

## 酱牛肉加工和杀菌过程中脂肪和气味活性成分变化

李素<sup>1</sup>, 王守伟<sup>1</sup>, 臧明伍<sup>1\*</sup>, 吴倩蓉<sup>1</sup>, 黄卉佳<sup>2</sup>, 张顺亮<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中国肉类食品综合研究中心 北京食品科学研究院 北京 100068

<sup>2</sup> 中国合格评定国家认可中心 北京 100062)

**摘要** 为研究酱牛肉加工和杀菌过程中脂肪和气味活性成分变化,借助气相色谱-质谱联用等技术,对酱牛肉原料肉、滚揉腌制样品、卤制后样品和不同温度杀菌(90,105,110,120℃)样品中酸价、脂肪、脂肪酸、脂肪氧化和气味活性成分进行检测。结果表明:酱牛肉卤制样品酸价最低(2.16 mg/g),随杀菌温度升高酸价变高,120℃杀菌样品酸价最高(3.68 mg/g);原料肉中磷脂含量最高(61.33 g/100 g 脂肪),随杀菌温度升高磷脂含量降低至 52.21 g/100 g 脂肪,游离脂肪酸含量逐渐升高至 13.57 g/100 g 脂肪;腌制和卤制工艺对酱牛肉总脂肪酸影响不显著( $P>0.05$ ),热杀菌工艺可增加饱和脂肪酸(SFA)含量,降低多不饱和脂肪酸(PUFA)含量,不饱和脂肪酸(UFA)含量的变化主要受 PUFA 影响。不同杀菌温度条件下各单不饱和脂肪酸(MUFA)变化不明显,热处理可使 PUFA 含量显著降低( $P<0.05$ ),105℃以上的杀菌温度可明显破坏 PUFA。随着加工时间的延长,n-6 PUFA/n-3 PUFA 值逐渐变高,PUFA/SFA 值逐渐降低。105℃以上的杀菌温度可显著加剧( $P<0.05$ )脂肪氧化。酱牛肉样品中壬醛、辛醛、4-烯丙基苯甲醚、芳樟醇气味活度值(OAV)较高。脂肪酸与气味活性成分变化显著相关( $P<0.05$ ),脂肪氧化与 2-庚酮、2-壬酮、2-戊基呋喃、乙酸乙酯等变化显著相关( $P<0.05$ )。结论:低于 105℃的加工温度有助于减缓酱牛肉产品中的脂质劣变。

**关键词** 酱牛肉;加工;脂肪酸;脂肪氧化;气味活性成分

文章编号 1009-7848(2024)08-0357-14 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.08.033

酱卤是一种典型的中式传统食品加工方式,被广泛应用于肉、蛋、豆制品等食品加工。酱牛肉是我国的传统肉制品,因色、香、味、形俱佳,蛋白质、氨基酸、不饱和脂肪酸等方面营养价值极高而备受消费者喜爱。酱牛肉在长时间卤制和二次杀菌的过程中,蛋白质、脂质可能发生过度的降解、氧化,造成产品品质劣变,从而影响产品营养价值和经济效益<sup>[1]</sup>。诸多研究表明肉制品加工过程中会发生许多物理和化学变化,这些变化可以从多方面影响肉制品的品质,比如色泽、质构、风味等<sup>[2-4]</sup>。加工工艺对酱牛肉品质的品质影响也是多方面的。Zhu 等<sup>[5]</sup>采用蛋白质组学等方法研究了酱牛肉加工过程中影响品质变化的关键蛋白质,吴倩蓉等<sup>[6]</sup>研究了加工工艺对酱牛肉蛋白质降解和挥发性风味物质的影响,陈立业等<sup>[7]</sup>研究了不同卤制方式对酱牛肉营养品质和质构特性的影响,认为蒸制酱牛肉品质较好。风味是肉类食品的重要

属性,脂肪作为肉制品的主要组分之一,对形成肉制品特征风味有突出贡献,而脂肪中脂肪酸的组成和配比对产品营养价值和风味形成起关键作用<sup>[8]</sup>。Frank 等<sup>[9]</sup>研究发现肌肉脂肪含量增加时可以显著提升烤牛肉风味。腌制、热处理等多种工艺通过干扰前体风味物质的浓度或增加脂肪的氧化作用来影响肉类风味<sup>[10]</sup>。有学者研究了气调包装对酱牛肉中脂肪氧化和脂肪酸含量的影响<sup>[11]</sup>,而对酱牛肉制备和杀菌全过程中脂质变化及其对风味物质的影响研究较少。

OAV 是某一特定气味物质的质量浓度与其嗅觉阈值的比值,可用于风味贡献率的评价,一般认为 OAV 大于 1 时,该物质对产品风味贡献率较大,OAV 越大,该物质对产品风味贡献越大<sup>[12-13]</sup>。肉制品加工过程中,受热过程中肌肉脂肪分解形成小分子的脂肪酸,脂肪酸进一步发生化学变化可形成挥发性风味物质,影响肉的风味品质。本研究分析酱牛肉加工过程中饱和脂肪酸(Saturated fatty acid, SFA)、不饱和脂肪酸(Unsaturated fatty acid, UFA)、单不饱和脂肪酸(Monounsaturated fatty acid, MUFA)、多不饱和脂肪酸(Polyunsatu-

收稿日期: 2023-08-07

基金项目: 北京市科技计划项目(Z221100007122010)

第一作者: 李素,女,硕士,工程师

通信作者: 臧明伍 E-mail: zangmw@126.com

rated fatty acids, PUFA)组成的变化,同时分析脂肪氧化的变化规律和酱牛肉主体气味活性成分,通过酱牛肉加工过程中脂质的变化规律,分析风味品质形成机制,为包括酱牛肉在内的中式传统肉制品品质控制和质量提升提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

酱牛肉加工过程样品,北京月盛斋清真食品有限公司。47885-U Supelco 37种脂肪酸甲酯标准品、15%三氟化硼甲醇溶液,美国Sigma-Aldrich公司;正己烷(色谱纯),德国默克公司;三氯甲烷、甲醇、氢氧化钠、氯化钠、无水乙醚(均为分析纯),国药集团。

### 1.2 仪器与设备

M2e多功能酶标仪,德国MD公司;TRACE1310气相色谱-TSQ8000质谱仪、TG Wax MS极性柱(30 m×0.25 mm 0.25 μm),美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司;ODP2嗅闻检测仪,德国Gerstel公司;Sorvall LYNX 4000高速落地离心机,美国赛默飞世尔科技(中国)有限公司;RE-2000B型旋转蒸发仪器,上海亚荣生化仪器厂;HH-1型数显电子恒温水浴锅,上海至翔科教仪器厂。

### 1.3 试验方法

1.3.1 酱牛肉样品的准备 从酱牛肉生产线随机选取3批次加工样品,以酱牛肉原料肉、腌制样品、卤制后样品和不同杀菌条件(90,105,110℃和120℃,时间20 min)下二次杀菌样品为取样点,每批次各取样点分别取3个平行样品,将样品转移至实验室前于0~4℃冷藏箱保存。7个取样点依次标记为原料肉、腌制样品、卤制样品、90℃杀菌样品、105℃杀菌样品、110℃杀菌样品、120℃杀菌样品。

1.3.2 总脂的提取 参考Folch等<sup>[14]</sup>的方法提取,将酱牛肉样品绞碎,精确称取10 g置于碘量瓶中,加入10倍体积的三氯甲烷-甲醇混合溶液(2:1, V/V),振荡提取(45℃,2 h)后过滤。取滤液加入0.2倍体积的盐水混匀,在离心力2 600×g下离心15 min,弃上层水溶液,将下层提取液转移至烧瓶进行真空旋转蒸发浓缩,所得脂肪于-20℃贮藏备用。

1.3.3 酸价的测定 参照《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》(GB 5009.229-2016)<sup>[15]</sup>中的第1法——冷溶剂指示剂滴定法进行测定。

1.3.4 不同脂肪含量和脂肪酸的测定 肌内中性脂肪和磷脂的分离参考Juaneda等<sup>[16]</sup>的方法,脂肪样品经吸附和洗脱后得到含中性脂肪和磷脂的溶液,用氮吹仪吹干后称量得到中性脂肪的质量,磷脂质量分数采用磷脂系数法测定。游离脂肪酸的分离参考Gandemer等<sup>[17]</sup>的方法,借助气相色谱仪检测,通过一种含37种饱和、单不饱和、多不饱和脂肪酸的混合标样定量。脂肪中总脂肪酸的测定参考《食品安全国家标准食品中脂肪酸的测定》(GB 5009.168-2016)<sup>[18]</sup>。脂肪酸的定性、定量分析参考周慧敏等<sup>[19]</sup>的方法,借助气相色谱仪进行,定性方法采用与标准品的保留时间比对和NIST、Willey谱库检索,定量方法采用外标法以色谱峰面积计算各脂肪酸含量,单位以g/100 g脂肪表示。每个样品平行测定3次,取平均值。

