

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.12.031

牦牛干巴和黄牛干巴挥发性风味特征与差异分析*

沙坤^{1,2} 郭江南¹ 郎玉苗¹ 张泽俊³ 李海鹏¹ 孙宝忠¹

(1. 中国农业科学院北京畜牧兽医研究所, 北京 100193; 2. 中国农业大学烟台研究院食品与葡萄酒学院, 烟台 264670;
3. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083)

摘要: 为分析和鉴定牦牛干巴和黄牛干巴中的特征性风味成分,采用电子鼻和固相微萃取(SPME)/气相色谱-嗅闻-质谱联用(GC-O-MS)方法分析了其中的挥发性风味成分。电子鼻检测结果表明,2组样品之间的风味差异显著($p < 0.05$)。2组样品中共鉴定出54种挥发性化合物,其中,牦牛干巴和黄牛干巴中分别鉴定出42种和50种。2组样品中共有成分38种,包括12种烃类、7种醛类、8种醇类、3种酮类、2种呋喃类、1种酯类和5种其他类,其中,13种成分含量差异显著($p < 0.05$)。烃类在牦牛干巴的风味组成中含量最高,而醛类在黄牛干巴的组成中含量最高。二氢化茈、十六烷、乙酸乙酯、乙酸-2-乙基己酯4种成分是牦牛干巴中的特有成分,3-甲基丁醛、反-2-辛烯醛、反式-2-壬烯醛、4-乙基苯甲醛、3-甲基丁醇、反式-2-癸烯醇、反式-2-辛烯醇、1-壬醇、苯乙醇、醋酸乙基酯、己酸乙酯、草蒿脑12种成分是黄牛干巴中的特有成分,这些物质是2组产品的主要差异性物质。脂肪氧化、氨基酸的Strecker降解及微生物代谢是牛干巴产品风味形成的主要来源。本研究将为牛干巴风味品质评价、生产工艺的控制、产品的标准化等提供理论依据。

关键词: 牦牛干巴 黄牛干巴 挥发性成分 电子鼻 气相色谱-嗅闻-质谱联用
中图分类号: TS207.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)12-0233-07

Characteristics and Differences Analyses of Volatile Flavour
Compounds in Dry-cured Yak and Beef

Sha Kun^{1,2} Guo Jiangnan¹ Lang Yumiao¹ Zhang Zejun³ Li Haipeng¹ Sun Baozhong¹

(1. Institute of Animal Science, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China
2. College of Food and Wine, Yantai Research Institute of China Agricultural University, Yantai 264670, China
3. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: The objectives of this study were to analyze and identify volatile flavour compounds in dry-cured yak and beef by electronic nose and solid phase microextraction/gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (SPME/GC-O-MS). The results obtained from the electronic nose data showed that there were significant differences in flavour characteristics of dry-cured yak and beef ($p < 0.05$). A total of 54 volatile compounds were identified. Totally 42 and 50 volatile compounds were detected in dry-cured yak and beef, respectively. Only 38 volatile compounds detected in dry-cured yak and beef included hydrocarbons (12), aldehydes (7), alcohols (8), ketones (3), furans (2), esters (1) and others (5). Among these compounds, there were significant differences in content of 13 compounds ($p < 0.05$). Hydrocarbons were the major compounds in dry-cured yak, and aldehydes were the most abundant volatile compounds in dry-cured beef. Indane, hexadecane, acetic acid ethyl acetate, 2-ethylhexyl ester were detected only in dry-cured yak. 3-methyl-butanal, (E)-2-octenal, (E)-2-nonenal, 4-ethyl-benzaldehyde, 3-methyl-1-butanol, (E)-2-decen-1-ol, (E)-2-octen-1-ol, 1-nonanol,

收稿日期: 2015-05-26 修回日期: 2015-07-04
* 国家自然科学基金资助项目(31460403)和“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2011BAD47B00)
作者简介: 沙坤, 博士后, 中国农业大学烟台研究院副教授, 主要从事畜产品加工与质量安全研究, E-mail: kun.sha@163.com
通讯作者: 孙宝忠, 研究员, 主要从事畜产品加工与质量安全研究, E-mail: baozhongsun@163.com

phenylethyl alcohol, acetic acid ethenyl ester, hexanoic acid ethyl ester were detected only in dry-cured beef. Lipid oxidation, Strecker degradation of amino acids and microbial metabolism played an important role in the formation of flavour in dry-cured yak and beef. The results could provide a theoretical basis for flavor quality evaluation, flavor control technology and standardization products of dry-cured yak and beef.

