



食品与发酵工业

Food and Fermentation Industries

ISSN 0253-990X, CN 11-1802/TS

《食品与发酵工业》网络首发论文

题目: 基于电子鼻和 HS-SPME-GC-O-MS 技术分析不同品种羊肉煮制风味特征
作者: 陈鹏羽, 张德权, 李少博, 王卫, 徐乐, 张佳敏, 张锐, 陈丽
DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037157
收稿日期: 2023-08-25
网络首发日期: 2023-11-09
引用格式: 陈鹏羽, 张德权, 李少博, 王卫, 徐乐, 张佳敏, 张锐, 陈丽. 基于电子鼻和 HS-SPME-GC-O-MS 技术分析不同品种羊肉煮制风味特征[J/OL]. 食品与发酵工业. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037157>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

基于电子鼻和 HS-SPME-GC-O-MS 技术分析不同品种羊肉煮制风味特征

陈鹏羽^{1,2}, 张德权^{1,2}, 李少博², 王卫¹, 徐乐², 张佳敏¹, 张锐¹, 陈丽²✉

¹ (成都大学 食品与生物工程学院, 肉类加工四川省重点实验室, 四川 成都, 610106)

² (中国农业科学院农产品加工研究所, 农业农村部农产品质量安全收贮运管控重点实验室, 北京, 100193)

*通信作者 陈丽, 副研究员为通信作者, E-mail: chenliwork@126.com

摘要 为探究不同品种羊肉煮制后风味的差异, 采用电子鼻和顶空固相微萃取结合气相色谱-嗅闻-质谱联用 (headspace solid-phase microextraction gas chromatography-olfactometry-mass spectrometer, HS-SPME-GC-O-MS) 技术, 对煮制后欧拉羊、巴寒杂交羊和宁夏滩羊背最长肌和霖肉挥发性风味化合物成分进行了比较分析。结果表明, 欧拉羊肉煮制后的电子鼻图谱轮廓区别于巴寒杂交羊和宁夏滩羊。运用 HS-SPME-GC-O-MS 技术对煮制羊肉挥发性风味指纹进行分析, 3 种羊肉共检出 30 种挥发性化合物, 主要包括醛类、醇类、酯类及其他类, 其中 20 种挥发性化合物可被嗅闻出, 19 种香气活度值 (odor activity values, OAV) ≥ 1 的关键香气化合物, 包括 1-辛烯-3-醇、己醛、壬醛、辛醛、乙酸乙酯、二甲基三硫和 2-戊基呋喃等。结合多元数据统计 (partial least-squares discrimination analysis, PLS-DA) 结果分析, 发现巴寒杂交羊肉和宁夏滩羊肉煮制后的挥发性化合物成分相近, 与欧拉羊肉差距较大, 这与电子鼻结果一致。该项研究为羊肉风味品质评价、产地溯源、真伪鉴别提供可靠的数据参考。

关键词 羊肉; 煮制; 气相色谱-嗅闻-质谱联用; 产地溯源; 挥发性风味物质

DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037157

Analysis of flavor characteristics of cooked lamb based on electronic nose and HS-SPME-GC-O-MS

CHEN Pengyu^{1,2}, ZHANG Dequan^{1,2}, LI Shaobo², WANG Wei¹, XU Le², ZHANG Jiamin¹, ZHANG Rui¹, CHEN Li²✉

¹ (College of Food and Biological Engineering, Key Lab of Meat Processing of Sichuan Province, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

² (Institute of Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Agro-products Quality and Safety Control in Storage and Transport Process, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100193, China)

Abstract To investigate flavor distinctions among different lamb varieties after cooking, this study employed headspace solid-phase microextraction gas chromatography-olfactometry-mass spectrometer (HS-SPME-GC-O-MS) technology to analyze volatile flavor compounds in cooked Oula lamb, Bahan crossbred lamb, and Ningxia Tan lamb's *M. longissimus thoracis et lumborum*, and knuckle muscle. The findings indicated that the electronic nose profiles of cooked Oula lamb differed from Bahan crossbred lamb and Ningxia Tan lamb. Using HS-SPME-GC-O-MS, this study detected 30 volatile compounds in the three lamb varieties, primarily consisting of aldehydes, alcohols, esters, and other compounds. Among these, 20 volatile compounds emitted recognizable odors, including 19 key aroma compounds with odor activity values (OAV) ≥ 1 consisting of aldehydes, hexanal, nonanal, octanal, ethyl acetate, dimethyl trisulfide, and 2-pentyl furan. By applying multivariate statistical analysis (PLS-DA), it found that the volatile compound compositions of cooked Bahan crossbred lamb and Ningxia Tan lamb were similar, differing significantly from cooked Oula lamb, in line with the electronic nose results. This study offers dependable data references for evaluating lamb flavor quality, tracing the origin, and confirming authenticity.

收稿日期: 2023-08-25

基金项目: 中国农业科学院农产品加工研究所“国之大者”重点科技行动专项“特色农产品品质评价与高值化利用”(G2022-IFST-04); 河北省级科技计划高水平人才团队建设专项(215A7101D)

作者简介: 陈鹏羽, 硕士研究生

网络首发时间: 2023-11-09 19:46:21 网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/11.1802.TS.20231108.1408.019>

Key words lamb; cooking; gas chromatography-olfactometry-mass spectrometer (GC-O-MS); origin traceability; volatile flavor compounds

羊肉富含丰富的蛋白质、维生素 B₁₂、必需氨基酸和脂肪酸, 具有较低的脂肪和胆固醇, 深受广大消费者喜爱^[1]。中国地域辽阔, 羊品种繁多, 是世界上最大的羊肉生产国和消费国^[2]。据相关记载, 中国拥有 89 个绵羊品种, 可分为三大谱系, 即蒙古系、哈萨克系和藏系, 其中欧拉羊是藏系绵羊, 巴寒杂交羊和宁夏滩羊则同属蒙古系绵羊^[3]。受环境与基因的双重影响, 不同品种产地羊肉的风味品质存在显著差异, 决定了消费者的购买选择^[4]。煮制作为最常用的中式羊肉烹饪方法之一, 深受广大中国消费者喜爱, 其气味轮廓是消费者衡量肉品质的重要指标之一^[5]。