1.3.5 脂肪氧化的测定 取酱牛肉绞碎样品100 g,加入1.5倍体积无水乙醚,振荡提取60 min后静置过夜,过滤后取滤液进行减压蒸馏,得到的油脂参照《食品安全国家标准食品中过氧化值的测定》(GB 5009.227-2016)<sup>[20]</sup>中第1法滴定法测定。丙二醛参照《食品安全国家标准食品中丙二醛的测定》(GB 5009.181-2016)<sup>[21]</sup>中第2法分光光度法测定。每个样品平行测定3次,取平均值。

1.3.6 气味分析 参考吴倩蓉等<sup>[6]</sup>的方法分析酱牛肉样品的挥发性风味物质,准确称量10 g绞碎肉样置于顶空样品瓶中,加入0.2 g NaCl以及1 μL质量浓度为0.816 μg/μL的2-甲基-3-庚酮,于50℃水浴中萃取30 min,采用GC-MS检测。GC条件: TG-WAX MS极性柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);载气为高纯氮气(>99.99%),流速1.0 mL/min,不分流;保持2 min。MS条件:接口温度260℃;传输线温度230℃;电压1.2 kV;电子电离源温度280℃;电子能量70 eV;全扫描模式;质量扫描范围m/z 40~600;扫描时间2 s。将所得质谱中化合物与NIST、Wiley等数据库进行对比,化合物的确定以正、反相似指数均大于800为准,采用半定量分析方法,通过内标物2-甲基-3-庚酮的质量及峰面积,计算每种风味物质相对于内标物

的质量浓度,用于估测样品中挥发性风味物质变化,每个样品平行测定3次,取平均值。参考李素等<sup>[2]</sup>的方法进行嗅闻分析,嗅闻检测器接口温度200℃,确定嗅觉阈值后计算气味活度值(Odor activity value, OAV),风味物质的质量浓度与其阈值的比值为OAV,将OAV>1的化合物确定为样品中的活性风味物质。

#### 1.4 数据分析处理

用SPSS Statistics 21.0对数据进行平均值、标准差的计算和单因素方差分析( $P<0.05$ ,差异显著);用OriginPro 2021进行绘图和主成分分析(Principal component analysis, PCA)和皮尔逊相关性分析( $P<0.05$ ,显著相关)。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同工艺条件下酱牛肉酸价的变化

酸价是衡量酱牛肉中游离脂肪酸总量的重要指标。由图1可知,酱牛肉原料的酸价为2.51 mg/g,腌制处理后酸价显著增加( $P<0.05$ ),达2.95 mg/g,可能是由脂质降解引起的。脂质降解可能与腌制期间微生物数量及其代谢产生的酯酶和内源酶活力有关。卤制工艺中酱牛肉的酸价较腌制工艺的显著降低( $P<0.05$ )。卤制工艺中,酸价变化较为复杂,是一个动态过程:一方面甘油酯或磷脂水解可以生成游离脂肪酸使酸价增加,另一方面游离脂肪酸发生氧化降解使酸价降低。卤制后酸价降低可能是由于游离脂肪酸的生成速度小于氧化降解的速度,随杀菌温度的升高酸价升高,高温促进游离脂肪酸的生成。

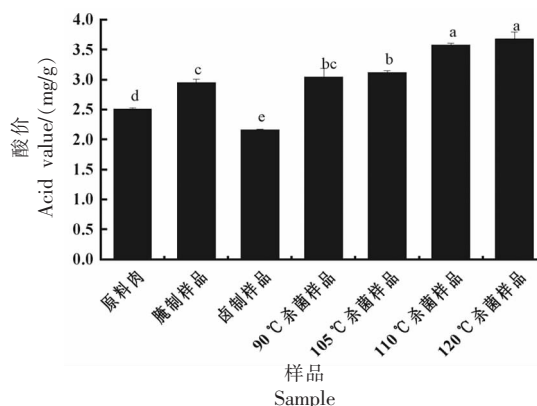


图1 酱牛肉样品的酸价

Fig.1 Acid values in sauce beef sample

### 2.2 不同工艺条件下酱牛肉脂肪的变化

表1显示不同工艺条件下酱牛肉样品中不同脂质组分的变化情况。磷脂是酱牛肉脂质中含量最高的组分(52.21~61.33 g/100 g 脂肪),其次为存在于肌间脂肪中的中性脂肪(34.20~36.78 g/100 g 脂肪)。腌制促进了酱牛肉中游离脂肪酸的增加,而对其它脂质组成影响不显著( $P>0.05$ )。卤制工艺中游离脂肪酸减少,可能是由于卤制时间较长,游离脂肪酸发生氧化降解,转化为小分子风味物质。杀菌温度显著影响脂质组成,随着杀菌温度的升高,磷脂含量显著下降( $P<0.05$ ),游离脂肪酸呈显著增加( $P<0.05$ )趋势,这可能是磷脂水解生成游离脂肪酸。120℃样品中性脂肪含量较低,说明温度升高促进中性脂质降解。游离脂肪酸含量变化与酸价变化趋势一致。

表1 酱牛肉样品中脂肪含量

Table 1 Fats content in sauce beef

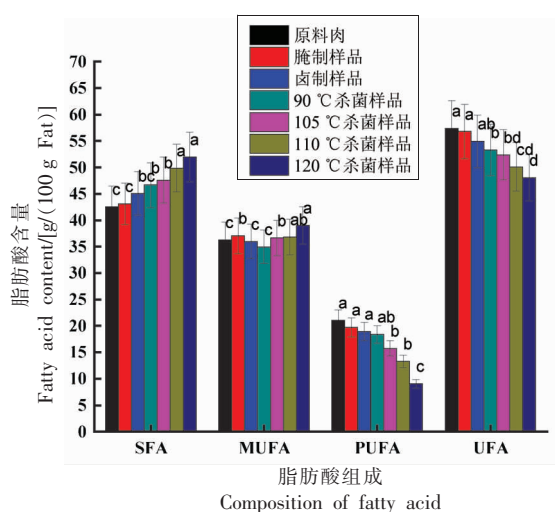
脂肪酸种类	含量/[g/(100 g 脂肪)]						
	原料肉	腌制样品	卤制样品	90℃ 杀菌样品	105℃ 杀菌样品	110℃ 杀菌样品	120℃ 杀菌样品
磷脂	61.33 ± 3.83 <sup>a</sup>	61.02 ± 3.81 <sup>a</sup>	60.23 ± 3.76 <sup>a</sup>	59.01 ± 3.69 <sup>ab</sup>	57.32 ± 2.58 <sup>b</sup>	54.22 ± 1.39 <sup>c</sup>	52.21 ± 2.26 <sup>c</sup>
中性脂肪	34.55 ± 2.06 <sup>ab</sup>	34.20 ± 0.14 <sup>b</sup>	36.78 ± 2.30 <sup>a</sup>	36.02 ± 2.25 <sup>a</sup>	35.32 ± 2.21 <sup>ab</sup>	35.81 ± 1.24 <sup>a</sup>	34.22 ± 1.14 <sup>b</sup>
游离脂肪酸	4.12 ± 0.26 <sup>d</sup>	4.78 ± 0.30 <sup>d</sup>	2.99 ± 0.19 <sup>c</sup>	4.97 ± 0.31 <sup>d</sup>	7.36 ± 0.46 <sup>e</sup>	9.97 ± 0.62 <sup>b</sup>	13.57 ± 0.85 <sup>a</sup>

注:同行肩标字母不同代表差异显著( $P<0.05$ )。

### 2.3 不同工艺条件下酱牛肉总脂肪酸的变化

2.3.1 SFA、UFA、MUFA 和 PUFA 的变化 原料肉中 SFA 总含量为 42.59 g/100 g 脂肪,UFA 含量

为 57.41 g/100 g 脂肪。由图2可知,腌制工艺和卤制工艺对酱牛肉中各种脂肪酸总含量影响不显著( $P>0.05$ ),而经卤制后,SFA 含量从 43.11 g/100 g



注:图中小写字母不同表示差异显著( $P<0.05$ ),下同。

图2 酱牛肉样品中SFA、UFA、MUFA和PUFA含量

Fig.2 SFA, UFA, MUFA, PUFA contents in sauce beef

脂肪增到 45.09 g/100 g 脂肪,UFA 从 56.79 g/100 g 脂肪降至 54.91 g/100 g 脂肪。

二次杀菌工艺显著影响酱牛肉中SFA、UFA、MUFA和PUFA含量,SFA含量逐渐增加,UFA含量逐渐降低。二次杀菌温度从90 °C升到120 °C时,样品中SFA含量呈逐渐增加的趋势,当温度120 °C时,其含量最大(51.94 g/100 g 脂肪),比原料中SFA含量提高了22%。随着二次杀菌温度的升高,样品中UFA含量呈逐渐降低的趋势。90 °C和105 °C杀菌样品UFA的含量差异不显著( $P>0.05$ ),110 °C和120 °C杀菌样品UFA的含量显著低于( $P<0.05$ )90 °C处理组,热杀菌温度达120 °C时,其含量最低(48.06 g/100 g 脂肪),比90 °C处理组中UFA含量降低了16%( $P<0.05$ )。MUFA的含量变化呈先降后升的趋势,在90 °C时,MUFA的含量最低(34.95 g/100 g 脂肪),与原料肉中MUFA含量无显著差异( $P>0.05$ ),随着杀菌温度的升高,MUFA的含量显著升高( $P<0.05$ ),120 °C杀菌时含量达最高(39.01 g/100 g 脂肪)。对于PUFA,当二次杀菌温度90 °C时,PUFA的含量和卤制后对比降低不显著( $P>0.05$ ),随后,在杀菌温度范围(105~120 °C),PUFA的总含量显著下降( $P<0.05$ ),降幅为9.23%~30%,说明105 °C以上的杀菌温度对产品PUFA的氧化明显加速,UFA含量的变化主要受PUFA的影响,研究结果与周慧敏等<sup>[19]</sup>对

