

基于 QDA 和 GC-MS 的热加工牛肉特征挥发性风味物质分析

谢雪华, 邱月, 王旭骅, 许蜜蜜, 张建友, 丁玉庭, 吕飞*

(浙江工业大学食品科学与工程学院 杭州 310014)

摘要 为明确不同热加工牛肉的特征挥发性风味物质,采用感官定量描述法(QDA)和气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术对 4 种热加工牛肉挥发性风味物质进行分析。结果表明:煎制、炒制牛肉风味相近,与煮制、烤制牛肉差异较大。煎制和炒制牛肉具有热油味、肝脏味及煎炒特有风味,烤制牛肉具有烤制特有风味。GC-MS 分析结果显示:醛类是热加工牛肉挥发性风味物质主要贡献物质。利用偏最小二乘回归(PLSR)分析 QDA 和 GC-MS 测试数据,结果显示:煎制和炒制牛肉特征风味物质为戊醛,烤制和煮制牛肉特征风味丰富,分别为壬醛、十五醛、(E)-2-辛烯醛、癸醛、蘑菇醇与庚醇、2-十一烯醛、(E)-2-癸烯醛、庚醛、辛醛、己醛。

关键词 热加工; 牛肉; 气相色谱-质谱法(GC-MS); 定量描述分析; 挥发性风味物质

文章编号 1009-7848(2023)05-0301-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.05.030

牛肉因富含蛋白质、维生素和矿物质且脂肪酸比例合理而备受消费者青睐^[1]。风味是驱动消费者选择的重要质量属性^[2],肉品风味主要受原料肉中风味前体物质组成和热加工方式的影响^[3]。在日常烹饪中,烤制、煎制、炒制和煮制是几种最为常见的热加工方式。在原料肉中风味前体物质基本一致的情况下,不同的热加工过程中与风味化合物形成相关的反应会有较大差异,从而形成各具特色的肉香味^[4]。目前,关于牛肉风味的研究大多聚焦于不同部位(即原料肉属性)或单一热加工方式的工艺参数对于风味形成的影响^[5-9],而对于不同热加工方式导致的牛肉风味及挥发性化合物组成差异的研究相对较少。

气相色谱-质谱(Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术是当前国内外广泛采用的食品挥发性风味物质检测方法。利用气相色谱的优良分离性和质谱鉴定的高选择性,可实现对样品中的风味化合物的准确定性和定量分析,并且已被成功用于牛肉风味的解析^[6,10]。宋泽等^[11]用 GC-MS 分析了不同部位牛肉的炖煮风味,共检测出 98 种挥发性物质,其中醛类物质最丰富。Wall 等^[7]研究了烧烤温度对不同部位牛肉挥发

性风味物质的影响,发现选择不同烧烤温度会改变牛肉的挥发性风味物质,且高温会使更多吡嗪物质产生。

感官定量描述法(Quantitative description analysis, QDA)作为一种描述性感官评定方法,通过对感官性质的定性和定量精确分析不同样品感官特性间的差异^[12]。仪器分析虽然能够避免感官评定的主观性,但是到目前为止,其分析数据并无法完全替代人对食品的感受。将仪器检测与感官评价结合,分析其中的相关性,仍是现阶段食品风味研究的重要手段。

本研究以牛里脊肉为原料,通过 QDA 和 GC-MS 分析,探究煮制、煎制、炒制、烤制 4 种热加工处理牛肉的感官特征和挥发性风味物质组成差异,并用 PLSR 法对香气活度值(Odor activity value, OAV)大于 0.1 的风味物质和 QDA 数据进行统计分析,以确定不同热加工牛肉的特征风味物质,为牛肉制品特征风味调控和质量评价体系的建立提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

牛里脊肉,玉米油(5 L/瓶),购自当地世纪联华超市。

2, 4, 6-三甲基吡啶($\geq 99.0\%$, GC),美国 Sigma 公司。

收稿日期: 2022-05-22

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2019C02081)

第一作者: 谢雪华,女,硕士生

通信作者: 吕飞 E-mail: lvfei_zju@163.com

1.2 仪器与设备

顶空固相微萃取手柄,75 μm CAR/PDMS SPME 萃取头,美国 Supelco 公司;7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司;C21-IH50E 电磁炉,浙江苏泊尔股份有限公司;ST28D-X7 电蒸烤箱,深圳市凯度电器有限公司。

1.3 样品处理

1.3.1 样品前处理 将新鲜牛里脊肉进行清洗、分割处理,先沿垂直于肌肉纤维方向将牛肉切成 1 cm 厚的片状,随后切成 3 cm \times 3 cm 的块状。切好的牛肉随机分成 4 组,每组 200 g (约 25~28 块)。热处理参数根据前期预试验感官评定结果确定,为直接反映不同热处理方式对牛肉风味的影响,烹饪过程中不添加任何调味料。

1.3.2 样品热加工

1.3.2.1 煮制 锅中加入 1 L 水,牛肉冷水下锅,水开后继续煮制 3 min,总计 8 min。

1.3.2.2 煎制 热锅 30 s 后,倒入食用油 20 g,待油温在 190~200 $^{\circ}\text{C}$ 范围时放入牛肉,煎制 5 min,期间翻面 3 次。

1.3.2.3 炒制 热锅 30 s 后,倒入食用油 20 g,热锅冷油,放入牛肉,不停翻炒 4 min。

1.3.2.4 烤制 烤箱 180 $^{\circ}\text{C}$ 预热 5 min,将牛肉置于烤盘上烤制 14 min,7 min 时翻面 1 次。

1.4 定量描述分析

邀请 10 名专业感官评定人员对本试验中的牛肉样品进行感官评价。经评定人员讨论分析,确定牛肉气味感官属性的描述词汇及其定义和评分参考(表 1)。样品采用 3 位随机数字编号,加工处理完成后立即呈递,评定分数采用 7 分制的强度等级来衡量每个描述词汇。每次评定由每个评定人员单独进行,并给每位人员提供无盐饼干和纯净水用于口腔清洁。