Key words: Dry-cured yak Dry-cured beef Volatile compounds Electronic nose GC – O – MS

引言

牛干巴(腊牛肉)是云、贵、川等地常见的一种干腌牛肉产品,产品主要品种有黄牛干巴和牦牛干巴,制作原料的差异使产品风味品质呈现一定差异。风味是干腌肉制品非常重要的品质特征,决定了消费者对产品的挑选和喜好。干腌肉制品在加工过程中,通过脂肪氧化、脂肪水解、氨基酸的降解等生物化学过程会生成大量的挥发性化合物^[1],这些挥发性化合物对产品风味的形成有重要贡献,同时,不同的挥发性成分组成会使产品形成不同的风味特征。目前,国内外关于干腌猪火腿的风味研究已经有相当多的报道^[2-4],而关于我国牛干巴的风味研究还未见报道。

电子鼻是一种新兴智能感官仪器,是通过模拟人类嗅觉系统来实现对样品的整体香气特征的分析,但不能检测具体风味物质的种类和含量^[5-7]。而气相色谱-质谱联用(Gas chromatography – mass spectrometry, GC – MS)虽然可以对样品中风味物质进行定性和定量分析,却不能分析这些物质作为一个整体时对样品风味的贡献,同时,有些香气物质阈值较低,也不能通过 GC – MS 检测到。气相色谱-嗅觉技术(Gas chromatography – olfactometry, GC – O)可以弥补 GC – MS 的不足,它是以人的鼻子作为检测器,将气相色谱分离出的挥发性成分用鼻子进行嗅觉辨别,可以有效地鉴定具有活性特征的香气成分。将几种分析技术结合可以从宏观和微观全面了解食品的风味。

本文结合电子鼻和 GC – O – MS 方法对牦牛干巴和黄牛干巴中挥发性风味成分进行分析,目标是找到 2 种产品的特征性风味物质,应用于牛干巴产品的风味品质评价,并从风味物质入手,通过对关键风味物质在生产加工及储藏过程中的调控,为生产工艺、储藏条件的优化及产品的标准化提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用 6 个牦牛干巴和 6 个黄牛干巴样品分别从云南的昆明和香格里拉的农贸市场购买,样品

编号分别为:A1 ~ A6 和 B1 ~ B6,样品购买后切分成小块于 -80℃ 冷冻储存备用。

1.2 仪器与设备

PEN3 型便携式电子鼻系统,德国 AIRSENSE 公司;7890A – 7000B 型气-质联用仪,美国安捷伦科技有限公司;Sniffer 9000 型嗅觉仪,瑞士 Brechbuhle 公司;DB – WAX 型色谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm),美国 J&W Scientific 公司;固相微萃取装置,50/30 μm CAR/DVB/PDMS 固相微萃取头,美国 Supelco 公司;HH – 1 型超级恒温水浴锅,金坛市至翔科教仪器厂;XS105 型电子天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 电子鼻检测

样品前处理:用刀剔除风干牛肉表面可见的脂肪和筋膜,切小块后放于搅肉机中绞成肉糜。称取 15 g 肉糜于 1 000 mL 容器内密封,在室温(20℃)条件下静置 45 min,至顶空气体达到平衡。

电子鼻检测前,对电子鼻测试系统事先预热 30 min。通入洁净空气,打开数据采集系统进行数据采集,等采集系统稳定后,在设定的 300 mL/min 载气流速下,让洁净空气携带试样散发出的挥发性成分经过传感器阵列,与传感器阵列接触,产生响应信号。信号检测时间设为 60 s,清洗时间设为 60 s,每个样品平行测定 3 次。

PEN3 型电子鼻由 10 个不同性质的金属氧化物传感器组成:R1 对芳香成分敏感;R2 对氮氧化物很灵敏,如吡嗪类、呋喃酮等;R3 对氨类和芳香成分敏感;R4 对氢气敏感;R5 对烷烃和芳香类化合物敏感;R6 对甲烷灵敏(对烃类化合物敏感);R7 对无机硫化物灵敏;R8 对醇类物质敏感;R9 对芳香成分和有机硫化物灵敏;R10 对烷烃灵敏。电子鼻采集的数据是样品气体接触各传感器时的电导率 G 与基准气体通过时传感器的电导率 G_0 的比值。