电子鼻和 GC-MS 通常用于研究肉类食品的挥发性风味物质, 以减少主观感官评价的影响^[6]。电子鼻模拟哺乳动物的嗅觉感受器细胞, 并根据已存储的气味指纹数据迅速识别样品中的气味特点。这项技术在肉类新鲜程度、挥发性物质的分析和掺假检测中得到应用^[7], 如张春娟^[8]通过电子鼻可无损鉴别羊肉真实性; FEDOROV 等^[9]通过电子鼻技术可检测烤鸡的烹饪状态。气相色谱-嗅闻-质谱联用技术 (gas chromatograph-olfactometry-mass spectrometer, GC-O-MS) 将气相色谱-质谱技术与嗅闻技术结合, 结合了气相色谱的高效分离能力和人类的嗅觉能力, 可鉴别食品中的挥发性成分的香气特性。如李学杰等^[10]运用 SPME-GC-O-MS 探究烤牛肉和植物蛋白肉的差异; 臧明伍等^[11]基于 SPME-GC-O-MS 分析酱牛肉加工过程中挥发性风味成分的变化。将电子鼻和 GC-O-MS 联用可以客观评价气味特征并对香气物质进行鉴别, 相互验证和补充, 实现更全面的香气研究。

目前, 对羊肉挥发性物质的研究主要集中在不同品种生鲜羊肉或同品种羊肉不同部位与产地的挥发性物质差异^[12]、不同加工阶段或不同加工方式羊肉风味物质差异^[13-14]。关于不同品种羊肉煮制后的差异气味指纹以及特征性挥发性气味化合物未见报道, 严重影响了羊肉风味品质评价标准的建立以及中式烹饪标准化。本研究采用电子鼻和 HS-SPME-GC-O-MS 相结合, 分析欧拉羊、巴寒杂交羊和宁夏滩羊肉煮制后的风味特性, 构建了不同羊肉的差异气味指纹, 鉴定了不同羊肉特征挥发性气味活性化合物, 为羊肉风味品质评价、产地溯源、真伪鉴别提供可靠的数据参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

选取欧拉羊 (青海香三江畜牧业开发有限公司, 中国青海)、巴寒杂交羊 (内蒙古草原宏宝食品股份有限公司, 中国内蒙古) 和宁夏滩羊 (宁夏盐池滩羊产业发展集团有限公司, 中国宁夏) 各 10 只作为实验原料。绵羊屠宰过程均符合标准 (GB 51225—2017), 由熟练工人操作。屠宰后立即取出羊背最长肌和霖肉, 用干冰冷冻迅速转移到实验室, 在 -40 °C 下保存。

氯化钠, 上海生工生物工程有限公司; 2-甲基-3-庚酮标品 (纯度 ≥ 95%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 正构烷烃 (C7-C30), 美国 Sigma 公司; 氦气 (99.999 0%)、氮气 (99.999 2%), 北京氮普北分气体工业有限公司。

1.2 仪器与设备

ME104T/02 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司; CAR/PDMS/DVB 萃取头, 美国 Supelco 公司; 7890A/7000B 气相色谱-质谱联用仪, 美国 Agilent 公司; Sniffer 9000 嗅闻仪, 瑞士 Brechbuhler 公司; DB-5MS (30 m × 0.32 mm I.D., 0.25 μm) 色谱柱, 美国 Agilent 公司; PEN3 电子鼻, 德国 AIRSENSE 公司; 恒温水浴锅, 上海力辰邦西仪器科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的前处理

肉样处理参考 HAN 等^[15]的方法并稍作修改, 将肉样上结缔组织和脂肪组织去除, 称取 50.0 g 肉样, 加入 1.0% (质量分数) 氯化钠混匀后置于聚乙烯塑料袋中, 按 1:1.5 加入自来水煮沸, 当肉样中

心温度达到 $(80 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ ，保持 30 min；将煮制好的肉样切成 $1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$ 肉块，加入液氮将肉块磨碎用于后续实验。

1.3.2 电子鼻检测条件

PEN3 型电子鼻由 10 个金属氧化物传感器阵列构成，传感器性能描述如表 1 所示。对 6 组样品进行电子鼻分析。准确称取 2.000 g 样品于顶空瓶内， $25\text{ }^\circ\text{C}$ 密封顶空 20 min，使样品能充分挥发于顶空瓶内，检测前传感器置于干燥空气中平衡 180 s，再插入电子鼻探头吸取顶端空气进行测定。样品测试时间 60 s，选取传感器在第 52 s 时获得的稳定信号进行分析。每个样品检测重复 5 次。

表1 PEN 电子鼻传感器敏感物质
Table 1 Sensitive substances of PEN electronic nose sensor

编号	传感器	敏感物质
S1	W1C	对芳烃化合物敏感
S2	W5S	对氮氧化物敏感
S3	W3C	对氨类、芳烃化合物敏感
S4	W6S	对氢化物敏感
S5	W5C	对烯烃、芳烃化合物敏感
S6	W1S	对烷类敏感
S7	W1W	对无机硫化物敏感
S8	W2S	对部分芳烃化合物及醇类敏感
S9	W2W	对有机硫化物、芳烃化合物敏感
S10	W3S	对烷类和脂肪敏感

1.3.3 挥发性风味化合物的萃取

称取 3.000 g 肉样于 20 mL 顶空瓶中，加入 $1.0\text{ }\mu\text{L}$ 2-甲基-3-庚烷作为内标 ($0.62\text{ }\mu\text{g}/\mu\text{L}$)，压盖密封后置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴平衡 20 min，再将 $50/30\text{ }\mu\text{m}$ DVB/CAR/PDMS 萃取头插入样品瓶萃取 40 min。萃取完成后将萃取头置于气相进样口进行解析，解析温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ ，解析时间 5 min，每组样品独立平行测定 3 次。

1.3.4 GC-MS 条件

采用 7890A-7000B 系列 GC-MS 联用仪（配备嗅觉测量器）对挥发性化合物进行分析。色谱条件：DB-5MS 毛细管色谱柱 ($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm I.D.}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 挥发)，高纯 He（纯度 99.99%）作为载气，流速 1.0 mL/min ，程序升温条件： $40\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 3.0 min，以 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ ，再以 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $230\text{ }^\circ\text{C}$ ，保持 3.0 min。质谱条件：离子源 EI 源，离子源温度 $230\text{ }^\circ\text{C}$ ，电子能量 70 eV，传输线温度 $240\text{ }^\circ\text{C}$ ，质谱检测器与嗅觉测量器的分流比设为 5:1，扫描范围为 $50\sim 400\text{ m/z}$ 。