杀菌温度对乳化肠中脂肪酸组成的影响结果一致。

2.3.2 SFA组分的变化 SFA能为人体提供能量,但过多的摄入会导致肥胖、注意力下降,引起高血压、冠心病等疾病<sup>[23]</sup>。酱牛肉样品中共检出8种SFA,按其含量高低排列依次为硬脂酸(C18:0)、棕榈酸(C16:0)、肉豆蔻酸(C14:0)、十七烷酸(C17:0)、花生酸(C20:0)、十五烷酸(C15:0)、癸酸(C10:0)和月桂酸(C12:0)。由表2可知,卤制工艺和二次杀菌后,中链脂肪酸C10:0和C15:0含量变化不显著( $P>0.05$ ),C12:0、C14:0、C20:0、C16:0、C18:0这4种脂肪酸呈波动上升的变化趋势,和SFA总量的变化趋势基本一致。滚揉工艺对SFA影响不显著( $P>0.05$ ),卤制后C14:0含量降低,其它脂肪酸含量升高。热杀菌工艺对C12:0和C14:0含量影响不显著( $P>0.05$ )。与卤制工艺相比,杀菌后长链脂肪酸中C15:0、C17:0出现波动下降趋势,下降不显著( $P>0.05$ ),可能是UFA不断氧化补充所致。C16:0和C18:0含量较高,杀菌工艺后两种脂肪酸含量显著增加( $P<0.05$ ),120 °C时含量分别达到最大(20.95 g/100 g 脂肪和27.54 g/100 g 脂肪),比原料中含量分别显著升高了34%、12%( $P<0.05$ ),SFA变化趋势与柯海瑞等<sup>[24]</sup>对高温处理牛肉脂肪研究结果一致。有研究发现SFA比较稳定,对温度敏感性差,120 °C时其含量变高可能是高温加热下使某些脂肪酸中不饱和氢键加氢变为SFA<sup>[25]</sup>。

2.3.3 UFA组分的变化 表3列出酱牛肉中检出的13种UFA,其中包含5种MUFA,分别为肉豆蔻油酸(C14:1,n5)、十六碳烯酸(C16:1,n7)、十七碳一烯酸(C17:1,n7)、油酸(C18:1,n9c)、二十碳一烯酸(C20:1,n9)。MUFA中C18:1,n9c含量最高,占MUFA的87%以上,是体现MUFA生理功能的主要成分,对肉类食品的风味品质也有影响<sup>[26]</sup>。从表中可看出,MUFA在整个酱牛肉加工过程中,除C16:1,n7外,整体变化不显著( $P>0.05$ )。酱牛肉样品中检出8种PUFA,分别为亚油酸(C18:2,n6)、 $\alpha$ -亚麻酸(C18:3,n3)、 $\gamma$ -亚麻酸(C18:3,n6)、二十碳三烯酸(C20:3,n9)、花生四烯酸(C20:4,n6)、二十碳戊烯酸(C20:5,n3)、二十二碳四烯酸(C22:4,n6)、二十二碳戊烯酸(C22:

5,n3)。C18:2,n6、C20:4,n6 和 C22:5,n3 是酱牛肉样品中 PUFA 的主要成分。从表 3 可看出,除 C18:2,n6 外,腌制工艺对各 PUFA 含量无显著影响( $P>0.05$ )。随着卤制和二次杀菌温度的升高,各含量均发生显著变化( $P<0.05$ ),C18:2,n6、C18:3,n3 随杀菌温度的升高呈显著降低( $P<0.05$ )趋势,

尤其是温度高于 105 °C 时,下降趋势更加明显。对于其它 PUFA,经 105 °C 以上温度处理后含量极显著下降( $P<0.05$ ),尤其是 C20:3,n9 和 C22:4,n6,110~120 °C 处理组中未检出,说明高温作用下 PUFA 发生分解。UFA 组分变化规律与黄业传等<sup>[27]</sup>研究结果一致。

表 2 酱牛肉样品中 SFA 含量  
Table 2 SFA content in sauce beef

脂肪酸种类	含量/(g/100 g 脂肪)						
	原料肉	腌制样品	卤制样品	90 °C 杀菌样品	105 °C 杀菌样品	110 °C 杀菌样品	120 °C 杀菌样品
C10:0	0.05 ± 0.00 <sup>a</sup>	0.06 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.06 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.06 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.08 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.07 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.06 ± 0.01 <sup>a</sup>
C12:0	0.07 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.08 ± 0.01 <sup>ab</sup>	0.07 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.06 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.09 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.10 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.12 ± 0.01 <sup>a</sup>
C14:0	1.24 ± 0.11 <sup>a</sup>	1.72 ± 0.16 <sup>ab</sup>	1.27 ± 0.12 <sup>b</sup>	1.92 ± 0.17 <sup>a</sup>	1.84 ± 0.17 <sup>a</sup>	1.68 ± 0.15 <sup>ab</sup>	1.95 ± 0.18 <sup>a</sup>
C15:0	0.18 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.20 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.36 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.32 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.24 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.21 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.25 ± 0.02 <sup>a</sup>
C16:0	15.68 ± 0.43 <sup>b</sup>	15.45 ± 1.04 <sup>b</sup>	17.76 ± 0.61 <sup>ab</sup>	17.39 ± 0.58 <sup>ab</sup>	19.1 ± 0.74 <sup>a</sup>	20.44 ± 0.86 <sup>a</sup>	20.95 ± 0.90 <sup>a</sup>
C17:0	0.74 ± 0.07 <sup>a</sup>	0.61 ± 0.06 <sup>a</sup>	0.91 ± 0.08 <sup>a</sup>	0.99 ± 0.09 <sup>a</sup>	0.89 ± 0.08 <sup>a</sup>	0.87 ± 0.08 <sup>a</sup>	0.94 ± 0.09 <sup>a</sup>
C18:0	24.63 ± 1.24 <sup>bc</sup>	24.96 ± 1.27 <sup>bc</sup>	24.55 ± 0.87 <sup>c</sup>	25.81 ± 0.35 <sup>b</sup>	25.22 ± 0.65 <sup>b</sup>	26.35 ± 0.85 <sup>a</sup>	27.54 ± 1.15 <sup>a</sup>
C20:0	—	0.03 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.11 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.11 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.15 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.13 ± 0.01 <sup>b</sup>

注:同行肩标小写字母不同表示差异显著( $P<0.05$ ),—代表未检出,下表同。

表 3 酱牛肉样品中各 UFA 含量  
Table 3 UFA content in sauce beef

脂肪酸种类	含量/(g/100 g 脂肪)						
	原料肉	腌制样品	卤制样品	90 °C 杀菌样品	105 °C 杀菌样品	110 °C 杀菌样品	120 °C 杀菌样品
C14:1,n5	—	0.50 ± 0.05 <sup>ab</sup>	0.13 ± 0.01 <sup>b</sup>	—	0.68 ± 0.06 <sup>a</sup>	0.75 ± 0.07 <sup>a</sup>	0.85 ± 0.08 <sup>a</sup>
C16:1,n7	1.73 ± 0.16 <sup>b</sup>	3.03 ± 0.28 <sup>a</sup>	0.99 ± 0.09 <sup>b</sup>	0.72 ± 0.07 <sup>a</sup>	3.21 ± 0.29 <sup>b</sup>	2.35 ± 0.21 <sup>b</sup>	3.54 ± 0.32 <sup>a</sup>
C17:1,n7	0.43 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.42 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.26 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.23 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.51 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.62 ± 0.06 <sup>a</sup>	0.59 ± 0.05 <sup>a</sup>
C18:1,n9c	34.05 ± 3.10 <sup>a</sup>	33.12 ± 3.01 <sup>a</sup>	34.6 ± 3.15 <sup>a</sup>	34.00 ± 3.09 <sup>a</sup>	32.22 ± 2.93 <sup>a</sup>	33.12 ± 3.01 <sup>a</sup>	34.03 ± 3.09 <sup>a</sup>
C18:2,n6	10.13 ± 0.92 <sup>a</sup>	9.11 ± 0.83 <sup>b</sup>	9.71 ± 0.88 <sup>ab</sup>	10.56 ± 0.96 <sup>a</sup>	9.35 ± 0.85 <sup>b</sup>	7.72 ± 0.70 <sup>bc</sup>	4.35 ± 0.40 <sup>d</sup>
C18:3,n3	0.64 ± 0.06 <sup>a</sup>	0.43 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.24 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.60 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.54 ± 0.05 <sup>ab</sup>	0.33 ± 0.03 <sup>bc</sup>	0.15 ± 0.01 <sup>c</sup>
C18:3,n6	0.20 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.21 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.20 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.17 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.12 ± 0.01 <sup>b</sup>	0.10 ± 0.01 <sup>b</sup>
C20:1,n9	0.10 ± 0.01 <sup>a</sup>	—	—	—	—	—	—
C20:3,n9	0.18 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.06 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.01 ± 0.00 <sup>b</sup>	0.02 ± 0.00 <sup>b</sup>	—	—
C20:4,n6	6.62 ± 0.60 <sup>a</sup>	6.63 ± 0.60 <sup>a</sup>	5.90 ± 0.54 <sup>a</sup>	5.43 ± 0.49 <sup>a</sup>	5.24 ± 0.48 <sup>a</sup>	4.65 ± 0.42 <sup>b</sup>	4.15 ± 0.38 <sup>b</sup>
C20:5,n3	0.69 ± 0.06 <sup>a</sup>	0.39 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.51 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.26 ± 0.02 <sup>ab</sup>	0.21 ± 0.02 <sup>c</sup>	0.23 ± 0.02 <sup>c</sup>	0.11 ± 0.01 <sup>c</sup>
C22:4,n6	0.52 ± 0.05 <sup>a</sup>	0.32 ± 0.03 <sup>a</sup>	0.46 ± 0.04 <sup>a</sup>	—	—	—	—
C22:5,n3	2.12 ± 0.19 <sup>a</sup>	2.58 ± 0.23 <sup>a</sup>	1.73 ± 0.16 <sup>ab</sup>	1.36 ± 0.12 <sup>ab</sup>	0.25 ± 0.02 <sup>bc</sup>	0.23 ± 0.02 <sup>c</sup>	0.19 ± 0.02 <sup>c</sup>