1.3.2 挥发性香气成分测定

肉样的挥发性成分分析采用固相微萃取(SPME)结合气相色谱-嗅觉-质谱联用(GC – O – MS)的方法。称取 6 g 肉样切碎成 2 mm³左右的颗

粒,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质联用仪,在 250℃ 解吸 7 min,同时启动仪器采集数据。

气谱条件:毛细管柱为 DB - WAX 柱,程序升温:起始温度 40℃,保持 3 min,然后以 5℃/min 的速度升温至 200℃,再以 10℃/min 的速度升温至 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。

质谱条件:电离方式为 EI,电子能量 70 eV,接口温度 250℃,传输线温度 280℃,离子源温度为 230℃,四级杆温度为 150℃,质荷比扫描范围 55 ~ 500。

化合物的定性使用 3 种方法,一种是通过保留时间与 NIST 2.0 质谱数据库比对进行鉴定,相似指数和反相似指数均大于 800 的为鉴定化合物,另一种是使用标准系列烷烃($C_7 \sim C_{22}$)在相同气质测定条件下进行分析,测定化合物的保留时间并计算保留指数(Retention indices, RI)^[8],并与文献[9 - 14]中的 RI 值进行比较来鉴定化合物。同时,以 3 位有资质的感官分析人员嗅闻鉴定香气成分。

化合物的定量采用内标法,以 0.41 mg/mL 的 2-甲基-3-庚酮为内标物,在顶空固相微萃取前加入到样品中,通过计算各检测化合物与内标物的峰面积之比求得其浓度,结果表示为 2-甲基-3-庚酮占样品(干基)的质量比,用单位 ng/g 表示。

1.4 统计分析

2 组数据间的显著性差异分析使用 SPSS 19.0 统计分析软件进行 *t* 检验。电子鼻数据主成分分析(PCA)使用仪器自带的 WINMUSTER 软件。

2 结果与分析

2.1 电子鼻检测分析

将电子鼻检测到的 2 组牛干巴传感器响应值绘制成雷达图,如图 1 所示。由图 1 可知,黄牛干巴组的 R1 ~ R10 的响应值均显著高于牦牛干巴组($p < 0.05$),表明黄牛干巴组中各传感器检测到的气味物质含量要高于牦牛干巴组,其中 R2 和 R8 的响应值差异较大,说明 2 组样品中的氮氧化合物和醇类物质组成存在较大差异。

将 2 组样品的传感器响应值进一步进行主成分分析(图 2),结果表明,第 1 主成分和第 2 主成分的累积方差贡献率已达到 98.54%,表明这 2 个主成分能够反映原始数据 98.54% 的信息。由图 2 可见,牦牛干巴组(A1 ~ A6)内,有部分样品发生重叠,说明它们之间挥发性气味组成较相近。黄牛干巴组(B1 ~ B6)内,除 B2 样品以外,其余的样品相距较

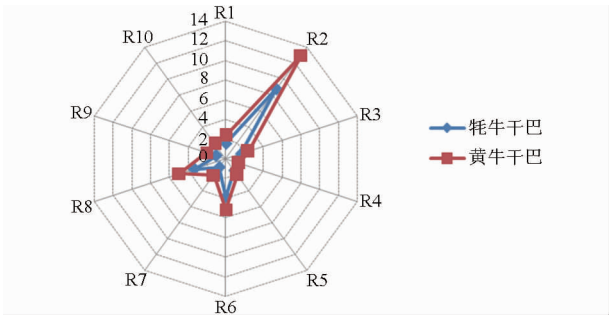


图 1 牦牛干巴和黄牛干巴电子鼻检测的雷达图
Fig. 1 Radar chart for electronic nose data of dry-cured yak and beef

