

中式炒制滩羊肉香气活性物质分析

柏霜^{1,3}, 尤丽琴², 罗瑞明^{1*}, 王永瑞¹

(¹ 宁夏大学食品科学与工程学院 银川 750021

² 北方民族大学生物科学与工程学院 银川 750021

³ 北京工商大学食品与健康学院 北京 100048)

摘要 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用仪(HS-SPME-GC-MS)结合气相色谱-嗅闻仪(GC-O),借助电子鼻结合感官评价、香气萃取物稀释分析(AEDA)、气味活度值(OAV)与化学计量学、主成分分析、多元统计分析研究炒制滩羊肉的关键挥发性风味物质,并对炒制、煮制滩羊肉制品进行鉴别。结果表明:通过聚类分析筛选出的9个批次炒制滩羊肉样本与感官评价、嫩度值结果一致。9个批次的炒制滩羊肉样本中共检出95种挥发性风味化合物,其中16个化合物为炒制滩羊肉关键共有挥发性风味化合物,同时建立炒制滩羊肉指纹图谱信息。采用电子鼻对炒制、煮制滩羊肉样品进行快速鉴别,通过雷达图与主成分分析能够明显区分2种加工方式的滩羊肉样本。研究结果为快速鉴定炒制、煮制工业化生产滩羊肉制品提供了理论依据。

关键词 电子鼻; 气相色谱-嗅闻; 关键香气活性物质; 炒制; 滩羊肉

文章编号 1009-7848(2023)05-0311-11 **DOI**: 10.16429/j.1009-7848.2023.05.031

当肉加热后,前体物质反应生成各种呈味物质,赋予肉滋味和芳香味^[1]。炒制可使肉品颗粒与锅底充分接触,且炒制温度高于蒸、煮、酱、卤等加工方式的温度。脂质氧化、热降解与美拉德反应充分,有利于促进滋气味物质的形成与释放。肉制品高温炒制过程中发生脂质氧化、热降解及美拉德反应的程度不同,这些复杂的反应及相应的次级反应之间相互作用^[2],从而产生大量对炒制肉制品风味呈现起作用的挥发性风味物质,导致炒制与煮制肉品之间挥发性风味物质出现差异^[3]。炒制滩羊肉的挥发性物质与滩羊肉的典型挥发性物质密切相关。目前的研究大都集中在生鲜、煮制滩羊肉制品挥发性风味指纹图谱的构建等方面,用于实现快速、准确鉴别羊肉品质及掺假,为生鲜、煮制滩羊肉制品的开发及品质认证提供理论依据,而对于炒制滩羊肉制品的快速鉴定未见报道。

在工业肉制品品质评价体系中,感官评价一直很重要^[4-5]。目前,电子鼻和气相色谱-质谱已成

为鉴定肉类食品挥发性化合物的主要方法之一^[6]。因快速、简单、环保等优点,故顶空固相微萃取被广泛应用于食品中挥发性物质的萃取^[7,8]。常用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱和电子鼻研究来食品风味,以校正感官评价的主观判断。香气萃取物稀释分析(Aroma extraction dilution analysis, AEDA)是将从待测样品中萃取得到的组分进行梯度稀释后再进行气相色谱-嗅闻仪(GC-O)分析,直到所有化合物不再被闻到为止,气味化合物能够被识别的最大稀释倍数即该化合物的稀释因子(Flavor dilution, FD),FD越大,对样本整体风味的贡献越大^[9]。气味活度值(Odor activity value, OAV),表示化合物对样品的贡献度^[10]。

盐池滩羊是宁夏回族自治区盐池县特产,中国地理标志产品,因肉嫩、无膻味、味道鲜美和脂肪分布均匀而被消费者所喜爱^[11]。本研究以炒制宁夏滩羊肉为研究对象,通过HS-SPME-GC-MS、GC-O技术对其挥发性风味化合物进行鉴定、分析,结合感官评价、AEDA与OAV确定对炒制滩羊肉风味起决定作用的特征风味物质。同时,通过电子鼻快速鉴定炒制、煮制阶段的滩羊肉制品。

收稿日期: 2022-05-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(32202107); 国家重点研发计划项目(2018YFD0400101)

第一作者: 柏霜,男,博士

通信作者: 罗瑞明 E-mail: ruimingluonx@163.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

冷鲜滩羊后腿肉,由宁夏大夏牧场食品有限公司提供。六月龄阉割公羊屠宰后,取后腿,剔除可见脂肪、腿骨、软骨、淋巴、筋腱,去净肉皮表面污物,切成1 cm×1 cm×1 cm大小肉丁^[2]。正构烷烃(C7~C22)、2-甲基-3-庚酮,美国西格玛公司;甲醇,上海科旺化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

SPME 自动进样手柄、SPME 萃取纤维头(DVB/CAR/PDMS, 35 μm),美国 Supelco 公司;气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦科技公司;Sinffer 9000 嗅闻仪,瑞士 Brechbuhler 公司;JA2003 型数字电子天平,上海天平仪器厂;7000B 三重四级杆质谱,美国安捷伦科技公司;PEN 3.5 电子鼻,德国 Airsense 公司;2 L 麦饭石电热锅(BSD1600-30A/MN1808),深圳市邦仕达科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 加工工艺

1.3.1.1 炒制滩羊肉制品工艺 滩羊后腿肉,分割整理后切成1 cm×1 cm×1 cm大小肉丁3 kg(肥瘦质量比3:7)^[2],采用麦饭石电热锅在小火档位(800 W)条件下炒制30 min。

1.3.1.2 煮制滩羊肉制品工艺 滩羊后腿肉,分割整理后切成1 cm×1 cm×1 cm大小肉丁3 kg(肥瘦质量比3:7),沸腾后煮制40 min。

1.3.2 感官评价 采用定量描述分析方法对样品的气味、味道、色泽和质构的不同工艺参数进行评估^[13]。感官评价小组由12名学生与教师构成(包括6名男性和6名女性,年龄在19岁至55岁之间),他们受过专业食品感官评价训练^[14],并参与了一段时间的肉制品感官评价,熟悉感官评价的基础知识^[15]。描述性术语的开发是在挑选评委和准备好样品之前完成的。将样品储存在50℃的保温箱中,以达到温度平衡。感官实验室(25±3)℃进行感官评价^[16]。将样品盛放在盘子里,准备纯净水和无盐饼干以保证不同样品之间口腔对样品的敏感性。感官评价在白色荧光灯下进行,样本用3位数随机标记,随机向小组成员提供2个样本。本试验对炒制滩羊肉样品的感官描述词有5个,包括:羊肉味、肉香味、脂肪味、青香味、香甜味,评分

