

牦牛肉烤制过程中游离氨基酸对风味物质的影响

张浩¹, 易宇文^{2*}, 朱开宪², 邓静², 刘阳¹, 周剑琴¹

(¹四川旅游学院烹饪学院 成都 610100)

(²四川旅游学院烹饪科学四川省高等学校重点实验室 成都 610100)

摘要 为研究烤制过程中游离氨基酸变化对牦牛肉风味物质的影响,采用感官描述、气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)、氨基酸自动分析仪检测游离氨基酸,通过气味活性值((OAV)、味道强度值(TAV)来确定关键化合物浓度与游离氨基酸呈味阈值间的关系。结合正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)和主成分分析(PCA)等多元统计分析化合物的变化。结果表明:采用 GC-IMS 共鉴定出 95 种化合物,包括:醛类 17 种、醇类 14 种、酯类 18 种、酮类 17 种、酸类 2 种、杂环类 13 种、烯烃类 14 种。其中,酮类含量 21.01%~28.57%,是影响最大的化合物,可使牦牛肉呈现奶香味、果味。其次是杂环类物质含量,在 15.26%~22.55%,可使牦牛肉呈现坚果、蘑菇、烤肉风味。游离氨基酸共检测出 17 种,其中 Glu、Ala、Trp 含量最高,使牦牛肉呈现鲜甜滋味。Arg 是牦牛肉关键呈味氨基酸。PCA 分析表明:样品 yak-C、D 风味最佳,样品 yak-B、E、F 相似。研究结果为牦牛肉风味特征辨别及氨基酸呈味机理提供参考依据。

关键词 牦牛肉; 中心温度; 感官描述; 游离氨基酸; 风味物质; 呈味机理

文章编号 1009-7848(2024)09-0457-16 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.09.042

近年来,随着生活水平的不断提高,消费者对牛肉的需求越来越大,而我国青海、西藏、四川等地有大量养殖牦牛,现代养殖技术和科学屠宰、分割技术提高了牦牛肉质量。其中,西藏当雄牦牛肉生长周期长,肉质较硬,蛋白质含量高,富含钙、铁、硒等矿物质^[1],经分割、排酸、液氮冷冻技术,被制作成西式牛扒出售。煎、烤可将牛肉风味很好地呈现出来,特别是烤牛肉不仅能够呈现牛肉的最佳色泽,且烤制不像煎制必须使用大量油脂加热牦牛肉,煎制使用的油脂(比如黄油、橄榄油)对牛肉风味有一定的影响,所以烤制更能呈现牛肉本身的风味特征。烤制牛肉过程中受美拉德反应中羰基化合物(还原糖类)和氨基化合物(氨基酸和蛋白质)间反应的影响^[2],蛋白质降解产生的游离氨基酸参与美拉德反应及 Strecker 降解,进而影响产品的风味及滋味^[3]。游离氨基酸作为重要的呈味物质,具有鲜、甜、酸、苦及涩等味感,这些多样的味感形成了食物丰富的味觉层次^[4]。

目前对牦牛肉的研究集中在养殖、品质、加

工、风味特征方面,如张子璇等^[5]研究了我国牦牛产业标准体系现状及发展对策。朱彦宾等^[6]研究了西藏林周县不同年龄、不同部位牦牛肉营养成分;张正英等^[7]研究了青海牦牛肉中矿物质元素含量。刘森轩^[8]研究了基于牛肉酶解和定向美拉德反应的烤牛肉风味物质的形成。曹梦丽等^[9]研究了甘南牦牛肉质特性,其仅测定了氨基酸和脂肪酸,未涉及烹饪温度变化影响。张杰等^[10]研究了加热温度对牦牛肉肌原纤维蛋白与葡萄糖或果糖美拉德反应的挥发性成分的影响。目前关于牦牛肉烧烤过程中游离氨基酸变化对风味物质的影响,未见研究报道。

感官描述是对食品特性分析与描述的一种感官评价方法。气相色谱-离子迁移谱技术(GC-IMS)是一种新兴检测技术,可对化合物进行可视化分析,灵敏度高、响应快、无需预处理、稳定性好,能检测出小分子、低含量化合物^[11],对检测到的挥发性化合物,通过气味活性值(OAV)来确定关键风味物质以及化合物含量与阈值间关系。利用氨基酸自动分析仪茚三酮柱后衍生法分析游离氨基酸,采用味道强度值(TAV)解释氨基酸呈味物质与呈味阈值关系^[12]。

本文以烤制牦牛肉中心温度 60 °C 为基准,分别用 60, 120, 180, 240, 300 °C 5 个梯度烤制。以感

收稿日期: 2023-09-19

基金项目: 四川省自然科学基金项目(2022NSFSC0120);
四川省科技厅重点研发项目(2023YFN0064)

第一作者: 张浩,男,本科,讲师

通信作者: 易宇文 E-mail: 47684620@qq.com

官描述评定牦牛肉品质,采用GC-IMS检测化合物浓度,分析化合物气味活性值(OAV),氨基酸自动分析仪检测游离氨基酸,分析味道强度值(TAV),结合正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)、主成分分析(PCA),解析牦牛肉烤制过程中游离氨基酸变化及其对风味的影响,为其风味形成机理研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

市售当雄牦牛肉后腿肉,西藏当雄县(海拔4300 m)。草饲、散养,3龄公牛,屠宰后经48 h排酸,-195.8℃液氮冷冻包装,空运到实验室,解冻到常温25℃。

氨基酸混合标准品、茚三酮,德国Men bar Pure公司;浓盐酸、磺基水杨酸、氢氧化钠分析纯试剂,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

Flavour Spec®气相离子迁移谱联用仪,德国G.S.A公司;全自动氨基酸分析仪S-433D,德国Sykam;RATIONAL万能蒸烤箱,德国iCombi Pro;S20 mL顶空瓶,北京谱朋科技有限公司;BT423S型电子天平,德国赛多利斯公司(精确到0.01 g)。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备 取牦牛后腿之黄瓜条部位肉块,剔除筋膜、加工成牛肉块3 cm×4 cm×4 cm,其中yak-A为生肉参照组,其余为yak-B、yak-C、yak-D、yak-E、yak-F;均匀撒少量食盐,腌制15 min(提升化合物析出),分别放入60,120,180,240,300℃温度万能蒸烤箱,烤至牛肉中心温60℃,在常温下醒肉5 min,切开检查横切面作感官评价;另外一组同样条件下烤制,完成后,立即装入真空袋密封(因需精确分析游离氨基酸和风味化合物变化,采用热封后连带牦牛肉流出的血水或肉汁一起检测),待其冷却后,取出剁碎备检。

1.3.2 感官描述 风味感官评价主要测量方法是描述性感官分析,通过评定小组成员的感官五要素(视、听、味、触、嗅)来检查食物特性,参考徐肖晗等^[13]的方法略加修改,由2位烹饪专家、8位西餐专业同学组成评定小组,共同制定牦牛肉特征

描述词:色泽、组织、气味、滋味、硬度,分别设置为非常不喜欢(1分)、不喜欢(3分)、喜欢(5分)、非常喜欢(7分)、超级喜欢(9分)。样品随机编号后由全体进行评判打分。

1.3.3 气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)检测 参考徐永霞等^[14]的方法略加修改,样品处理:将6个样品剁细后,分别精确称量4.0 g,置于20 mL顶空瓶(IMS专用瓶)中,加装盖子、垫圈,旋紧瓶盖,编号待检;每个样品平行3次。

进样条件:孵育温度60℃,孵育15 min;进样针温度65℃,顶空自动进样500 μL,转速500 r/min。

分析条件:使用MXT-5金属毛细管气相色谱柱(15 m×0.53 mm×1 μm),色谱柱温度60℃。载气为N₂(纯度≥99.999%)。载气流速程序:初始流速2 mL/min,保持2 min,18 min内流速匀速升至100 mL/min,保持100 mL/min至30 min。漂移气流速保持150 mL/min。IMS温度45℃。

数据分析:利用Flavor Spec风味分析仪配备的分析插件进行样品风味物质图谱分析,使用GC×IMS Library Search软件内置NIST数据库和IMS数据库对风味物质进行定性分析。

1.3.4 气味活度值(OAV) 气味活度值是一种结合阈值判定化合物重要性的方法,其原理及计算方法见参考文献[15-16]。其中,C表示某种化合物相对百分含量,T是这种化合物的文献呈香阈值(μg/kg)。计算方式见式(1)

$$OAV = \frac{C}{T} \quad (1)$$

当OAV>1,表明该物质对总体香气有直接贡献,OAV<1,表明该物质对总体香气无实质性贡献,OAV越大则说明该物质对总体香气的贡献越大^[17]。

1.3.5 游离氨基酸的测定 游离氨基酸含量的测定参考Li等^[18]的方法并稍作修改。取样品各2.0 g,加入6 mL的磺基水杨酸溶液(5%),混匀后静置15 min,超声45 min,再取2 mL上清液,10 000 r/min离心15 min,取1 mL上清液,过0.22 μm微孔膜,使用氨基酸自动分析仪进行测定。