2.3.4 脂肪酸比例的变化 n-6 系列 PUFA 和 n-3 系列 PUFA 是主要的活性脂肪酸。n-6 PUFA/n-

3 PUFA 是评价脂肪酸健康比例的重要指标,n-6 PUFA/n-3 PUFA 的平衡可为人体生理生化反应

提供基础保障,若膳食中 n-6 PUFA 与 n-3 PUFA 比值过高则可增大患心血管疾病的风险<sup>[28]</sup>。由图 3 可知, 酱牛肉中 n-6 PUFA/n-3 PUFA 为 5.06~19.01。随着卤制和杀菌温度的升高, n-6 PUFA/n-3 PUFA 的比值呈上升趋势, 当杀菌温度超过 90 °C 时 n-6 PUFA/n-3 PUFA 的比值显著升高。WHO/FAO 推荐标准中人类膳食营养中 n-6 PUFA/n-3 PUFA 在 4.0 以下为宜, 而针对中国人的饮食结构和身体发育特点, 中国营养学会提出最佳比值为 4:1~6:1, 从本研究结果看, 该酱牛肉样品提取的脂肪中 n-6 PUFA/n-3 PUFA 比值较高, 尤其是高温杀菌后比值更高, 此结果与柯海瑞<sup>[29]</sup>对牛肉脂肪的研究结果一致。n-6 PUFA/n-3 PUFA 比值较高, 除与杀菌温度较高有关外, 还与原料肉有关, 这是因为 PUFA 主要从食物中摄取, 所选用原料肉为肉牛的饮食中 n-3 PUFA 质量分数偏低。

PUFA 与 SFA 的比值是衡量脂肪酸营养价值高、低的另一个重要指标, SFA 摄入较多容易引起心血管疾病, 而缺少某些 SFA 也影响人体正常生理机能。Enser 等<sup>[30]</sup>和英国卫生部门建议脂肪酸的 PUFA/SFA 应高于 0.45。本研究中原料肉样品的 PUFA/SFA 值为 0.5, 随加工的进行, 比值呈降低趋势, 卤制结束后比值为 0.42, 低于 0.45。随着杀菌温度的升高, PUFA/SFA 值继续降低, 杀菌温度 105~120 °C 时, 样品中 PUFA/SFA 值显著低于 ( $P < 0.05$ ) 原料肉样品, 主要由于高温杀菌作用下 PUFA 含量降低和 SFA 含量升高的结果。由此说明杀菌温度 90 °C 内对脂肪酸组成影响较小, 可最大程度地保持酱牛肉中原有的营养成分。

#### 2.4 不同工艺条件下酱牛肉脂肪氧化结果

肉制品加工过程中受到热和氧气的作用, 容易发生脂肪的自氧化。当油脂氧化酸败时会产生醛、酮、醇、酯、烃等产物。当脂质适度氧化形成的醛、酮、醇等物质对肉的芳香气味有积极影响, 而过度的氧化则促使产品形成哈变味等不良气味。脂质的过氧化值(Peroxide value, POV)是衡量油脂质量的重要指标, 能够反映脂质初级氧化的程度。丙二醛是油脂中 UFA 氧化分解后的次级产物, 其含量常采用硫代巴比妥酸值(Thiobarbituric acid reactive substance, TBARS)表征, 能够反映

酱牛肉样品中脂质二次氧化程度<sup>[31]</sup>。

酱牛肉加工过程中不同工艺点 POV 和 TBARS 含量变化如图 4 所示。酱牛肉原料肉样品的 POV 值较低, 为 0.052 g/100 g。经腌制后, POV 值略有增加, 变化差异不显著 ( $P > 0.05$ ), 可能是低温腌制工艺脂肪氧化进程缓慢。经卤制后, POV 显著增加 ( $P < 0.05$ ), 达到最大值 0.078 g/100 g, 可能是由于卤制时高温、长时间作用导致脂肪氧化加速。随着二次杀菌温度的升高, POV 值呈降低趋势, 可能由于二次杀菌加速脂肪氧化物进一步氧化分解所致。从图 4 可看出, 原料肉中 TBARS 值较低 (0.11 mg/kg), 随着加工的进行, TBARS 值呈

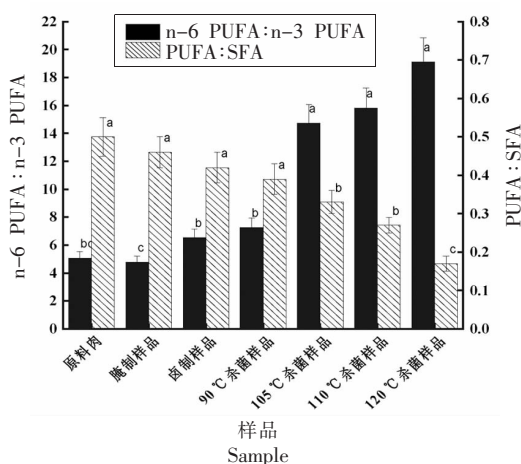


图 3 酱牛肉样品中脂肪酸比例变化

Fig.3 Changes of n-6 PUFA/n-3 PUFA and PUFA/SFA in sauce beef

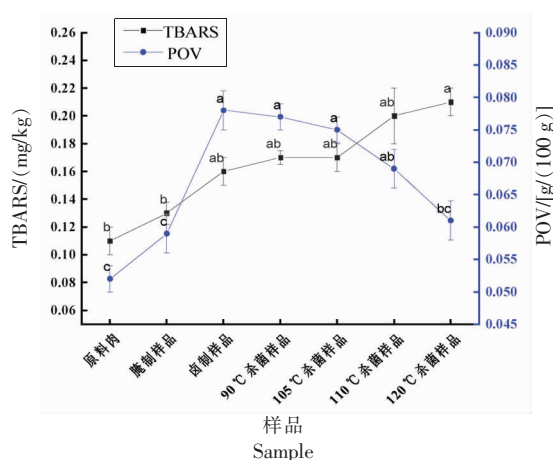


图 4 酱牛肉样品 TBARS 和 POV 变化

Fig.4 Changes of TBARS and POV in sauce beef

逐渐上升趋势,120℃杀菌样品 TBARS 值最高(0.21 mg/kg),说明脂肪氧化程度逐渐加剧,不断生成次级氧化产物,当杀菌温度低于105℃时,样品二级氧化程度较低。杀菌工艺可以显著影响酱牛肉的品质<sup>[32]</sup>,如田万强等<sup>[33]</sup>在对猪、牛、羊肉脂肪氧化的研究中也证实高温处理是影响脂肪氧化的关键因素。脂质适度氧化形成的醛、酮、醇等物质对肉的芳香气味有积极影响,过度氧化则促使产品形成哈变味等不良气味<sup>[34]</sup>。前期研究<sup>[6]</sup>发现,105℃杀菌样品中醛和酮类物质含量最高,此类物质嗅觉阈值较低,对肉的风味贡献较大,可能在该温度杀菌时酱牛肉样品脂肪氧化适度,形成肉类风味物质较为丰富。此外,蛋白质氧化降解和美拉德反应等也可以影响肉的特征风味。

