

GC-MS结合电子鼻分析复热对亚油酸-木糖-半胱氨酸体系挥发性风味物质的影响

张哲奇, 臧明伍*, 张凯华, 李 丹, 王守伟, 李笑曼

(中国肉类食品综合研究中心, 北京食品科学研究院, 肉类加工技术北京市重点实验室, 北京 100068)

摘要: 采用动态顶空-气相色谱-质谱联用和电子鼻分析亚油酸对美拉德体系的作用以及复热对亚油酸-木糖-半胱氨酸的影响。结果显示: 共测定出53种挥发性物质, 其中共有物质13种, 3个组中挥发性物质总量分别为1 598.61、2 330.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和1 675.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。添加亚油酸后美拉德反应产物含量降低, 说明亚油酸对于美拉德反应具有抑制作用。复热处理后模拟体系中除酸、醇类物质外, 其他类物质含量均呈降低趋势, 气味活度值分析显示1-辛烯-3-醇含量的增加以及肉香、脂香类物质含量的降低可能是导致热异味产生的原因。电子鼻分析显示无机硫化物也可能是复热导致异味来源。

关键词: 美拉德反应; 亚油酸; 挥发性物质; 复热

Effect of Reheating on Volatile Constituents from Linoleic Acid-Xylose-Cysteine Reaction System as Analyzed by GC-MS and Electronic Nose

ZHANG Zheqi, ZANG Mingwu*, ZHANG Kaihua, LI Dan, WANG Shouwei, LI Xiaoman
(Beijing Key Laboratory of Meat Processing Technology, China Meat Food Research Center,
Beijing Academy of Food Sciences, Beijing 100068, China)

Abstract: The effect of linoleic acid on the formation of volatile compounds from xylose-cysteine Maillard reaction system and the effect of reheating on the formation of volatile compounds from linoleic acid-xylose-cysteine Maillard reaction system were analyzed by dynamic headspace sampling combined with gas chromatography-mass spectrometry (DHS-GC-MS) and electronic nose. The results showed that a total of 53 volatile compounds were detected of which 13 were common to all three groups. The total amount of volatile compounds was 1 598.61, 2 330.71 and 1 675.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$ in the control, linoleic acid addition and linoleic acid addition plus reheating groups, respectively. Addition of linoleic acid decreased the amount of Maillard reaction products, indicating that linoleic acid has an inhibitory effect on the Maillard reaction. The amounts of all volatile substances except acids and alcohols formed in the reaction system decreased after reheating. The analysis of odor activity value showed that the increase in 1-octene-3-ol content and the decrease in meaty flavor and fatty flavor compounds may be one of the causes of hot odor. Electronic nose analysis showed that inorganic sulfide may also be a source of odor caused by reheating.

Keywords: Maillard reaction; linoleic acid; volatile flavor composition; reheating

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191027-298

中图分类号: TQ656.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2020)12-0166-07

引文格式:

张哲奇, 臧明伍, 张凯华, 等. GC-MS结合电子鼻分析复热对亚油酸-木糖-半胱氨酸体系挥发性风味物质的影响[J]. 食品科学, 2020, 41(12): 166-172. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191027-298. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Zheqi, ZANG Mingwu, ZHANG Kaihua, et al. Effect of reheating on volatile constituents from linoleic acid-xylose-cysteine reaction system as analyzed by GC-MS and electronic nose[J]. Food Science, 2020, 41(12): 166-172. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191027-298. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2019-10-27

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2016YFD0400403)

第一作者简介: 张哲奇(1986—)(ORCID: 0000-0002-0866-4894), 男, 工程师, 硕士, 研究方向为肉品科学与食品安全。

E-mail: 505757379@qq.com

*通信作者简介: 臧明伍(1981—)(ORCID: 0000-0002-1302-316X), 男, 教授级高级工程师, 博士, 研究方向为肉品科学与食品安全。E-mail: cmrcfood@126.com

猪肉是我国居民主要肉类来源,猪肉及其制品在我国消费量极大。目前随着我国生活方式的改变,对即热、即食型的猪肉制品需求不断增加,但由于猪肉在加工、储存、复热过程中风味的变化规律、影响因素以及具体的反应机理、机制尚未完全阐明^[1],猪制品中存在的“蒸煮味”、“过热味”等不良风味无法得到有效控制,降低了消费者对产品的接受度,影响了产品的进一步推广。