表1 感官评定标准

Table 1 Standard of sensory evaluation

项目	评分标准	分值
滋味	滋味适中	25~30
	滋味有点重或淡	15~20
	滋味有点重或淡,但是并不差	5~15
	有不好的滋味	0~5
气味	浓郁的羊肉香气	25~35
	令人感觉舒适的羊肉香气	15~25
	羊肉香气弱,但没有异味	5~15
	有一点异味	0~5
质构	质构可口	15~20
	很有嚼劲,但略微有点硬	10~15
	有点硬,咀嚼性较差	5~10
	咀嚼性较差	0~5
色泽	色泽明亮均匀	12~15
	大部分明亮有光泽	9~12
	部分部位色泽较暗	6~9
	颜色较暗无光泽	0~6

范围0~9,0分表示无任何气味,9分表示气味最强。

1.3.3 嫩度值测定 将样品切成0.5 cm×0.5 cm×0.5 cm,然后用HDP-BSW探针在剪切力模式(TA)下测量嫩度,测前速率:2.0 mm/s;测中速率:2.0 mm/s;测后速率:10.0 mm/s;距离:30.0 mm;触发力:20 g;垂直肌纤维方向剪切,每个样品测定3次,取平均值^[1]。

1.3.4 顶空固相微萃取 称取4 g样品和4 mL饱和氯化钠溶液添加40 mL萃取瓶中,涡旋振荡30 s,使用99.999%高纯氮气进行吹扫,流速100 mL/min,60℃条件下平衡20 min,在萃取瓶的顶空部分吸附40 min,然后转移至GC-MS,在250℃解析7 min,采集数据^[17]。

1.3.5 气相色谱-质谱检测条件 色谱毛细管柱为DB-WAX(30 m×0.25 mm×0.25 μm),升温程序为:起始温度40℃,保持3 min,然后以5℃/min的升温速度升温到200℃,再以10℃/min的升温速度升温到230℃保持3 min;载气为(He),恒定流速为1.2 mL/min,进样口温度250℃,压力102.5 Pa;不分流进样^[18]。

电子轰击离子源,电子能量70 eV,传输线温度280℃,离子源温度为230℃,四极杆温度为150℃,溶剂延迟4 min,质量扫描范围m/z 50~

350^[19]。

1.3.6 气相色谱-嗅闻与香气活性化合物稀释分析 通过顶空固相微萃取提取的挥发性风味物质解析后,质谱检测器与嗅闻仪的分流比为 1:1,选择培训合格的 8 名感官评价员进行嗅闻评定^[20]。AEDA 采用调节分流比的方法进行,由 2 名嗅闻评价人员对样品进行嗅闻,直到评价人员嗅闻不到任何气味停止稀释,并记录化合物可以被嗅闻到的最高稀释倍数作为稀释因子^[21]。

1.3.7 气味活度值 OAV 值为气味活性化合物浓度与气味阈值的比值,OAV 值大于 1,表明该化合物对样品整体风味具有贡献,OAV 值小于 1,表明该化合物对样品具有辅助贡献作用^[21]。

1.3.8 电子鼻分析 电子鼻由 10 个金属氧化物半导体传感器构成,具有一定特异性,包括 W1C(芳香族化合物敏感)、W5S(对氮氧化物敏感)、W3C(对氨类和芳香型化合物敏感)、W6S(对氢气敏感)、W5C(对烯烃和芳香型化合物敏感)、W1S(对烃类物质敏感)、W1W(对硫化氢敏感)、W2S(对醇类和部分芳香型化合物敏感)、W2W(对芳香化合物和有机硫化物敏感)、W3S(对烷烃敏感)^[1]。

试验前,取 4 g 样品放入 20 mL 密闭瓶中,于 25 °C 水浴中平衡 20 min。用空心管针刺穿密闭瓶盖,从瓶顶吸收挥发性气体,空气由第 2 根带有木炭过滤器的空心针供给^[17]。电子鼻的设置参数为:样品测定间隔时间:1 s;冲洗时间:100 s;零点调整时间:10 s;样品准备时间:5 s;样品测试时间:100 s。测量完毕,用清洁空气冲洗容器,直到传感器信号返回基线。

1.4 数据统计

所有结果均为 3 次重复的平均值。使用 Office 2019 与 SPSS 24.0 进行数据处理与聚类、主成分双标图分析,MetaboAnalyst 5.0(<https://www.metaboanalyst.ca/>) 进行主成分分析,使用 Origin 2021 进行指纹图谱与雷达图绘制。

2 结果与分析

2.1 炒制滩羊肉挥发性风味物质聚类分析与感官评价

炒制滩羊肉挥发性风味物质指纹图谱的构建旨在为炒制滩羊肉制品的识别和质量控制提供快

速有效的鉴别手段^[20]。然而,由于挥发性化合物含量极微,滩羊肉炒制过程中存在的略微差异都会导致挥发性化合物种类与浓度出现较大的差异,最终风味、口感出现差异。为构建稳定、标准化的炒制滩羊肉指纹图谱信息,采用 HS-SPME-GC-MS 对相同炒制工艺的 10 个不同炒制批次的滩羊肉制品的挥发性化合物进行分析测定,通过将不同炒制批次各色谱峰的峰面积与样品号建立矩阵,并对样品进行聚类分析,将差异较大样品剔除,以减少对所建立炒制滩羊肉指纹图谱信息的影响^[20]。试验中度量标准为欧式距离,相关变量采用 Z 得分法对进行标准化处理,获取炒制滩羊肉挥发性化合物的聚类谱系图,聚类分析结果用树状图表示,如图 1 所示。

由图 1 可知,在最小距离水平上样品 9、10 与样品 7、8、3 形成两个聚类,说明他们之间的相似性最高。同时,随着欧氏距离的逐渐增大其它样品也会并入到这些类别当中。从上图 1 中明显可以看出,当欧氏距离增至 7 时,10 个炒制滩羊肉样本明显地被划分为 2 大类:第 1 大类包括样本 9、10、7、8、2、3、1、5 和 6,只有样本 4 在第 2 大类。第 1 大类 9 个样本中欧氏距离最大差值约为 5.5,当欧氏距离增至 25.0 时,样本 4 才并入第 1 大类中,说明其相似度与第 1 大类样本相比较低。当相似度较低的样本(样本 4)出现在 10 个不同批次炒制滩羊肉样本之间时,若仍将其引入炒制滩羊