## 2.5 不同工艺条件下酱牛肉气味活性成分及主成分分析

表4和表5列出不同酱牛肉样品中 OAV 大于1的挥发性风味物质,此类物质的察觉阈值相对较低,对产品的总体风味贡献较大。7组酱牛肉样品中,对风味贡献较大的化合物分别有9,13,16,11,12,16,19种,挥发性风味物质的 OAV 不仅与风味物质总量,也与其在水中的察觉阈值有关。醛、酮类化合物阈值较低,从酱牛肉样品中检出多种醛类物质,其中己醛、庚醛、辛醛、壬醛、反式-2-壬醛主要来源于 C18:1,*n*9c、C18:2,*n*6、C18:3,*n*3 及 C20:4,*n*6 等 UFA 的氧化和分解<sup>[35]</sup>,易形成蒸煮气味,酮类化合物则可能是由 PUFA 的热氧化或氨基酸降解产生,如2-庚酮是由 C18:2,*n*6 氧化而成<sup>[36]</sup>。一些醇类物质浓度较高时会使人产生不愉快的气味,例如1-辛烯-3-醇是 C18:2,*n*6 氢过氧化物的降解产物,低浓度1-辛烯-3-醇有类似蘑菇的香气,高浓度时常被认为是异味和腥味的来源<sup>[37]</sup>。酱牛肉样品中乙酸乙酯、芳樟醇、壬醛、正辛醛、反-2-壬醛、4-烯丙基苯甲醚、2-戊基呋喃 OAV 较高,可能对酱牛肉的风味有重要贡献。酱牛肉风味形成和劣变是原辅料、加工工艺和贮藏条件等因素综合作用的结果。同一特征风味物质生成途径也可能是多样的,酱牛肉样品中气味活性成分与脂质变化并未形成一致的变化规律。

采用主成分分析法分析表3中 OAV 大于1

的气味活性成分,如图5和图6所示。第1主成分贡献率为46.94%,第2主成分贡献率为16.92%,第3主成分13.62%,累计贡献率为77.48%。由图5载荷图可看出,第1主成分主要贡献物质为芳樟醇,其次为乙酸乙酯、2-戊基呋喃、4-烯丙基苯甲醚和2-壬酮;第2主成分主要贡献物质为癸酸乙酯,其次为1-壬醇;第3主成分主要贡献物质为反-2-壬烯醛,其次是1-辛烯-3-醇、十四醛、3-羟基-2-丁酮和正戊醇,与 OAV 结果基本一致。通过图6比较样品间坐标距离,可看出样品分布较为分散,表明样品间气味活性成分存在差异,酱牛肉加工工艺和不同杀菌温度对酱牛肉气味活性成分有明显影响,与柯海瑞<sup>[29]</sup>研究结果一致。从得分图中还可看出90℃杀菌和105℃杀菌样品在第1主成分水平距离接近,说明主要贡献气味活性成分接近。结合图5和图6分析发现正戊醇、己醛与原料肉呈正相关关系,庚醛与腌制样品呈正相关关系,3-羟基-2-丁酮、十四醛和癸酸乙酯与卤制样品正相关,2-乙基-1-己醇、十四烷醛、癸醛、壬醛、2-壬酮、2-戊基呋喃和乙酸乙酯等与卤制样品和110℃杀菌样品正相关,3-羟基-2-丁酮、4-烯丙基苯甲醚和芳樟醇与90℃杀菌样品105℃杀菌样品和120℃杀菌样品正相关。

## 2.6 脂肪酸、脂肪氧化与气味活性成分相关性分析

将酱牛肉样品中脂肪酸、TBARS 和 POV 与气味活性成分进行皮尔逊相关性分析,结果如图7所示,C10:0 与壬醛、甲基庚稀酮呈显著正相关关系( $P<0.05$ );C15:0 与辛酸乙酯和癸醛呈显著正相关关系( $P<0.05$ );C16:0 与2-壬酮、2-戊基呋喃呈显著正相关关系( $P<0.05$ ),与正辛醇、庚醛呈显著负相关关系( $P<0.05$ );C17:0 与苯甲醛和芳樟醇呈显著正相关关系( $P<0.05$ ),与庚醛呈显著负相关关系( $P<0.05$ );C12:0、C17:1,*n*7 和 C18:0 与2-乙基-1-己醇呈显著正相关关系( $P<0.05$ ),C18:2,*n*6 与2-乙基-1-己醇呈显著负相关关系( $P<0.05$ );C18:3,*n*3 与2-庚酮呈显著负相关关系( $P<0.05$ );C20:0 与芳樟醇、壬醛、甲基庚稀酮、2-壬酮和4-烯丙基苯甲醚呈显著正相关关系( $P<0.05$ ),与正戊醇、正辛醇和庚醛呈显著负相关关系( $P<0.05$ );C20:1,*n*9 与正戊醇、1-辛烯-3-醇、庚醛和反-2-

表4 酱牛肉样品气味活性成分

Table 4 Odor active components in sauce beef								
化合物名称	原料肉	腌制样品/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	卤制样品/( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	90 °C杀菌样品/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	105 °C杀菌样品/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	110 °C杀菌样品/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	120 °C杀菌样品/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	
乙酸乙酯	—	26.11 ± 0.81 <sup>e</sup>	282.72 ± 10.03 <sup>a</sup>	100.12 ± 10.81 <sup>d</sup>	180.92 ± 7.42 <sup>b</sup>	152.82 ± 7.15 <sup>c</sup>	112.05 ± 2.75 <sup>d</sup>	
辛酸乙酯	—	22.97 ± 4.66 <sup>bc</sup>	54.04 ± 16.52 <sup>a</sup>	25.48 ± 4.41 <sup>bc</sup>	16.79 ± 3.33 <sup>c</sup>	32.23 ± 4.94 <sup>b</sup>	23.93 ± 6.32 <sup>bc</sup>	
癸酸乙酯	—	23.92 ± 0.52 <sup>b</sup>	118.45 ± 6.32 <sup>a</sup>	—	—	118.45 ± 2.21 <sup>a</sup>	25.53 ± 1.25 <sup>b</sup>	
正戊醇	160.71 ± 10.21 <sup>a</sup>	52.57 ± 4.32 <sup>b</sup>	—	—	—	—	—	
1-辛烯-3-醇	70.53 ± 5.21 <sup>a</sup>	9.72 ± 1.69 <sup>e</sup>	21.42 ± 3.56 <sup>d</sup>	23.83 ± 5.54 <sup>cd</sup>	35.61 ± 6.81 <sup>b</sup>	30.04 ± 3.62 <sup>bc</sup>	28.3 ± 7.32 <sup>cd</sup>	
正庚醇	365.53 ± 12.32 <sup>b</sup>	433.52 ± 26.58 <sup>a</sup>	—	123.25 ± 9.62 <sup>cd</sup>	76.5 ± 5.21 <sup>d</sup>	140.25 ± 11.25 <sup>c</sup>	—	
2-乙基-1-己醇	124.2 ± 10.21 <sup>c</sup>	86.43 ± 5.64 <sup>c</sup>	—	—	—	264.62 ± 22.54 <sup>b</sup>	307.81 ± 56.36 <sup>a</sup>	
芳樟醇	—	3.78 ± 0.21 <sup>e</sup>	298.68 ± 25.26 <sup>c</sup>	201.48 ± 11.36 <sup>c</sup>	246.72 ± 21.02 <sup>b</sup>	218.28 ± 20.31 <sup>c</sup>	135.9 ± 12.36 <sup>d</sup>	
正辛醇	155.99 ± 11.36 <sup>b</sup>	244.05 ± 20.31 <sup>a</sup>	42.77 ± 2.65 <sup>e</sup>	65.42 ± 3.26 <sup>c</sup>	60.38 ± 5.21 <sup>cd</sup>	67.93 ± 4.21 <sup>c</sup>	47.82 ± 5.21 <sup>de</sup>	
1-壬醇	13.22 ± 2.69 <sup>e</sup>	174.72 ± 12.36 <sup>a</sup>	—	32.31 ± 2.31 <sup>b</sup>	—	—	45.96 ± 2.36 <sup>b</sup>	
己醛	25.5 ± 6.98 <sup>b</sup>	8.12 ± 1.02 <sup>e</sup>	18.04 ± 1.03 <sup>b</sup>	—	12.81 ± 0.95 <sup>bc</sup>	—	12.42 ± 1.02 <sup>bc</sup>	
庚醛	31.89 ± 5.14 <sup>a</sup>	20.89 ± 5.01 <sup>b</sup>	—	—	—	—	—	
辛醛	87.11 ± 9.62 <sup>cd</sup>	126.52 ± 10.23 <sup>a</sup>	103.94 ± 9.65 <sup>ab</sup>	71.35 ± 5.52 <sup>cd</sup>	67.74 ± 8.62 <sup>d</sup>	99.31 ± 10.33 <sup>abc</sup>	81.5 ± 7.01 <sup>cd</sup>	
壬醛	219.22 ± 15.63 <sup>d</sup>	274.93 ± 22.68 <sup>c</sup>	344.60 ± 25.98 <sup>ab</sup>	325.22 ± 30.14 <sup>ab</sup>	352.82 ± 24.58 <sup>ab</sup>	374.61 ± 25.68 <sup>a</sup>	305.81 ± 26.64 <sup>bc</sup>	
癸醛	11.91 ± 2.62 <sup>e</sup>	10.71 ± 1.65 <sup>e</sup>	64.41 ± 6.01 <sup>a</sup>	18.04 ± 1.02 <sup>bc</sup>	20.49 ± 1.36 <sup>bc</sup>	25.71 ± 2.54 <sup>b</sup>	24.81 ± 1.69 <sup>b</sup>	
苯甲醛	87.5 ± 4.65 <sup>d</sup>	73.52 ± 4.36 <sup>d</sup>	199.51 ± 11.21 <sup>c</sup>	308.07 ± 28.36 <sup>b</sup>	374.51 ± 20.36 <sup>a</sup>	161.08 ± 10.68 <sup>c</sup>	378.14 ± 23.14 <sup>a</sup>	
反式-2-壬醛	8.7 ± 0.68 <sup>a</sup>	—	3.11 ± 0.24 <sup>c</sup>	—	5.01 ± 0.35 <sup>b</sup>	4.04 ± 0.67 <sup>bc</sup>	4.83 ± 0.88 <sup>b</sup>	
十二醛	—	3.62 ± 0.35 <sup>bc</sup>	4.41 ± 0.26 <sup>b</sup>	3.92 ± 0.65 <sup>b</sup>	—	9.80 ± 1.02 <sup>b</sup>	—	
十四醛	32.33 ± 1.02 <sup>bc</sup>	13.25 ± 0.95 <sup>c</sup>	94.87 ± 8.51 <sup>a</sup>	36.57 ± 2.12 <sup>bc</sup>	—	65.72 ± 2.07 <sup>ab</sup>	59.36 ± 6.98 <sup>ab</sup>	
2-庚酮	1.41 ± 0.21 <sup>e</sup>	—	245.21 ± 19.52 <sup>a</sup>	85.42 ± 8.30 <sup>c</sup>	44.81 ± 2.14 <sup>d</sup>	219.8 ± 15.69 <sup>b</sup>	238.12 ± 22.65 <sup>ab</sup>	
3-羟基-2-丁酮	560.14 ± 23.36 <sup>bc</sup>	8.02 ± 0.47 <sup>d</sup>	672.11 ± 23.65 <sup>b</sup>	704.04 ± 40.36 <sup>b</sup>	376.05 ± 10.25 <sup>c</sup>	904.12 ± 85.65 <sup>a</sup>	560.11 ± 41.33 <sup>bc</sup>	
甲基庚烯酮	19.04 ± 0.95 <sup>d</sup>	15.64 ± 1.02 <sup>d</sup>	37.4 ± 1.02 <sup>cd</sup>	72.08 ± 6.21 <sup>b</sup>	127.16 ± 9.32 <sup>a</sup>	65.28 ± 5.21 <sup>bc</sup>	74.12 ± 6.51 <sup>b</sup>	
2-壬酮	6.08 ± 0.42 <sup>c</sup>	4.94 ± 0.32 <sup>c</sup>	47.12 ± 2.03 <sup>a</sup>	27.74 ± 1.02 <sup>b</sup>	26.98 ± 1.52 <sup>b</sup>	57.38 ± 4.22 <sup>a</sup>	40.28 ± 1.03 <sup>ab</sup>	
4-烯丙基苯甲醛	—	10.08 ± 0.21 <sup>f</sup>	2 667.68 ± 122.02 <sup>a</sup>	1 647.2 ± 120.36 <sup>c</sup>	2 461.6 ± 220.36 <sup>b</sup>	1 446.4 ± 132.02 <sup>d</sup>	988.48 ± 75.02 <sup>e</sup>	
2-戊基呋喃	—	20.47 ± 6.95 <sup>f</sup>	253.58 ± 20.14 <sup>b</sup>	132.12 ± 10.21 <sup>d</sup>	70.41 ± 4.21 <sup>e</sup>	310.59 ± 28.14 <sup>b</sup>	234.38 ± 19.52 <sup>e</sup>	
总和	1 981.01 ± 123.28 <sup>d</sup>	1 668.50 ± 132.32 <sup>d</sup>	5 574.07 ± 315.61 <sup>a</sup>	4 003.66 ± 301.58 <sup>c</sup>	4 557.31 ± 353.02 <sup>b</sup>	4 768.46 ± 400.15 <sup>b</sup>	3 729.66 ± 327.35 <sup>c</sup>	