1.3.6 味道强度值(TAV) 味道强度值是通过游离氨基酸浓度与呈味阈值相比较,来评价滋味贡

献,是一种客观的评价方式,已广泛用于食品风味研究^[9]。当TAV>1时,认为该物质对呈味有贡献,而TAV<1时认为该物质对呈味没有贡献,由此可以确定主要呈味氨基酸。计算方式见式(2)

$$TAV = \frac{C}{T} \quad (2)$$

式中:C为游离氨基酸质量浓度,mg/g;T为氨基酸呈味阈值,mg/g。

1.4 数据统计与分析

采用 Microsoft Office Excel 2016 进行平均值及标准($\bar{x} \pm s$)计算;Origin 21 分析数据作图;采用 GCIMS 配套的 VOCal 软件内置 NIST 数据库和 IMS 数据库对化合物进行定性分析;采用 Gallery Plot 绘制指纹图谱;采用 SIMCA Version 14.1 进行正交偏最小二乘法分析、主成分分析。

2 结果与分析

2.1 烤制牦牛肉感官评价结果

图1是采用不同温度烤制牦牛肉,以中心温度60℃为标准,在常温下醒肉5min后的中心切面图。表1是试验结果记录,可见:样品yak-B是60℃低温烤制牛肉至中心温度60℃,需要32min,长时间烤制,其结果是牛肉表面干瘪,中心纤维缓慢聚集,各项得分均为最低;样品yak-C是120℃烤制,时间大幅缩减至9min,开始出现很细的颗粒状纤维,组织形态得分最高;样品yak-D是180℃烤制,肌肉纤维明显清晰,色泽与滋味得分均最高;样品yak-E是240℃烤制,肌肉纤维明显粗糙,气味得分最高;样品yak-F是300℃高温烤制,明显可见肌肉纤维开始溶解,其咀嚼硬度得分最高。

图2是感官描述结果,可见:色泽、滋味得分最高是样品yak-D、组织形态得分最高是样品yak-C、气味得分最高是样品yak-F、硬度得分最高是样品yak-E。

2.2 气相色谱-离子迁移谱分析

2.2.1 不同温度烤制牦牛肉化合物浓度差异 图3是不同温度烤制牦牛肉GC-IMS二维图谱。左边起分别是样品yak-A、B、C、D、E、F,图中每一个点代表一种化合物,红色越深表示浓度越高,蓝色点反之^[20]。图中迁移时间1.0ms处红色竖线表示反

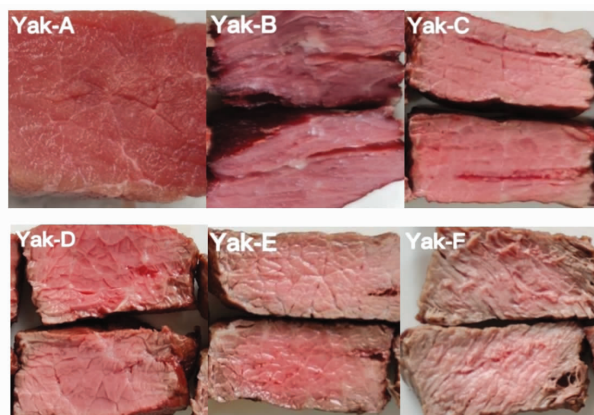


图1 烤制牦牛肉中心切面图

Fig.1 Central section of roast yak meat

表1 烤制牦牛肉试验数据

Table 1 Experimental data of roast yak meat

编号	烤制温度/ ℃	中心温度/ ℃	外部温度/ ℃	烤制时间/ min
yak-A	参照组(生肉)	—	—	—
yak-B	60	60	60	31 min 49 s
yak-C	120	60	82	9 min 25 s
yak-D	180	60	92	7 min 10 s
yak-E	240	60	98	4 min 13 s
yak-F	300	60	120	3 min 40 s

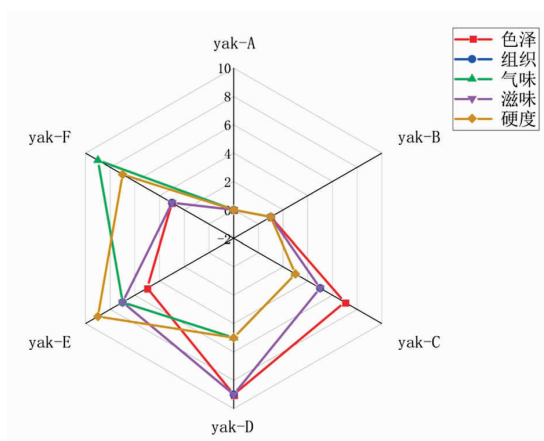


图2 6个样品牦牛肉感官得分雷达图

Fig.2 Radar chart of sensory scores of six samples of yak meat

应离子峰(reactive ion peak,RIP),每个样品的化合物迁移时间约为1.0~2.0ms,各种风味物质的保留时间集中分布在100~1350s区域。图3可见样品yak-A生肉参照组,化合物含量明显少于其它

样品组;而其它样品组化合物点的颜色和深度仅有少许差异,说明在中心温度一致模式下,不同烤制温度和时间对化合物影响较小,化合物数量变

化不大,仅图中红色圈中呈现浓度差异变化。这与牦牛肉中心切面图所呈现出的差异不同,需要深度进行化合物定性分析,才能明确其差异和变化。

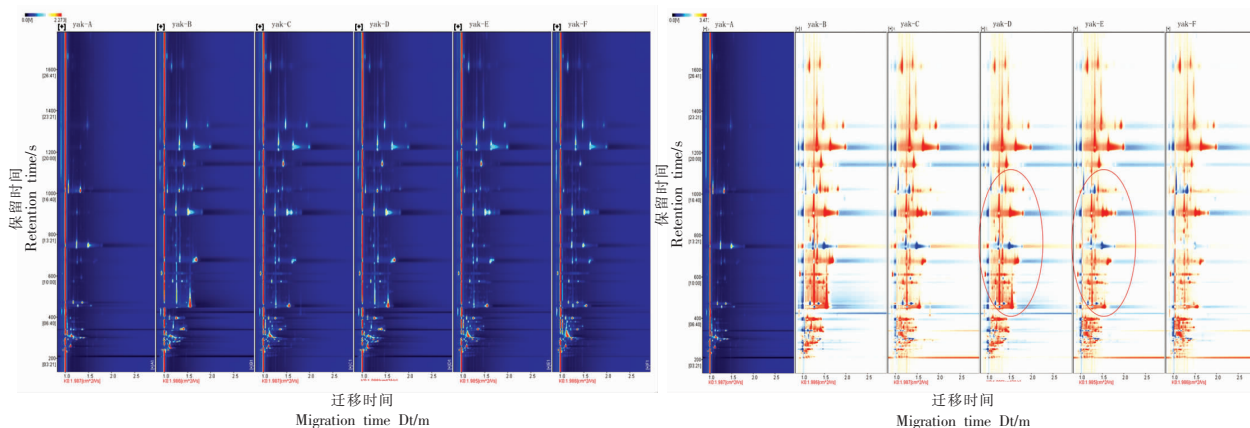


图3 不同温度烤制牦牛肉化合物气象色谱-离子迁移谱的二维图谱

Fig.3 GC-IMS two-dimensional map of compounds from roasted yak meat at different temperatures

2.2.2 不同温度烤制牦牛肉挥发性物质定性分析为进一步明确化合物浓度变化,采用GC-IMS自带软件(VOCAL),内置NIST数据库和IMS数据库,根据保留指数(Ri)、保留时间(Rt)和迁移时间(Dt),可以对挥发性化合物定性分析^[21],结果如表2所示。GC-IMS共鉴定出化合物95种(包含单体或二聚体),其中:醛类17种、醇类14种、酯类18种、酮类17种、酸类2种、杂环类13种、烯烃类14种。

为详细判断牦牛肉在烤制过程中化合物变化,采用GC-IMS鉴定出的半定量报告,基于保留时间(Rt)和漂移时间(Dt)和信号强度可以进行定量分析^[21],其结果如图4所示。烤制牦牛肉醇类相对含量7.06%~14.26%、醛类相对含量8.03%~13.71%、酯类相对含量12.99%~21.42%、酮类相对含量21.01%~28.57%、酸类相对含量0.59%~2.85%、杂环类相对含量15.26%~22.55%、烯烃类相对含量9.68%~14.97%。烤制过程中游离氨基酸和糖类的释放、降解、转换、褐变过程形成了复杂的美拉德反应,最终使肉类产生风味物质。图4可见:酮类、酯类、杂环类是烤制牦牛肉主要化合物,其次是醇类和醛类,排酸后的牦牛肉酸类仅检测出2种,对风味影响不大。

酮类是不饱和脂肪酸氧化过程中产生,是美

拉德反应后期产物,大多具有奶香或果香^[22],是对牛肉风味影响较大的化合物;样品yak-F酮类相对含量明显高于yak-B、C、D、E,说明当牦牛肉烤制中心温度一致情况下,样品yak-F奶香味和果香味最佳;参照组yak-A酮类浓度较高,应该是风味前体物质相对含量较高,后期加热过程中会转化为其它化合物,对牛肉风味实际影响不大。其中,2-辛酮(奶油香、果香)、丙酮(肉汤味)、2-戊酮(D)(奶香味)增加明显,2-甲基四氢呋喃-3-酮在烤制中减少显著;酮类会给烤制牦牛肉带来奶香味和肉香味。

酯类是氢过氧化降解生成内脂,对食品风味形成起关键性作用,烤制肉类风味差异大多是由于脂肪酸氧化的产物不同导致的^[22];样品yak-A浓度较低,样品yak-B、C、D、E随着脂肪酸氧化增加明显,但是样品F减少也很明显,说明烤制温度太高会造成脂类损失较大,因此样品yak-B、C、D优于yak-F。其中,丁酸乙酯(强烈的果香味)、2-甲基丁酸-3-甲基丁酯、丁酸苯甲酯在烤制过程中呈现逐步增加最后减少趋势,而乙酸苯乙酯与其它样品呈现逐步减少的趋势;酯类会给烤制牦牛肉带来水果香气和脂肪香气。