表 1 牛肉感官描述词汇的定义和参考

Table 1 Definition and reference of beef sensory description vocabulary

描述词汇	定义	参考
炖煮味	样品中被判为煮牛肉味的风味强度	牛肉在 100 $^{\circ}\text{C}$ 水中煮 10 min(7 分)
煎特有风味	样品中被判为煎牛肉味的风味强度	牛肉在 220 $^{\circ}\text{C}$ 煎制 5 min(7 分)
炒特有风味	样品中被判为炒牛肉味的气味强度	牛肉在 220 $^{\circ}\text{C}$ 炒制 5 min(7 分)
烤特有风味	样品中被判为烤牛肉味的风味强度	牛肉在 180 $^{\circ}\text{C}$ 烤制 15 min(7 分)
热油味	新鲜油经过加热后产生的气味	玉米油 10 mL,微波加热 3 min(7 分)
肝脏味	加热内脏的气味	牛肝在 100 $^{\circ}\text{C}$ 水中煮 10 min(7 分)
牛脂肪味	加热的牛脂肪气味	加热的牛油(7 分)

1.5 挥发性风味物质测定

1.5.1 SPME 条件 称取搅碎的牛肉样品 (2.0 \pm 0.1)g 于 20 mL 顶空瓶中,加入内标 300 μL (10^{-5} g/mL),置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中平衡 10 min,采用 75 μm CAR/PDMS SPME 萃取头在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下萃取 40 min。

1.5.2 GC 条件 HP-5MS 毛细管柱(30 m \times 0.250 mm,0.5 μm);升温程序:柱初温 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 200 $^{\circ}\text{C}$,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 230 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min。载气(He)流量 1.0 mL/min。解吸温度 250 $^{\circ}\text{C}$,解吸时间 5 min,不分流模式。

1.5.3 MS 条件 EI 能量源;电子能量 70 eV,质量扫描范围 35~450 m/z ,离子源温度 220 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.5.4 定性定量 将挥发物质谱图与 NIST 2014 谱库进行比对,仅报道正、反匹配度均大于 700 的鉴定结果。通过计算挥发物与内标物(2, 4, 6-三甲基吡啶)峰面积的比值求得各挥发物的浓度。

1.6 数据处理

使用 SPSS Statistics 22 对数据进行平均值、标准偏差计算及显著性 ($P < 0.05$) 差异分析;采用 SIMCA 13.0 进行 PLS-DA 和 PLSR 分析。

2 结果与分析

2.1 基于 GC-MS 分析不同热加工牛肉挥发性风味化合物组成

如表 2 所示,4 种热加工牛肉中共鉴定出 56 种挥发性风味物质,分为醛类、醇类、烃类、酮类、

酯类、酸类、酚类、杂环类和醚类九类。其中,醛类物质鉴定出的种类最多,含量最高。醛类一般具有较低的气味阈值,是热加工牛肉挥发性风味成分的主要贡献物质。煮制、煎制、炒制和烤制牛肉鉴定出的挥发性风味物质虽种类相近,分别为46,45,49,42种,但总含量有显著差异,炒制和烤制

牛肉中挥发性化合物总含量较高,煎制牛肉最低,这可能与煎制工艺有关。牛肉煎制时下部的肉受热收缩,挤压肌肉间隙的组织液,而上部尚未受热,组织液从上部较为疏松的部位渗出,导致部分风味物质溶于汁水流失。

表2 不同热加工处理牛肉中挥发性风味物质的种类及含量

Table 2 Types and contents of volatile flavor substances in different thermally processed beef

化合物种类 (数量)	煮制		煎制		炒制		烤制	
	数量	总含量/ $\mu\text{g}\cdot(100\text{g})^{-1}$	数量	总含量/ $\mu\text{g}\cdot(100\text{g})^{-1}$	数量	总含量/ $\mu\text{g}\cdot(100\text{g})^{-1}$	数量	总含量/ $\mu\text{g}\cdot(100\text{g})^{-1}$
醛类(19)	18	1 752.49 ± 145.43 ^b	19	1 065.71 ± 98.75 ^c	19	2 016.19 ± 152.77 ^a	18	2 018.86 ± 88.42 ^a
醇类(14)	11	113.47 ± 5.10 ^a	10	115.61 ± 0.87 ^a	13	102.82 ± 2.63 ^a	7	91.58 ± 13.67 ^b
烃类(5)	5	6.40 ± 0.35 ^b	5	4.28 ± 0.30 ^c	4	5.88 ± 0.07 ^a	5	4.15 ± 0.17 ^c
酮类(5)	4	24.28 ± 2.15 ^b	5	16.54 ± 0.47 ^c	5	19.29 ± 0.65 ^c	3	38.60 ± 2.25 ^a
酯类(5)	2	1.11 ± 0.08 ^a	1	0.76 ± 0.12 ^b	1	0.91 ± 0.09 ^b	2	0.44 ± 0.03 ^c
酸类(3)	2	4.02 ± 0.19 ^b	3	2.40 ± 0.15 ^c	3	4.22 ± 0.40 ^b	3	4.89 ± 0.34 ^a
杂环类(2)	1	0.20 ± 0.02 ^c	1	0.32 ± 0.02 ^c	1	0.68 ± 0.09 ^b	2	1.29 ± 0.07 ^a
酚类(2)	2	3.04 ± 0.24 ^b	-	-	2	9.41 ± 0.54 ^a	1	0.56 ± 0.11 ^c
醚类(1)	1	0.48 ± 0.02 ^c	1	1.24 ± 0.09 ^b	1	2.78 ± 0.23 ^a	1	1.11 ± 0.10 ^b
总计	46	1 905.49 ± 147.07 ^b	45	1 206.86 ± 99.15 ^c	49	2 162.17 ± 151.99 ^a	42	2 161.47 ± 104.74 ^a