现有研究表明,猪肉中风味物质的生成途径主要为脂质降解、美拉德反应、硫氨酸的降解以及脂肪氧化-美拉德反应之间的相互作用^[2]。美拉德反应主要是发生在还原糖的羰基和氨基酸的氨基之间,通过一系列复杂的反应,最终生成含氮杂环化合物和类黑精等物质,反应过程中生成的含硫化合物具有典型的肉香气,已经被广泛应用于肉味香精的生产。美拉德反应中,反应底物对于最终的风味影响较大,如半胱氨酸作为底物其产物风味与鸡肉类似;甘氨酸则产生焦糖;谷氨酸参与反应的产物则以苦杏仁味为主;木糖作为底物肉香较为丰富,葡萄糖则以焦香为主^[3-4];核糖虽然也可以参与反应生成肉味香精,但是其热稳定性在常见还原糖中最低,容易发生热解^[5]。此外pH值和反应温度等也是影响产物的重要因素,侯莉等^[6]研究了不同pH值下反应体系的产物,发现其产物随pH值升高呈现先增加后降低的趋势,并在pH 5.5时达到最高;曹长春等^[7]则发现在pH 5.5条件下140 °C反应温度能够产生更多的含硫挥发性物质。

脂类降解是肉风味形成的重要途径,但是不同的脂肪对风味的贡献影响差异极大。有研究将皮下脂肪和肌内脂肪分别添加到去脂猪肉中,发现添加肌内脂肪后样品的风味发生了显著的改变,风味物质的总峰面积达到处理前的2.5倍,加入皮下脂肪则对风味贡献较不明显。还有研究将猪肉中的皮下以及肌内脂肪分别去除,发现去除皮下脂肪基本没有改变猪肉的风味,而当肌内脂肪被去除后猪肉的风味产生较大的变化^[8]。导致这一现象出现的主要原因可能是由于肌内脂肪中的磷脂含量较高,张晓等^[9]认为肌内磷脂在水解产生大量不饱和游离脂肪酸的同时更易被接触氧气使其作为前体物质对风味的贡献大于甘油酯。

脂肪氧化降解与美拉德体系的相互作用由于反应复杂程度较高,影响因素较多,是近年来风味研究的一个重点。目前国内有对脂肪氧化产物脂肪醛对美拉德反应体系影响的研究,如己醛、庚醛、(E)-2-庚烯醛和(E,E)-2,4-癸二烯醛等典型脂肪醛。结果显示不同醛类对美拉德反应的促进作用差异较大,如己醛会抑制美拉德中、末期反应,而烯醛则对其有促进作用。总体上脂肪醛的添加会降低含硫化合物的生成,但会促进新的含硫化合物以及呋喃类化合物的产生^[10-12]。但是目前脂肪醛

前体物如磷脂、不饱和脂肪酸等与美拉德体系的相互作用以及复热对其风味影响的研究较少。亚油酸是猪肉中最丰富的不饱和脂肪酸,目前已知其是己醛、(E)-2-壬烯醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛的主要前体物质,对于猪肉风味的贡献较大^[13]。所以本研究采用气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用、电子鼻等分析手段,考察亚油酸对美拉德产物的影响以及复热前后亚油酸-美拉德体系的挥发性物质变化,以期为进一步研究脂肪氧化-降解体系与美拉德体系的相互作用以及过热味的生成机制提供研究基础及参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

L-半胱氨酸(99.0%)、D-(+)-木糖(98.0%)、亚油酸(>97%) 麦克林生化科技有限公司;二水合磷酸二氢钠、磷酸氢二钠(均为分析纯) 上海沪试实验室器材股份有限公司;正构烷烃(C₈~C₂₀) 北京化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

TSQ8000 GC-MS联用仪、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;PEN3型便携式电子鼻传感器 德国Airsense公司;Tenax TA石英玻璃吸附管、TC-20型Tenax-TA吸附管自动净化仪 德国Gerstel公司。