1.3.5 挥发性风味物质的定性分析

- 1) 将目标化合物的检测质谱图与 NIST 库中记载的质谱图作比对，选择匹配度高的检索结果。
- 2) 记录目标化合物的出峰时间和系列正构烷烃 (C7~C30) 的出峰时间，计算化合物的实际 RI 值。通过比对化合物实际 RI 值和理论 RI 值，判断结果。
- 3) 比对化合物气味的实际嗅闻结果，作为辅助定性结果。
- 4) 比对每个化合物对应的标准品的保留时间和质谱数据，完成最终准确定性分析。

1.3.6 定量方法

采用内标法对样品定量，根据刘欢^[16]的方法稍作修改，以 $0.62\text{ }\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 2-甲基-3-庚酮作为内标化合物，按照 1.3.4 中样品的升温程序在 GC-MS 模式下进行全扫描检测，通过待测化合物与内标化合物的相应峰面积与浓度的关系计算，得到待测化合物的浓度。

1.3.7 挥发性风味物质香气活度值 (odor activity values, OAV) 分析

OAV 值为挥发性风味物质含量与阈值的比值，OAV 值 >1 时，说明该物质对产品整体风味具有重要贡献；OAV 值 <1 时，说明该物质对产品风味具有辅助贡献的作用。某化合物的 OAV 值越大，说明该化合物对产品整体风味贡献越大，反之亦然^[17]。

1.4 数据分析

电子鼻数据的主成分分析 (principal component analysis, PCA) 和挥发性物质的偏最小二乘判别

分析 (orthogonal partial least-squares discrimination analysis, PLS-DA) 通过 MetaboAnalyst 5.0 (www.metaboanalyst.ca) 分析完成, 其他数据由 Microsoft Excel 2021 统计处理并绘图。

2 结果与分析

2.1 电子鼻结果分析

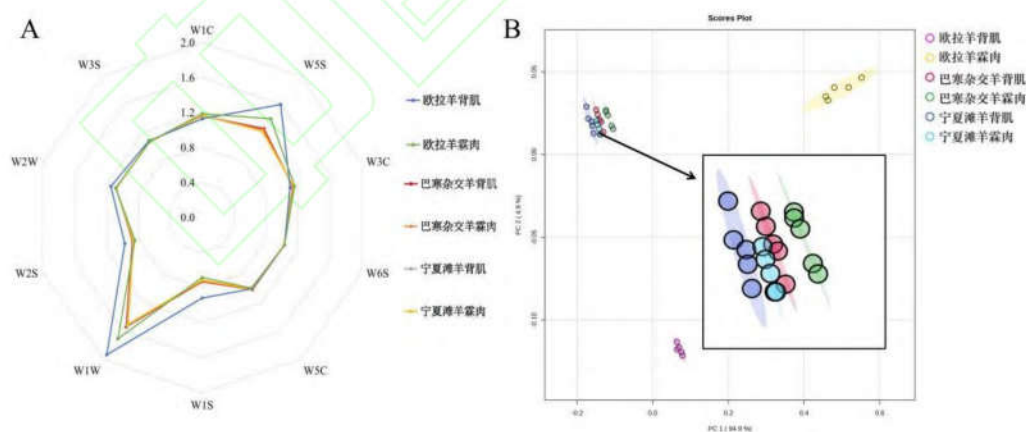
2.1.1 电子鼻分析煮制羊肉的香气成分

对欧拉羊、巴寒杂交羊和宁夏滩羊的两个部位进行电子鼻分析 (图 1-A), 发现所有羊肉煮制后的 W1W 传感器信号响应值显著高于其他传感器, 即对无机硫化物敏感, 其次是 W5S、W1C、W3C 的传感器信号。W1S 的传感器信号响应值最小, 该传感器对烷类敏感, 表明这 3 种羊肉煮制后的挥发性成分中烷烃类化合物含量较少。10 个传感器在所有样品中均具有响应值, 表明不同品种羊肉煮制后的香气构成具有一定的相似性, 其差异体现在传感器的信号响应强度上。

欧拉羊背肌在 W1W、W5S、W1S、W2S 和 W2W 的传感器响应信号最高, 在 W1C 和 W3C 的传感器响应信号最低, 可能是由于欧拉羊背肌的芳烃化合物含量较低; 欧拉羊霖肉在 W1W 和 W5S 的传感器响应信号值高于巴寒杂交羊和宁夏滩羊, 可能和欧拉羊霖肉的无机硫化物和氮氧化物有关。巴寒杂交羊和宁夏滩羊两个部位的电子鼻传感器信号响应值均无显著差异, 表明同为蒙古族绵羊的巴寒杂交羊和宁夏滩羊的香气化合物含量较为接近。

2.1.2 电子鼻结合 PCA 分析

对欧拉羊、巴寒杂交羊和宁夏滩羊两个部位的羊肉经煮制后的电子鼻传感器信号响应值进行主成分分析 (principal component analysis, PCA), 结果如图 1B 所示。第一主成分 (PC1) 的贡献率为 94.9%, 第二主成分 (PC2) 的贡献率为 4.9%, 第一主成分和第二主成分的总贡献率为 99.8%, 包含了不同品种羊肉煮制后香气构成的主要特征^[18], 说明 PCA 分析可信度高。PCA 图可以看出, 巴寒杂交羊和宁夏滩羊煮制羊肉之间的分布较密集, 说明它们之间的香气构成差别不大; 欧拉羊肉煮制后则与另两种羊肉煮制后的距离较远, 表明它们之间的香气构成差距较大, 同时欧拉羊背肌和霖肉之间的距离也较远。PCA 分析结果也与电子鼻的响应信号雷达图相吻合, 造成三种羊肉煮制后香气构成差异的为电子鼻 W1W 和 W5S 传感器, 即三种羊肉煮制后香气主要差异为无机硫化物和氮氧化物。