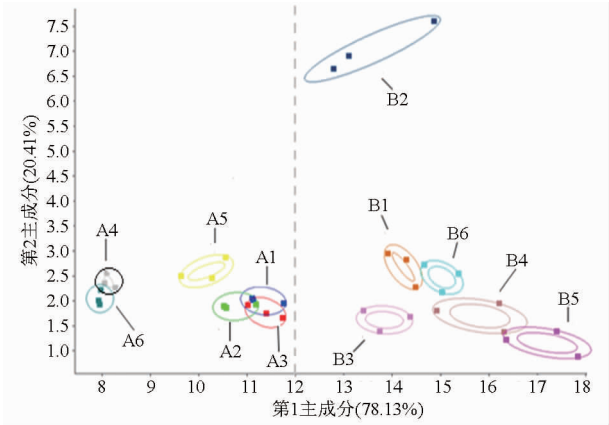


图 2 2 组牛干巴电子鼻检测数据主成分(PCA)分析
Fig. 2 Principal component analysis (PCA) chart for electronic nose data of dry-cured yak and beef

近,表明它们之间的气味差异亦较小。但 A 组和 B 组之间可以通过第 1 主成分将它们区分开来。电子鼻检测结果只能粗略地判断样品之间的风味差异,对于 2 组样品中含有的具体风味成分及其差异物质种类,仍需要通过气相色谱-质谱进一步进行分析和鉴定。

2.2 挥发性香气成分分析

结合 SPME 和 GC - O - MS 方法对 2 组牛干巴中挥发性风味成分进行了分析,图 3 和图 4 分别是牦牛干巴和黄牛干巴样品的 GS - MS 的总离子流图,各组样品中的挥发性风味成分的种类和含量如

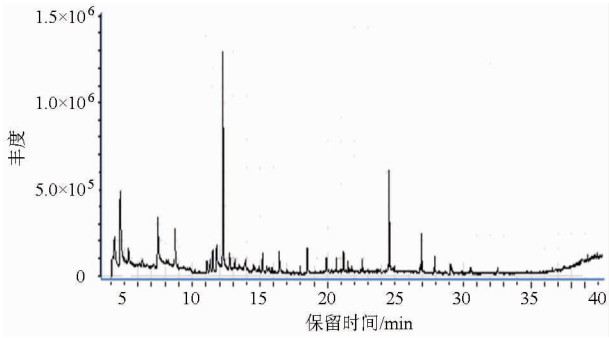


图 3 牦牛干巴的挥发性成分的总离子流图
Fig. 3 Total ion chromatogram of volatile compounds in dry-cured yak sample

表 1 所示。

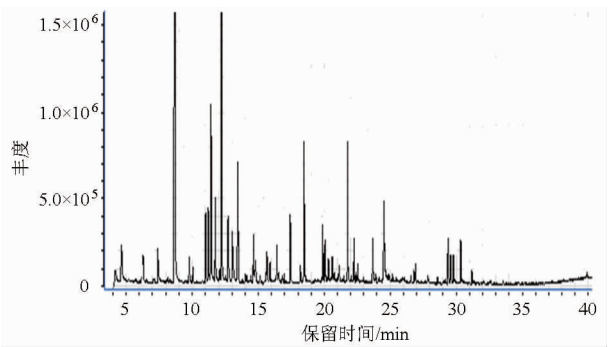


图 4 黄牛干巴挥发性成分的总离子流图
Fig. 4 Total ion chromatogram of volatile compounds
in dry-cured beef sample

由表 1 可知,在 2 组样品中共检测出 54 种挥发性风味成分,包括烃类 14 种、醇类 13 种、醛类 10 种、酯类 5 种、酮类 3 种、呋喃类 3 种、其他成分 6 种。牦牛干巴和黄牛干巴在挥发性风味成分组成的种类和含量上存在一定差异,牦牛干巴中检测出 42 种挥发性化合物,黄牛干巴中检测到 50 种挥发性化合物,其中,2 组样品中检出的共有成分有 38 种,包括 12 种烃类、7 种醛类、8 种醇类、3 种酮类、2 种呋喃类、1 种酯类、5 种其他类。而二氢化茛、十六烷、乙酸乙酯、乙酸-2-乙基己酯 4 种成分仅在牦牛干巴中检出,3-甲基丁醛、反-2-辛烯醛、反-2-壬烯醛、4-乙基苯甲醛、3-甲基丁醇、反-2-癸烯醇、反-2-