1.3 方法

1.3.1 模拟体系的制备

将12.48 g二水合磷酸二氢钠溶于200 mL去离子水,配制成磷酸二氢钠溶液;将2.84 g磷酸氢二钠溶于100 mL去离子水,配制成磷酸氢二钠溶液;在需要使用时将上述两种溶液以92:8的体积比例混合成所需要的缓冲溶液,pH 5.5^[14]。每组均称取木糖4 mmol(0.6 g)、L-半胱氨酸4 mmol(0.484 g)^[15],加入到50 mL配制好的缓冲溶液中。其中对照组不添加亚油酸,实验组添加0.3%的亚油酸^[16],添加与亚油酸组等量的亚油酸并进行复热处理。采用磁力搅拌器搅拌10 min,之后将容器置于高压反应釜中在120 °C加热60 min。加热结束后用冷水浴降温至室温,然后将容器置于4 °C熟化24 h后备用。复热处理在4 °C冷藏5 d后,沸水浴加热30 min^[17]。

1.3.2 电子鼻传感器检测

准确量取1 mL样品,放入样品瓶,25 °C平衡2 h,运用PEN3型电子鼻传感器对不同样品进行检测。传感型号在60 s后基本稳定,选定信号采集时间为70 s。每种样品分别做5次平行重复。

1.3.3 样品的动态顶空前处理条件

用移液枪吸取10 mL样品装入动态顶空瓶中,加

入1 μL 质量浓度 0.816 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 的2-甲基-3庚酮作为内标物,旋紧瓶盖。动态顶空瓶的一端通氮气,氮气流速为50 mL/min,另一端接老化至无色谱杂峰的TA吸附管,在55 $^{\circ}\text{C}$ 恒温条件下富集30 min,之后取出吸附管并插入半自动热脱附进样器进样口进样。

半自动热脱附进样条件:采用标准加热模式;氮气流速20 mL/min;不分流进样;初始温度40 $^{\circ}\text{C}$,延迟0.1 min,保持0.1 min,然后以40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 上升至210 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min;传输线温度215 $^{\circ}\text{C}$ 。

冷进样条件:采用标准加热模式;液氮冷却,初始温度-100 $^{\circ}\text{C}$,平衡0.1 min,之后以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至215 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min;分流比20:1。

1.3.4 GC条件

采用TG-Wax MS极性色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm);载气为高纯氮气(纯度>99.99%);流速1.0 mL/min;采用不分流模式,保持2 min。升温程序:柱温起始温度40 $^{\circ}\text{C}$,保持3 min,之后以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温到200 $^{\circ}\text{C}$,保持1 min,再以8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温到220 $^{\circ}\text{C}$,保持3 min。进样口温度250 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.5 MS条件

电子电离源;传输线温度230 $^{\circ}\text{C}$;电子能量70 eV;离子源温度280 $^{\circ}\text{C}$;质量扫描范围 m/z 40~600;全扫描模式。

1.4 数据处理

1.4.1 定性分析

谱库检索鉴定:采用NIST和Willey谱库检索,选取正反匹配度均大于800的化合物实现定性鉴定。

保留指数(retention index, RI):按式(1)计算各挥发物的RI并与文献中的RI进行比对。

$$RI = \left(\frac{Rt_{(x)} - Rt_{(n)}}{Rt_{(n+1)} - Rt_{(n)}} + n \right) \times 100 \quad (1)$$

式中: $Rt_{(x)}$ 、 $Rt_{(n)}$ 及 $Rt_{(n+1)}$ 分别为待测挥发性成分、含 n 个碳原子正构烷烃及 $(n+1)$ 个碳原子正构烷烃的保留时间/min。

1.4.2 定量分析

根据已知内标2-甲基-3庚酮含量对挥发性组分进行定量分析,并依据化合物的峰面积比值与含量呈正比的原理,按式(2)计算每一种风味化合物相对于内标化合物的含量:

$$C_x = \frac{C_0 \times V_0 \times S_x}{S_0 \times m} \quad (2)$$

式中: C_x 为未知挥发性化合物含量/ $\mu\text{g}/\text{kg}$; C_0 为内标化合物质量浓度/ $\mu\text{g}/\mu\text{L}$; V_0 为内标化合物进样体积/ μL ; S_x 为未知挥发性化合物的峰面积/(AU \cdot min); S_0 为添加的内标化合物峰面积/(AU \cdot min); m 为试样质量/kg。