注:数值表示形式为平均值±标准差;同行数据不同小写字母表示差异显著($P<0.05$);“-”表示未检出。

各挥发性风味物质含量见表3。4种热加工牛肉中含量最高的醛类均为己醛。除此己醛外,戊醛、庚醛、苯甲醛、辛醛和壬醛含量也较高。C5~C9的醛类通常具有清香、油香和牛脂香味^[13],其中壬醛、辛醛和庚醛赋予了牛肉愉快的甜香味和水果味^[14]。其它醛类也有各自不同的香气,如癸醛有辛甜味,(*E*)-2-辛烯醛有青草香和脂香味^[5]。醇类的总含量仅次于醛类,在煎制组中含量最高,烤制组中含量最低。2-乙基己醇和蘑菇醇是含量最高的两种醇类物质,其次为辛醇、庚醇和己醇。庚醇有清香味,己醇具有果香味和醇香,蘑菇醇具有蘑菇香味,是典型的肉香型活性化合物,2-乙基己醇具有玫瑰香和青草香^[5,13,15]。醇类物质虽能赋予牛肉甜香味,但由于其阈值比醛类高,含量却较醛类低,因而,通常认为其对牛肉的风味形成仅起到辅助作用。酮类中除2-甲基-3-辛酮和2-庚酮外,含量都低于1 $\mu\text{g}/100\text{g}$ 。酮类物质具有桉叶味、脂肪味和焦燃味等特殊气味,对于血腥味道具有增强的作用^[11]。烃类和酯类物质由于阈值较高^[13,15],鉴

定出的含量较低,对样品整体风味贡献较小,但是有助于提高肉的整体风味。酸类物质虽然阈值相对较高对风味贡献不大^[16],但它是生成其它挥发性风味物质的重要中间体。杂环类物质鉴定出两种,包括3,5-二甲基-2-乙基-吡嗪和3-(1-环戊烯基)呋喃。茴香脑是唯一鉴定出的醚类物质,具有独特的大茴香和甜香气味^[15]。

2.2 不同热加工牛肉感官评定结果

由图1可知,4组样品在除牛脂肪味外的感官描述词汇上均具有显著性差异,表明煮、煎、炒和烤4种热加工处理的牛肉具有不同感官特征。4种牛肉样品在与其热加工方式对应的炖煮味、煎特有风味、炒特有风味和烤特有风味上均具有较高的感官评分,可作为鉴别感官属性。煎制和炒制牛肉由于在处理时添加了食用油显示出比其它组更高的热油味。肝脏味被认为是牛肉中的异味,可能与牛肌肉中的铁含量、肌红蛋白浓度和某些特定的不饱和脂肪酸有关^[17]。本研究中4种热加工牛肉中的肝脏味强度都较低,且烤制牛肉最低。然

表3 不同热加工处理牛肉中挥发性风味物质 GC-MS 分析结果

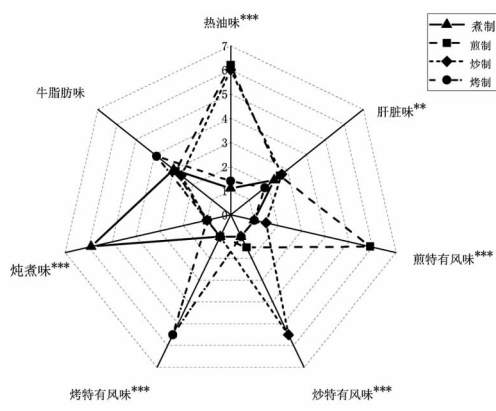
Table 3 GC-MS analysis results of volatile flavor substances in different thermally processed beef