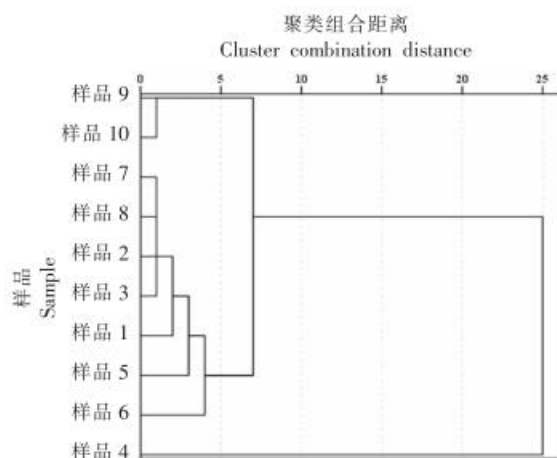


图 1 不同批次炒制滩羊肉挥发性风味化合物聚类分析
Fig.1 Cluster analysis of volatile flavor compounds in different batches of stir-fried Tan mutton

肉指纹图谱信息中,可能会对其在掺假样本鉴定和质量监控的准确性、重复性产生较大的影响^[20]。由图1可知,当取阈值为7时,选取第一大类的9个炒制滩羊肉样本(9、10、7、8、2、3、1、5和6)建立指纹图谱具有较高的准确性。感官评价是科学化解决顾客满意度的关键技术,也是很有用的工具之一^[22]。因此采用感官评价和嫩度值综合判定样

品的食用品质^[23]。如表2所示,对10组炒制滩羊肉样品进行感官评价与嫩度试验结果变化一致,样本4的感官评价与嫩度值最低,这与挥发性风味物质聚类分析结果一致,说明样本4的挥发性风味化合物不适合放入炒制滩羊肉指纹图谱信息中,否则会对炒制滩羊肉指纹图谱的精确度产生较大的影响。

表2 不同批次炒制滩羊肉感官评价结果

Table 2 Sensory evaluation results in different batches of stir-fried Tan mutton

序号	样品1	样品2	样品3	样品4	样品5	样品6	样品7	样品8	样品9	样品10
感官评价得分	88 ± 3 ^a	88 ± 4 ^a	86 ± 5 ^c	80 ± 3 ^e	83 ± 2 ^d	84 ± 4 ^d	90 ± 4 ^b	92 ± 2 ^b	93 ± 5 ^a	93 ± 4 ^a
嫩度值/N	3 685.57 ± 3 602.34 ± 3 597.03 ± 2 952.15 ± 3 432.95 ± 3 468.11 ± 3 697.21 ± 3 669.57 ± 3 750.92 ± 3 715.63 ± 302.41 ^b	172.13 ^c	253.68 ^c	97.12 ^e	239.85 ^d	150.03 ^d	259.92 ^d	132.84 ^b	183.79 ^a	172.52 ^a

注:同行肩标不同小写字母表示差异显著性($P < 0.05$)。

2.2 炒制滩羊肉挥发性化合物分析

本试验在炒制滩羊肉挥发性化合物分析过程中结合GC-O分析,选取对炒制滩羊肉整体风味有贡献的且检出率大于50%的共有挥发性风味化合物来建立炒制滩羊肉的挥发性风味物质指纹图谱^[24],如图2所示。滩羊肉炒制过程中挥发性化合物主要是经脂质氧化、热降解及美拉德等一系列复杂的反应产生^[25],正是由于这些反应及相应次级反应间的相互作用,才导致滩羊肉挥发性风味物质的形成,同时也使炒制滩羊肉挥发性风味化合物的形成变得更为复杂化。醇类物质由于具有相对较高的风味阈值,对于滩羊肉风味一般没有重要贡献^[26],羰基化合物主要是由脂肪降解产生,包括脂肪醛、酮类和羧酸类等风味阈值较低的物质,对于羊肉特征风味的整体呈现具有重要作用^[27]。含硫化合物、呋喃类等对滩羊肉风味的形成也具有一定的作用。9个批次的炒制滩羊肉样本中共检出95种挥发性风味化合物,包26种醛类、15种酮类、21种醇类、9种酯类、5种含硫类、3种呋喃类物、11种碳氢化合物和5种杂环类化合物。

为找到炒制滩羊肉中的关键气味化合物,通过AEDA发现,有24种气味活性化合物的FD因子 ≥ 2 ,其中1-辛烯-3-醇的FD因子最高,为256,其次是(E,E)-2,4-癸二烯醛、1-壬醇、5-甲

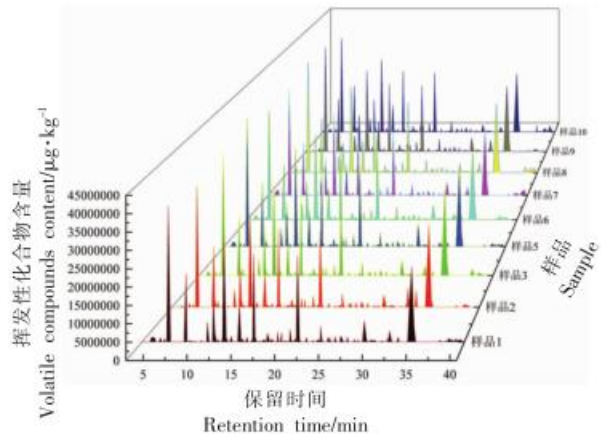


图2 不同批次炒制滩羊肉挥发性风味物质指纹图谱

Fig.2 Fingerprint of volatile flavor compounds in different batches of stir-fried Tan mutton

基-2-噻吩甲醛、己醛和3-甲硫基丙醛,如表3所示。对24个共有峰进行进一步的比对分析,选取FD因子 ≥ 2 且OAV ≥ 1 的16种气味活性化合物为炒制滩羊肉的关键气味化合物。这16种关键气味化合物可成为炒制滩羊肉品质认证与鉴别的有效手段与方法,包括酮类1种(2,3-辛二酮)、醇类3种(1-壬醇、1-己醇、1-辛烯-3-醇)、醛类8种【辛醛、己醛、(Z)-2-壬烯醛、庚醛、2-甲基丁醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛、苯甲醛、癸醛】、含硫物1种(二甲基二硫)、杂环类化合物3种(5-甲基-2-噻吩甲醛、3-甲硫基丙醛、2-戊基呋喃)。9个批次炒制滩羊肉特征性挥发性风味物质种类主要为醇