杂环类是硫胺素热降解和美拉德反应的产物,包含:呋喃、吡嗪、噻吩、噻唑、吡叮^[22],其化合

表 2 烤制牦牛肉化合物 GC-IMS 检测结果

Table 2 GC-IMS test results of roasted beef meat compounds

序号	类别	化合物名称	CAS 号	分子式	阈值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	保留指数 RI	保留时间 Rt/s	迁移时间 Dt/ms	风味描述 ^[24-27]
1	醇类化合物	3-甲基-3-丁烯-1-醇	763-32-6	C ₅ H ₁₀ O	0.547125	1 245.00	1 021.0160	1.1566	NF
2		正丁醇	71-36-3	C ₄ H ₁₀ O	0.48	1 117.40	574.2030	1.1821	酒精芳香气 ^[24]
3		异丁醇	78-83-1	C ₄ H ₁₀ O	0.033	1 078.60	477.2490	1.1705	酒精芳香气 ^[24]
4		正己醇	111-27-3	C ₆ H ₁₄ O	NF	1 305.10	1 226.5390	1.9883	NF
5		异蒲勒醇	89-79-2	C ₁₀ H ₁₈ O	1	1 117.70	575.1050	1.3848	樟脑和薄荷香气 *
6		丙醇	71-23-8	C ₃ H ₈ O	0.24	1 029.50	402.9330	1.1104	酒香 ^[24]
7		反式-2-己烯-1-醇	928-95-0	C ₆ H ₁₂ O	0.2319	906.80	300.3580	1.1737	脂香气味 *
8		糠醇	98-00-0	C ₅ H ₆ O ₂	2.8	861.10	280.3500	1.1260	焦糖香味 *
9		3-庚醇	589-82-2	C ₇ H ₁₆ O	0.41	1 306.50	1 231.4350	1.6468	NF
10		1-戊烯-3-醇	616-25-1	C ₅ H ₁₀ O	0.36	1 187.10	793.9840	1.3542	果香、泥土气息 ^[24]
11		桉叶油醇	470-82-6	C ₁₀ H ₁₈ O	0.036	1 215.40	906.1400	1.7152	NF
12		2-甲基丙醇	78-92-2	C ₄ H ₁₀ O	0.66	1 011.10	378.9550	1.3243	NF
13		顺-3-己烯醇	928-96-1	C ₆ H ₁₂ O	0.013	868.00	283.1690	1.2247	NF
14		芳樟醇	78-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	0.0013	1 103.60	539.7890	1.2135	NF
1	醛类化合物	2-甲基-2-戊烯醛	623-36-9	C ₆ H ₁₀ O	0.25	1 176.20	751.0910	1.4936	青草和奶油香味 ^[24]
2		反式-2,4-庚二烯醛	4313-03-05	C ₇ H ₁₀ O	0.057	1 011.00	378.8840	1.1923	青草和奶油香味 ^[24]
3		3-甲基丙醛 (D)	3268-49-3	C ₄ H ₈ OS	0.000063	906.90	300.3850	1.4002	洋葱、肉类香气 *
4		丁醛	123-72-8	C ₄ H ₈ O	0.1	874.10	285.6760	1.0968	较强刺激性气味 *
5		正戊醛 (M)	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	0.85	976.00	339.1560	1.1786	刺激性气味 ^[24]
6		反-2-辛烯醛	2548-87-0	C ₈ H ₁₄ O	0.25	1 367.60	1 440.0770	1.3319	青草和奶油香味 ^[24]
7		壬醛	124-19-6	C ₉ H ₁₈ O	0.0031	1 106.90	548.1380	1.4649	柑橘香、脂肪香 *
8		反式-2-戊烯醛 (M)	1576-87-0	C ₅ H ₈ O	1.4	1 106.50	547.1740	1.1044	NF
9		3-甲基丙醛 (M)	3268-49-3	C ₄ H ₈ OS	0.000063	910.60	302.4600	1.0894	洋葱、肉类香气 *
10		3-甲基丙醛 (M)	3268-49-3	C ₄ H ₈ OS	0.000063	910.60	302.4600	1.0894	洋葱、肉类香气 *
11		正丙醛	123-38-6	C ₃ H ₆ O	0.0048	787.80	250.4420	1.1409	可可、咖啡香气 *
12		洋茉莉醛丙二醇缩醛	61683-99-6	C ₁₁ H ₁₂ O ₄	NF	764.60	240.9870	1.1225	NF
13		反式-2-己烯醛	6728-26-3	C ₆ H ₁₀ O	0.79	1 219.10	920.4940	1.5129	NF
14		正庚醛	111-71-7	C ₇ H ₁₄ O	0.26	1 200.00	844.9640	1.3297	甜杏、坚果风味 *
15		苯乙醛	122-78-1	C ₈ H ₈ O	0.00072	1 023.60	395.2580	1.2551	强烈风信子香气 ^[24]
16		反式-2-戊烯醛 (D)	1576-87-0	C ₅ H ₈ O	1.4	1 106.50	547.1200	1.3599	青草和奶油香味 ^[24]

(续表 2)

序号	类别	化合物名称	CAS号	分子式	阈值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	保留指数		保留时间 Rt/s	迁移时间 Dt/ms	风味描述 ^[24-27]
						RI	RI/s			
17		正戊醛(D)	110-62-3	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	0.85	982.00	342.5260	1.4160		刺激性气味 ^[24]
1	脂类化合物	乙酸苯乙酯	103-45-7	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$	0.0067	1 245.50	1 022.9430	1.3267		NF
2		苯甲酸乙酯	93-89-0	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	0.05	1 156.30	672.3390	1.2584		NF
3		丁酸乙酯	105-54-4	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	0.203	1 070.00	455.9290	1.5579		菠萝香气 ^[25]
4		甲酸异戊酯	110-45-2	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	1.49	1 071.60	459.8050	1.2735		NF
5		丁酸苯甲酯	103-37-7	$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$	0.376	1 335.60	1 330.9360	1.9428		NF
6		己酸异戊酯	2198-61-0	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	0.32	1 244.70	1 020.1190	1.5209		NF
7		苯乙酸甲酯	101-41-7	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	NF	1 213.00	896.3720	1.2561		NF
8		丙酸异丁酯	540-42-1	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	0.11	1 063.10	446.6050	1.2755		NF
9		2-糠酸甲酯	611-13-2	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$	NF	971.30	336.5080	1.4788		NF
10		乙酸乙酯	141-78-6	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0.88	872.60	285.0470	1.3363		菠萝香气 ^[25]
11		丙酸乙酯	105-37-3	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0.008	700.30	214.7440	1.1445		菠萝香气 ^[25]
12		甲基丁酸-3-甲基丁酯	27625-35-0	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	0.0086	1 281.90	1 147.1440	1.4292		
13		格蓬酯	67634-00-8	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$	NF	1 246.20	1 025.3900	1.4065		浓烈的果香 ^[25]
14		乙酸己酯	142-92-7	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	NF	1 233.20	976.4920	1.3863		NF
15		乙酸戊酯	628-63-7	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	0.049	1 145.80	645.2160	1.3123		NF
16		乙酸-3-甲基丁酯	123-92-2	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	0.018	1 131.40	609.1810	1.3123		NF
17		异戊酸甲酯	556-24-1	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	0.011	1 026.40	398.9050	1.1951		NF
18		2-甲基丁基乙酸酯	624-41-9	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	0.14	884.20	289.7950	1.2879		NF
1	酮类化合物	2-甲基四氢吡喃-3-酮	3188-00-9	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	NF	1 246.60	1 026.7960	1.0722		焦糖、酒、面包香*
2		环戊酮	120-92-3	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	31	1 157.50	677.1850	1.3401		薄荷气味*
3		2-戊酮(M)	107-87-9	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	0.35	983.70	343.5110	1.1221		甜味、辛辣味*
4		2-戊酮(D)	107-87-9	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	0.35	979.40	341.0880	1.3683		甜味、辛辣味*
5		2-丁酮	78-93-3	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1.3	892.40	293.1170	1.2461		辛辣味、奶香*
6		2-辛酮	111-13-7	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	0.23	1 311.00	1 246.7070	1.3291		NF
7		3-羟基-2-丁酮	513-86-0	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0.014	1 300.90	1 212.3030	1.3305		甜香、脂肪气息*
8		香芹酮	99-49-0	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	0.5	1 247.10	1 028.4240	1.8221		浓烈的留兰香气息*
9		左旋香芹酮	6485-40-1	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	0.085	1 216.00	908.2120	1.8096		NF
10		2-庚酮	110-43-0	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$	0.023	1 194.70	824.2540	1.2561		NF
11		二甲基-3(2H)呋喃酮	3658-77-3	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$	0.0001	1 097.10	523.5770	1.6057		NF
12		2-己酮	591-78-6	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	0.098	1 086.50	497.0910	1.5013		NF
13		3-甲基-2-戊酮	565-61-7	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	0.098	1 075.90	470.6050	1.4795		NF

(续表 2)