表 1 牦牛干巴和黄牛干巴挥发性成分的定性和定量分析

Tab. 1 Qualitative and quantitative analyses of volatile compounds detected in dry-cured yak and beef								
类别	编号	保留 时间/min	化合物	牦牛干巴/ (ng·g ⁻¹)	黄牛干巴/ (ng·g ⁻¹)	计算 RI 值/ 文献 RI 值	气味性质	鉴定方式
烃类	1	6.27	苯	21.73 ± 4.90	16.16 ± 2.28	936/937 ^[9]		MS;RI
	2	8.65	甲苯	52.42 ± 10.90	57.01 ± 26.83	1 036/1 051 ^[10]		MS;RI
	3	10.05	十一烷	13.72 ± 2.87	19.03 ± 4.51	1 088/1 099 ^[11]		MS;RI
	4	11.00	乙苯	14.84 ± 2.89	14.58 ± 2.46	1 122/1 131 ^[10]		MS;RI
	5	11.22	邻二甲苯	19.20 ± 3.42	23.51 ± 2.05	1 130/1 134 ^[11]		MS;RI
	6	11.41	对二甲苯	29.66 ± 6.30	38.55 ± 5.29	1 137/1 188 ^[11]		MS;RI
	7	13.02	十二烷	31.31 ± 4.84 ^b	54.39 ± 14.73 ^a	1 194/1 200 ^[11]		MS;RI
	8	14.74	苯乙烯	8.03 ± 3.47 ^b	29.29 ± 3.69 ^a	1 256/1 246 ^[10]		MS;RI
	9	15.82	十三烷	15.77 ± 3.22 ^b	35.18 ± 6.97 ^a	1 295/1 300 ^[11]		MS;RI
	10	17.93	二氢化茛	8.32 ± 1.55		1 374		MS
	11	20.98	十五烷	8.57 ± 2.14	8.25 ± 0.94	1 495/1 500 ^[11]		MS;RI
	12	23.39	十六烷	8.25 ± 2.43		1 596		MS
	13	23.61	石竹烯	7.66 ± 5.63	9.97 ± 5.68	1 605/1 592 ^[9]		MS;RI
	14	26.78	萘	15.52 ± 3.49	11.04 ± 1.44	1 747/1 751 ^[11]		MS;RI
醛类			总计	255.00	316.96			
	15	5.76	3-甲基丁醛		17.88 ± 2.51	913/933 ^[10]		MS;RI
	16	9.77	己醛	28.32 ± 16.73	32.06 ± 5.12	1 078/1 081 ^[11]	青草味	MS;RI;GC-O
	17	12.71	庚醛	37.70 ± 18.25	43.81 ± 6.27	1 182/1 183 ^[11]	植物清香	MS;RI;GC-O
	18	15.63	辛醛	26.32 ± 13.77	28.03 ± 3.72	1 288/1 289 ^[11]	清凉味;薄荷味	MS;RI;GC-O
	19	18.42	壬醛	121.18 ± 44.80	110.23 ± 13.20	1 393/1 394 ^[11]	青草味	MS;RI;GC-O
	20	19.38	反-2-辛烯醛		5.21 ± 1.15	1 431/1 433 ^[12]	甜香	MS;RI;GC-O
	21	21.09	癸醛	2.40 ± 1.61	8.14 ± 3.03	1 499/1 494 ^[9]	植物清香	MS;RI;GC-O
	22	21.73	苯甲醛	25.14 ± 7.48 ^b	81.71 ± 9.73 ^a	1 526/1 530 ^[11]	苦杏仁味	MS;RI;GC-O
	23	22.00	反-2-壬烯醛		9.86 ± 2.59	1 538/1 536 ^[13]	清凉;清香	MS;RI;GC-O
醇类	24	26.03	4-乙基苯甲醛		7.38 ± 1.43	1 713	薄荷味;清凉	MS;GC-O
			总计	241.06	344.31			
	25	12.05	1-戊烯-3-醇	3.18 ± 1.40	5.73 ± 4.36	1 159/1 164 ^[11]	植物清香味	MS;RI;GC-O
	26	13.42	3-甲基丁醇		44.66 ± 7.98	1 208/1 206 ^[11]		MS;RI
	27	14.61	1-戊醇	7.56 ± 3.67 ^b	16.68 ± 1.71 ^a	1 251/1 256 ^[11]	熟土豆味;烤肉味	MS;RI;GC-O
	28	17.38	1-己醇	8.02 ± 3.70 ^b	36.14 ± 9.83 ^a	1 354/1 361 ^[11]		MS;RI
	29	19.85	1-辛烯-3-醇	21.52 ± 5.12 ^b	61.40 ± 13.77 ^a	1 450/1 455 ^[14]	生蘑菇味	MS;RI;GC-O
	30	20.01	1-庚醇	5.01 ± 2.66 ^b	23.96 ± 3.68 ^a	1 532/1 494 ^[11]		MS;RI
	31	20.86	2-乙基-1-己醇	7.76 ± 2.14	8.32 ± 1.24	1 490/1 492 ^[14]	土味	MS;RI;GC-O
	32	20.73	反-2-癸烯醇		9.35 ± 1.07	1 485		MS
	33	22.23	芳樟醇	8.75 ± 3.76 ^b	30.62 ± 5.57 ^a	1 547	茉莉花香	MS;GC-O