表3 炒制滩羊肉关键挥发性风味化合物指纹图谱信息

Table 3 Fingerprint information of key volatile flavor compounds in stir-fried Tan mutton

序号	保留 时间/ min	化合物	CAS 编号	气味描述	阈值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ [28]	相对含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	匹配度/ %	FD	OAV
1	6.93	1-辛醇	111-87-5	橙味、油脂味	42.00	52.19 ± 8.27	92	8	1
2	7.30	辛醛	124-13-0	肥皂味、柠檬味	0.41	120.47 ± 10.09	90	4	293
3	9.64	甲苯	108-88-3	涂料味	24.00	1.52 ± 0.36	91	2	<1
4	10.17	壬醛	124-19-6	柑橘味	2.53	283.18 ± 19.75	94	4	<1
5	10.48	二甲基二硫	624-92-0	洋葱味、卷心菜味	1.60	3.41 ± 0.89	90	4	2
6	10.70	己醛	66-25-1	青草味、牛脂味、脂肪 味	9.18	517.67 ± 43.81	93	64	56
7	11.81	(Z)-2-壬烯醛	60784-31-8	脂肪味、黄瓜味、清香 味	0.15	2.44 ± 0.53	95	8	16
8	12.89	1-壬醇	143-08-8	脂肪味、青草味	34.00	62.56 ± 2.92	90	64	2
9	13.38	庚醛	111-71-7	脂肪味、柑橘味	3.00	516.12 ± 36.08	97	32	172
10	13.64	5-甲基-2-噻吩 甲醛	13679-70-4	刺激性味、硫味	0.83	4.57 ± 0.97	92	64	6
11	13.93	3-甲硫基丙醛	3268-49-3	肉香味	10.00	215.17 ± 21.29	96	64	22
12	14.44	2-戊基呋喃	3777-69-3	青豆味、黄油味	6.00	76.37 ± 5.89	95	32	13
13	14.95	1,2,4-三甲基苯	95-63-6	塑料味	500.00	0.11 ± 0.03	91	2	<1
14	15.17	2-戊酮	107-87-9	水果味	280.00	15.82 ± 1.46	96	8	<1
15	16.01	1-戊醇	71-41-0	香脂味	470.00	120.86 ± 7.22	94	32	<1
16	17.42	1-庚醇	111-70-6	化学味、清香味	50.00	66.28 ± 5.06	90	8	1
17	17.67	3-辛酮	106-68-3	黄油味、树脂味	1.03	0.13 ± 0.02	98	16	<1
18	18.45	2-甲基丁醛	96-17-3	苦咖啡味、杏仁味	1.42	3.23 ± 0.48	90	4	2
19	18.62	1-己醇	111-27-3	树脂味、花香味	5.60	22.64 ± 1.17	97	16	4
20	19.41	(E,E)-2,4-癸二 烯醛	25152-84-5	脂肪味、烤香味	1.36	28.33 ± 2.39	98	128	21
21	21.06	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	蘑菇味	0.50	192.26 ± 23.05	93	256	384
22	23.12	苯甲醛	100-52-7	杏仁味、焦糖味	24.00	125.97 ± 13.16	96	8	5
23	23.51	癸醛	112-31-2	肥皂味、橙皮味	0.10	1.38 ± 0.27	95	16	14
24	28.41	2,3-辛二酮	585-25-1	豆香味	0.28	4.16 ± 0.52	92	32	15

类和醛类,这是因为脂质氧化、硫胺素、肽类等小分子热降解、美拉德反应等一系列复杂的化学反应与相应的次级化学反应产物相互作用产生^[29]。詹萍等^[20]研究发现苜蓿甲基硫醚、4-乙基辛酸、4-甲基壬酸、己酸是对羊肉风味起决定性作用的特征风味物质,而本试验在研究炒制滩羊肉挥发性化合物并未发现以上4种物质。李伟等^[30]在研究新鲜宁夏滩羊肉特征挥发性风味物质时,确定对新鲜滩羊肉风味贡献较大的物质分别为己醛、庚

醛、己酸乙酯、壬醛、1-壬醇和肉豆蔻酸,苜蓿甲基硫醚、4-乙基辛酸、4-甲基壬酸、己酸这4种羊肉特征风味物质在新鲜滩羊肉中只检测出己酸,且己酸不是对滩羊肉风味起决定性作用的特征风味物质。赵万余等^[31]研究宁夏新鲜滩羊肉挥发性风味物质,也未检测4-甲基壬酸。李俊丽等^[32]研究滩羊肉煮制后挥发性风味物质,只检测出己酸和苜蓿甲基硫醚,4-乙基辛酸、4-甲基壬酸也未检测,这说明滩羊肉加工方式的不同对挥发性化合物的

形成有很大关系,这可能与炒制、煮制滩羊肉过程中的温度有关。煮制过程中温度最高达到 100 ℃(银川海拔 1 010~1 150 m,实测水的沸点 95.6 ℃),而在炒制过程中油温瞬间最高温度可达 186 ℃,在高温条件下己酸和苄基甲基硫醚可能发生一系列复杂的反应转化成其它的挥发性化合物。同时,詹萍等^[20]研究羊肉风味物质,样品是煮制且羊肉样品来源也没有宁夏滩羊肉,从而导致决定性的 4 种挥发性风味物质出现差异。加工肉制品中典型的含硫化合物二甲基二硫化物对炒制滩羊肉整体特征风味也起着非常重要作用,虽然含量低,但也是构成羊肉特有关键风味物质之一,这与鸭肉^[33]、鸡翅^[34]、牛肉^[1]的研究结果一致。通过分析 16 种特征挥发性风味物质,发现的 3-甲硫基丙醛、庚醛、(Z)-2-壬烯醛 3 种醛类物质被推测或描述为具有辅助羊肉香气呈现的特征,对炒制滩羊肉整体风味有着一定的作用^[29]。5-甲基-2-噻吩甲醛也是肉类热加工过程中主要肉香味来源物质^[35]。