序号	类别	化合物名称	CAS 号	分子式	阈值/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	保留指数 RI	保留时间 Rt/s	迁移时间 Dt/ms	风味描述 ^[24-27]
14		4-甲基-2-戊酮	108-10-1	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	0.7	993.40	355.9580	1.4710	NF
15		3-戊酮	96-22-0	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	3	1 020.20	390.8220	1.1091	NF
16		1-戊烯-3-酮	1629-58-9	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	0.023	1 013.20	381.6480	1.0819	蘑菇和金属气味 *
17		丙酮	67-64-1	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	2	817.10	262.4050	1.1118	肉汤味 *
1	酸类	庚酸	111-14-8	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	0.022	1 076.20	471.4340	1.3683	NF
2		正戊酸	109-52-4	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	0.00016	912.40	303.5020	1.2252	NF
1	杂环类化合物	2,3-二甲基吡嗪	5910-89-4	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	0.9	1 334.00	1 325.4210	1.4800	果仁、可可香味
2		吡啶	110-86-1	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	0.32	1 180.20	766.8410	1.2468	不愉快气味
3		2,4,6-三甲基吡啶	108-75-8	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$	NF	1 009.50	376.9460	1.1504	芳香气味 ^[26]
4		2-乙基-3-甲基吡嗪	15707-23-0	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$	0.15	1 419.30	1 616.8390	1.1601	坚果、焙烤甜香 ^[26]
5		2-庚基咪唑	3777-71-7	$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$	0.0058	1 422.80	1 628.7020	1.4030	NF
6		2-庚基咪唑	3777-69-3	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$	0.27	1 220.90	927.5870	1.2526	蘑菇、果疏香 ^[26]
7		2-乙基-5-甲基吡嗪	13360-64-0	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$	0.004	996.20	359.6280	1.1958	坚果、焙烤甜香 ^[26]
8		2-甲基吡嗪	109-08-0	$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$	1.9	840.70	272.0270	1.0779	果仁、可可香味 *
9		2,6-二甲基吡嗪	108-50-9	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	0.25	922.70	309.2940	1.1438	NF
10		噻唑	288-47-1	$\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$	5.15	1 271.90	1 113.1180	1.2578	NF
11		苯并噻唑	95-16-9	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}$	0.08	1 216.20	909.1980	1.6020	肉香味 *
12		烷基-3,5-二甲基吡嗪	13925-07-0	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$	NF	1 095.30	519.0450	1.2169	NF
13		2-丁酰咪唑	4208-57-5	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	NF	1 115.20	568.8300	1.2149	NF
1	烯烃类化合物	<i>N,N</i> -二甲基乙酰胺	127-19-5	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	170	1 432.70	1 662.5770	1.0581	NF
2		4-乙基-2-甲氧基苯酚	2785-89-9	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$	0.0001	1 243.80	1 017.1630	1.2339	有辛香、药香 *
3		甲基麦芽酚	118-71-8	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$	0.21	1 205.30	866.2330	1.1423	NF
4		4-甲基愈创木酚	93-51-6	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	0.021	1 184.40	783.3510	1.1802	烟熏风味 *
5		β -蒎烯	127-91-3	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.18	1 132.60	612.1860	1.2234	木香、草香 *
6		α -水芹烯	99-83-2	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	2.9	1 158.70	682.0140	1.6907	具有新鲜柑橘味 ^[27]
7		双戊烯	138-86-3	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.21	1 157.90	678.6430	1.6531	NF
8		苯酚	108-95-2	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	0.021	989.90	351.3980	1.0677	NF
9		苯乙烯	100-42-5	C_8H_8	0.15	897.60	295.2540	1.0599	芳香 *
10		2,2,4,6,6-五甲基庚烷	13475-82-6	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	NF	1 003.00	368.3910	1.0433	NF
11		<i>N</i> -二丙基亚硝酸	621-64-7	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$	NF	1 081.20	483.9290	1.2684	NF
12		--1,3-氧硫杂环己烷	67715-80-4	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{OS}$	NF	1 132.80	612.8450	1.2719	NF
13		月桂烯	123-35-3	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.13	986.00	346.3490	1.2218	清淡的香脂香气 *
14		左旋-beta-蒎烯	18172-67-3	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	2	973.10	337.5710	1.2218	NF

注: M、D 表示单聚体、二聚体; * 表示风味描述来自网站 (<http://www.odour.org.uk>); 阈值源于《化合物嗅觉阈值汇编》; NF 表示未找到。

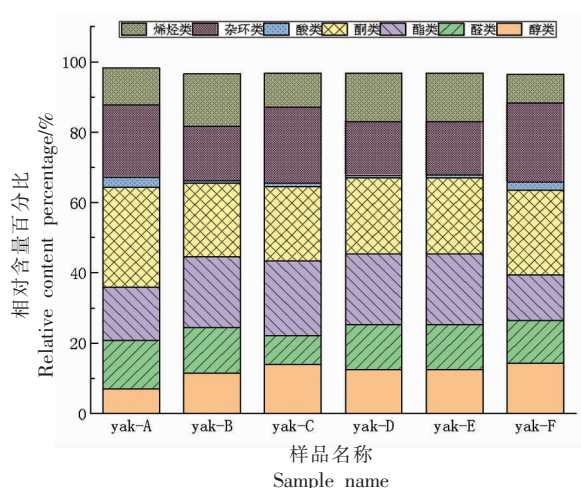


图4 烧烤牦牛肉化合物相对含量变化图

Fig.4 Change of relative content of compounds in roast yak meat

物阈值一般较低，却是对肉类风味影响最大的化合物^[23]。样品 yak-C、F 含量明显高于 yak-B、D、E，表明中心温度一致烤制情况下，样品 C、F 风味最佳。其中，2,3-二甲基吡嗪（果仁、可可香气）、吡啶（不愉快的香气）、2,6-二甲基吡嗪均与参照组是减少趋势；2-戊基呋喃（蘑菇香气）、2-乙基-3-甲基吡嗪（坚果、烘焙的甜香味）、苯并噻唑（肉香味）则是增加变化；杂环类会给烤制牦牛肉带来坚果、蘑菇和肉香味。

醇类包含：直链醇、支链醇，是脂肪氧化或氨基酸降解产物；样品在烤制过程中基本呈现逐步

升高的趋势，说明外部烤制温度变化对醇类样品风味有一定的影响；3-庚醇、正丁醇（酒香气）在烤制过程中呈现明显增加趋势；醇类会给烤制牦牛肉带来酒香气、芳香味。

醛类是肉类加热脂肪氧化产生，样品 yak-A、B、D、E、F 变化不大，样品 C 减少较明显，说明 120℃ 烤制温度对醛类化合物有影响；正丙醛（可可、咖啡香气）、反式-2-己烯醛（青草、奶油香味）、苯乙醛（强烈风信子香气）；醛类会给烤制牦牛肉带来肉香、花香。

烯炔类相对含量变化不大；其中： β -蒎烯（木香）、水芹烯（柠檬香味）、愈创木酚带来烟熏风味，虽然烯炔类相对含量不高，但其阈值相对较大，一般对肉类风味影响较大。

烤制过程中脂肪氧化降解、还原糖转化、脱水、氨基酸 Strecker 降解等形成复杂的美拉德反应，化合物相互作用、转化形成肉类的风味，是个非常复杂的过程，待研究讨论的问题还很多。

2.2.3 不同温度烤制牦牛肉化合物指纹图谱分析
为解析烤制温度对牦牛肉风味化合物差异性影响，使用 Gallery Plot 插件选取所有样品挥发性组分信号峰，形成样品可视化指纹图谱。图 5 中，右边竖坐标表示每个样品平行 3 次的标号，每列代表化合物相对浓度变化趋势，红色代表信号强度高，蓝色反之；化合物面积越大，表示浓度越高，反之则低；图中的数字表示化合物未能识别。

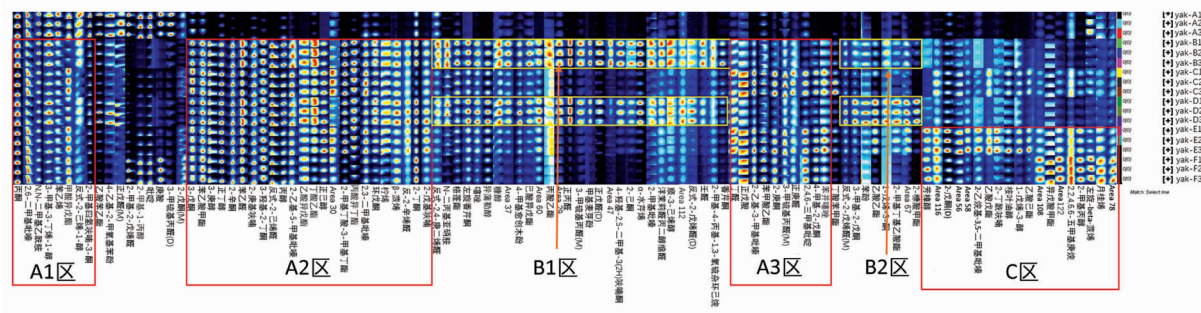


图5 不同烤制温度对相同中心温度牦牛肉化合物影响指纹图谱

Fig.5 Fingerprint of the effect of different baking temperatures on yak meat compounds at the same central temperature

图 5 明显可见：A1、A2、A3 区是共有化合物，其浓度均较为相似，说明这些化合物对样品风味差异影响不大；B1、B2 区（黄色框）样品 yak-B、D 与样品 yak-C、E、F 呈现较为明显差异性，说明这