保留时间/min	化合物名称	含量/ $\mu\text{g}\cdot(100\text{g})^{-1}$			
		煮制	煎制	炒制	烤制
醛类					
3.36	戊醛	88.73 ± 2.97 ^b	99.97 ± 11.53 ^b	130.99 ± 6.48 ^a	123.75 ± 8.50 ^a
5.54	己醛	1 250.82 ± 125.28 ^b	741.59 ± 74.08 ^c	1 624.51 ± 142.47 ^a	1 469.37 ± 79.97 ^a
8.53	庚醛	146.68 ± 3.96 ^a	41.73 ± 3.18 ^d	84.95 ± 7.54 ^c	121.74 ± 4.10 ^b
10.23	2-庚烯醛	0.35 ± 0.05 ^b	0.22 ± 0.02 ^b	0.74 ± 0.17 ^a	0.24 ± 0.02 ^b
10.34	苯甲醛	45.74 ± 0.30 ^c	62.06 ± 4.58 ^b	36.55 ± 2.44 ^d	89.04 ± 4.47 ^a
11.74	辛醛	88.16 ± 5.13 ^a	37.84 ± 4.25 ^d	49.07 ± 2.87 ^c	77.61 ± 2.21 ^b
12.99	苯乙醛	—	3.42 ± 0.18 ^a	1.75 ± 0.10 ^c	3.01 ± 0.17 ^b
13.47	(E)-2-辛烯醛	6.07 ± 0.27 ^b	3.67 ± 0.41 ^c	5.86 ± 0.71 ^b	8.05 ± 0.64 ^a
14.9	壬醛	107.98 ± 9.20 ^a	63.58 ± 3.29 ^b	72.13 ± 3.17 ^b	107.24 ± 9.34 ^a
17.58	(Z)-4-癸烯醛	1.59 ± 0.13 ^a	0.60 ± 0.03 ^b	0.71 ± 0.08 ^b	1.53 ± 0.12 ^a
17.9	癸醛	7.07 ± 0.13 ^b	5.63 ± 0.45 ^c	2.98 ± 0.10 ^d	8.60 ± 0.67 ^a
18.92	对异丙基苯甲醛	0.18 ± 0.02 ^b	0.19 ± 0.01 ^b	0.42 ± 0.04 ^a	—
19.49	(E)-2-癸烯醛	1.47 ± 0.15 ^a	0.44 ± 0.02 ^c	0.84 ± 0.07 ^b	0.98 ± 0.01 ^b
20.74	十一醛	1.00 ± 0.06 ^b	0.67 ± 0.08 ^c	0.74 ± 0.04 ^c	1.29 ± 0.10 ^a
22.24	2-十一烯醛	1.14 ± 0.09 ^a	0.58 ± 0.07 ^c	1.02 ± 0.09 ^{ab}	0.97 ± 0.07 ^b
23.4	十二醛	1.47 ± 0.17 ^b	1.82 ± 0.12 ^a	1.10 ± 0.15 ^c	1.58 ± 0.14 ^{ab}
25.95	十三醛	1.58 ± 0.10 ^a	0.61 ± 0.04 ^d	0.89 ± 0.04 ^c	1.32 ± 0.07 ^b
28.35	十四醛	1.09 ± 0.09 ^a	0.50 ± 0.04 ^b	0.42 ± 0.03 ^b	1.17 ± 0.08 ^a
30.63	十五醛	1.38 ± 0.06 ^a	0.58 ± 0.15 ^b	0.55 ± 0.09 ^b	1.36 ± 0.09 ^a
醇类					
7.59	己醇	2.73 ± 0.24 ^c	2.10 ± 0.10 ^c	5.10 ± 0.71 ^a	4.13 ± 0.31 ^b
9.71	3-甲基-3-庚醇	1.72 ± 0.12 ^a	0.96 ± 0.08 ^b	0.89 ± 0.12 ^b	—
10.72	庚醇	6.60 ± 0.60 ^a	1.79 ± 0.10 ^c	4.17 ± 0.34 ^b	3.55 ± 0.29 ^b
11.01	蘑菇醇	22.94 ± 1.08 ^b	20.07 ± 0.96 ^b	23.14 ± 2.05 ^b	33.40 ± 8.27 ^a
12.57	2-乙基己醇	67.42 ± 4.66 ^b	83.45 ± 2.23 ^a	58.36 ± 0.87 ^c	39.61 ± 4.53 ^d
13.8	2-癸烯-1-醇	1.90 ± 0.11 ^b	1.41 ± 0.17 ^c	1.24 ± 0.10 ^c	3.03 ± 0.24 ^a
13.87	辛醇	5.91 ± 0.50 ^b	3.60 ± 0.32 ^c	4.35 ± 0.23 ^c	7.70 ± 0.49 ^a
14.32	3-异丙基-2-苯基-戊-4-烯-2-醇	—	1.91 ± 0.04 ^b	2.68 ± 0.19 ^a	—
15.04	(E)-2-十一烯醇	0.27 ± 0.02 ^a	0.19 ± 0.02 ^b	0.25 ± 0.03 ^a	0.16 ± 0.01 ^b
15.78	壬醇	1.50 ± 0.09 ^a	—	1.04 ± 0.02 ^b	—
16.08	(S)-6-甲基-1-辛醇	0.84 ± 0.03	—	—	—
16.85	(E)-2-十二烯醇	1.64 ± 0.03 ^a	—	1.01 ± 0.01 ^b	—
22.55	2-甲基-1-十六烷醇	—	—	0.35 ± 0.01	—
28.26	雪松醇	—	0.14 ± 0.02 ^b	0.23 ± 0.02 ^a	—
烃类					
17.72	6-甲基十八烷	0.27 ± 0.03 ^c	0.49 ± 0.04 ^b	0.78 ± 0.06 ^a	0.71 ± 0.04 ^a
19.3	1,3-二叔丁基苯	4.04 ± 0.26 ^a	2.22 ± 0.25 ^b	4.10 ± 0.03 ^a	1.07 ± 0.05 ^c
23.18	十四烷	0.86 ± 0.05 ^a	0.50 ± 0.04 ^b	0.87 ± 0.05 ^a	0.87 ± 0.04 ^a
25.68	十九烷	1.05 ± 0.06 ^b	0.92 ± 0.05 ^c	—	1.24 ± 0.05 ^a
30.28	2,6,10-三甲基十四烷	0.18 ± 0.02 ^b	0.15 ± 0.02 ^c	0.14 ± 0.01 ^c	0.26 ± 0.01 ^a
酮类					
8.22	2-庚酮	5.30 ± 0.59 ^b	2.88 ± 0.05 ^d	4.13 ± 0.33 ^c	6.51 ± 0.60 ^a
11.17	2-甲基-3-辛酮	18.36 ± 1.54 ^b	12.86 ± 0.41 ^c	14.17 ± 0.69 ^c	31.38 ± 1.83 ^a

(续表 3)

保留时 间/min	化合物名称	含量/ $\mu\text{g}\cdot(100\text{g})^{-1}$			
		煮制	煎制	炒制	烤制
13.69	4-氯苯丁酮	0.20 ± 0.01 ^b	0.31 ± 0.01 ^a	0.30 ± 0.04 ^a	-
24.54	香叶基丙酮	0.42 ± 0.06 ^b	0.30 ± 0.03 ^c	0.29 ± 0.01 ^c	0.72 ± 0.03 ^a
29.62	(6S)-2-甲基-6-(4-甲基苯基)- 2-庚烯-4-酮 酯类	-	0.19 ± 0.02 ^b	0.40 ± 0.02 ^a	-
9.38	4-乙基苯甲酸,6-乙基-3-辛酯	0.96 ± 0.07	-	-	-
13.32	γ -十一内酯	-	-	-	0.29 ± 0.01
17.17	庚酸烯丙酯	0.15 ± 0.01	-	-	-
17.22	(E)-10-十七烷基-8-壬酸甲酯	-	-	-	0.14 ± 0.02
18.35	三(2-乙基丁酸)1,2,3-丙三酸酯 酸类	-	0.76 ± 0.12 ^b	0.91 ± 0.09 ^a	-
14.59	3-羟基月桂酸	-	0.86 ± 0.08 ^c	1.10 ± 0.07 ^b	1.80 ± 0.12 ^a
16.55	反式-2-壬烯酸	3.53 ± 0.18 ^a	0.87 ± 0.05 ^c	2.14 ± 0.40 ^b	2.26 ± 0.21 ^b
19.59	壬酸 杂环类	0.49 ± 0.02 ^d	0.68 ± 0.04 ^c	0.98 ± 0.02 ^a	0.82 ± 0.02 ^b
14.1	2-乙烷基-3,5-二甲基吡嗪	-	-	-	0.99 ± 0.05
16.65	3-(1-环戊烯基)咪唑 酚类	0.20 ± 0.02 ^c	0.32 ± 0.02 ^b	0.68 ± 0.09 ^a	0.29 ± 0.03 ^b
21.97	6-叔丁基-3-甲基苯酚	0.82 ± 0.09 ^b	-	1.81 ± 0.19 ^a	-
26.06	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚 醚类	2.22 ± 0.16 ^b	-	7.60 ± 0.35 ^a	0.56 ± 0.11 ^c
20.18	茴香脑	0.48 ± 0.02 ^c	1.24 ± 0.09 ^b	2.78 ± 0.23 ^a	1.11 ± 0.10 ^b