A-电子鼻雷达图; B-电子鼻的 PCA 得分图

图 1 煮制羊肉的电子鼻分析

Fig.1 Electronic nose analysis of cooked lamb

2.2 SPME-GC-O-MS 结果分析

2.2.1 挥发性物质成分组成

采用 SPME-GC-O-MS 方法, 3 种羊肉煮制后共检测出 30 种挥发性风味化合物, 包括 16 种醛

类、6 种醇类、3 种酯类、1 种酮类、1 种酸类、2 种杂环类和 1 类含硫化合物，这些挥发性化合物主要通过脂质氧化和美拉德反应生成，构成了煮制羊肉的特征风味指纹^[13]。此外，在 30 种挥发性风味化合物中能嗅闻出 20 种化合物，是煮制羊肉关键特征化合物（表 2）。欧拉羊、巴寒杂交羊和宁夏滩羊分别检出 29、24 和 24 种挥发性风味物质，巴寒杂交羊背肌的挥发性物质总量最多为 $(3\ 114.43 \pm 232.41)$ ng/g，宁夏滩羊背肌的挥发性物质总量最少为 $(1\ 690.19 \pm 227.65)$ ng/g。聚类分析结果表明，煮制羊肉的挥发性物质主要由醛类、醇类和酯类组成，3 种羊肉风味差异主要体现在醛类和醇类含量不同（图 2）。

醛类化合物是煮制羊肉中含量最高的挥发性化合物，主要是由于不饱和脂肪酸的氧化分解^[19]。该结果与柏霜等^[14]人研究结果一致，发现羊肉经不同方式高温烹饪后，醛类化合物含量在挥发性化合物中占比最高。如表 2 所示，欧拉羊、巴寒杂交羊和宁夏滩羊分别检出 15、11 和 11 种醛类，其中三者背肌中醛类化合物含量分别为 $(2\ 222.93 \pm 144.44)$ 、 $(2\ 449.41 \pm 158.63)$ 、 $(1\ 373.49 \pm 175.26)$ ng/g，霖肉醛类化合物含量分别为 $(1\ 666.89 \pm 108.07)$ 、 $(1\ 496.87 \pm 189.59)$ 、 $(1\ 312.93 \pm 76.38)$ ng/g。统计分析结果表明欧拉羊和巴寒杂交羊的醛类化合物含量均高于宁夏滩羊，表明煮制羊肉风味具有品种依赖性，同时生鲜羊肉中脂肪酸的含量与组成、加工条件等也对不饱和脂肪酸的氧化产物有重大影响，并经常导致醛的数量和类型的差异^[20]。宁夏滩羊背肌和霖肉的醛类化合物含量无显著差异，进一步说明宁夏滩羊脂肪含量低，分布均匀^[21]。

醇类化合物作为羊肉中挥发性物质之一^[22]，含量仅次于醛类化合物（图 2），由于醇类化物的阈值较低，是羊肉关键性风味化合物的重要来源^[23]。欧拉羊、巴寒杂交羊和宁夏滩羊分别检出 6、5 和 6 种醇类化合物，其中巴寒杂交羊未检出的化合物为(*E*)-3-己烯-1-醇（泥土味）。按照欧拉羊背肌和霖肉、巴寒杂交羊背肌和霖肉、宁夏滩羊背肌和霖肉的顺序，醇类化合物含量分别为 (369.67 ± 46.16) 、 (304.1 ± 16.90) 、 (443.35 ± 40.43) 、 (432.04 ± 32.35) 、 (152.46 ± 30.83) 、 (167.28 ± 21.33) ng/g。不同品种羊肉煮制后的醇类化合物含量存在显著差异，其中宁夏滩羊醇类化合物最低。张蓝月等^[4]对比 6 个地区羊肉的挥发性风味物质，也发现青海和内蒙古羊的醇类化合物含量高于宁夏的羊。

酯类化合物主要由醇类和酸类发生酯化反应生成，一般具有清新的水果或蔬菜香气^[24]。3 种羊肉煮制后均检出 3 种酯类化合物，分别为乙酸乙酯（水果味）、甲酸庚酯（清新味）和甲酸辛酯（黄瓜味），其中甲酸庚酯由于含量较低，未被嗅闻出。3 种羊肉煮制后除了醛类、醇类和酯类这三类含量较高的挥发性物质，还检出苯乙酮（苦杏仁味）、己酸（羊膻味）、2-丁基呋喃（水果味）、2-戊基呋喃（青豆味）和二甲基三硫（肉味）这 5 种挥发性物质。其中宁夏滩羊未被检出苯乙酮这一令人不悦的味道，李伟等^[25]对宁夏滩羊脖颈、胸腹、腿臀、腰脊、肋排肉 5 个部位进行香气成分分析，也均未检出苯乙酮，这可能跟宁夏滩羊独特的生长环境和饲养方式有关。