为保证研究方法的重复性与仪器的精密度,本试验将同一批次滩羊肉样品制备 3 份,并重复连续进样 3 次^[20,36]。结果表明精密度偏差相对保留时间<0.92%,峰面积的在 0.09%~2.98%之间。方法的重复性方面,样品保留时间的标准偏差<1.11%,峰面积的标准偏差<3.95%,重复性较好,表明所采用的方法符合指纹图谱建立的要求,可以应用于炒制滩羊肉指纹图谱的构建。

2.3 挥发性风味化合物相似度评价

指纹图谱的相似度是指纹图谱的整体相关性,计算样品的相似度可以复核样品及建立样品的评定标准^[20],常用的评价方法有相关系数、向量夹角余弦、相对峰面积等方法^[36]。评价样品之间的相似度单纯采用相对峰面积来是不可行的,所以在实际分析中,如果某一待测样品相似度低于指纹信息,即可认为该样品不合格^[20]。如表 4 所示,以建立的炒制滩羊肉样品挥发性风味化合物指纹图谱为对照,利用特征峰的相对峰面积计算与指纹图谱的相似度,并比较了 10 个样本的相对峰面积^[20],以此来证明不同批次炒制滩羊肉样本之间的一致性。

其它样品相比,样品 4 的夹角余弦和相关系数的值呈明显差异,这与图 1 不同批次炒制滩羊

表 4 炒制滩羊肉样品的 GC-MS 指纹图谱间的相似度

Table 4 Similarity between GC-MS fingerprints of stir-fried Tan mutton

编号	相关系数	夹角余弦值
1	0.985	0.962
2	0.946	0.955
3	0.972	0.983
4	0.803	0.827
5	0.968	0.964
6	0.961	0.973
7	0.970	0.948
8	0.982	0.952
9	0.957	0.981
10	0.973	0.963

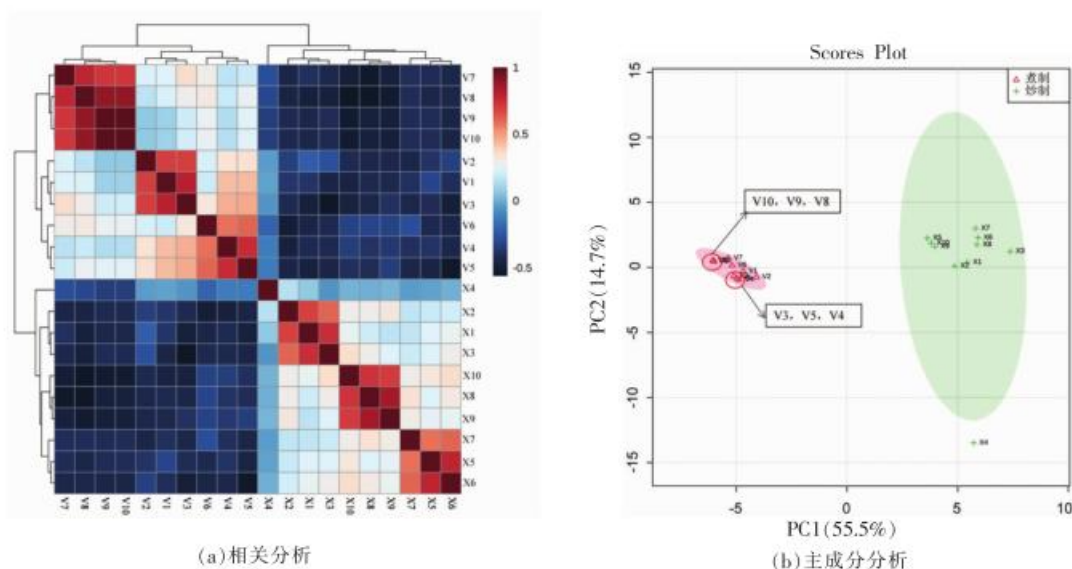
肉挥发性风味化合物聚类分析结果一致,说明样品 4 与其它样品存在较大差异,通过聚类分析、感官评价确定的 9 个样本构建的炒制滩羊肉指纹图谱信息是可靠的^[27]。9 个批次样本特征峰相似度的相关系数在 0.946~0.985 之间,夹角余弦值在 0.948~0.983 之间,说明 9 批次炒制滩羊肉样本的相似度极高,能够准确反映出炒制滩羊肉挥发性化合物的共性,可用来建立滩羊肉的指纹图谱。詹萍等^[20]在研究不同品种羊肉特征风味指纹图谱信息的时候将羊肉质量控制的相似度阈值设定为 0.80,而本试验发现相关系数、向量夹角余弦值 0.90 作为炒制滩羊肉的相似度阈值是合适的。

2.4 不同滩羊肉样品挥发性化合物鉴别分析

根据本试验所建立的炒制滩羊肉标准指纹信息数据,分别对 10 个炒制滩羊肉样品、10 个煮制滩羊肉样品进行分析,利用滩羊肉样品图谱的原始数据做标准化后合并成图谱矩阵,进行相关性与主成分分析。由炒制滩羊肉 10 个样本挥发性风味物质之间相关性(图 3a)可知,除 X4 样本之外,其它 9 个样本都集中在一个区域内,说明通过聚类与感官评价分析所确定的 9 个批次的炒制滩羊肉样本可以作为炒制滩羊肉的指纹图谱信息。如图 3a、3b 所示,以炒制滩羊肉指纹信息所确立的挥发性风味化合物为分类变量,对 10 个炒制滩羊肉样品、10 个煮制滩羊肉制品进行分类,除了 4 号炒制滩羊肉样品以外,其余 9 个炒制滩羊肉样品、10 个煮制滩羊肉样品分别聚集在不同位置,

说明炒制、煮制滩羊肉样品之间存在明显差异,该方法能将两种加工方式的滩羊肉样本进行区分,这与聚类分析(图 1)、感官评价结果(表 2)和相似度比较(表 4)得到的结果一致,再次证实根据聚类分析结果选取的 9 个炒制滩羊肉样本构建的指纹图谱信息的准确性。MetaboAnalyst 5.0 主成分

分析中 PC1(55.5%)和 PC2(14.7%)累计方差贡献为 70.2%,能反映样本的大部分样本信息,表明通过 PCA 分析可以较好地地区分炒制、煮制滩羊肉制品,整体上利用所建指纹信息能够鉴别这两种加工方式的滩羊肉制品,进一步验证了所建立的炒制滩羊肉指纹图谱的准确性。