表 5 酱牛肉样品气味活性成分 OAV 值  
Table 5 OAV value of odor active components in sauce beef

化合物名称	气味描述	阈值/ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) <sup>[12]</sup>	原料肉	腌制样品	卤制样品	90 °C 杀菌 样品	105 °C 杀菌 样品	110 °C 杀菌 样品	120 °C 杀菌 样品
乙酸乙酯	凤梨味	5.000	—	5.22	56.54	20.02	36.18	30.56	22.40
辛酸乙酯	水果味、脂肪味	19.300	—	1.19	2.80	1.32	0.87	1.67	1.24
癸酸乙酯	葡萄味	23.000	—	1.04	5.15	—	—	5.15	1.11
正戊醇	香脂味	150.200	1.07	0.35	—	—	—	—	—
1-辛烯-3-醇	蘑菇味	10.000	7.05	0.97	2.14	2.38	3.56	3.00	2.83
正庚醇	化学药品味	425.000	0.86	1.02	—	0.29	0.18	0.33	—
2-乙基-1-己醇	玫瑰香	270.000	0.46	0.32	—	—	—	0.98	1.14
芳樟醇	花香、薰衣草香	6.000	—	0.63	49.78	33.58	41.12	36.38	22.65
正辛醇	化学制品味、金属味、烧焦味	125.800	1.24	1.94	0.34	0.52	0.48	0.54	0.38
1-壬醇	脂肪味	45.500	0.29	3.84	—	0.71	—	—	1.01
己醛	草味、牛油味、脂肪味	5.000	5.10	1.62	3.60	—	2.56	—	2.48
庚醛	脂肪味、柑橘味、酸馊味	2.800	11.39	7.46	—	—	—	—	—
辛醛	脂肪味、肥皂味、柠檬味	0.587	148.38	215.50	177.00	121.47	115.33	169.17	138.84
壬醛	脂肪味、柑橘味	1.100	199.27	249.91	313.27	295.64	320.73	340.55	278.00
癸醛	肥皂味、橘子皮味、牛油味	3.000	3.97	3.57	21.47	6.00	6.83	8.57	8.27
苯甲醛	杏仁味、焦糖味	350.000	0.25	0.21	0.57	0.88	1.07	0.46	1.08
反-2-壬烯醛	黄瓜味、脂肪味	0.190	45.79	—	16.32	—	26.32	21.05	25.26
十二醛	百合味、脂肪味、柑橘味	2.000	—	1.80	2.20	1.95	—	4.90	—
十四醛	花香、蜡味	53.000	0.61	0.25	1.79	0.69	—	1.24	1.12
2-庚酮	肥皂味	140.000	0.01	—	1.75	0.61	0.32	1.57	1.70
3-羟基-2-丁酮	黄油味、奶油味	800.000	0.70	0.01	0.84	0.88	0.47	1.13	0.70
甲基庚烯酮	胡椒味、蘑菇味、橡胶味	68.000	0.28	0.23	0.55	1.06	1.87	0.96	1.09
2-壬酮	热牛奶味、肥皂味	38.000	0.16	0.13	1.24	0.73	0.71	1.51	1.06
4-烯丙基苯甲醚	甘草味、八角味	16.000	—	0.63	166.73	102.95	153.85	90.40	61.78
2-戊基呋喃	青豆味、黄油味	5.800	—	3.53	43.72	22.78	12.14	53.55	40.41

注：—表示未鉴定出该物质或 RI 因保留时间不在正构烷烃范围内而无法计算；气味通过 <http://www.flavornet.org/index.html> 查阅，仅列出 OAV 大于 1 的风味物质。