注:数值表示形式为平均值±标准差;同行数据不同小写字母表示差异显著($P<0.05$);“-”表示未检出。



注:星号表示显著性,其中*表示 $P\leq 0.05$,**表示 $P\leq 0.01$,***表示 $P\leq 0.001$ 。

图 1 不同热加工处理牛肉 QDA 的雷达图

Fig.1 Radar chart of QDA of different thermally processed beef

而,在 Adhikari 等^[18]的研究中,烤制牛肉比炖煮牛肉具有更高的肝脏味,可能的原因是该作者使用

的试验样品或烹饪条件参数与本研究存在差异。牛脂肪味是一种与融化的、未加盐的黄油相关的味道^[19],本研究中,不同热加工方式并未在样品牛脂肪味方面造成显著差异。

PLS-DA 是基于寻求一系列最佳潜变量对定义类别进行区分的一种有监督模式的化学计量识别方法^[20],即通过利用一组已知类别的样本作为训练集,通过驯化得到定性的分类模型,对未知样本进行分类^[21]。PLS-DA 比其它方法具有更好的稳定性和更好的产品区分度^[22]。为了进一步确定 4 种热加工处理牛肉的区分度,本研究在感官 QDA 评定结果的基础上进行了 PLS-DA 分析。由图 2 可知,煮制组和烤制组之间区分度明显,分别聚集在第 1 和第 4 象限;煎制组和炒制组距离较近,除个别点外基本分布在第 3 和第 2 象限。结果表明,煎牛肉与炒牛肉感官特征较为接近,煮制、烤制牛肉与煎制、炒制牛肉感官特征差异较大。从图 2 也可以看出,烤制牛肉样品与烤特有风味相关性较

高,热油味、肝脏味、煎特有风味、烤特有风味对煎制和炒制牛肉样品风味的贡献较大,煮制牛肉主要呈现清淡、甜香等煮制特有风味。尽管在图2上显示烤牛肉的牛脂肪味较高,但4组样品间牛脂肪味并无显著性差异。

2.3 特征风味物质分析

为进一步确定4组牛肉样品的特征风味物质,对QDA和GC-MS数据进行了PLSR分析。OAV是指香气成分在香气体系中的浓度与其香气阈值的比值^[23], $OAV \geq 1$ 的物质为所测样品的关键性风味物质, $0.1 \leq OAV < 1$ 的组分对样品的总体风味具有重要的修饰作用, $OAV < 0.1$ 为潜在修饰风味物质^[24]。因此,选取表4中 $OAV \geq 0.1$ 的挥发性风味物质作为X变量,感官评价的7个感官属性作为Y变量,进行PLSR分析,结果如图3所示。得到的PLSR模型具有较好的拟合性(拟合度 $R^2=0.769$)与预测性(累积预测率 $Q^2>0.5$),除戊醛以外所有的挥发性化合物都位于纵轴左边区域;4组不同热处理牛肉样品分别位于不同的象限内,PLSR-DA分析中未能区分的炒制和煎制牛肉在PLSR模型中也被有效区分开来。载荷值越大,位置距离原点越远的挥发性风味物质对聚类差异的贡献率也越大^[25]。从图3可以得出,煮制牛肉风味与庚醇、反-2-十一烯醛、(E)-2-癸烯醛、庚醛、辛醛、己醛呈较强的正相关性;壬醛、十五醛、(E)-2-辛烯醛、癸醛、蘑菇醇对烤制牛肉风味的贡献较大;煎制和炒制2组的特征风味可能与戊醛有关,但相关性较弱。

3 讨论

牛肉风味作为牛肉质量的评价指标之一,一直是研究热点。热加工方式是影响牛肉风味的一个重要因素。本研究以煮制、煎制、炒制、烤制牛肉为对象,通过GC-MS共鉴定出56中挥发性风味物质,发现热加工方式对牛肉挥发性风味物质的种类和含量都有一定影响;采用QDA进行感官评价,发现4组样品可以很好地从感官上进行分类。为进一步确定不同热加工牛肉的特征挥发性风味物质,对QDA评分结果和GC-MS鉴定的挥发性风味物质中的气味活性物质进行了PLSR分析。大多数文献选择 $OAV \geq 1$ 的挥发性风味物质为关

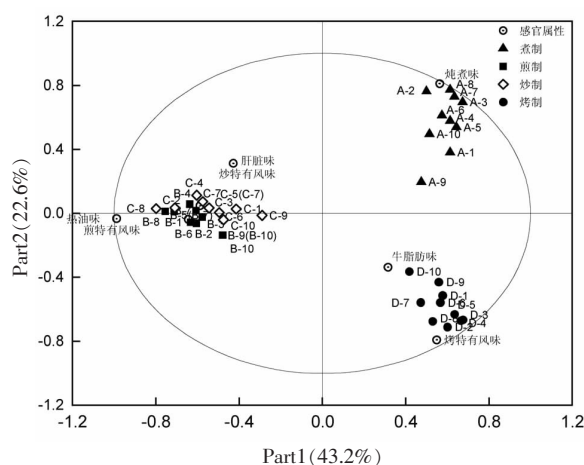
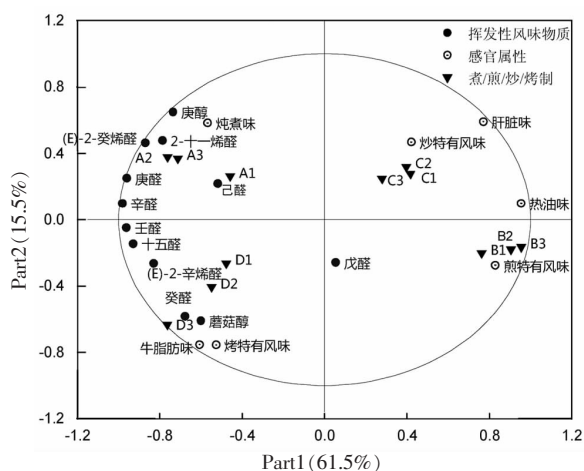