注:图 a 右边的彩色框表示相应挥发物在不同阶段的相对浓度。X1~X10,10 个炒制滩羊肉样本;V1~V10,10 个煮制滩羊肉样本,下同。

图 3 炒制、煮制滩羊肉挥发性化合物分析

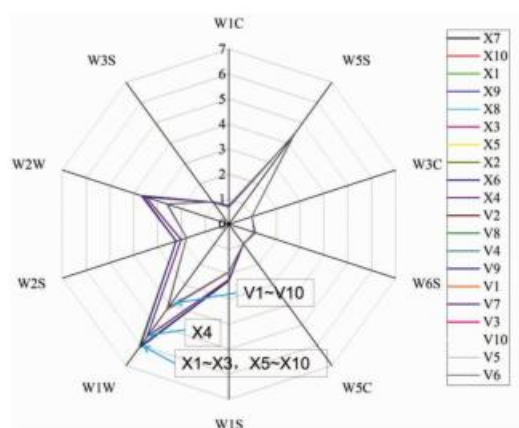
Fig.3 Volatile compounds analysis of stir-fried and boiled Tan mutton samples

2.5 电子鼻与感官评价分析

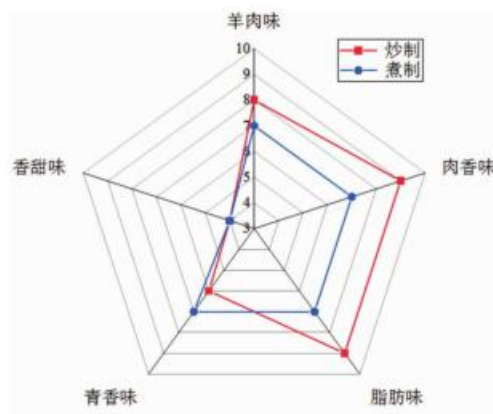
如图 4a 所示,不同加工阶段炒制、煮制滩羊肉在制品每个加工步骤的气味轮廓曲线差异明显。炒制、煮制滩羊肉 W3S、W1C、W5S、W3C、W6S、W5C 电子鼻响应值差异不显著,说明炒制、煮制滩羊肉中部分挥发性化合物(烷烃类、芳香族化合物、氮氧化合物、氨基化合物、氢气、烯烃类化合物)不会随着炒制、煮制加工方式的改变含量发生明显的变化。炒制、煮制滩羊肉 W2W、W2S、W1W、W1S 电子鼻响应值差异显著,说明炒制、煮制滩羊肉中部分挥发性化合物(芳香化合物和有机硫化物、醇类、硫化氢、烃类化合物)会随着炒制、煮制加工方式的改变含量发生明显的变化。炒制滩羊肉样本除 X4 外,其它样本电子鼻 10 个传感器响应值几乎重叠在一起,说明这些样本的挥发性化合物作为炒制滩羊肉标准指纹信息数据是可靠的。如图 4b 所示,采用定量感官描述分析法

分别对炒制和煮制滩羊肉制品选定的 5 种感官属性进行评价。羊肉味、肉香味和脂肪味在炒制滩羊肉制品中评分均高于煮制滩羊肉制品,且气味属性评分均在 7.0 分以上。青香味在炒制滩羊肉制品中评分低于煮制滩羊肉制品,差异显著。甜香味在炒制和煮制滩羊肉制品间差异不显著。感官评价结果表明炒制和煮制滩羊肉制品在气味特征上有相似之处但又各具特色,与电子鼻的检测结果相同,说明电子鼻是鉴别炒制、煮制滩羊肉制品的有效方式之一。

采用 PCA 对电子鼻数据进行主成分分析,贡献率越高,主成分对原始多指标信息的反映越好^[38]。如图 5 所示,炒制、煮制滩羊肉制品可以很容易地分开,前两个主成分的累积方差贡献率为大于 90%,说明前两个主成分覆盖了样品绝大多数气味信息^[39],PC1 代表总方差的 91.80%,PC2 代表总方差的 5.12%。W1C、W3S 与双标图中的煮制



(a) 炒制、煮制滩羊肉电子鼻反应雷达图



(b) 炒制、煮制滩羊肉制品香气特征感官评价

图4 炒制、煮制滩羊肉制品电子鼻与感官评价

Fig.4 Electronic nose and sensory evaluation of stir-fried and boiled Tan mutton products

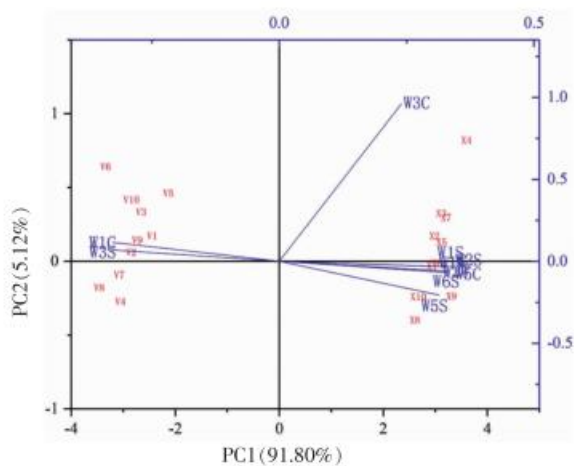


图5 炒制、煮制滩羊肉电子鼻主成分双标图

Fig.5 Electronic nose PCA biplot of stir-fried and boiled Tan mutton

滩羊肉样品相关联, W5S、W6S、W3C、W5C、W2W、W2S、W1W、W1S 与炒制滩羊肉样品相关联, 而 W3C 与其它电子鼻相应器关联性较低。样品 X4 与其它炒制样品关联性较低, 这与聚类分析、感官评价结果一致, 说明 X4 与其余 9 个样本之间挥发性化合物吻合性较低, 不适于将 X4 并入到炒制滩羊肉指纹图谱当中。

3 结论

1) 感官评价结果显示, 炒制滩羊肉中羊肉味、肉香味、脂肪味更强烈, 整体香气更浓郁。

2) HS-SPME-GC-MS 在炒制滩羊肉中共鉴

定出 95 种挥发性化合物, 包括 26 种醛类、15 种酮类、21 种醇类、9 种酯类、5 种含硫类、3 种呋喃类物、11 种碳氢化合物和 5 种杂环类化合物。