续表 1

类别	编号	保留 时间/min	化合物	牦牛干巴/ (ng·g ⁻¹)	黄牛干巴/ (ng·g ⁻¹)	计算 RI 值/ 文献 RI 值	气味性质	鉴定方式
	34	22. 50	1-辛醇	13. 81 ± 3. 14	20. 95 ± 3. 39	1 559/1 565 ^[13]	玫瑰花香	MS; RI
	35	23. 86	反-2-辛烯醇		11. 16 ± 1. 81	1 616		MS
	36	24. 86	1-壬醇		9. 15 ± 2. 57	1 661/1 671 ^[11]		MS; RI; GC - O
	37	30. 29	苯乙醇		15. 62 ± 3. 62	1 916		MS
			总计	75. 61	293. 74			
酮类	38	4. 21	丙酮	52. 35 ± 14. 18 ^a	22. 87 ± 4. 82 ^b	810/775 ^[12]	爆米花味	MS; RI
	39	16. 52	2,3-辛二酮	10. 51 ± 6. 98	15. 82 ± 3. 06	1 321/1 320 ^[14]		MS; RI
	40	16. 97	6-甲基庚烯酮	5. 44 ± 1. 72	2. 74 ± 0. 79	1 338/1 339 ^[11]		MS; RI
			总计	68. 30	41. 43			
酯类	41	5. 16	乙酸乙酯	37. 37 ± 8. 73		878/890 ^[11]	甜香	MS; RI; GC - O
	42	7. 08	醋酸乙烯基酯		15. 43 ± 2. 11	978		MS
	43	14. 11	己酸乙酯		0. 76 ± 0. 57	1 233	苦味	MS
	44	18. 18	乙酸-2-乙基己酯	4. 61 ± 1. 77		1 384		MS
	45	24. 28	丁内酯	6. 24 ± 1. 97	9. 31 ± 2. 68	1 635		MS; GC - O
			总计	48. 22	25. 50			
呋喃类	46	14. 00	2-戊基呋喃	6. 28 ± 2. 39	13. 53 ± 3. 22	1 229/1 237 ^[10]	米香	MS; RI; GC - O
	47	20. 22	呋喃甲醛	5. 61 ± 1. 77	4. 51 ± 1. 30	1 465/1 466 ^[11]		MS; RI
	48	21. 31	香豆酮	5. 83 ± 3. 38	0. 74 ± 0. 56	1 508	清香	MS; GC - O
			总计	17. 72	18. 78			
杂环及其他类	49	23. 74	苯甲腈	6. 09 ± 1. 32 ^a	1. 87 ± 0. 82 ^b	1 754	肉香味	MS
	50	25. 14	草蒿脑		10. 53 ± 2. 41	1 673		
	51	26. 87	甲氧基苯基肼	20. 48 ± 6. 29	18. 08 ± 4. 63	1 752		
	52	28. 53	茴香脑	2. 20 ± 0. 63 ^b	7. 36 ± 1. 12 ^a	1 830		MS
	53	31. 31	苯并噻唑	8. 05 ± 3. 08	10. 89 ± 10. 50	1 968/1 962 ^[13]		MS; RI; GC - O
	54	32. 05	苯酚	11. 13 ± 2. 78 ^a	4. 16 ± 1. 49 ^b	2 006/2 051 ^[11]		MS; RI
			总计	47. 95	52. 89			