一区域化合物能给样品 yak-B、D 带来与其它样品不同的风味特征；C 区（绿色框）化合物浓度在样品 E、F 呈现明显高于其他样品，呈现不同的风味特征。

B1、B2 区化合物中,壬醛、戊烯醛(D)、丙二醇缩醛、戊醛(D)、3-甲硫基丙醛(M)、丙醛、-2,4-庚二烯醛浓度较高,这几种醛类能赋予样品 yak-B、D 呈现较好的青草气息、奶油香、柑橘香和脂肪香气;2-甲基吡嗪、2-己酮、呋喃酮、糠醇、噻唑、香芹酮、2-戊基呋喃浓度较高,这些杂环类、酮类化合物能给样品 yak-B、D 带来烤肉、坚果、蘑菇、烘焙面包的香气;B2 区愈创木酚、 α -水芹烯浓度增加明显,这些烯炔类能给样品 yak-D 带来高于其它样品的烟熏风味、木香和柑橘香气。

C 区化合物浓度变化较大的月桂烯、2-甲基丙醇、1-戊烯-3-醇、二甲基吡嗪、2-戊酮(D)、乙酸戊酯、芳樟醇,能够使样品 yak-E、F 呈现出区别于其它样品的更加浓郁的烤肉、坚果、果香、辛辣味。

综上所述可以看出:在不同烤制温度下,虽然以牛肉中心温度一致为成熟标准,但是牦牛肉风味还是呈现出明显差异,这与前面感官描述结果基本一致。样品 yak-B、D 风味相似,但是样品 D 呈现出较好的烟熏和柑橘香气;样品 yak-E、F 风味相似,区别于其它样品。

2.2.4 不同温度烤制牦牛肉化合物浓度正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA) 正交偏最小二乘法判别分析(OPLS-DA)是有监督的判别分析统计方法,能够对数据进行降维,实现数据可视化及判别分析^[28],与 PCA 无监督分析方法相比具有较全面的分析和判别能力,特别是数据组之间差异较

大时^[29],分析具有一定的优势。根据不同温度烤制牦牛肉化合物谱图数据,采用 SIMCA 14.1 对化合物进行正交偏最小二乘法判别分析,设置化合物半定量数据的相对浓度为 X 变量,气味活度值为 Y 变量,随机改变分类变量的排列顺序建立相应的模型。如图 6 所示, $R^2X=0.83$, $R^2Y=0.999$, $Q^2=0.987$,当 R^2 和 Q^2 在 0.5~1 之间的时候,说明新建模型具有较好的解释和预测力^[30],可以用于区分化合物差异,再进行 200 次置换对新建模型进行检验, $R^2=(0.0,0.237)$, $Q^2=(0.0,-0.548)$,一共 2 组模型进行拟合验证, R^2 数值均位于 0 横轴上方, Q^2 回归线是负数,说明该模型可靠不存在过拟合现象,模型相关性较好^[31]。

从 OPLS-DA 模型中得到变量重要性(variable important for the projection, VIP)值,可用于衡量影响强度和解释能力,VIP 值>1 为差异化化合物筛选标准^[32]。图 7 可见 VIP 值>1 的关键化合物有 35 种,分别是:3-甲硫基丙醛(M)、丙醇、苯甲酸乙酯、苯酚、丙酸乙酯、4-甲基愈创木酚、正庚醛、1-戊烯-3-酮、2-庚基呋喃、正戊酸、 β -蒎烯、乙酸-3-甲基丁酯、左旋香芹酮、2-乙基-5-甲基吡嗪、3-羟基-2-丁酮、2-戊基呋喃、反-2-辛烯醛、丙酸异丁酯、异戊酸甲酯、顺-3-己烯醇、反式-2,4-庚二烯醛、丁醛、桉叶油醇、苯乙醛、正丁醇、2-辛酮、3-甲基-2-戊酮、苯并噻唑、双戊烯、2-甲基丁酸-3-甲基丁酯、2-庚酮、苯乙炔、2,6-二甲基吡嗪、2-戊酮(D)、2-乙基-3-甲基吡嗪。

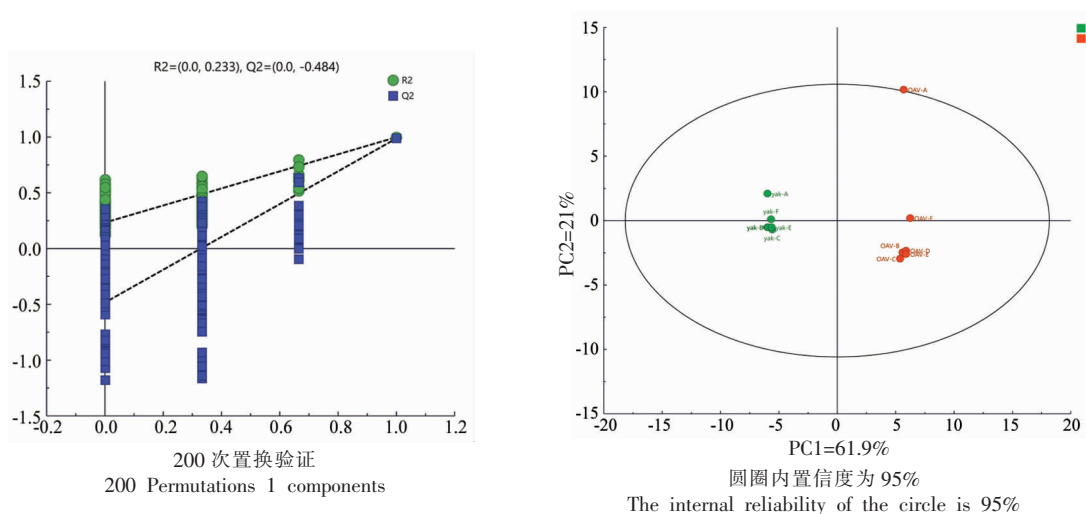


图 6 不同烤制温度牦牛肉化合物正交偏最小二乘法置换验证图

Fig.6 OPLS-DA for yak meat compounds at different baking temperatures

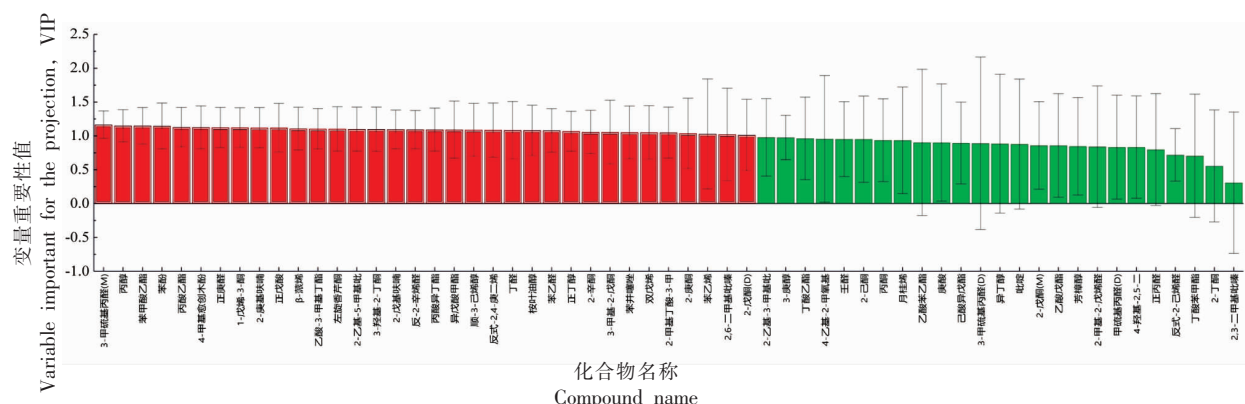


图7 烤制牦牛肉 VIP 值

Fig.7 VIP value of roast yak meat

2.2.5 关键化合物主成分分析(PCA) 为进一步辨别化合物对风味影响,采用 35 种关键化合物进行主成分分析,其结果如图 8 所示:第一主成分 60.77%,第二主成分 24.67%,贡献率相加为 85.44%,说明该数据能代表烤制后牦牛肉整体特征^[33]。图 8 主成分双标图可见,样品 yak-A 显著独立于其它样品,样品 yak-B、D 距离相近,风味特征相似,而样品 yak-C、E、F 距离相近,特征相似;其中,样品 yak-B、D 靠近 4-甲基愈创木酚(烟熏风味)、顺-3-己烯醇、丙醇(酒香)、3-甲基-2-戊酮、1-戊烯-3-酮(蘑菇和金属气息),会呈现烟熏风味、酒香和蘑菇的香气;样品 C、E、F 靠近 2-庚酮、苯甲酸乙酯、丁醛(较强烈刺激性且)、2-戊酮(具有甜味、辛辣味)、异戊酸甲酯、正戊酸、2,3-二甲基吡嗪(烤坚果、可可风味),会呈现较强烈的气味、甜味、烤坚果和可可风味。该结果表明采用 GC-IMS 检测也能区分出烧烤后牦牛肉呈现风味特征。

2.3 不同温度烤制牦牛肉游离氨基酸分析

2.3.1 游离氨基酸含量分析 不同温度烤制牦牛肉游离氨基酸组成及含量如表 3 所示。烤制牦牛肉共检测出 17 种游离氨基酸,包括:5 种鲜味氨基酸 (Asp、Glu、Gly、Ala、Lys),4 种甜味氨基酸 (Thr、Ser、His、Pro),2 种芳香族氨基酸 (Tyr、Phe),5 种苦味氨基酸 (Val、Met、Ile、Leu、Arg),1 种限制氨基酸 (Trp)。游离氨基酸是香味前体物质^[34],其相对平衡也是肉类滋味的决定因素^[35],样品牦牛肉游离氨基酸总量(TFAA)在 12.49%~16.22%之间,说明不同烤制温度下,在美拉德反应和 Strecker