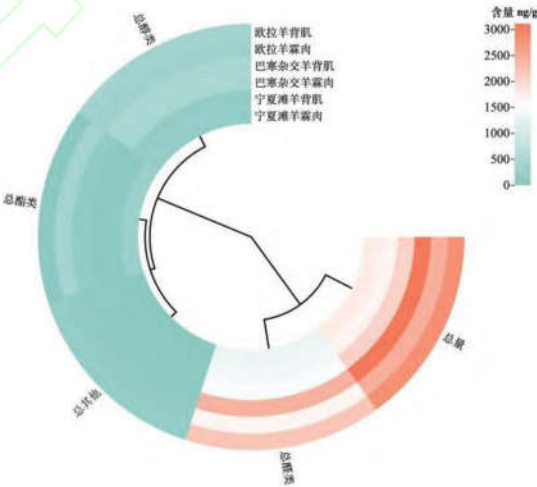


图 2 煮制羊肉挥发性物质圈形聚类热图
Fig.2 Circle heatmap of volatiles in cooked lamb

表 2 煮制羊肉的GC-O-MS分析
Table 2 The GC-O-MS result of cooked lamb

CAS号	中文名	理论RI	实际RI	气味	定性方式	欧拉羊		巴寒杂交羊		宁夏滩羊	
						背肌	霖肉	背肌	霖肉	背肌	霖肉
醛类											
110-62-3	戊醛	699	700	坚果味	MS, RI, O	98.27±13.16 ^{Ba}	56.34±20.61 ^{Ab}	156.43±8.84 ^{Aa}	57.08±22.79 ^{Ab}	48.65±9.69 ^{Ca}	41.78±1.67 ^{Ba}
66-25-1	己醛	802	798	青草味	MS, RI, O	913.3±31.58 ^{Ba}	578.50±27.04 ^{Ab}	479.16±49.65 ^{Aa}	606.73±33.40 ^{Ab}	539.92±49.89 ^{Ca}	573.55±16.94 ^{Aa}
111-71-7	庚醛	896	902	脂肪味	MS, RI, O	55.88±5.25B ^a	43.54±3.24 ^{Ab}	93.12±3.35 ^{Aa}	41.82±6.62 ^{Ab}	52.15±14.07 ^{Ba}	44.87±2.13 ^{Ab}
124-13-0	辛醛	1001	1006	脂肪味	MS, RI, O	178.97±1.20 ^{Aa}	100.62±13.38 ^{Ab}	110.22±27.29 ^{Ba}	116.43±8.89 ^{Aa}	37.55±4.37 ^{Cb}	101.15±11.51 ^{Aa}
124-19-6	壬醛	1102	1101	脂肪味	MS, RI, O	827.09±67.22 ^{Aa}	754.69±32.01 ^{Ab}	385.63±51.88 ^{Cb}	547.72±99.65 ^{Ba}	553.60±75.06 ^{Ba}	446.68±33.62 ^{Cb}
2548-87-0	E-2-辛烯醛	1062	1060	脂肪味	MS, RI, O	15.03±1.74 ^{Aa}	10.15±0.42 ^{Ab}	18.14±3.57 ^{Aa}	11.63±1.60 ^{Ab}	6.36±0.59 ^{Ba}	6.02±0.70 ^{Ba}
100-52-7	苯甲醛	961	936	杏仁味	MS, RI, O	71.97±16.33 ^{Cb}	90.61±9.56 ^{Aa}	163.13±10.39 ^{Aa}	91.24±14.89 ^{Ab}	113.14±19.96 ^{Ba}	88.48±8.9 ^{Ab}
25152-83-4	(E,Z)-2,4-癸二烯醛	1294	1299	油炸味	MS, RI	9.34±0.59 ^{Ba}	7.93±0.37 ^{Ba}	11.48±0.69 ^{Aa}	13.53±1.25 ^{Aa}	4.17±0.23 ^{Ca}	3.42±0.37 ^{Ca}
2497-25-8	(Z)-2-癸烯醛	1252	1254	牛油味	MS, RI, O	3.57±0.46 ^{Ba}	3.33±0.13 ^{Ba}	8.92±0.57 ^{Aa}	4.32±0.23 ^{Ab}	ND	ND
4748-78-1	4-乙基苯甲醛	1181	1163	杏仁味	MS, RI	4.18±0.18 ^{Aa}	3.95±0.10 ^{Aa}	4.46±0.40 ^{Aa}	2.89±0.18 ^{Bb}	ND	ND
15764-16-6	2,4-二甲基苯甲醛	1180	1178	杏仁味	MS, RI	3.87±0.65 ^{Ca}	3.54±0.26 ^{Aa}	18.72±2.00 ^{Aa}	3.48±0.09 ^{Ab}	12.50±1.15 ^{Ba}	3.69±0.42 ^{Ab}
112-31-2	癸醛	1207	1203	牛油味	MS, RI, O	29.68±5.35 ^{Aa}	7.28±0.41 ^{Ab}	ND	ND	4.03±0.12 ^{Ba}	2.42±0.09 ^{Bb}
3913-81-3	E-2-癸烯醛	1263	1255	油炸味	MS, RI	ND	ND	ND	ND	1.42±0.13 ^{Aa}	0.87±0.03 ^{Ab}
18829-55-5	(E)-2-庚烯醛	960	978	蔬菜味	MS, RI, O	9.44±0.63 ^{Aa}	4.85±0.39 ^{Ab}	ND	ND	ND	ND
112-54-9	十二醛	1409	1420	肥皂味	MS, RI	2.07±0.08 ^{Aa}	1.31±0.10 ^{Ab}	ND	ND	ND	ND
104-87-0	对甲基苯甲醛	1076	1080	苦杏仁味	MS, RI	0.27±0.02 ^{Aa}	0.25±0.05 ^{Aa}	ND	ND	ND	ND
总醛类						222.93±144.44 ^{Aa}	666.89±108.07 ^{Ab}	449.41±158.63 ^{Aa}	496.87±189.59 ^{Ab}	373.49±175.26 ^{Ba}	312.93±76.38 ^{Ba}
醇类											
3391-86-4	1-辛烯-3-醇	979	964	蘑菇味	MS, RI, O	267.04±32.31 ^{Ba}	226.98±9.22 ^{Bb}	345.38±21.79 ^{Aa}	354.66±20.94 ^{Aa}	117.08±23.5 ^{Ca}	133.82±18.97 ^{Ca}
111-70-6	1-庚醇	970	971	青草味	MS, RI, O	12.49±2.79 ^{Aa}	10.44±0.81 ^{Aa}	12.37±4.45 ^{Aa}	8.84±0.45 ^{Ab}	6.97±1.67 ^{Ba}	6.18±1.53 ^{Ba}
111-87-5	1-辛醇	1070	1076	玫瑰味	MS, RI, O	26.44±5.69 ^{Aa}	24.37±2.64 ^{Aa}	12.87±1.21 ^{Cb}	17.61±2.18 ^{Ba}	16.17±1.98 ^{Ba}	2.52±0.23 ^{Cb}
26001-58-1	(Z)-2-辛烯-1-醇	1054	1039	甜味	MS, RI	13.83±1.53 ^{Ba}	14.54±1.70 ^{Ba}	25.13±4.35 ^{Aa}	20.24±1.33 ^{Aa}	4.06±0.04 ^{Cb}	6.56±0.04 ^{Ca}
71-41-0	1-戊醇	766	760	香脂味	MS, RI, O	47.33±3.71 ^{Aa}	26.36±2.32 ^{Ab}	47.60±8.63 ^{Aa}	30.69±7.45 ^{Ab}	7.74±3.53 ^{Bb}	18.08±0.52 ^{Ba}
928-97-2	E-3-己烯-1-醇	852	860	泥土味	MS, RI	2.54±0.13 ^{Aa}	1.32±0.21 ^{Ab}	ND	ND	0.44±0.11 ^{Ba}	0.12±0.04 ^{Bb}
总醇类						369.67±46.16 ^{Ba}	304.10±16.90 ^{Bb}	443.35±40.43 ^{Aa}	432.04±32.35 ^{Aa}	152.46±30.83 ^{Ca}	167.28±21.33 ^{Ca}
酯类											
141-78-6	乙酸乙酯	610	612	水果味	MS, RI, O	34.84±3.06 ^{Cb}	361.54±18.21 ^{Aa}	59.79±12.96 ^{Ba}	31.43±7.45 ^{Cb}	75.22±14.87 ^{Ab}	233.37±41.81 ^{Ba}
112-23-2	甲酸庚酯	1039	1022	清新味	MS, RI	12.53±1.73 ^{Ba}	6.24±0.69 ^{Bb}	21.11±1.01 ^{Aa}	11.53±0.96 ^{Ab}	0.24±0.01 ^{Cb}	3.63±0.33 ^{Ca}
112-32-3	甲酸辛酯	1104	1110	黄瓜味	MS, RI, O	28.98±5.02 ^{Ba}	17.91±2.90 ^{Bb}	46.95±6.28 ^{Aa}	25.39±2.63 ^{Ab}	8.46±1.26 ^{Cb}	11.34±0.38 ^{Ca}
总酯类						76.35±9.81 ^{Bb}	385.69±21.80 ^{Aa}	127.85±20.25 ^{Aa}	68.35±11.04 ^{Cb}	83.92±16.14 ^{Bb}	248.34±42.52 ^{Ba}