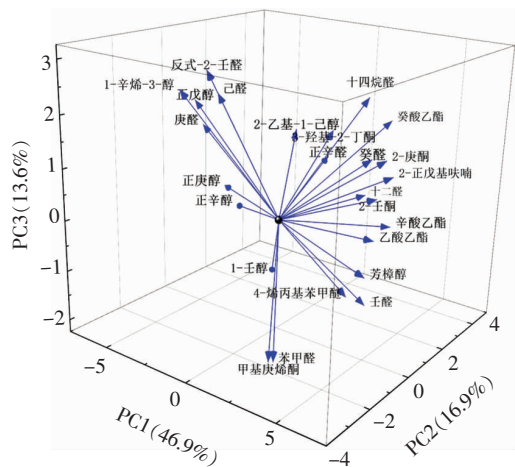


图5 主成分分析载荷图

Fig.5 Correlation loading plot of PCA

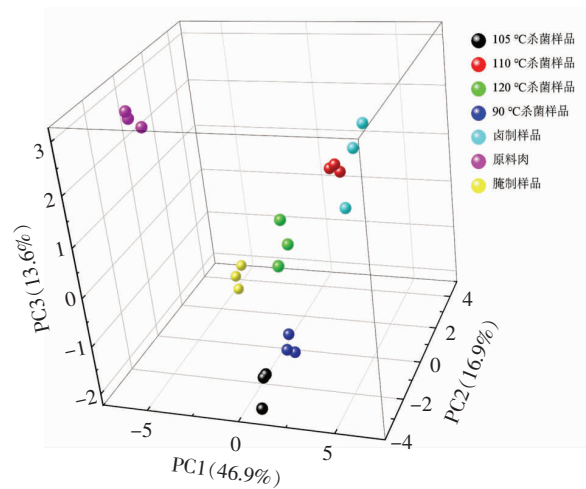
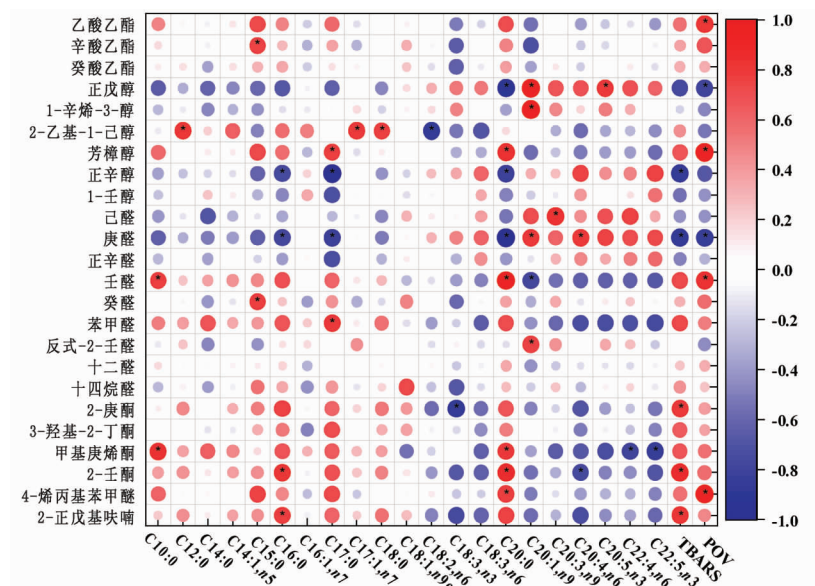


图6 主成分分析得分图

Fig.6 Correlation score plot of PCA

壬醛呈显著正相关关系 ( $P < 0.05$ ), 与壬醛呈显著负相关关系 ( $P < 0.05$ ); C20:3, n9 与己醛呈显著正相关关系 ( $P < 0.05$ ); C20:4, n6 与庚醛呈显著正相关关系 ( $P < 0.05$ ), 与2-壬酮呈显著负相关关系 ( $P < 0.05$ ); C20:5, n3 与正戊醇呈显著正相关关系 ( $P < 0.05$ ); C22:4, n6 和 C20:5, n3 与甲基庚稀酮呈显著负相关关系 ( $P < 0.05$ ); TBARS 与2-庚酮、2-壬酮、2-正戊基咪唑呈显著正相关关系 ( $P < 0.05$ ), 与正辛醇、庚醛呈显著负相关关系 ( $P < 0.05$ ); POV

与乙酸乙酯、芳樟醇、壬醛和4-烯丙基苯甲醚呈显著正相关关系 ( $P < 0.05$ ), 与正戊醇和庚醛呈显著负相关关系 ( $P < 0.05$ )。结合主成分分析中不同工艺样品相关的主要特征气味活性成分分析, SFA 中 C10:0、C16:0、C12:0、C18:0、C20:0 和 UFA 中 C17:1, n7、C18:2, n6、C20:1, n9、C20:3, n9、C20:5, n3 等脂肪酸变化和脂肪氧化对酱牛肉气味产生重要影响。



注: \* 代表  $P < 0.05$  下显著相关。

图7 酱牛肉样品脂肪酸和脂肪氧化与气味活性成分相关性

Fig.7 Correlations of fatty acids, fat oxidation and odor active components in sauce beef

### 3 结论

综上,热杀菌处理可以明显影响酱牛肉样品脂肪变化。酱牛肉加工过程中滚揉腌制工艺可以增加样品的酸价,卤制样品的酸价最低,随杀菌温度的升高酸价变高。酱牛肉样品中磷脂含量最高,随杀菌温度的升高磷脂含量降低,游离氨基酸含量升高。腌制和卤制对酱牛肉样品总脂肪酸组成和含量的影响不显著。二次杀菌会增加SFA的含量,减少UFA的含量,尤其105℃以上热杀菌对酱牛肉的总脂肪酸含量影响显著,SFA含量明显上升,PUFA含量显著降低,并直接影响UFA含量的变化。不同处理下MUFA变化不明显,C18:1, n9c是酱牛肉样品中MUFA中主要成分;C18:2, n6、C20:4, n6和C22:5, n3是酱牛肉样品中PUFA的主要成分,卤制和二次杀菌可使PUFA含量显著降低,而105℃以上的杀菌温度可明显破坏PUFA的组成,减少PUFA的种类和含量。随着腌制、卤制的进行和杀菌温度升高, n-6 PUFA/n-3 PUFA值逐渐升高,PUFA/SFA值逐渐降低,105℃以上的杀菌温度可以显著增加产品的脂肪氧化,同时促进脂肪酸氧化分解;脂肪酸与气味活性成分变化显著相关,脂肪氧化与2-庚酮、2-壬酮、2-戊基呋喃、乙酸乙酯、芳樟醇、壬醛、4-烯丙基苯甲醚等气味活性成分显著相关。

### 参 考 文 献

- [1] 付丽, 刘旖旎, 高雪琴, 等. 不同杀菌条件对酱牛肉品质的影响[J]. 肉类研究, 2019, 33(1): 7-13.  
FU L, LIU Y N, GAO X Q, et al. Effect of different sterilization conditions on quality of spice beef [J]. Meat Research, 2019, 33(1): 7-13.
- [2] GATELLIER P, KONDOJOYAN A, PORTANGUEN S, et al. Effect of cooking on protein oxidation in n-3 polyunsaturated fatty acids enriched beef. Implication on nutritional quality[J]. Meat Science, 2010, 85(4): 645-650.
- [3] DONG X F, FU H, CHANG S J, et al. Textural and biochemical changes of scallop *Painopea tenyessoensis adductor* muscle during low-temperature long-time (LTLT) processing[J]. International Journal of Food Properties, 2018, 20(sup3): 1-13.
- [4] FAN X J, LIU S Z, LI H H, et al. Effects of *Portulacaoleracea* L. extract on lipid oxidation and color of pork meat during refrigerated storage [J]. Meat Science, 2019, 147: 82-90.
- [5] ZHU N, WANG S W, ZHAO B, et al. Label-free proteomic strategy to identify proteins associated with quality properties in sauced beef processing[J]. Food Bioscience, 2021, 42: 1-12.
- [6] 吴倩蓉, 朱宁, 陈松, 等. 加工工艺对酱牛肉中蛋白质降解及风味物质的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(12): 76-84.  
WU Q R, ZHU N, CHEN S, et al. Changes in protein degradation and flavor substance in sauce beef during processing[J]. Food Science, 2021, 42(12): 76-84.
- [7] 陈立业, 郭兆斌, 刘耀娜, 等. 不同卤制方式对酱牛肉营养品质和质构特性的影响[J]. 粮食科技与经济, 2019, 44(8): 104-107.  
CHEN L Y, GUO Z B, LIU Y N, et al. Effects of different cooking methods on nutritional quality and texture properties of spice beef[J]. Grain Science and Technology and Economy, 2019, 44(8): 104-107.
- [8] ALFAIA C M M, ALVES S P, LOPES A F, et al. Effect of cooking methods on fatty acids, conjugated isomers of linoleic acid and nutritional quality of beef intramuscular fat[J]. Meat Science, 2010, 84(4): 769-777.
- [9] FRANK D, BALL A, HUGHES J, et al. Sensory and flavor chemistry characteristics of australian beef: Influence of intramuscular fat, feed, and breed[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(21): 4299-4311.
- [10] KANOKRUANGRONG S, BIRCH J, AHMED B A. Processing effects on meat flavor[M]// MELTON L, SHAHIDI F, VARELIS P, ed. Encyclopedia of Food Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2019: 302-308.
- [11] 侯宝睿, 黄现青, 孟静南, 等. 气调包装对酱牛肉脂肪氧化稳定性和脂肪酸含量变化的影响[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(7): 181-185.  
HOU B R, HUANG X Q, MENG J N, et al. Effects of modified atmosphere packaging on fat oxidation stability and fatty acid content of sauce beef [J]. Journal of Anhui Agricultural Science, 2019, 47(7): 181-185.