1.4.3 风味成分评价

采用气味活度值(odor active value, OAV)评价各化合物对样品总体风味的贡献; $0.1 < \text{OAV} < 1$,说明该物质对总体风味有修饰作用; $\text{OAV} > 1$,说明该物质可能对总体风味有直接影响;在一定范围内, OAV越大说明该物质对总体风味贡献越大^[18]。按式(3)计算:

$$\text{OAV} = \frac{C}{T} \quad (3)$$

式中: C 为物质含量/ $\mu\text{g}/\text{kg}$; T 为嗅觉阈值/ $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

1.4.4 统计分析

采用SPSS 19.0软件进行方差分析;其他数据采用Microsoft Excel 2010进行处理。

电子鼻数据分析:运用Winmuster软件对数据进行主成分分析(principal component analysis, PCA)和线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)。

2 结果与分析

2.1 不同处理组挥发性物质及其含量

表1 不同处理模拟体系中挥发性物质的分析

Table 1 Analysis of volatile substances in different reaction systems

编号	名称	CAS号	含量/ $\mu\text{g}/\text{kg}$			鉴定方式	RI	
			对照组	亚油酸组	亚油酸复热组		测定值	文献值
1	癸烷	67-66-3	—	6.85 \pm 1.42 ^a	1.49 \pm 0.21 ^a	MS/RI	998	1000
2	甲苯	108-88-3	—	44.13 \pm 1.86 ^a	2.95 \pm 0.52 ^a	MS/RI	1017	1026
3	2,3-戊二酮	600-14-6	—	7.34 \pm 1.09 ^a	2.43 \pm 0.48 ^a	MS/RI	1048	1054
4	乙酸丁酯	13019-20-0	—	3.03 \pm 0.59 ^a	2.01 \pm 0.47 ^a	MS/RI	1072	1078
5	己醛	66-25-1	—	8.34 \pm 2.50 ^a	12.39 \pm 1.61 ^a	MS/RI	1085	1083
6	2-甲基噻吩	554-14-3	10.58 \pm 0.03	—	—	MS/RI	1104	1093
7	左旋- β -萜烯	18172-67-3	—	—	2.41 \pm 0.46 ^a	MS/RI	1108	1110
8	乙基苯	100-41-4	—	11.07 \pm 3.32 ^a	2.66 \pm 0.19 ^a	MS/RI	1132	1127
9	间二甲苯	108-38-3	—	23.46 \pm 3.28 ^a	5.10 \pm 1.42 ^a	MS/RI	1160	1151
10	月桂烯	123-35-3	—	—	1.42 \pm 0.27 ^a	MS/RI	1173	1171
11	2-庚酮	110-43-0	—	0.60 \pm 0.02 ^b	1.71 \pm 0.07 ^a	MS/RI	1178	1170
12	对二甲苯	106-42-3	—	10.67 \pm 2.17 ^a	4.03 \pm 0.95 ^a	MS/RI	1208	1203
13	右旋- β -萜烯	5989-27-5	—	19.48 \pm 0.63 ^a	19.50 \pm 3.03 ^a	MS	1209	—
14	吡嗪	290-37-9	2.55 \pm 0.31 ^a	1.36 \pm 0.24 ^a	1.84 \pm 0.16 ^a	MS/RI	1212	1215
15	间乙基甲苯	620-14-4	—	5.41 \pm 1.18 ^a	1.73 \pm 0.50 ^a	MS/RI	1234	1228
16	正戊醇	71-41-0	—	—	7.35 \pm 1.73 ^a	MS/RI	1263	1256
17	苯乙烯	60548-96-1	—	4.35 \pm 1.24 ^a	1.53 \pm 0.24 ^a	MS/RI	1287	1283
18	2-甲基四氢呋喃-3-酮	3188-00-9	—	5.49 \pm 1.18 ^a	3.54 \pm 0.49 ^a	MS/RI	1295	1286
19	1,2,4-三甲苯	95-63-6	—	7.35 \pm 2.82 ^a	1.76 \pm 0.42 ^a	MS/RI	1281	1291
20	正辛醛	124-13-0	—	—	1.92 \pm 0.10 ^a	MS/RI	1312	1305
21	环己酮	108-94-1	—	2.68 \pm 0.64 ^a	1.78 \pm 0.36 ^a	MS/RI	1317	1310
22	2-甲基-3-呋喃硫醇	28588-74-1	250.04 \pm 1.53 ^a	140.93 \pm 23.58 ^a	61.15 \pm 4.14 ^a	MS	1321	1304
23	2-甲基-3-戊硫醇	1639-04-9	617.62 \pm 3.53 ^a	455.42 \pm 98.68 ^a	343.99 \pm 11.32 ^a	MS/RI	1400	1392
24	壬醛	124-19-6	8.68 \pm 2.48 ^a	5.43 \pm 1.67 ^a	9.43 \pm 2.65 ^a	MS/RI	1403	1385
25	糠基硫醇	98-02-2	153.59 \pm 14.41 ^a	82.42 \pm 23.27 ^a	51.68 \pm 1.30 ^a	MS/RI	1428	1432
26	1-辛烯-3-醇	3391-86-4	—	—	5.64 \pm 0.54 ^a	MS/RI	1432	1442
27	醋酸	64-19-7	—	—	3.11 \pm 0.43 ^a	MS/RI	1451	1447
28	3-呋喃甲醛	498-60-2	4.15 \pm 1.28 ^a	—	1.28 \pm 0.31 ^a	MS/RI	1465	1455
29	呋喃甲醛	98-01-1	220.56 \pm 19.28 ^a	134.22 \pm 22.41 ^a	47.07 \pm 7.56 ^a	MS/RI	1480	1467
30	异辛醇	104-76-7	—	10.87 \pm 3.49 ^a	7.98 \pm 2.45 ^a	MS/RI	1502	1491