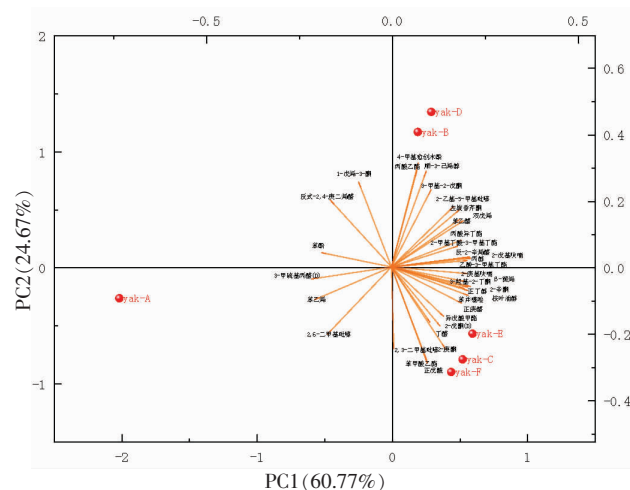


图8 烤制牦牛肉关键化合物主成分图

Fig.8 Principal component diagram of key compounds in roasted yak meat

降解作用下,羰基化合物和氨基酸的转氨基反应^[36]、氨基酸脱羧基生成醛类^[36]、氨基酸与糖类的缩合反应^[36]等,会使牦牛肉呈现不同的滋味。其中,牦牛肉游离氨基酸含量较高的是 Glu、Ala 和 Trp。Glu 是最重要的鲜味氨基酸^[37],且 Glu 与 Ala 还是主要的甜味氨基酸,具有降低苦味,能提升鲜味,使人愉悦^[38]的作用,Trp 是芳香族侧链、限制氨基酸,其衍生物是重要的甜味剂;可以确定,由于有较高的 Glu、Ala、Trp 能给烤制牦牛肉带来很高的鲜味和回甜滋味。

2.3.2 游离氨基酸呈味分析 表 4 是烤制后牦牛肉游离氨基酸味道强度值,当 TAV>1 时,可以认定为对整体滋味贡献较大^[39],其中,Arg>Glu>Ala>

表3 烤制牦牛肉游离氨基酸含量
Table 3 Free amino acid content of roasted yak meat

呈味特征	缩写	含量/(mg/100 g)					
		yak-A	yak-B	yak-C	yak-D	yak-E	yak-E
鲜味	Asp	0.26529 ± 0.03	0.1754 ± 0.01	0.17397 ± 0.01	0.17459 ± 0.03	0.17262 ± 0.02	0.17916 ± 0.02
	Glu	2.90084 ± 0.01	3.79882 ± 0.01	3.68036 ± 0.03	3.26135 ± 0.01	3.71571 ± 0.01	3.80169 ± 0.04
	Gly	0.41129 ± 0.01	0.50286 ± 0.02	0.46951 ± 0.02	0.47946 ± 0.01	0.54486 ± 0.02	0.56011 ± 0.02
	Ala	2.26993 ± 0.03	2.48477 ± 0.00	2.33276 ± 0.01	2.22384 ± 0.01	2.50406 ± 0.01	2.7306 ± 0.04
	Lys★	0.44345 ± 0.01	0.66189 ± 0.01	0.52536 ± 0.01	0.56933 ± 0.01	0.65211 ± 0.01	0.6748 ± 0.04
甜味	Thr★	0.32208 ± 0.01	0.47492 ± 0.03	0.39678 ± 0.01	0.4284 ± 0.02	0.4779 ± 0.01	0.49632 ± 0.01
	Ser	0.17841 ± 0.02	0.18538 ± 0.03	0.17473 ± 0.02	0.20783 ± 0.01	0.22865 ± 0.04	0.2377 ± 0.03
	His	0.22142 ± 0.02	0.28359 ± 0.00	0.24714 ± 0.01	0.25184 ± 0.01	0.28145 ± 0.03	0.29915 ± 0.00
	Pro	0.19413 ± 0.00	0.30585 ± 0.01	0.21943 ± 0.01	0.24655 ± 0.00	0.27879 ± 0.01	0.25667 ± 0.02
芳香族	Tyr	0.35062 ± 0.01	0.5361 ± 0.01	0.42903 ± 0.01	0.47142 ± 0.01	0.52053 ± 0.01	0.55993 ± 0.01
	Phe★	0.4268 ± 0.02	0.57465 ± 0.04	0.50194 ± 0.00	0.50323 ± 0.03	0.56447 ± 0.01	0.58445 ± 0.02
	Val★	0.45374 ± 0.00	0.66232 ± 0.03	0.57068 ± 0.01	0.60925 ± 0.00	0.6747 ± 0.01	0.71233 ± 0.00
苦味	Met★	0.35884 ± 0.01	0.50057 ± 0.02	0.41595 ± 0.03	0.45715 ± 0.02	0.49677 ± 0.00	0.50516 ± 0.01
	Ile★	0.39025 ± 0.03	0.52906 ± 0.02	0.45887 ± 0.02	0.46116 ± 0.01	0.51127 ± 0.02	0.52708 ± 0.02
	Leu★	0.70268 ± 0.00	1.00373 ± 0.01	0.80114 ± 0.00	0.88745 ± 0.01	0.96557 ± 0.02	1.00363 ± 0.03
	Arg	0.51498 ± 0.01	0.70614 ± 0.01	0.67236 ± 0.01	0.71229 ± 0.01	0.7388 ± 0.04	0.82506 ± 0.01
	Trp★	2.08059 ± 0.01	2.47982 ± 0.01	2.54275 ± 0.01	2.25774 ± 0.04	2.255547 ± 0.04	2.26723 ± 0.01
总含量	TFAA	12.485	15.866	14.613	14.203	15.584	16.221
必需氨基酸	EAA	58.55%	56.64%	57.48%	56.65%	57.71%	58.26%

注:其中:★表示为人体必须氨基酸。

表4 烤制牦牛肉游离氨基酸味道强度值

Table 4 Flavor intensity values of free amino acids in roasted yak meat

滋味特征	缩写	氨基酸呈味阈值/ (mg/100 g)	TAV-A	TAV-B	TAV-C	TAV-D	TAV-E	TAV-F
			鲜/酸(+)	Asp	1.00	0.265	0.175	0.174
鲜/酸(+)	Glu	0.30	9.669	12.663	12.268	10.871	12.386	12.672
鲜/酸(+)	Gly	1.30	0.316	0.387	0.361	0.369	0.419	0.431
鲜/酸(+)	Ala	0.60	3.783	4.141	3.888	3.706	4.173	4.551
鲜/甜(-)	Lys	0.50	0.887	1.324	1.051	1.139	1.304	1.350
甜(+)	Thr	2.60	0.124	0.183	0.153	0.165	0.184	0.191
甜(+)	Ser	1.50	0.119	0.124	0.116	0.139	0.152	0.158
甜/苦(+)	His	0.20	1.107	1.418	1.236	1.259	1.407	1.496
苦(-)	Phe	0.90	0.474	0.639	0.558	0.559	0.627	0.649
甜/苦(-)	Val	0.40	1.134	1.656	1.427	1.523	1.687	1.781
甜/苦/酸(-)	Met	0.30	1.196	1.669	1.387	1.524	1.656	1.684
苦(-)	Ile	0.90	0.434	0.588	0.510	0.512	0.568	0.586
苦(-)	Leu	1.90	0.370	0.528	0.422	0.467	0.508	0.528
苦/甜(+)	Arg	0.05	10.300	14.123	13.447	14.246	14.776	16.501
苦(-)	Trp	0.90	2.312	2.755	2.825	2.509	2.506	2.519
甜(+)	Pro	0.30	0.647	1.020	0.731	0.822	0.929	0.856
	TFAA		33.138	43.391	40.553	39.984	43.456	46.132

注:+,令人愉快的口味;-,令人不快的口味。

Trp>Val>Met>Lys>His,这6种游离氨基酸味道强度值>1,可以判定为主要呈味氨基酸。Arg味道强度值最高,为10.30~16.50,且随温度升高不断升高,说明Arg(精氨酸)是牦牛肉关键呈味氨基酸;Arg是一种苦味氨基酸,也是半必需氨基酸,有增加呈味复杂性和提高鲜度的作用^[40];其次是Glu(谷氨酸)味道强度值为9.67~12.67,随温度上升大幅升高,能使烤制后的牦牛肉呈现更加丰富的鲜味和甜味。

2.3.3 游离氨基酸与味道强度值主成分分析 为进一步判断氨基酸与味道强度值相关性,采用SIMCA14做PCA-X图,第一主成分贡献率71.6%,第二主成分贡献率22%,说明大量有效信息存在于第一主成分。候婷婷等^[41]的研究表明当PC1远大于PC2,说明样品在横坐标距离越大,其差异性

越大。图9可见:yak-A独立于其他样品,靠近呈现甜味的Asp,表明仅仅呈现微带甜味的滋味;其他样品游离氨基酸含量上显著靠近Ser、Thr、Gly、Leu,大多数是呈现甜味的氨基酸,表明烤制后牦牛肉会呈现一定的甜味;味道强度值数据显示,样品均显著靠近Arg、Glu、Ala、Lys、His,表明烤制后牦牛肉会呈现较高的鲜味和甜味。总的来看:样品yak-C、D游离氨基酸含量和味道强度值均最靠近X轴,其呈现的滋味最佳;其次是样品yak-E、F、B,靠近X轴,且距离相近,滋味相似;样品yak-A远离X轴,滋味独立于其它样品。游离氨基酸主成分分析结果与GC-IMS化合物浓度数据分析结果基本一致,表明分析结果具有很好的相关性和有效性。