注:同一行不同字母表示有显著性差异($p < 0. 05$)。

辛烯醇、1-壬醇、苯乙醇、醋酸乙烯基酯、己酸乙酯、草蒿脑 12 种成分仅在黄牛干巴中检出,这些差异性物质是 2 组样品风味特征与差异的主要来源,原料特性、加工条件等的不同可能是形成这些差异性物质的重要原因。从总体含量上看,黄牛干巴中醛类含量最高,其次是烃类和醇类,其中烃类、醛类、醇类、呋喃类、其他类的总含量要高于牦牛干巴;而牦牛干巴中的烃类含量最高,其次是醛类和醇类,其中,酮类、酯类的总含量要高于黄牛干巴。

尽管 2 组样品中挥发性风味成分的种类较多,但由于受含量和香气阈值的影响,不同挥发性化合物对产品风味形成的贡献会不同,活性香气成分将是重要的风味贡献物质。

2.2.1 烃类

烃类是检测种类最多的化学类别,其中,长链脂肪烃类和含苯的芳香烃类(如苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯等)则主要来源于动物的饲料,它们被沉积在动物的脂肪里^[15]。在烃类物质中,只有十二烷、苯乙烯和十三烷在含量上存在显著差异($p < 0. 05$),且都是黄牛干巴组高于牦牛干巴组。本研

究中检测到的烃类都未能经嗅闻鉴定,主要由于烃类物质的香气阈值一般较高,所以它们对牛干巴的风味形成作用较小。

2.2.2 醛类

醛类由于香气阈值一般较低,对于腌肉制品的风味形成有重要贡献。在本研究中,有 9 种醛类经嗅闻被鉴定,如己醛、庚醛、壬醛、癸醛具有青草味、植物的清香味;辛醛、反-2-壬烯醛、4-乙基苯甲醛具有清凉、薄荷味;反-2-辛烯醛具有甜味;而苯甲醛具有苦杏仁味。这些醛类当中,直链脂肪醛、烯醛是典型的脂肪氧化的产物^[2],而支链醛(苯甲醛和 4-乙基苯甲醛)则可能通过氨基酸的 Strecker 降解形成^[16]。统计分析结果表明,2 组样品中,只有苯甲醛的含量存在显著性差异($p < 0. 05$),且黄牛干巴组大于牦牛干巴组。

2.2.3 醇类

多数直链醇类(如 1-戊醇、1-己醇、1-庚醇、1-辛醇、1-壬醇、1-戊烯-3-醇、1-辛烯-3-醇、反-2-癸烯醇、反-2-辛烯醇等)是不饱和脂肪酸氧化的产物,而 3-甲基丁醇、苯乙醇等支链醇可能由氨基酸的

Strecker 降解或微生物的代谢产生^[16]。黄牛干巴组各种醇类的含量都要高于牦牛干巴组,这一结果与电子鼻检测结果一致。经嗅闻鉴定的醇类有 6 种,1-戊烯-3-醇具有植物清香味;1-戊醇具有熟土豆味或烤肉味;1-辛烯-3-醇具有生蘑菇味;2-乙基-1-己醇具有土味;而芳樟醇和 1-壬醇则具有典型的茉莉花香和玫瑰花香。

2.2.4 酮类

酮类通常是不饱和脂肪酸氧化的产物,本研究中共检测到 3 种酮类,包括丙酮、2,3-辛二酮、6-甲基庚烯酮,只有丙酮含量在统计学上存在显著差异($p < 0.05$) (牦牛干巴组高于黄牛干巴组),只有 6-甲基庚烯酮通过嗅闻鉴定,具有爆米香味。

2.2.5 酯类

酯类是由羧酸和醇类通过微生物的酯化作用而生成。2 组样品中检出的酯类物质差异较大,乙酸乙酯和乙酸-2-乙基己酯是牦牛干巴中的特有成分,醋酸乙烯基酯和己酸乙酯是黄牛干巴中的特有成分,而丁内酯在 2 组样品中都被检出。经嗅闻鉴定得到的 2 种酯类,乙酸乙酯和丁内酯分别呈现香甜味和苦味。

2.2.6 呋喃类和其他类

2 组样品中均检出了 3 种呋喃类化合物,2-戊基呋喃、呋喃甲醛和香豆酮,2-戊基呋喃是典型的脂肪

氧化产物,在多种干腌肉制品中均被检出^[17-18],是重要的香气成分。2-戊基呋喃和香豆酮均呈现出清香的气味。苯并噻唑被嗅闻鉴定为肉香味,也是牛干巴中重要的风味物质。

