙坤, 李海鹏, 张杨, 等. 固相微萃取-气质联用法分析五个新疆风干牛肉中的挥发性风味成分[J]. 食品工业科技, 2014, 35(21): 310-315. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2014.21.058.
- [6] JURADO Á, GARCÍA C, TIMÓN M L, et al. Effect of ripening time and rearing system on amino acid-related flavour compounds of Iberian ham[J]. Meat Science, 2007, 75(4): 585-594. DOI:10.1016/j.meatsci.2006.09.006.

- [7] OLDRÁ F. The role of muscle enzymes in dry-cured meat products with different drying conditions[J]. *Trend in Food Science Technology*, 2006, 17(4): 164-168. DOI:10.1016/j.tifs.2005.08.007.
- [8] 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.
- [9] PUGLIESE C, SIRTORI F, ŠKRLEP M, et al. The effect of ripening time on the chemical, textural, volatile and sensorial traits of *Bicep femoris* and *Semimembranosus* muscles of the Slovenian dry-cured ham Kraškipršut[J]. *Meat Science*, 2015, 100: 58-68. DOI:10.1016/j.meatsci.2014.09.012.
- [10] WANG J, JIN G, ZHANG W, 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.
- [11] PURRIÑOS L, FRANCO D, CARBALLO J, et al. Influence of the salting time on volatile compounds during the manufacture of dry-cured pork shoulder "Lacón"[J]. *Meat Science*, 2012, 92(4): 627-634. DOI:10.1016/j.meatsci.2012.06.010.
- [12] SPAZIANI M, TORRE M D, STECCHINI M L. Changes of physicochemical, microbiological, and textural properties during ripening of Italian low-acid sausages. Proteolysis, sensory and volatile profiles[J]. *Meat Science*, 2009, 81(1): 77-85. DOI:10.1016/j.meatsci.2008.06.017.
- [13] JERKOVIĆ I, KOVACHEVIĆ 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.
- [14] CASEY N H, WEBB E C. Managing goat production for meat quality[J]. *Small Ruminant Research*, 2010, 89(2): 218-224. DOI:10.1016/j.smallrumres.2009.12.047.
- [15] VENTANAS S, VENTANAS J, ESTÉVEZ M, et al. Analysis of volatile molecules in Iberian dry-cured loins as affected by genetic, feeding systems and ingredients[J]. *European Food Research and Technology*, 2010, 231(2): 225-235. DOI:10.1007/s00217-010-1274-y.
- [16] 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.
- [17] WĘSIERSKA E, SZOŁTYSIK M, MIGDAŁ W. The properties of fermented beef products ripened as entire primal cuts of *M. semitendinosus*, *M. semimembranosus* and *M. psoas major* and *minor*[J]. *Annals of Animal Science*, 2014, 14(1): 1197-1212. DOI:10.2478/aoas-2013-0080.
- [18] LORENZO J M, FRANCO D, CARBALLO J. Effect of the inclusion of chestnut in the finishing diet on volatile compounds during the manufacture of dry-cured "Lacón" from Celta pig breed[J]. *Meat Science*, 2014, 96(1): 211-223. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.07.007.
- [19] 沙坤, 党欣, 李海鹏, 等. 哈萨克风干牛肉加工过程中理化及感官品质的变化规律[J]. 肉类研究, 2015, 29(9): 16-19. DOI:10.15922/j.cnki.rlyj.2015.09.004.
- [20] SHA Kun, LANG Yumiao, SUN Baozhong, et al. Changes in lipid oxidation, fatty acid profile and volatile compounds of traditional Kazakh dry-cured beef during processing and storage[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2016. DOI:10.1111/jfpp.13059.
- [21] YANG C, LUO L, ZHANG H, et al. Common aroma-active components of propolis from 23 regions of China[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2010, 90(7): 1268-1282. DOI:10.1002/jsfn.3969.
- [22] 许倩倩, 林美丽, 刘雪妮, 等. 红烧牛肉罐头香味活性化合物的分析[J]. 食品科学, 2012, 33(12): 238-241.
- [23] 王锡昌, 吴娜, 顾赛麒, 等. MMSE-GC-MS/GC-O法鉴定熟制阳澄湖大闸蟹关键嗅感物质[J]. 现代食品科技, 2014, 30(4): 245-254.
- [24] 张新亮, 徐幸莲. 干腌火腿风味研究进展[J]. 食品科学, 2007, 28(8): 510-513. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2007.08.128.
- [25] 徐永霞, 陈清婵, 吴鹏, 等. 气相色谱-嗅闻技术鉴定清炖猪肉汤中的挥发性香气物质[J]. 食品科学, 2011, 32(18): 274-277.
- [26] 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.
- [27] GU S, WANG X, TAO N, et al. Characterization of volatile compounds in different edible parts of steamed Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*)[J]. *Food Research International*, 2013, 54: 81-92.
- [28] LORENZ S, BUETTNER A, ENDER K, et al. Influence of keeping system on the fatty acid composition in the *longissimus* muscle of bulls and odorants formed after pressure-cooking[J]. *European Food Research and Technology*, 2002, 214(2): 112-118. DOI:10.1007/s00217-001-0427-4.
- [29] POPOVA T. Effect of the rearing system on the fatty acid composition and oxidative stability of the *M. longissimus lumborum* and *M. semimembranosus* in lambs[J]. *Small Ruminant Research*, 2007, 71(1/2/3): 150-157. DOI:10.1016/j.smallrumres.2006.06.001.
- [30] PASTORELLI G, MAGNI S, ROSSI R, et al. Influence of dietary fat, on fatty acid composition and sensory properties of dry cured Parmaham[J]. *Meat Science*, 2003, 65(1): 571-580. DOI:10.1016/S0309-1740(02)00250-4.
- [31] 孙志昶, 韩玲, 李永鹏, 等. 舍饲与放养饲养方式下蕨麻猪肉的挥发性成分对比[J]. 食品科学, 2011, 32(14): 257-260.