		其他									
98-86-2	苯乙酮	1078	1062	苦杏仁味	MS, RI, O	1.72±0.19 ^{Aa}	1.49±0.22 ^{Aa}	1.53±0.11 ^{Aa}	1.26±0.33 ^{Aa}	ND	ND
142-62-1	己酸	990	997	羊膻味	MS, RI, O	25.44±2.25 ^{Ba}	12.74±1.34 ^{Ab}	34.56±3.73 ^{Aa}	10.28±3.19 ^{Ab}	5.62±0.32 ^{Ca}	4.34±0.11 ^{Bb}
4466-24-4	2-丁基呋喃	888	893	水果味	MS, RI	2.44±0.16 ^{Aa}	1.87±0.32 ^{Ab}	1.68±0.40 ^{Ba}	1.38±0.23 ^{Ba}	1.24±0.06 ^{Ca}	1.02±0.01 ^{Ba}
3777-69-3	2-戊基呋喃	993	994	青豆味	MS, RI, O	139.91±12.9 ^{Aa}	100.62±13.38 ^{Ab}	42.70±7.06 ^{Cb}	61.15±4.27 ^{Ba}	56.6±2.07 ^{Ba}	32.96±4.75 ^{Cb}
3658-80-8	二甲基三硫	968	970	肉味	MS, RI, O	5.89±2.36 ^{Ca}	6.41±0.71 ^{Ba}	13.35±1.80 ^{Ba}	6.33±1.08 ^{Bb}	16.86±2.97 ^{Aa}	8.18±0.04 ^{Ab}
		总其他				175.40±17.86 ^{Aa}	123.13±15.97 ^{Ab}	93.82±13.10 ^{Ba}	80.40±9.10 ^{Bb}	80.32±5.42 ^{Ca}	46.50±4.91 ^{Cb}
		总量				844.35±218.27 ^{Ba}	479.81±162.74 ^{Ab}	114.43±232.41 ^{Aa}	077.66±242.08 ^{Bb}	690.19±227.65 ^{Ca}	775.05±145.14 ^{Ca}

注：ND 表示未检出；A, B, C 为相同部位不同品种羊之间存在显著差异；a, b 为同种羊不同部位之间存在显著差异；挥发性风味化合物含量的单位为 ng/g。

3 种羊肉煮制后共筛选出 19 种 $OAV \geq 1$ 的关键香气化合物，如图 3 所示，包括 10 种醛、4 种醇、1 种酯类、1 种酮类、1 种酸类、1 种杂环类和 1 种含硫化合物。巴寒杂交羊、宁夏滩羊和欧拉羊分别有 10 种、8 种和种醛类关键香气成分，这些短链脂肪醛对羊肉的风味至关重要^[4]，其中壬醛的 OAV 值最大（192.81~377.35），具有脂肪味；醇类关键香气成分除 1-辛烯-3-醇外，其余醇类香气化合物 OAV 值均较低（1.14~5.29），1-辛烯-3-醇源于亚油酸和花生四烯酸的氧化，具有蘑菇风味^[26]，在有些情况下也呈肉味，可以加强对肉味的感知作用^[27]，因此 1-辛烯-3-醇可能对肉香味这一感官属性具有重要贡献。宁夏滩羊的 1-戊醇（香脂味） OAV 值小于 1。乙酸乙酯在 3 种羊肉煮制后的香气化合物中 OAV 值均大于 1，是对肉类风味贡献较大的主要酯类化合物^[10]。苯乙酮为令人不悦的味道，在宁夏滩羊中未被检出。国内已有研究认为直链脂肪酸（如己酸）是羊肉独特膻味的重要来源，宁夏滩羊中的己酸 OAV 值显著低于巴寒杂交羊和欧拉羊，可能是宁夏滩羊弱膻味主要原因^[25]。2-戊基呋喃（青豆味）为令人愉悦的香气，浓度较高时也呈水果味^[28]。二甲基三硫呈肉味，含硫化合物通常表现出较强的刺激性气味^[29]。3 种羊肉煮制后的关键香气物质种类差别不大，主要在于含量的差异。除宁夏滩羊背肌中壬醛的 OAV 值大于 1-辛烯-3-醇的 OAV 值外，均为 1-辛烯-3-醇的 OAV 值最大。