续表1

编号	名称	CAS号	含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)			鉴定方式	RI	
			对照组	亚油酸组	亚油酸复热组		测定值	文献值
31	2-甲基四氢吡吩-3-酮	13679-85-1	8.54 \pm 1.31 ^b	11.25 \pm 0.93 ^a	10.04 \pm 1.88 ^a	MS/RI	1 519	1 520
32	2-噻吩硫醇	7774-74-5	142.34 \pm 2.42 ^a	—	—	MS/RI	1 572	1 568
33	3-甲基吡咯	616-43-3	4.01 \pm 0.33 ^b	8.87 \pm 2.71 ^a	4.96 \pm 0.65 ^b	MS/RI	1 583	1 569
34	异佛尔酮	78-59-1	—	259.22 \pm 34.82 ^a	209.53 \pm 24.31 ^a	MS/RI	1 590	1 577
35	苯乙酮	98-86-2	—	2.63 \pm 0.58 ^a	3.25 \pm 0.61 ^a	MS/RI	1 612	1 627
36	3-噻吩甲醛	498-62-4	7.38 \pm 0.47 ^a	2.25 \pm 0.54 ^b	3.69 \pm 1.04 ^b	MS/RI	1 674	1 687
37	甘菊蓝	275-51-4	—	6.36 \pm 1.21 ^a	6.90 \pm 1.57 ^a	MS/RI	1 701	1 706
38	2,2,6-三甲基-1,4-环己二酮	20547-99-3	—	2.27 \pm 0.70 ^a	1.69 \pm 0.13 ^a	MS/RI	1 753	1 740
39	(E,E)-2,4-癸二烯醛	25152-84-5	—	941.94 \pm 140.95 ^a	650.95 \pm 33.33 ^b	MS/RI	1 786	1 778
40	苯甲醇	100-51-6	—	1.50 \pm 0.15 ^b	2.65 \pm 0.35 ^b	MS/RI	1 832	1 822
41	6-(甲氨基)吡啶	443-72-1	13.72 \pm 1.52 ^a	7.66 \pm 2.06 ^b	9.47 \pm 3.56 ^b	MS	1 835	—
42	2,5-噻吩二甲醛	932-95-6	38.95 \pm 3.39 ^a	5.81 \pm 1.49 ^b	7.40 \pm 2.55 ^b	MS/RI	1 847	1 833
43	异辛酸	149-57-5	—	—	2.06 \pm 0.26 ^b	MS/RI	1 957	1 962
44	庚酸	111-14-8	—	—	2.09 \pm 0.18 ^b	MS/RI	1 972	1 965
45	苯并噻唑	95-16-9	100.56 \pm 8.69	60.55 \pm 16.42 ^a	59.09 \pm 6.53 ^a	MS/RI	1 983	1 984
46	2-吡咯甲醛	1003-29-8	15.34 \pm 3.88 ^a	11.26 \pm 1.25 ^a	2.20 \pm 0.36 ^b	MS/RI	2 027	2 032
47	正辛酸	124-07-2	—	2.00 \pm 0.50 ^b	51.12 \pm 12.42 ^a	MS/RI	2 057	2 050
48	壬酸	112-05-0	—	—	3.49 \pm 0.60 ^b	MS/RI	2 173	2 169
49	棕榈酸甲酯	112-39-0	—	—	2.97 \pm 0.72 ^b	MS/RI	2 213	2 202
50	二苯并呋喃	132-64-9	—	—	2.30 \pm 0.47 ^b	MS/RI	2 317	2 308
51	2,4-二叔丁基苯酚	96-76-4	—	10.48 \pm 2.08 ^b	17.94 \pm 1.34 ^a	MS/RI	2 345	2 330
52	二亚苯基甲烷	84-66-2	—	1.49 \pm 0.29 ^b	2.17 \pm 0.59 ^b	MS/RI	2 387	2 370
53	法尼基丙酮	1117-52-8	—	—	1.45 \pm 0.14 ^a	MS/RI	2 397	2 384
	合计		1 598.61 \pm 45.6 ^a	2 330.71 \pm 243.07 ^a	1 675.09 \pm 35.67 ^a			