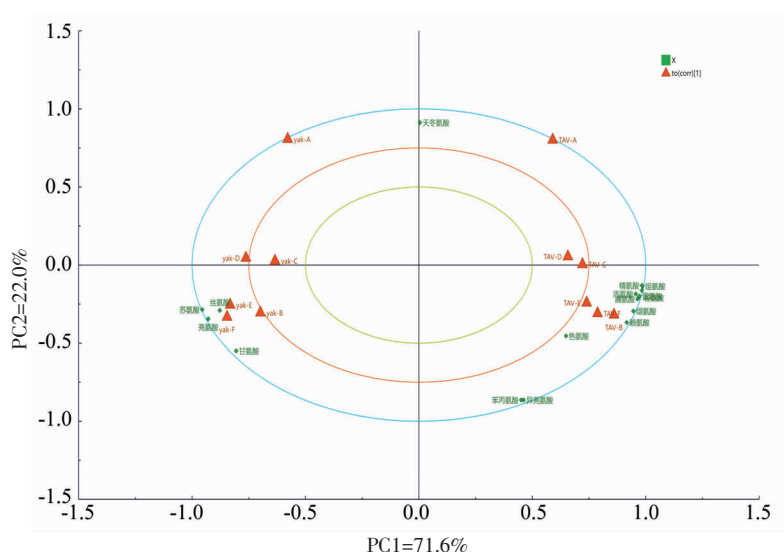


图9 烤制牦牛肉游离氨基酸含量与TAV值分析图

Fig.9 Analysis of free amino acid content and TAV value in roasted yak meat

3 结论

本研究采用感官描述、GC-IMS化合物气味活度值、游离氨基酸味道强度值分析确定了牦牛肉在烤制过程中化合物浓度变化和游离氨基酸呈味机理。

感官描述结果:样品yak-D色泽与滋味得分均最高;样品yak-E气味得分最高;样品yak-F咀嚼硬度得分最高。

GC-IMS结果:共鉴定出95种化合物,包括:醛类、醇类、酯类、酮类、酸类、杂环类、烯炔类;酮

类含量在21.01%~28.57%是影响最大的化合物,会给牦牛肉带来奶香味、果味;其次是杂环类含量在15.26%~22.55%,会给牦牛肉带来坚果、蘑菇、烤肉风味。VIP值>1的关键化合物有35种,分别3-甲硫基丙醛(M)、丙醇、苯甲酸乙酯、苯酚、丙酸乙酯、4-甲基愈创木酚、正庚醛、1-戊烯-3-酮、2-庚基咪喃、正戊酸、 β -蒎烯、乙酸-3-甲基丁酯、左旋香芹酮、2-乙基-5-甲基吡嗪、3-羟基-2-丁酮、2-戊基咪喃、反-2-辛烯醛、丙酸异丁酯、异戊酸甲酯、顺-3-己烯醇、反式-2,4-庚二烯醛、丁醛、桉

叶油醇、苯乙醛、正丁醇、2-辛酮、3-甲基-2-戊酮、苯并噻唑、双戊烯、2-甲基丁酸-3-甲基丁酯、2-庚酮、苯乙烯、2,6-二甲基吡嗪、2-戊酮(D)、2-乙基-3-甲基吡嗪。

游离氨基酸共检测出17种,其中Glu、Ala、Trp含量最突出,使牦牛肉呈现鲜甜滋味;Arg是牦牛肉关键呈味氨基酸。PCA分析表明:样品yak-C、D风味最佳,样品yak-B、E、F相似。研究结果为牦牛肉风味特征辨别及氨基酸呈味机理提供参考依据。

参 考 文 献

- [1] 李素, 其美次仁, 王守伟, 等. 当雄牦牛肉的营养和风味特性[J]. 肉类研究, 2020, 34(3): 39-44.
LI S, QI M C R, WANG S W, et al. Nutritional and flavor characteristics of Dang Xiong yak meat [J]. Meat Research, 2020, 34(3): 39-44.
- [2] 于亚辉, 杨亚平, 方婷. 肉香味物质研究进展[J]. 中国调味品, 2019, 44(10): 173-177.
YU Y H, YANG Y P, FANG T. Research progress on meat flavor substances[J]. Chinese Seasonings, 2019, 44(10): 173-177.
- [3] 张晓, 葛谦, 贾航, 等. 传统发酵和工业生产黄豆酱中风味物质的差异分析[J]. 现代食品, 2022, 28(24): 217-224.
ZHANG X, GE Q, JIA H, et al. Difference analysis of flavor substances in traditional fermentation and industrial production of soybean paste[J]. Modern Food, 2022, 28(24): 217-224.
- [4] TOH D W K, CHUA J Y, LIU S Q. Impact of simultaneous fermentation with *Saccharomyces cerevisiae* and *Trusper* debruising volatile and non-volatile constituents in beer[J]. LWT, 2018, 91(0): 26-33
- [5] 张子璇, 赵姗姗, 胡翔宇, 等. 我国牦牛产业标准体系现状及发展对策[J]. 食品工业, 2022, 43(11): 237-242.
ZHANG Z X, ZHAO S S, HU X Y, et al. Current situation and development countermeasures of China's yak industry standard system[J]. Food Industry, 2022, 43(11): 237-242.
- [6] 朱彦宾, 闫伟, 孙光明, 等. 西藏林周县不同年龄不同部位牦牛肉营养成分分析[J]. 甘肃农业大学学报, 2022, 57(4): 17-26.
- [7] ZHU Y B, YAN W, SUN G M, et al. Nutrient composition analysis of yak meat from different ages and parts in Lanzhou County, Tibet[J]. Journal of Gansu Agricultural University, 2022, 57(4): 17-26.
张正英, 赵维章, 黄文颖, 等. 青海牦牛肉中矿物质元素含量的测试研究[J]. 兽医导刊, 2022, 383(1): 157-158.
ZHANG Z Y, ZHAO W Z, HUANG W J, et al. Study on the testing of mineral element content in Qinghai yak meat[J]. Journal of Veterinary Medicine, 2022, 383(1): 157-158.
- [8] 刘森轩. 基于牛肉酶解和定向美拉德反应的烤牛肉风味物质形成[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
LIU S X. Formation of roast beef flavor substances based on beef amylolysis and directed Maillard reaction[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2015.
- [9] 曹梦丽, 郭韶珂, 王兴东, 等. 甘南牦牛肉质特性分析[J]. 中国草食动物科学, 2021, 41(5): 37-41.
CAO M L, GUO S K, WANG X D, et al. Analysis of meat quality characteristics of Gannan Yak [J]. Chinese Herbivorous Animal Science, 2021, 41(5): 37-41.
- [10] 张杰, 唐善虎, 李思宁, 等. 加热温度对牦牛肉肌原纤维蛋白与葡萄糖或果糖美拉德反应挥发性成分的影响[J]. 食品工业科技, 2018, 39(7): 222-231.
ZHANG J, TANG S H, LI S N, et al. Effect of heating temperature on the volatile components of Maillard reaction of yak meat myofibril protein with glucose or fructose[J]. Food Industry Science and Technology, 2018, 39(7): 222-231.
- [11] QI S, WANG H T, SUN B G. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. Food Chemistry, 2020, 315: 126158-126158.
- [12] 刘伟, 张群, 李志坚, 等. 不同品种黄花菜游离氨基酸组成的主成分分析及聚类分析[J]. 食品科学, 2019, 40(10): 243-250.
LIU W, ZHANG Q, LI Z J, et al. Principal component analysis and cluster analysis of free amino acid composition of different varieties of day lily[J]. Food Science, 2019, 40(10): 243-250.
- [13] 徐肖晗, 朱梦丹, 罗欣, 等. 感官分析在国内外牛肉食用品质研究中的应用进展[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(5): 183-188.