- [12] 里奥·范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2018: 5.  
VAN L J. Compilations of odour threshold values in air, water and other media[M]. Beijing: Science and Technology of China Press, 2018: 5.
- [13] 李素, 周慧敏, 赵冰, 等. 卤汤牛肉贮藏过程中挥发性风味物质分析[J]. 食品科学, 2020, 41(18): 203-209.  
LI S, ZHOU H M, ZHAO B, et al. Analysis of volatile flavor compounds in stewed beef with broth during storage[J]. Food Science, 2020, 41(18): 203-209.
- [14] FOLCH L M, SLOANE G H S. A simple method for isolation and purification of total lipids from animal tissues[J]. Journal of Biological Chemistry, 1957, 226(1): 497-509.
- [15] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中酸价的测定: GB 5009.229-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-4.  
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standards, determination of acid value in food: GB 5009.229-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1-4.
- [16] JUANEDA P, ROCQUELIN G. Rapid and convenient separation of phospholipids and nonphosphorus lipids from rat heart using silica cartridges [J]. Lipids, 1985, 20(1): 40-41.
- [17] GANDEMER G, MORVAN-MAHI B, MEYNIER A M, et al. Quantitative and qualitative analysis of free fatty acids in meat products using ion exchange resin [C]. Kulmbach: In Proceedings of 37<sup>th</sup> International Congress of Meat Science and Technology, 1991: 1139-1142.
- [18] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定: GB 5009.168-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-13.  
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standard, determination of fatty acid in food: GB 5009.168-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1-13.
- [19] 周慧敏, 赵燕, 任双, 等. 杀菌温度对乳化肠中脂肪酸组成和脂肪氧化的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(11): 26-31.  
ZHOU H M, ZHAO Y, REN S, et al. Effect of sterilization temperature on fatty acid composition and lipid oxidation of emulsified sausage [J]. Food Science, 2018, 39(11): 26-31.
- [20] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定: GB 5009.227-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-6.  
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standards, determination of peroxide value in food: GB 5009.227-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1-6.
- [21] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中丙二醛的测定: GB 5009.181-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1-6.  
National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standards, determination of malondialdehyde in food: GB 5009.181-2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 1-6.
- [22] 李素, 周慧敏, 张顺亮, 等. 不同加水量腌制酱牛肉中挥发性风味物质变化[J]. 食品科学, 2019, 40(10): 199-205.  
LI S, ZHOU H M, ZHANG S L, et al. Changes of volatile flavor compounds in spiced beef marinated with different water contents[J]. Food Science, 2019, 40(10): 199-205.
- [23] 余顺波, 陈长艳, 张品, 等. 11种食用植物油的脂肪酸组成及主要营养成分含量[J]. 贵州农业科学, 2022, 50(7): 113-120.  
YU S B, CHEN C Y, ZHANG P, et al. Fatty acid composition and main nutritional composition of 11 kinds of edible vegetable oils[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2022, 50(7): 113-120.
- [24] 柯海瑞, 康怀彬, 程伟伟, 等. 高温处理对牛肉脂肪酸及脂肪氧化的影响[J]. 食品与机械, 2019, 35(12): 63-69.  
KE H R, KANG H B, CHENG W W, et al. Effects of high temperature treatment on fatty acids and fat oxidation[J]. Food and Machinery, 2019, 35(12): 63-69.
- [25] BAGGIO S R, BRAGAGNOLO N. The effect of heat treatment on the cholesterol oxides, cholesterol, total lipid and fatty acid contents of processed meat products[J]. Food Chemistry, 2006, 95(4): 611-619.
- [26] 曹芝. 内蒙古不同杂交品种肉牛生产性状比较研究

- [D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2012: 48-49.
- CAO Z, Comparative studies on performance of crossbred beef from different breed combination in inner mongolia[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2012: 48-49.
- [27] 黄业传, 李洪军, 秦刚, 等. 不同加工方式与时间对猪肉脂肪含量和脂肪酸组成的影响[J]. 食品工业科技, 2012, 33(1): 159-163, 174.
- HUANG Y C, LI H J, QIN G, et al. Effect of processing methods and time on intramuscular lipid content and fatty acid composition of pork[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(1): 159-163, 174.
- [28] 代小维, 梅放, 王萍, 等. 广州成人膳食 n-6/n-3 脂肪酸比值与心血管疾病危险因素的关系[J]. 营养学报, 2012, 34(2): 114-118.
- DAI X W, MEI F, WAGN P, et al. Association of dietary n-6/n-3 fatty acid ratio and the risk factors of cardiovascular disease in adults in Guangzhou[J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2012, 34(2): 114-118.
- [29] 柯海瑞. 高温处理对牛肉脂肪及挥发性风味物质的影响研究[D]. 洛阳: 河南科技大学, 2020: 10-25.
- KE H R, Effect of high temperature treatment on beef fat and volatile flavors[D]. Luoyang: Henan University of Science and Technology, 2020: 10-25.
- [30] ENSER M, HALLETT G H, HEWETT B, et al. Fatty acid content and composition of UK beef and lamb muscle in relation to production system and implications for human nutrition[J]. Meat Science, 1998, 49(3): 329-341.
- [31] VASANTHIC, VENKATARAMANUJAM V, DUSHYANTHAN K. Effect of cooking temperature and time on the physico-chemical, histological and sensory properties of female carabeef (buffalo) meat[J]. Meat Science, 2007, 76(2): 274-280.
- [32] 刘珊, 吴香, 黄俊逸, 等. 杀菌和贮藏方式对酱牛肉的微生物和品质的影响[J]. 食品科技, 2020, 45(3): 151-158.
- LIU S, WU X, HUAGN J Y, et al. Effects of sterilization and storage methods on microorganisms and quality of sauce beef [J]. Food Science and Technology, 2020, 45(3): 151-158.
- [33] 田万强, 刘永锋, 李林强, 等. 热处理对牛、羊、猪肉肌内脂肪过氧化程度影响[J]. 家畜生态学报, 2016, 27(3): 34-38.
- TIAN W Q, LIU Y F, LI L Q, et al. Influence of heat treatment on lipid peroxidation degree of intramuscular fat from beef, mutton and pork[J]. Journal of Domestic Animal Ecology, 2016, 27(3): 34-38.
- [34] 金晓丽, 王武, 陈从贵, 等. 低钠配方对鸭肉脂肪氧化和风味的影响[J]. 肉类研究, 2014, 28(12): 1-5.
- JIN X L, WAGN W, CHEN C G, et al. Effect of Sodium reduction on lipid oxidation and flavor of duck sausage[J]. Meat Research, 2014, 28(12): 1-5.
- [35] 董庆利, 李保国, 管骁. 亚硝酸盐对腌腊肉制品风味的影响[J]. 肉类研究, 2008, 22(10): 55-59.
- DONG Q L, LI B G, GUAN X, et al. The effect of nitrite on the flavor of cured meat products[J]. Meat Research, 2008, 22(10): 55-59.
- [36] ANGELO A S, LEGENDRE M G, DUPUY H P. Identification of lipoxigenase -linoleate decomposition products by direct gaschromatography -mass spectrometry[J]. Lipids, 1980, 15(1): 45-49.
- [37] 龙斌, 王锡昌, 张凤桢, 等. 川鲶挥发性风味成分和脂肪酸分析[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 250-256.
- LONG B, WANG X C, ZHANG F P, et al. Analysis of volatile components and fatty acids in *Silurus meridionalis* Chen × *Silurus* spp. [J]. Food Science, 2013, 34(22): 250-256.

### Changes of Lipids and Odor Active Components of Sauce Beef during Processing and Sterilization

Li Su<sup>1</sup>, Wang Shouwei<sup>1</sup>, Zang Mingwu<sup>1\*</sup>, Wu Qianrong<sup>1</sup>, Huang Huijia<sup>2</sup>, Zhang Shunliang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>China Meat Research Centre, Beijing Academy of Food Science, Beijing 100068

<sup>2</sup>China National Accreditation Service for Conformity Assessment, Beijing 100062)

**Abstract** To study the lipids and active flavor substances of sauce beef during processing, gas chromatography-mass

spectrometry (GC-MS) and other technologies were used to detect and analyze acid value, fats, fatty acids content, lipid oxidation and odor active components in sauce beef samples, which included raw meat, tumble marination samples, cooking samples, and samples secondary sterilization at 90, 100, 110, 120 °C. Results showed that the acid value of cooking sample was the lowest (2.16 mg/g), acid value of sauce beef samples increased with the increase of sterilization temperature, samples sterilized at 120 °C had the highest acid value (3.68 mg/g). The content of phospholipid in raw meat was the highest (61.33 g/100 g fat). With the increase of sterilization temperature, the content of phospholipid decreased 52.21 g/100 g fat, and the free fatty acid content gradually increased to 13.57 g/100 g fat. Tumble marination and cooking had no significant ( $P>0.05$ ) effects on the total fatty acids in sauce beef. Thermal sterilization could increase the total content of saturated fatty acid(SFA) and decrease the content of (PUFA). UFA content was mainly affected by PUFA. Changes in MUFA were not significantly under different processes. Heat treatment could significantly( $P<0.05$ ) reduce the content of PUFA. Sterilization temperature above 105 °C could destroy the PUFA significantly. With the progress of the processing, n-6 PUFA/n-3 PUFA gradually increased and PUFA/SFA decreased. The sterilization temperature above 105 °C could significantly ( $P<0.05$ ) increase the degree of lipid oxidation and promote the decomposition of fatty acids. OAVs of nonanal, octanal, 4-allylanisole and linalool were higher in sauce beef samples. Fatty acids were significantly ( $P<0.05$ ) correlated with the changes of odor active components. Fat oxidation was significantly ( $P<0.05$ ) correlated with 2-heptanone, 2-nonone, 2-pentylfuran, ethyl acetate and so on. In summary, the processing temperature below 105 °C could slows down the deterioration of lipids in sauce beef, which can provide a theoretical reference for the quality control of sauce beef.

**Keywords** sauce beef; processing; fatty acid; lipid oxidation; odor active components