注：—，物质未检出或未检索到RI；同行肩标不同小写字母表示差异显著（ $P < 0.05$ ）。RI数据来源Flavornet以及NIST Chemistry WebBook。表2、4同。

表2 不同处理模拟体系中挥发性物质种类及含量
Table 2 Classes and amounts of volatile compounds formed in three reaction systems

化合物种类	对照		亚油酸组		亚油酸复热组	
	数量	总含量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	数量	总含量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	数量	总含量/ ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
烃类	0	—	13	151.10 \pm 13.58 ^a	14	71.58 \pm 11.43 ^b
酮类	0	—	7	280.23 \pm 34.91 ^a	8	225.37 \pm 32.89 ^a
醇类	0	—	2	12.37 \pm 2.41 ^b	4	23.61 \pm 3.47 ^b
醛类	1	8.68 \pm 2.48 ^c	3	955.71 \pm 143.34 ^a	4	674.68 \pm 48.16 ^b
酸类	0	—	1	2.00 \pm 0.50 ^b	5	61.88 \pm 14.34 ^a
酯类	0	—	1	3.03 \pm 0.59 ^a	2	4.98 \pm 0.87 ^a
氮氧杂环	6	260.33 \pm 32.56 ^a	5	163.88 \pm 27.18 ^b	7	69.12 \pm 5.63 ^c
含硫化合物	9	1 329.6 \pm 127.9 ^a	7	758.63 \pm 108.55 ^b	7	537.04 \pm 22.63 ^c

如表1、2所示，在3个处理组中，共检测到53种挥发性物质，其中烃类14种，酮类8种，醇类4种，醛类4种，酸类5种，酯类2种，氮氧杂环化合物7种，含硫化合物9种，各组共有化合物13种。13种共有物质中除壬醛外，其余均为含硫化合物如噻吩、硫醇类物质以及含氮或者含氧的杂环类物质如呋喃、吡咯、吡嗪等，均为常见的美拉德反应产物。3个处理组挥发性物质种类数依次增高，分别为16、38、51种，但亚油酸组中挥发性物质含量最高为2 330.71 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，高于对照组的1 598.61 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和亚油酸复热组的1 675.09 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 。