图2 不同热加工处理牛肉感官属性的PLS-DA分析图

Fig.2 PLS-DA plot of sensory attributes of different thermally processed beef



注:图中A为煮制,B为煎制,C为炒制,D为烤制。

图3 感官属性与风味物质PLSR分析图

Fig.3 PLSR plot of sensory attributes and volatile flavor substances

键气味物质,而 $0.1 \leq OAV < 1$ 的组分对样品的总体风味也具有重要的修饰作用,因此本研究选取了 $OAV \geq 0.1$ 的物质进行分析。通过计算,得到12种 $OAV \geq 0.1$ 的挥发性风味物质,大多数是醛类物质,其次是醇类。其中己醛、辛醛和壬醛是OAV最大的3种物质,对牛肉特征风味形成起主要作用。潘晓倩等^[13]在不同温度解冻下的牛肉中发现 $OAV \geq 1$ 的风味物质中,醛类物质最多且OAV值较高。相比于其它文献,本研究中鉴定的挥发性风味物质种类特别是含氮等杂环化合物相对较少。陈海涛等^[11]通过OAV和GC-MS-O鉴定

表 4 不同热加工处理牛肉中 OAV \geq 0.1 的挥发性风味物质
Table 4 Volatile flavor substances with OAV \geq 0.1 in different thermally processed beef

保留时间/min	化合物名称	香味阈值/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	气味活性值(OAV)			
			煮制	煎制	炒制	烤制
3.36	戊醛	12.00 ^[26]	0.74	1.03	0.83	1.09
5.54	己醛	4.50 ^[26]	27.80	32.65	16.48	36.10
8.53	庚醛	3.00 ^[27]	4.89	4.06	1.39	2.83
10.72	庚醇	3.00 ^[27]	0.22	0.12	0.06	0.14
11.01	蘑菇醇	1.00 ^[26]	2.29	3.34	2.01	2.31
11.74	辛醛	0.70 ^[27]	12.59	11.09	5.41	7.01
14.90	壬醛	1.00 ^[27]	10.80	10.72	6.36	7.21
17.90	癸醛	0.10 ^[27]	7.07	8.60	5.63	2.98
13.47	(E)-2-辛烯醛	3.00 ^[27]	0.20	0.27	0.12	0.20
19.49	(E)-2-癸烯醛	0.30 ^[28]	0.49	0.33	0.15	0.28
22.24	反-2-十一烯醛	0.78 ^[29]	0.15	0.12	0.07	0.13
30.63	十五醛	1.48 ^[30]	0.10	0.10	0.04	0.04

注:未展示的挥发性风味物质,其 OAV $<$ 0.1 或者未查到相关文献中的阈值。

内蒙古风干牛肉的风味活性物质,发现含氮及其它杂环化合物,特别是吡嗪类物质有较高的风味活性。吡嗪、呋喃等杂环化合物是美拉德反应的产物,吡嗪通常与肉中烧烤味相关,常在烤肉中被检出^[32]。风味物质的形成与热加工温度、湿度、加热介质(空气、水、油等)、加工设备等条件密切相关。挥发性风味物质的形成是风味前体物质在加热作用下发生降解反应、美拉德反应等化学反应的结果,各种因素对这些反应的影响是复杂而多变的。温度不同,热加工过程中风味前体物质参与的化学反应以及反应的程度不同。Wall 等^[17]研究了不同烤制温度对不同部位牛排嫩度、多汁性和风味的影响,发现不同烤制温度下的牛排嫩度和多汁性虽没有明显差异,但牛排的挥发性风味物质产生了变化。随着温度升高有更多吡嗪类物质产生。因此,更高的热加工温度会促进美拉德反应产物的生成。在本研究中烤制牛肉的吡嗪类物质鉴定种类较少,这可能与烤制工艺和烤箱有关,孟祥忍等^[33]从电烤箱烤制的牛排中也鉴定得到了相似结果。Feng 等^[34]发现当烤箱内湿度增大时烤牛肉中吡嗪类物质大大降低,这也可能是本研究中吡嗪类物质较少的原因。

本研究对不同热加工牛肉的风味进行了分

析,试验结果可为牛肉风味数据库建立以及牛肉加工过程风味调控提供一定的理论参考和技术支持。受顶空萃取条件的限制,本研究中鉴定出的挥发性风味物质种类相对偏少,另一方面,通过化学计量学建立感官评定与 GC-MS 检测结果之间的关联存在一定的不确定性,后续可通过对比不同的风味物质萃取方法,结合嗅闻技术进一步对不同热加工处理牛肉的风味进行解析和特征指纹图谱构建。

4 结论

本研究通过 QDA 和 GC-MS 技术分析了煮制、煎制、炒制、烤制 4 种热加工处理牛肉的感官特征和挥发性风味物质组成差异。感官分析发现,煮制牛肉具有突出的炖煮味,煎制和炒制牛肉则主要以热油味、肝脏味以及煎/炒特有风味为主,烤制牛肉则主要呈现牛脂肪味和烤特有风味;GC-MS 检测表明,醛类是所有牛肉样品的主要香气贡献物质,炒制和烤制牛肉的挥发性风味物质含量较高,其次为煮制,煎制最低;基于感官评定和 GC-MS 检测结果,通过 PLS-DA 和 PLSR 分析,进一步确定了不同热加工处理牛肉的特征风味、挥发性风味物质,以及二者之间的相关性。