- XU X H, ZHU M D, LUO X, et al. Progress in the application of sensory analysis in the study of beef edible quality at home and abroad[J]. Food Research and Development, 2022, 43(5): 183–188.
- [14] 徐永霞, 白旭婷, 冯媛, 等. 基于 GC-IMS 和化学计量学分析海鲈鱼肉蒸制过程中风味物质的变化[J]. 食品科学, 2021, 42(22): 270–275.
- XU Y X, BAI X T, FENG Y, et al. Analysis of changes in flavor substances during steaming of sea bass meat based on GC-IMS and chemometrics[J]. Food Science, 2021, 42(22): 270–275.
- [15] WANG W. Effect of processing conditions on the key flavor compounds of baked quail eggs as analyzed by "ROAV" method[J]. Food Science, 2013.
- [16] 李慧, 聂枫宁, 熊丙全, 等. 摇青工艺对“崇庆枇杷茶”加工红茶的香气品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(2): 188–195.
- LI H, NIE C N, XIONG B Q, et al. The effect of shaking process on the aroma quality of processed black tea ‘Chongqing loquat tea’[J]. Food and Fermentation Industry, 2021, 47(2): 188–195.
- [17] ZHU Y, PENG H, CHANG L, et al. Identification of key odorants responsible for chestnut-like aroma quality of green teas[J]. Food Research International, 2018, 108: 74–82.
- [18] LI X B, FENG T, ZHOU F, et al. Effects of drying methods on the tasty compounds of *Pleurotus eryngii*[J]. Food Chemistry, 2015, 166: 358–364.
- [19] 林洪斌, 方佳兴, 毕小鹏, 等. 响应面法优化郫县豆瓣游离氨基酸的提取工艺及呈味特性分析[J]. 食品工业科技, 2019, 40(17): 56–63.
- LIN H B, FANG J X, BI X P, et al. Optimization of the extraction process and flavor characteristics of free amino acids from Pixi an Dou ban by response surface methodology[J]. Food Industry Technology, 2019, 40(17): 56–63.
- [20] 金文刚, 别玲玲, 裴学金, 等. 基于 GC-IMS 技术分析炖煮过程中大鲵头汤挥发性风味物质[J]. 食品工业科技, 2021, 42(19): 307–313.
- JIN W G, BIE L L, PEI J J, et al. Analysis of volatile flavor compounds in giant salamander head soup during stewing using GC-IMS technology[J]. Food Industry Technology, 2021, 42(19): 307–313.
- [21] ZHANG Q, DING Y C, GU S Q, et al. Identification of changes in volatile compounds in dry-cured fish during storage using HS-GC-IMS[J]. Food Research International, 2020, 137: 109339–109339.
- [22] 罗玉龙, 靳志敏, 刘夏炜, 等. 肉制品中香味物质形成原因研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(2): 254–258.
- LUO Y L, JIN Z M, LIU X W, et al. Research progress on the formation of aroma compounds in meat products[J]. Food and Fermentation Industry, 2015, 41(2): 254–258.
- [23] 杨媛丽, 沙坤, 孙宝忠, 等. 不同养殖模式对牦牛背最长肌挥发性风味物质及脂肪酸组成的影响[J]. 肉类研究, 2020, 34(4): 46–52.
- YANG Y L, SHA K, SUN B Z, et al. Effects of different breeding modes on volatile flavor compounds and fatty acid composition of the longest back muscle of yaks[J]. Meat Research, 2020, 34(4): 46–52.
- [24] 曾桥, 吕生华, 段洁, 等. 基于气相离子迁移谱技术分析杜仲叶茯砖茶加工过程中挥发性成分[J]. 食品工业科技, 2021, 42(21): 73–82.
- ZENG Q, LÜ S H, DUAN J, et al. Analysis of volatile components in the processing of *Eucommia lamoids* leaves and brick tea based on gas phase ion transfer spectroscopy[J]. Food Industry Technology, 2021, 42(21): 73–82.
- [25] 王浩文, 邓静, 唐红梅, 等. 不同品牌樟茶鸭风味特征分析[J]. 食品工业科技, 2020, 41(6): 215–222, 227.
- WANG H W, DENG J, TANG H M, et al. Analysis of flavor characteristics of different brands of Zhang Cha duck[J]. Food Industry Science and Technology, 2020, 41(6): 215–222, 227.
- [26] 吴丹璇, 高子武, 吴鹏, 等. 偏最小二乘回归分析市售牛肉丸感官特性与挥发性风味化合物的关系[J]. 现代食品科技, 2022, 38(3): 276–285.
- WU D X, GAO Z W, WU P, et al. Partial least-squares regression analysis of the relationship between sensory properties of commercial beef balls and volatile flavor compounds[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(3): 276–285.
- [27] 刘同, 杨悠悠, 刘大鹏, 等. 肉鸭胸肌特异挥发性风味物质的鉴定[J]. 畜牧兽医学报, 2022, 53(2): 402–413.
- LIU T, YANG Y Y, LIU D P, et al. Identification of specific volatile flavor compounds in breast muscle of meat duck[J]. Journal of Animal Husbandry and Veterinary Medicine, 2022, 53(2): 402–413.

- [28] 赵天娇, 王鹏, 徐幸莲. 消费者喜好度与市售冷鲜鸡品质关系的偏最小二乘回归分析[J]. 南京农业大学学报, 2020, 43(5): 950-958.
ZHAO T J, WANG P, XU X L. Partial least squares regression analysis on the relationship between consumer preference and the quality of cold fresh chicken on the market[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2020, 43(5): 950-958.
- [29] 尹洪旭, 杨艳芹, 姚月凤, 等. 基于气相色谱-质谱技术与多元统计分析对不同栗香特征绿茶判别分析[J]. 食品科学, 2019, 40(4): 192-198.
YIN H X, YANG Y Q, YAO Y F, et al. Discriminant analysis of green tea with different chestnut aroma characteristics based on gas chromatography-mass spectrometry and multivariate statistical analysis [J] Food Science, 2019, 40(4): 192-198.
- [30] WORLEY B, POWERS R. Multivariate analysis in metabolomics[J]. Current Metabolomics, 2013, 1(1): 92-107.
- [31] PERS T, ALBRECHTSEN A, HOLST C, et al. The validation and assessment of machine learning: a game of prediction from high dimensional data [J]. Plots ONE, 2009, 4(8): e6287.
- [32] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法:“ROAV”法[J]. 食品科学, 2008(7): 370-374.
LIU D Y, ZOU G H, XU X L. A new method for determining key flavor compounds in food: ‘ROAV’ method[J]. Food Science, 2008(7): 370-374.
- [33] 张剑辉, 张梦琪, 蔡世佳, 等. 6个产地香椿主要活性成分及风味特征差异分析[J]. 食品科学, 2023, 44(6): 336-343.
ZHANG J H, ZHANG M Q, CAI S J, et al. Analysis of differences in the main active ingredients and flavor characteristics of Toona sinensis from 6 producing areas[J]. Food Science, 2023, 44(6): 336-343.
- [34] 张璟琳, 黄明泉, 孙宝国. 四大名醋的游离氨基酸组成成分分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, 5(10): 3124-3131.
ZHANG J L, HUANG M Q, SUN B G. Analysis of free amino acid composition of four famous vinegars [J]. Journal of Food Safety and Quality Testing, 2014, 5(10): 3124-3131.
- [35] 李建军. 优质肉鸡风味特性研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2003: 53-54.
LI J J. Study on the flavor characteristics of high-quality broiler chickens[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2003: 53-54.
- [36] 赵洪雷, 冯媛, 徐永霞, 等. 海鲈鱼肉蒸制过程中品质及风味特性的变化[J]. 食品科学, 2021, 42(20): 145-151.
ZHAO H L, FENG Y, XU Y X, et al. Changes in quality and flavor characteristics of sea bass during steaming[J]. Food Science, 2021, 42(20): 145-151.
- [37] 丁俭, 黄祯秀, 杨梦竹, 等. 食源蛋白水解物/多肽与糖类物质美拉德反应产物在食品应用中的研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(1): 305-318.
DING J, HUANG Z X, YANG M Z, et al. Research progress in food application of food derived protein hydrolysates/peptides and carbohydrate Maillard reaction products[J]. Food Science, 2023, 44(1): 305-318.
- [38] 宋婉莹, 李墨翰, 张秀敏, 等. 牛初乳与牛常乳中游离氨基酸和不溶性蛋白质氨基酸对比研究[J]. 乳业科学与技术, 2021, 44(5): 1-6.
SONG W Y, LI M H, ZHANG X M, et al. Comparative study on free amino acids and insoluble protein amino acids in bovine colostrum and bovine regular milk[J]. Dairy Science and Technology, 2021, 44(5): 1-6.
- [39] 李婉君. 南极磷虾与南美白对虾营养与滋味成分比较[D]. 上海: 上海海洋大学, 2015.
LI W J. Comparison of nutrition and taste components between Antarctic krill and South American white shrimp[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2015.
- [40] 俞海峰, 何芳, 周浙良. 水产品的风味研究进展[J]. 现代渔业信息, 2009, 24(3): 14-16.
YU H F, HE F, ZHOU Z L. Research progress on the flavor of aquatic products[J]. Modern Fisheries Information, 2009, 24(3): 14-16.
- [41] 侯婷婷, 南京熙, 林墨, 等. 延边黄牛挥发性风味物质[J]. 食品与机械, 2018, 34(8): 45-47.
HOU T T, NAN J X, LIN M, et al. Volatile flavor compounds in Yangban yellow beef[J]. Food and Machinery, 2018, 34(8): 45-47.

Effect of Free Amino Acid Changes on Flavor Substances of Yak Meat during Roasting

Zhang Hao¹, Yi Yuwen^{2*}, Zhu Kaixian², Deng Jing², Liu Yang¹, Zhou Jianqin¹

¹*Culinary College of Sichuan Tourism University, Chengdu 610100*

²*Laboratory of Cooking Science of Sichuan Tourism University, Chengdu 610100*

Abstract In order to study the effect of free amino acids on flavor compounds of yak meat during baking and their correlation, sensory description and gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) were used, automatic amino acid analyzer detects free amino acids, odor activity value (OAV) and taste activity value (TAV) were used to determine the relationship between the concentration of key compounds and the taste threshold value of free amino acids, and the changes and effects of key compounds were analyzed by orthogonal partial least squares discrimination analysis (OPLS-DA) and principal component analysis (PCA), respectively, using multiple least squares statistics. The results showed that 95 compounds were identified by GC-IMS, including 17 aldehydes, 14 alcohols, 18 esters, 17 ketones, 2 acids, 13 heterocyclic compounds and 14 alkenes. The most influential compounds were ketones (21.01%–28.57%), which could make yak meat present milk flavor and fruit flavor, followed by heterocyclic compounds (15.26%–22.55%), which could make yak meat present nut, mushroom and roast flavor. A total of 17 kinds of free amino acids were detected, among which Glu, Ala and Trp were the most prominent, which made yak meat taste sweet. Arg was the key flavor amino acid of yak meat. PCA analysis showed that yak-C and D had the best flavor and yak-B, E and F were similar. The results provide a reference for distinguishing the flavor characteristics of yak meat and the flavor mechanism of amino acids.

Keywords yak meat; center temperature; sensory evaluation; free amino acid; flavor substances; flavor formation mechanism