2.2 亚油酸对美拉德反应体系挥发性物质的影响

亚油酸作为猪肉中主要的不饱和脂肪酸，对于猪肉风味的贡献极大。加入亚油酸后模拟体系中检出了大量的烃类、酮类、醛类物质。其中烷烃类物质主要为芳香烃、烯烃（如二甲苯、苯乙烯）等，但是烃类物质普遍嗅觉阈值较高，对风味的贡献较小；醛类物质主要为(E,E)-2,4-癸二烯醛，这是一种典型的亚油酸降解产物，具有典型脂肪、油炸香气，是猪肉中重要的风味物质，此外己醛、辛醛等也有检出；酮类物质最主要为异佛尔酮，具有樟脑和薄荷香气。

对比对照组和亚油酸组可知，木糖-半胱氨酸体系中加入亚油酸后主要美拉德反应产物如呋喃甲醛、3-甲基-2-呋喃硫醇、2-甲基-3-戊硫醇、糠基硫醇等的含量显著降低，这主要可能是由于脂肪酸氧化生成的醛类物质与木糖竞争半胱氨酸的氨基降低了木糖-半胱氨酸的反应速率；以及由于烯醛类物质对美拉德中末期反应的促进，导致呈味的美拉德反应中期产物含量减少，而不挥发的类黑精生成增加。此外，由于美拉德反应产物具有较强的抗氧化能力，而这一机制是通过电子还原作用分解过氧化物，生成二硫化物等途径实现的，也导致了美拉德反应产物的降低^[18-21]。

2.3 复热对亚油酸-美拉德模拟体系挥发性物质的影响

对比复热前后的亚油酸-美拉德反应体系，可见挥发性物质的种类增加而总含量降低。除了酸、醇类物质外，复热组其余物质含量均低于未复热组。生成的酸类物质中主要为辛酸，是亚油酸二次氧化的典型产物，生成路径是亚油酸在氧化过程中活性双烯丙基C11上的氢脱除生成的戊二烯基，戊二烯基被氧化产生共轭的C9-氢过氧化物，最终氢过氧化物裂解产生辛酸^[22]。(E,E)-2,4-癸二烯醛和反-2-壬烯醛同样也来源于C9-氢过氧化物的裂解，复热组中(E,E)-2,4-癸二烯醛含量的下降可能是由于复热过程中美拉德反应产物对其生成产生了抑制，而反-2-壬烯醛在复热前后均未检出，提示美拉德反应产物对其生成的抑制可能更为强烈，也可能与本体体系反应条件相关^[23]。戊醇、己醛主要源于与C9-氢过氧化物同时生成的C13-氢过氧化物裂解，复热后这2种物质含量均有增加，说明C13-氢过氧化物裂解途径受美拉德反应产物影响不大。值得注意的是1-辛烯-3-醇在亚油酸自然氧化过程中随氧化时间延长含量呈下降趋势，但是在本研究中仅在复热组中出现，说明其产生可能需要相对温和的反应环境，该物质嗅觉阈值较低，具有典型的蘑菇、泥土香气，可能与复热后的不良风味具有相关性。

复热组美拉德反应产物的下降除受到亚油酸降解产物的影响外，也与反应时间延长，美拉德反应中期阶段产生的糠醛及其衍生物、二羰基化合物、醛类物质，经过进一步缩合聚合形成复杂的、不易挥发的高分子色素类黑精所致^[24-25]。