3 结论

(1)电子鼻检测结果表明,2 组牛干巴样品中的挥发性风味成分有显著差异($p < 0.05$),通过主成分分析可以进行有效的区分。

(2)在 2 组样品中,通过 SPME/GC-O-MS 方法共检测到 54 种化合物,其中,牦牛干巴和黄牛干巴中分别鉴定出 42 种和 50 种。2 组样品中共有成分 38 种,同时,存在一些差异性物质。二氢化茚、十六烷、乙酸乙酯、乙酸-2-乙基己酯 4 种成分是牦牛干巴中的特有成分,3-甲基丁醛、反-2-辛烯醛、反-2-壬烯醛、4-乙基苯甲醛、3-甲基丁醇、反-2-癸烯醇、反-2-辛烯醇、1-壬醇、苯乙醇、醋酸乙烯基酯、己酸乙酯、草蒿脑 12 种成分是黄牛干巴中的特有成分。2 组样品的挥发性成分组成亦不同,烃类在牦牛干巴的风味组成中含量最高,而醛类在黄牛干巴的组成中含量最高。

(3)对各类风味物质来源分析表明,脂肪氧化、氨基酸的 Strecker 降解、微生物代谢是牛干巴产品挥发性风味成分的主要来源。

参 考 文 献

1 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.

2 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.

3 Marušić N, Vidaček S, Jančić T, et al. Determination of volatile compounds and quality parameters of traditional Istrian dry-cured ham [J]. Meat Science, 2014, 96(4): 1409-1416.

4 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]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52(8): 4808-4818.

5 洪雪珍, 王俊. 牛肉品质检测中电子鼻参数的优化[J]. 农业机械学报, 2013, 44(9): 125-131.

Hong Xuezheng, Wang Jun. Parameters optimization of electronic nose in detection of beef freshness [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(9): 125-131. (in Chinese)

6 殷勇, 薛俊利, 于慧春, 等. 基于 KFDA 的食醋电子鼻鉴别方法[J]. 农业机械学报, 2014, 15(9): 236-240.

Yin Yong, Xue Junli, Yu Huichun, et al. Identification method of electronic nose based on KFDA for different vinegar samples[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 15(9): 236-240. (in Chinese)

7 徐赛, 陆华忠, 周志艳, 等. 基于高光谱与电子鼻融合的番石榴机械损伤识别方法[J]. 农业机械学报, 2015, 46(7): 214-219.

Xu Sai, Lu Huazhong, Zhou Zhiyan, et al. Identification for guava mechanical damage based on combined hyper-spectrometer and electronic nose[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(7): 214-219. (in Chinese)

8 Gu S Q, Wang X C, Tao N P, 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.

9 Binder R G, Benson M E, Flath R A. Volatile components of safflower [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(5): 1245-1248.

10 Biernacka P, Wardencki W. Volatile composition of raw spirits of different botanical origin [J]. Journal of the Institute of Brewing, 2012, 118(4): 393-400.

11 Sumitani H, Suekane S, Nakatani A, et al. Changes in composition of volatile compounds in high pressure treated peach [J].

Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(3): 785 – 790.

12 Miyazaki T, Plotto A, Goodner K, et al. Distribution of aroma volatile compounds in tangerine hybrids and proposed inheritance [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(3): 449 – 460.

13 Shiratsuchi H, Shimoda M, Imayoshi K, et al. Volatile flavor compounds in spray-dried skim milk powder [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1994, 42(4): 984 – 988.

14 Lee S, Cho H, Lee K G. Volatile Compounds as markers of Tofu (Soybean Curd) freshness during storage [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(3): 772 – 779.

15 Ruiz J, Ventanas J, Cava R, et al. Volatile compounds of dry-cured Iberian ham as affected by the length of the curing process [J]. Meat Science, 1999, 52(1): 19 – 27.

16 Muriel E, Antequera T, Petrón M J, et al. Volatile compounds in Iberian dry-cured loin [J]. Meat Science, 2004, 68(3): 391 – 400.

17 Purriños L, Bermúdez R, Franco D, et al. Development of volatile compounds during the manufacture of dry-cured “Lacón” a Spanish traditional meat product [J]. Journal of Food Science, 2011, 76(1): C89 – C97.

18 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.