参 考 文 献

- [1] 陈浩, 王纯洁, 斯木吉德, 等. 牛肉品质及其影响因素研究进展[J]. 动物营养学报, 2021, 33(2): 669-678.
CHEN H, WANG C J, SI M J D, et al. Research progress of beef quality and its influencing factors[J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2021, 33(2): 669-678.
- [2] MENIS-HENRIQUE M E C. Methodologies to advance the understanding of flavor chemistry[J]. Current Opinion in Food Science, 2020, 33: 131-135.
- [3] KOSOWSKA M, MAJCHER M A, FORTUNA T. Volatile compounds in meat and meat products[J]. Food Science and Technology, 2017, 37(1): 1-7.
- [4] ZOU Y, KANG D, RUI L, et al. Effects of ultrasonic assisted cooking on the chemical profiles of taste and flavor of spiced beef[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 46: 36-45.
- [5] 沙坤, 孙宝忠, 张泽俊, 等. 不同饲养方式的部位肉制作的哈萨克风干牛肉挥发性风味成分差异分析[J]. 食品科学, 2017, 38(18): 48-53.
SHA K, SUN B Z, ZHANG Z J, et al. Analysis and comparison of volatile flavour compounds in Kazakh drycure dry-cured beef from different feeding systems and muscle cuts[J]. Food Science, 2017, 38(18): 48-53.
- [6] 张迪雅, 谢丹婷, 李晔. 应用电子鼻和GC-MS比较牛肉不同部位的挥发性物质组成[J]. 食品工业科技, 2017, 38(21): 241-246.
ZHANG Y D, XIE D T, LI Y. Comparison of volatile components in different parts of beef by electronic nose and GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(21): 241-246.
- [7] WALL K R, KERTH C R, MILLER R K, et al. Grilling temperature effects on tenderness, juiciness, flavor and volatile aroma compounds of aged ribeye, strip loin, and top sirloin steaks[J]. Meat Science, 2019, 150: 141-148.
- [8] CHENG X X, LIU Q Y, CHEN H G, et al. The effect of process parameters on stewed beef[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 692(3): 032089.
- [9] MILLER R K, KERTH C R, BERTO M C, et al. Steak thickness, cook surface temperature and quality grade affected top loin steak consumer and descriptive sensory attributes[J]. Meat and Muscle Biology, 2019, 3(1): 467-478.
- [10] YAMADA T, KAMIYA M, HIGUCHI M. Gas chromatography - mass spectrometry-based metabolomic analysis of Wagyu and Holstein beef[J]. Metabolites, 2020, 10(3): 1-7.
- [11] 宋泽, 徐晓东, 许锐, 等. 不同部位牛肉炖煮风味特征分析[J]. 食品科学, 2019, 40(4): 206-214.
SONG Z, XU X D, XU R, et al. Analysis of flavor characteristics of stewed beef from different carcass parts[J]. Food Science, 2019, 40(4): 206-214.
- [12] 郑翠银, 黄志清, 刘志彬, 等. 定量描述分析法感官评定红曲黄酒[J]. 中国食品学报, 2015, 15(1): 205-213.
ZHENG C Y, HUANG Z Q, LIU Z B, et al. Sensory evaluation of hongqu glutinous rice wine using quantitative descriptive analysis method[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2015, 15(1): 205-213.
- [13] 潘晓倩, 张顺亮, 李素, 等. 吹扫/捕集-热脱附-气相色谱-质谱联用法分析不同解冻温度对牛肉风味品质的影响[J]. 肉类研究, 2019, 33(1): 60-65.
PAN X Q, ZHANG S L, LI S, et al. Effect of different thawing temperatures on the flavor of frozen beef as analyzed by purge/trap-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Meat Research, 2019, 33(1): 60-65.
- [14] 罗章, 马美湖, 孙术国, 等. 不同加热处理对牦牛肉风味组成和质构特性的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(15): 148-154.
LUO Z, MA M H, SUN S G, et al. Effect of different heat treatments on flavor and texture characteristics of cooked yak meat[J]. Food Science, 2012, 33(15): 148-154.
- [15] 王惠惠, 马纪兵, 刘小波, 等. 甘肃牧区传统风干牦牛肉加工过程中挥发性风味物质变化分析[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(4): 200-205.
WANG H H, MA J B, LIU X B, et al. Analysis of the changes of volatile flavor compounds during processing of traditional air-dried beef in pastoral area in Gansu province[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(4): 200-205.
- [16] 李素, 周慧敏, 张顺亮, 等. 不同加水量腌制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.
- [17] YANCEY E J, GROBBEL J P, DIKEMAN M E, et al. Effects of total iron, myoglobin, hemoglobin, and lipid oxidation of uncooked muscles on livery flavor development and volatiles of cooked beef steaks[J]. Meat Science, 2006, 73(4): 680–686.
- [18] ADHIKARI K, KEENE M P, HEYMANN H, et al. Optimizing beef chuck flavor and texture through cookery methods[J]. Journal of Food Science, 2004, 69(4): 174–180.
- [19] GREDELL D A, MCHENRY J H, WOERNER D R, et al. Palatability characterization of fresh and dry-aged ground beef patties[J]. Meat and Muscle Biology, 2018, 2(1): 265–276.
- [20] PIZARRO C, RODRÍGUEZ-TECEDOR S, PÉREZ-DEL-NOTARIO N, et al. Classification of Spanish extra virgin olive oils by data fusion of visible spectroscopic fingerprints and chemical descriptors [J]. Food Chemistry, 2013, 138(2): 915–922.
- [21] 田洪磊, 颜海燕, 詹萍, 等. 风味指纹结合 PLS-DA 用于羊肉香精风味质量的评定[J]. 现代食品科技, 2016, 32(4): 288–296, 200.
- TIAN H L, YAN H Y, ZHAN P, et al. Evaluation of mutton process flavor quality by flavor fingerprint and partial least squares-discriminant analysis [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(4): 288–296, 200.
- [22] ROSSINI K, VERDUN S, CARIOU V, et al. PLS discriminant analysis applied to conventional sensory profiling data[J]. Food Quality and Preference, 2012, 23(1): 18–24.
- [23] 陈芝飞, 蔡莉莉, 郝辉, 等. 香气活力值在食品关键香气成分表征中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2018, 39(19): 329–335.
- CHEN Z F, CAI L L, HAO H, et al. Progress in the application of odor active value in the characterization of key aroma components in foods[J]. Food Science, 2018, 39(19): 329–335.
- [24] 申光辉, 覃小艳, 刘海娜, 等. 紫色马铃薯全粉加工的汁液腥味物质成分及酶解脱腥效果[J]. 华南农业大学学报, 2019, 40(4): 83–91.
- SHEN G H, TAN X Y, LIU H N, et al. Off-flavor compounds of liquid from processing purple potato granules and enzymatic deodorization effect[J]. Journal of South China Agricultural University, 2019, 40(4): 83–91.
- [25] 乌日汗, 包连胜, 包秀萍, 等. 科尔沁地区食用酸马奶发酵过程中挥发性风味物质的动态变化研究[J]. 中国乳品工业, 2019, 47(8): 10–16.
- WU R H, BAO L S, BAO X P, et al. Dynamic changes of volatile flavor compounds during the fermentation of koumiss for food therapy in horgin area [J]. China Dairy Industry, 2019, 47(8): 10–16.
- [26] 王清, 陈舜胜. 油爆工艺对上海熏鱼风味物质的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(2): 171–179.
- WANG Q, CHEN S S. Influence of deep-frying process on the flavor compounds of Shanghai smoked fish[J]. Food Science, 2019, 40(2): 171–179.
- [27] 刘金凯, 高远, 王振宇, 等. 氧化羊骨油对羊肉味调味基料挥发性风味物质的影响[J]. 中国农业科学, 2014, 47(4): 749–758.
- LIU J K, GAO Y, WANG Z Y, et al. Effect of oxidized sheep bone oil on volatile elavor compoinds of mutton flavor seasoning [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2014, 47(4): 749–758.
- [28] 马建荣, 潘腾, 王振宇, 等. 传统炭烤羊腿特征挥发性风味物质分析[J]. 肉类研究, 2019, 33(1): 50–54.
- MA J R, PAN T, WANG Z Y, et al. Analysis of characteristic volatile flavor substances of traditional charcoal roastde lamb legs[J]. Meat Research, 2019, 33(1): 50–54.
- [29] 刘旺景, 丁赫, 李书仪, 等. 沙葱粉或复合益生菌制剂对杜寒杂交肉羊背最长肌脂肪酸和挥发性风味物质组成的影响[J]. 动物营养学报, 2019, 31(9): 4349–4362.
- LIU W J, DING H, LI S Y, et al. Effect of *Allium mongolicum* Regel powder or probiotic complex preparation on fatty acid and volatile flavor compound composition in longissimus dorsi muscle of dorper × thin-tailed han crossbred mutton lambs[J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2019, 31(9): 4349–4362.
- [30] 程华峰, 林琳, 葛孟甜, 等. 3种生态环境中华绒螯蟹肉挥发性风味特征的比较[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(23): 247–256.
- CHENG H F, LIN L, GE M T, et al. Comparison