3) 通过 AEDA 分析, 选取炒制滩羊肉中 $FD \geq 2$ 且 $OAV \geq 1$ 的 16 种化合物为关键香气化合物。

4) 通过对 9 个批次炒制滩羊肉样品的色谱图采用化学计量学中的相关系数法、夹角余弦法和主成分分析与电子鼻、感官评价相结合, 能够明显地将炒制、煮制两种加工方式的滩羊肉样本区分, 这为快速鉴定工业化炒制滩羊肉制品提供了理论依据。

参 考 文 献

- [1] 柏霜, 王永瑞, 罗瑞明, 等. 牛肉臊子工业半成品炒制各阶段挥发性化合物分析[J]. 农业工程学报, 2020, 36(14): 290-298.
BAI S, WANG Y R, LUO R M, et al. Analysis of volatile flavor compounds in different stages of stir-frying of industrial semi-finished products beef sao zi [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2020, 36(14): 290-298.
- [2] SUN Y W, ZHANG Y, SONG H L. Variation of aroma components during frozen storage of cooked beef balls by SPME and SAFE coupled with GC - O - MS[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2021, 45(1): e15036.

- [3] JIA W, ZHANG R, SHI L, et al. Effects of spices on the formation of biogenic amines during the fermentation of dry fermented mutton sausage[J]. Food Chemistry, 2020, 321: 126723.
- [4] LARSEN W M E, MONTELEONE E, HERSLETH M. Sensory description of marine oils through development of a sensory wheel and vocabulary[J]. Food Research International, 2018, 106(4): 45-53.
- [5] SAHU C K, KADEPPAGARI R. Sensory evaluation of kokum drinks by fuzzy logic and a simple method[J]. International Journal of Food Properties, 2017, 20(11): 2608-2615.
- [6] SONG S Q, TANG Q, FAN L, et al. Identification of pork flavour precursors from enzyme-treated lard using Maillard model system assessed by GC-MS and partial least squares regression[J]. Meat Science, 2017, 124: 15-24.
- [7] TORREGIANI E, LORIER S, SAGRATINI G, et al. Comparative analysis of the volatile profile of 20 commercial samples of truffles, truffle sauces, and truffle-flavored oils by using HS-SPME-GC-MS[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(6): 1857-1869.
- [8] CHAPARRO -TORRES L A, BUESO M C, FERNÁNDEZ-TRUJILLO J. Aroma volatiles obtained at harvest by HS-SPME/GC-MS and INDEX/MS-E-nose fingerprint discriminate climacteric behaviour in melon fruit[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2016, 96(7): 2352-2365.
- [9] LIU H, HUI T, FANG F, et al. The formation of key aroma compounds in roasted mutton during the traditional charcoal process[J]. Meat Science, 2022, 184: 108689.
- [10] QI S S, WANG P, ZHAN P, et al. Characterization of key aroma compounds in stewed mutton (goat meat) added with thyme (*Thymus vulgaris* L.) based on the combination of instrumental analysis and sensory verification[J]. Food Chemistry, 2022, 371: 131111.
- [11] JIA W, LI R T, WU X X, et al. UHPLC-Q-Orbitrap HRMS-based quantitative lipidomics reveals the chemical changes of phospholipids during thermal processing methods of Tan sheep meat[J]. Food Chemistry, 2021, 360: 130153.
- [12] 柏霜, 王永瑞, 罗瑞明. 传统工业大锅与小锅炒制羊肉臊子挥发性风味物质差异分析[J]. 食品科学, 2021, 42(14): 180-186.
- [13] BAI S, WANG Y R, LUO R M. Analysis of differences in volatile flavor compounds between traditional industrial large wok and small wok stir-fried diced mutton[J]. Food Science, 2021, 42(14): 180-186.
- [14] KILGANNON A, HOLMAN B W B, FRANK D C, et al. Temperature-time combination effects on aged beef volatile profiles and their relationship to sensory attributes[J]. Meat Science, 2020, 168: 108193.
- [15] 史波林, 赵镭, 刘畅, 等. 感官评价小组及成员排序能力评估的一般导则[J]. 食品科学, 2014, 35(17): 346-350.
- [16] SHI B L, ZHAO L, HUAN C, et al. General guidance for performance evaluation of sensory ranking panels and panelists[J]. Food Science, 2014, 35(17): 346-350.
- [17] BAI S, WANG Y R, LUO R M, et al. Formation of flavor volatile compounds at different processing stages of household stir-frying mutton sao zi in the northwest of China[J]. LWT - Food Science and Technology, 2021, 139(5): 110735.
- [18] KIM H J, CHO J, JANG A. Effect of charcoal type on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meats[J]. Food Chemistry, 2021, 343: 128453.
- [19] YIN X Y, LV Y C, WEN R X, et al. Characterization of selected Harbin red sausages on the basis of their flavour profiles using HS-SPME-GC/MS combined with electronic nose and electronic tongue[J]. Meat Science, 2020, 172: 108345.
- [20] DOMINGUEZ R, PURRINOS L, PEREZSANTAESCOLASTICA C, et al. Characterization of volatile compounds of dry-cured meat products Using HS-SPME-GC/MS technique[J]. Food Analytical Methods, 2019, 12(6): 1263-1284.
- [21] ZHANG J H, CAO J, PEI Z S, et al. Volatile flavour components and the mechanisms underlying their production in golden pompano (*Trachinotus blochii*) fillets subjected to different drying methods: A comparative study using an electronic nose, an electronic tongue and SDE-GC-MS[J]. Food Research International, 2019, 123: 217-225.
- [22] 詹萍, 田洪磊, 李卫国, 等. 羊肉特征风味指纹图谱的构建[J]. 现代食品科技, 2013, 29(10): 2522-2527.
- [23] ZHAN P, TIAN H L, LI W G, et al. Establish-