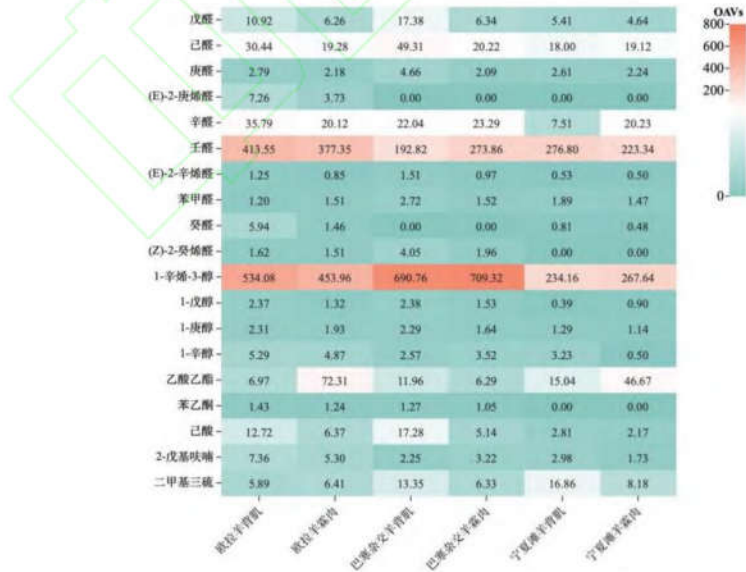
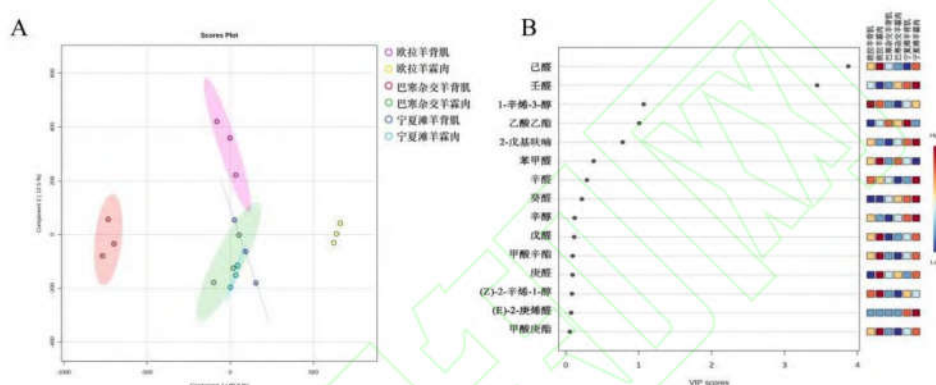


图 3 煮制羊肉中主要香气化合物 ($OAVs \geq 1$)
Fig.3 Thepredominant aroma compounds ($OAVs \geq 1$) in cooked lamb

2.2.2 三种羊肉煮制后挥发性物质的偏最小二乘判别分析

由于偏最小二乘判别分析 (partial least-squares discrimination analysis, PLS-DA) 在可变分类和组分分离方面具有较明显优势^[30], 因此对三种羊的背肌和霖肉的挥发性物质数据进行了 PLS-DA 分析。结果如图 4-A 所示, 巴寒杂交羊霖肉和宁夏滩羊较为接近, 可能是由于巴寒杂交羊和宁夏滩羊同属蒙古族绵羊的原因。巴寒杂交羊背肌则与霖肉相距较远, 与电子鼻结果分析有一定出入, 表明能准确定量的 GC-O-MS 技术更能分析出样品挥发性物质之间的差异。同时挥发性物质差异还受胴体部位的影响, 这是由于不同部位的肌纤维类型、脂肪和蛋白质不同, 进而引起肉品加工后挥发性物质的差异^[12]。VIP 值表示 PLS-DA 的变量投影重要性, 可用于进一步区分三种羊肉煮制后的风味物质差异。如图 4-B 所示, 共有 4 种风味物质 VIP > 1, 包括己醛、壬醛、1-辛烯-3-醇和乙酸乙酯, 其中己醛、壬醛、1-辛烯-3-醇由多不饱和脂肪酸氧化产生^[19], 是影响 3 种羊肉煮制后风味差异的重要成分。同时, 这也表明 3 种羊肉煮制后风味物质的多样性主要是由于脂质降解反应引起的脂肪酸成分的变化。



A-煮制羊肉挥发性物质的 PLS-DA 得分图; B-煮制羊肉挥发性物质的 VIP 值图

图 4 煮制羊肉的挥发性物质偏最小二乘法判别分析图

Fig.4 Partial least squares discriminant analysis chart of volatile substances in cooked lamb

3 结论

本研究运用电子鼻和顶空固相微萃取结合气相色谱-嗅闻-质谱联用技术对欧拉羊、巴寒杂交羊和宁夏滩羊羊肉煮制后的风味特征进行分析。电子鼻结果表明, 欧拉羊气味轮廓明显区别于巴寒杂交羊和宁夏滩羊, 其背肌和霖肉的香气结构差异主要体现于 W1W 和 W5S 传感器差异响应。采用 HS-SPME-GC-O-MS 技术从煮制羊肉中共检出 30 种香气物质, 其中 20 种挥发性风味化合物能被嗅闻出, 是构成羊肉香气的关键气味化合物。1-辛烯-3-醇和壬醛是煮制羊肉中 OAV 值最大两种气味化合物, 羊肉整体风味以脂肪味、蘑菇味和肉味为主。三种羊肉煮制后的差异风味类别主要为醛类和醇类, 差异风味物质为己醛、壬醛、1-辛烯-3-醇和乙酸乙酯。通过比较欧拉羊、巴寒杂交羊和宁夏滩羊羊肉煮制后的风味特征差异, 可以为羊肉风味品质评价、产地溯源、真伪鉴别提供数据参考。

参考文献

- [1] LI S B, LI X, MA Q L, et al. Consumer preference, behaviour and perception about lamb meat in China [J]. Meat Science, 2022, 192: 108878.
- [2] 高观. 2022 年中国肉类产业的发展前景[J]. 肉类工业, 2022, 490 (2): 1-5.
GAO G. Development prospect of China's meat industry in 2022[J]. Meat Industry, 2022, 490(2): 1-5.
- [3] WEI C H, WANG H H, LIU G, et al. Genome-wide analysis reveals population structure and selection in Chinese indigenous sheep Breeds [J]. BMC Genomics, 2015, 16(1).
- [4] 张蓝月, 孙万成, 罗毅皓. 基于气相色谱-离子迁移谱分析不同地区羊肉的挥发性风味化合物[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49 (10): 265-272.
ZHANG L Y, SUN W C, LUO Y H, et al. Analysis of volatile flavor compounds in mutton from different regions based on gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(10): 265-272.
- [5] 单启梅, 赵晓策, 罗瑞明等. 滩羊肌肉在煮制过程中可挥发性化合物的变化[J]. 食品科学, 2021, 42 (8): 165-171.
SHAN Q M, ZHAO X C, LUO R M, et al. Change of volatile flavor compounds in tan sheep muscle during cooking[J]. Food Science, 2021, 42(8): 165-171.