of volatile flavor characteristics in the meat of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) from three eco-environment systems[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(23): 247-256.

[31] 陈海涛, 孙杰, 蒲丹丹, 等. OAV 和 GC-MS-O 法鉴定内蒙古风干牛肉风味活性物质[J]. 食品工业科技, 2016, 37(15): 304-308, 312.

CHEN H T, SUN J, PU D D, et al. Identification of flavor-active compounds in Inner Mongolia dride beef by OVA calculation and GC-MS-O[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(15): 304-308, 312.

[32] 杨龙江, 常泓. 肉与肉制品风味形成的研究进展[J]. 肉类工业, 2001(5): 17-22.

YANG L J, CHANG H. Research progress on flavor

formation of meat and meat products[J]. Meat Industry, 2001(5): 17-22.

[33] 孟祥忍, 吴鹏, 王恒鹏, 等. 切割角度和制熟方式对牛排品质因子及挥发性风味物质的影响[J]. 食品与机械, 2018, 34(11): 24-28.

MENG X R, WU P, WANG H P, et al. Effect of cutting angle and processing methods on quality factors and volatile flavor compounds of steak[J]. Food & Machinery, 2018, 34(11): 24-28.

[34] FENG R, BAO Y, LIU D, et al. Steam - assisted roasting inhibits formation of heterocyclic aromatic amines and alters volatile flavour profile of beef steak [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2020, 55: 3061-3072.

Analysis of Characteristic Volatile Flavor Substances in Thermally Processed Beef Meats Based on QDA and GC-MS Methods

Xie Xuehua, Qiu Yue, Wang Xuhua, Xu Mimi, Zhang Jianyou, Ding Yuting, Lü Fei*
(College of Food Science and Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract In order to analyze the characteristic volatile flavor substances in different thermally processed beef, quantitative description analysis and gas chromatography-mass spectrometry methods were used to analyze the volatile flavor substances of four thermally processed beef meats. The results showed that the flavor of fried and stir-fried beef meats was similar but quite different from those of the boiled and roasted beef. Fried and stir-fried beef had heated-oil aroma, liver aroma, fried-beef flavor and stir-fried-beef flavor, while boiled beef had boiled-beef flavor and roasted beef had roast-beef flavor. GC-MS analysis results showed that aldehydes were the main contributors to the volatile flavors of hot processed beef. QDA and GC-MS data were analyzed by Partial Least Squares Regression, and the results showed that the characteristic flavor substance of fried and stir-fried beef was valeraldehyde, roasted and boiled beef had rich characteristics flavors, including nonanal, pentadecenal, (*E*)-2-octenal, decanal, mushroom alcohol and heptanol, 2-undecenal, and (*E*)-2-decenal, heptyl aldehyde, octyl aldehyde, hexanal.

Keywords thermal processing; beef; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); quantitative description analysis; volatile flavor substances