- ment of mutton characteristic flavor fingerprint [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29(10): 2522-2527.
- [21] WANG X J, GUO M Y, SONG H L, et al. Characterization of key aroma compounds in traditional Chinese soy sauce through the molecular sensory science technique[J]. *LWT*, 2020, 128: 109413.
- [22] 邵春风. 感官评价在食品中的研究进展[J]. *肉类工业*, 2006, 6: 35-37.
SHAO C F. Development of study on sensory evaluation in food[J]. *Meat Industry*, 2006, 6: 35-37.
- [23] WOOSZYN J, WEREŃSKA M E, GOLUCH Z, et al. The selected goose meat quality traits in relation to various types of heat treatment[J]. *Poultry Science*, 2020, 99(12): 7214-7224.
- [24] LV M C, ZHANG H, MEI K L, et al. Effects of high pressure on myofibrillar protein and moisture distribution of shrimp (*Solenocera melantho*) muscle [J]. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 2020, 29(3): 220-228.
- [25] 苑昱东, 尤丽琴, 罗瑞明, 等. 基于气相色谱-质谱和液相色谱-质谱技术的冷鲜滩羊肉贮藏中脂肪差异代谢物检测[J]. *食品科学*, 2019, 40(18): 203-210.
YUAN Y D, YOU L Q, LUO R M, et al. Differential lipid metabolite profiles during storage of tan sheep meat determined by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2019, 40(18): 203-210.
- [26] BANSAL H S, TAKHAR P S, ALVARADO C Z, et al. Transport mechanisms and quality changes during frying of chicken nuggets-hybrid mixture theory based modeling and experimental verification[J]. *Journal of Food Science*, 2015, 80(12): 2759-2773.
- [27] GRAVADOR R S, HARRISON S M, MONAHAN F J, et al. Validation of a rapid microwave-assisted extraction method and GC-FID quantification of total branched chain fatty acids in lamb subcutaneous adipose tissue[J]. *Journal of Food Science*, 2019, 84(1): 80-85.
- [28] 里奥. 化合物嗅觉阈值汇编: 原书第2版[M]. 李智宇, 王凯, 冒德寿, 译. 北京: 科学出版社, 2018: 1-411.
VAN GEMERT L J. Compilation of flavour threshold values in water and other media: Second enlarged and revised edition[M]. LI Z Y, WANG K, MAO D S, translated. Beijing: Science Press, 2018: 1-411.
- [29] 孟新涛, 乔雪, 潘俨, 等. 新疆不同产区羊肉特征风味成分离子迁移色谱指纹谱的构建[J]. *食品科学*, 2020, 41(16): 218-226.
MENG X T, QIAO X, PAN Y, et al. Characteristic flavor compounds fingerprinting of mutton from different producing regions of Xinjiang, China by gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. *Food Science*, 2020, 41(16): 218-226.
- [30] 李伟, 罗瑞明, 李亚蕾, 等. 宁夏滩羊肉的特征香气成分分析[J]. *现代食品科技*, 2013, 29(5): 1173-1177.
LI W, LUO R M, LI Y L, et al. Analysis of characteristic aroma compounds of Ningxia tan mutton[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, 29(5): 1173-1177.
- [31] 赵万余, 李爱华. 宁夏滩羊不同部位肉中挥发性风味物质分析[J]. *安徽农业科学*, 2012, 40(5): 2725-2727.
ZHAO W Y, LI A H. Volatile flavor composition in mutton of Ningxia tan sheep[J]. *Journal of Anhui Agriculture Science*, 2012, 40(5): 2725-2727.
- [32] 李俊丽, 张同刚, 张丽文, 等. 不同解冻温度对滩羊肉熟制后风味的影响[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(4): 137-142.
LI J L, ZHANG T G, ZHANG L W, et al. Effect of different thawing temperature on the flavor of tan mutton after cooking[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(4): 137-142.
- [33] 刘源. 鸭肉风味及其在加工过程中的变化研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2006.
LIU Y. Studies on the flavor compounds of duck meat & its change during the processing[D]. Nanjing: Nanjing Agriculture University, 2006.
- [34] 赵冰, 任琳, 李家鹏, 等. 盐焗工艺对盐焗鸡翅挥发性风味物质的影响[J]. *肉类研究*, 2012, 26(11): 6-11.
ZHAO B, REN L, LI J P, et al. Effect of different processing methods on volatile flavor compounds in salt-baked chicken wings[J]. *Meat Research*, 2012, 26(11): 6-11.
- [35] 刘建彬. 鸡肉肽参与美拉德反应的机理及其反应产物风味特性研究[D]. 北京: 北京工商大学, 2015.
LIU J B. The mechanism of chicken peptide in flavor generation via Maillard reaction [D]. Beijing:

- Beijing Technology and Business University, 2015.
- [36] 詹萍. 羊肉特征香气成分的鉴定及其肉味香精的制备[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- ZHAN P. Identification of characteristic aroma and preparation of mutton flavor[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2013.
- [37] ZHAO Q L, SHEN Q, GUO R, et al. Characterization of flavor properties from fish (*Collichthys niveatus*) through enzymatic hydrolysis and the Maillard reaction[J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2016, 25(4): 482-495.
- [38] SONG S Q, ZHANG X M, HAYAT K, et al. Formation of the beef flavour precursors and their correlation with chemical parameters during the controlled thermal oxidation of tallow[J]. Food Chemistry, 2011, 124(1): 203-209.
- [39] SHI J, NIAN Y Q, DA D D, et al. Characterization of flavor volatile compounds in sauce spareribs by gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose[J]. LWT - Food Science and Technology, 2020, 124: 109182.

Analysis of Aroma Active Compounds in Chinese Stir-fried Tan Mutton

Bai Shuang^{1,3}, You liqin², Luo Ruiming^{1*}, Wang Yongrui¹

¹College of Food Science and Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021

²College of Biological Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021

³School of Food and Health, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048)

Abstract Using headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometer combined with gas chromatography-sniffer, with the help of electronic nose combined with sensory evaluation, AEDA, OAV and chemometrics, principal component analysis, multivariate statistical analysis to study key volatile flavors of stir-fried Tan mutton, and the identification of stir-fried and cooked Tan mutton products. The results showed that the 9 batches of stir-fried Tan mutton samples selected by cluster analysis were consistent with the sensory evaluation and tenderness values. A total of 95 volatile flavor compounds were detected in 9 batches of stir-fried Tan mutton samples, of which 16 compounds were the key volatile flavor compounds to stir-fried Tan mutton. They shared volatile flavor compounds, and the fingerprint profile information of stir-fried Tan mutton was established. The electronic nose was used to quickly identify and distinguish the stir-fried and boiled Tan mutton samples. The radar chart and principal component analysis could clearly distinguish the Tan mutton samples of the two processing methods. This research provides a theoretical basis for the rapid identification of stir-frying, cooking and industrial production of Tan mutton products.

Keywords electronic nose; GC-O; key aroma active compounds; stir-frying; Tan sheep meat