- [6] 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.
- [7] 谢心如, 张德权, 李少博, 等. 电子鼻气敏传感器的工作原理及其在肉品掺假中的应用研究进展[J]. 肉类研究, 2023, 37(3): 60-66.
XIE X R, ZHANG D Q, LI S B, et al. A review of the working principle of electronic nose gas sensor and its application in meat adulteration detection[J]. Meat Research, 2023, 37(3): 60-66.
- [8] 张春娟. 羊肉真实性无损鉴别技术研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2022.
ZHANG C J. Research on nondestructive identification technology of mutton authenticity[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2022.
- [9] FEDOROV F S, YAQIN A, KRASNIKOV D V, et al. Detecting cooking state of grilled chicken by electronic nose and computer vision techniques[J]. Food Chemistry, 2021, 345: 128747.
- [10] 李学杰, 宋焕禄, 王中江, 等. 基于 SPME-GC-O-MS 及质构分析对烤牛肉和植物蛋白肉的感官品质探究[J]. 食品工业科技, 2021, 42(12): 8-18.
LI X J, SONG H L, WANG Z J, et al. Research on sensory quality of roasted beef and plant-based meat analogues based on SPME-GC-O-MS and texture analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(12): 8-18.
- [11] 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.
ZANG M W, ZHANG K H, WANG S W, 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.
- [12] 窦玉琴, 孙万成, 罗毅皓等. 不同部位及地区藏羊肉的肉品质及其组织学特性[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(9): 59-68.
DOU Y Q, SUN W C, LUO Y H, et al. Meat quality and histological characteristics of tibetan mutton from different parts and regions[J]. Food Research and Development, 2023, 44(9): 59-68.
- [13] 姬云云, 詹萍, 田洪磊. 炖煮时间对羊肉汤风味品质的影响[J]. 中国食品学报, 2020, 20(12): 256-267.
JI Y Y, ZHAN P, TIAN H L. Effects of different stewed times on sensory quality of mutton soup[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2020, 20(12): 256-267.
- [14] 柏霜, 王永瑞, 罗瑞明, 等. 不同高温烹饪方式加工过程中滩羊肉风味化合物的差异比较[J]. 食品科学, 2021, 42(24): 166-174.
BAI S, WANG Y R, LUO R M, et al. Formation of and changes in volatile flavor compounds in Tan sheep meat during processing by different high-temperature cooking methods[J]. Food Science, 2021, 42(24): 166-174.
- [15] HAN D, ZHANG C H, FAUCONNIER M L, et al. Characterization and differentiation of boiled pork from Tibetan, Sanmenxia and Duroc × (Landrac × Yorkshire) pigs by volatiles profiling and chemometrics Analysis [J]. Food Research International, 2020, 130: 108910.
- [16] 刘欢, 张德权, 王振宇, 等. 北京烤鸭腿皮与腿肉关键挥发性风味物质解析[J]. 中国食品学报, 2021, 21(2): 308-318.
LIU H, ZHANG D Q, WANG Z Y, et al. Analysis of aroma compounds in leg skin and leg meat from Beijing roasted duck[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(2): 308-318.
- [17] ZHU J C, NIU Y W, XIAO Z B. Characterization of the key aroma compounds in Laoshan green teas by application of odour activity value (OAV), gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry (GC-MS-O) and comprehensive two-dimensional gas chromatography mass spectrometry (GC × GC-qMS)[J]. Food Chemistry, 2021, 339: 128136.
- [18] 黄贵元, 赵海娟, 高阳, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和电子鼻技术对干枣及其不同提取物挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2022, 43(10): 255-262.
HUANG G Y, ZHAO H J, GAO Y, et al. Analysis of volatile components in dried jujube and its different extracts by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and electronic nose[J]. Food Science, 2022, 43(10): 255-262.
- [19] MOTTRAM D S. Flavour formation in meat and meat products: A Review[J]. Food Chemistry, 1998, 62(4): 415-424.
- [20] ZHAN F L, SUN L X, ZHAO G M, et al. Multiple technologies combined to analyze the changes of odor and taste in daokou braised chicken during processing [J]. Foods, 2022, 11(7): 963.
- [21] 刘文营, 臧明伍, 李享, 等. 宁夏滩羊肉质量属性及与内蒙古羊肉品质差异分析[J]. 中国食品学报, 2021, 21(9): 314-327.
LIU W Y, ZANG M W, LI X, et al. Quality attribute and difference analysis of ningxia tan mutton and inner mongolian mutton[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(9): 314-327.
- [22] ZHAN P, TIAN H, SUN B, et al. Quality control of mutton by using volatile compound fingerprinting techniques and chemometric methods [J]. Journal of Food Quality, 2017, 2017: 1-8.
- [23] 陈海涛, 张宁, 徐晓兰, 等. SPME 和 SDE-GC-MS 分析贾永信腊羊肉挥发性风味成分[J]. 食品科学, 2013, 34(14): 187-191.
CHEN H T, ZHANG N, XU X L, et al. Comparison of simultaneous distillation extraction (SDE) and solid-phase microextraction (SPME) for the analysis of volatile flavor compounds in jiaoyongxin preserved mutton by GC-MS[J]. Food Science, 2013, 34(14): 187-191.
- [24] REINHARD H, SAGER F, ZOLLER O. Citrus juice classification by SPME-GC-MS and electronic nose Measurements [J]. LWT - Food Science and Technology, 2008, 41(10): 1906-1912.
- [25] 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.
- [26] MARIUTTI L R B, BRAGAGNOLO N. Influence of salt on lipid oxidation in meat and seafood products: A Review [J]. Food Research International, 2017, 94: 90-100.
- [27] VENTANAS J, CORDOBA J J, ANTEQUERA T, et al. Hydrolysis and maillard reactions during ripening of iberian ham [J]. Journal of Food Science, 1992, 57(4): 813-815.

- [28] LI J, ZHANG J Q, YANG Y Y, et al. Comparative characterization of lipids and volatile compounds of Beijing Heiliu and Laiwu Chinese black pork as Markers[J]. Food Research International, 2021, 146: 110433.
- [29] 李楠, 王浩宇, 赵芳, 等. 香椿芽苗中含硫化合物对其风味物质的影响[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(13): 35-39.
LI N, WANG H Y, ZHAO F, et al. Effects of sulfur compounds of *Toona sinensis* seedlings on the aroma compounds[J]. Food Research and Development, 2017, 38(13): 35-39.
- [30] LIU H Y, GUO X Q, ZHAO Q Y, et al. Lipidomics analysis for identifying the geographical origin and lactation stage of goat Milk[J]. Food Chemistry, 2020, 309: 125765.