2.4 OAV分析

表3 不同处理模拟体系中挥发性物质OAV

Table 3 OAVs of volatile substances formed in different reaction systems

名称	OAV			嗅觉阈值 ^[20] ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
	对照组	亚油酸组	亚油酸复热组	
烃类				
癸烷	0.00	0.07	0.01	100
甲苯	0.00	0.04	0.00	1 000
左旋- β -蒎烯	0.00	0.00	0.00	4 160
乙基苯	0.00	0.11	0.03	100
间二甲苯	0.00	0.02	0.00	1 100
月桂烯	0.00	0.00	0.09	15
对二甲苯	0.00	0.02	0.01	530
右旋 α -蒎烯	0.00	0.57	0.57	34
间乙基甲苯	0.00	0.01	0.00	800
苯乙烯	0.00	0.02	0.01	260
2,4-二叔丁基苯酚	0.00	0.02	0.04	500
酮类				
2-庚酮	0.00	0.06	0.17	10
2,3-戊二酮	0.00	0.24	0.08	30
环己酮	0.00	0.01	0.01	280
异佛尔酮	0.00	0.02	0.02	11 900
苯乙酮	0.00	0.04	0.05	65
醇类				
正戊醇	0.00	0.00	0.06	120
1-辛烯-3-醇	0.00	0.00	11.27	10
异辛醇	0.00	0.04	0.03	270
苯甲醇	0.00	0.00	0.00	1 000
醛类				
己醛	0.00	0.19	0.28	45
正辛醛	0.00	0.00	0.62	3.1
壬醛	3.10	1.94	3.37	2.8
(E,E)-2,4-癸二烯醛	0.00	4 709.71	3 254.76	0.2
酸类				
醋酸	0.00	0.00	0.00	10 000
异辛酸	0.00	0.00	0.00	27 000
庚酸	0.00	0.00	0.00	640
正辛酸	0.00	0.00	0.02	3 000
壬酸	0.00	0.00	0.00	3 000
酯类				
乙酸丁酯	0.00	0.04	0.03	75
棕榈酸甲酯	0.00	0.00	0.00	2 000
氮氧杂环化合物				
吡嗪	0.00	0.00	0.00	75 000
呋喃甲醛	0.78	0.48	0.17	282
2-吡咯甲醛	0.00	0.00	0.00	65 000
二苯并呋喃	0.00	0.00	0.70	3.3
含硫化合物				
2-甲基噻吩	10.58	0.00	0.00	1
3-甲基-2-呋喃硫醇	50 008.00	28 186.33	12 229.15	0.005
糠(基)硫醇	511.97	274.74	172.27	0.3
2-噻吩硫醇	237.23	0.00	0.00	0.6
苯并噻唑	1.26	0.76	0.74	80
2-甲基四氢噻吩-3-酮	0.95	1.25	1.12	9

如表3所示,在对照组中,对风味贡献较大的主要是含硫化合物,这类物质具有极低的嗅觉阈值,具有典型的肉香味^[26]。亚油酸组中,对风味贡献较大的除含硫化

合物之外还有醛类物质,整体风味中肉香味降低,油脂香味增加。亚油酸复热组中醛类、含硫化合物对风味的贡献均低于亚油酸组,其中含硫化合物为3组最低,但醇类物质(主要是1-辛烯-3-醇)的贡献有所提升,表明复热对风味的不良影响可能是由于肉香味物质含量的降低以及不饱和醇含量的增加^[27-29]。

2.5 电子鼻分析

表4 电子鼻传感器响应类型及响应值

Table 4 Electronic nose sensor responses to volatile substances formed in different reaction systems

阵列序号	传感器名称	响应物质类型	响应值		
			对照组	亚油酸组	亚油酸复热组
1	W1C	芳香成分苯类	0.74 \pm 0.02 ^b	0.86 \pm 0.00 ^b	0.88 \pm 0.00 ^b
2	W5S	氮氧化物	37.42 \pm 8.66 ^a	15.45 \pm 1.29 ^b	14.30 \pm 0.91 ^b
3	W3C	氨基、芳香成分灵敏	0.83 \pm 0.01 ^b	0.90 \pm 0.00 ^b	0.91 \pm 0.00 ^b
4	W6S	对氢化物有选择性	1.18 \pm 0.00 ^c	1.21 \pm 0.00 ^b	1.22 \pm 0.01 ^c
5	W5C	短链烷烃芳香成分	0.90 \pm 0.00 ^b	0.93 \pm 0.00 ^b	0.93 \pm 0.00 ^b
6	W1S	对甲基类灵敏	2.07 \pm 0.07 ^b	1.83 \pm 0.07 ^b	1.86 \pm 0.03 ^b
7	W1W	对无机硫化物灵敏	13.97 \pm 1.35 ^a	9.86 \pm 0.83 ^b	11.22 \pm 0.80 ^b
8	W2S	对醇类、醛酮类灵敏	1.72 \pm 0.07 ^b	1.74 \pm 0.06 ^b	1.87 \pm 0.03 ^b
9	W2W	芳香族,有机硫化物灵敏	5.09 \pm 0.26 ^a	3.85 \pm 0.16 ^b	3.99 \pm 0.10 ^b
10	W3S	对长链烷烃灵敏	1.79 \pm 0.02 ^c	1.72 \pm 0.01 ^b	1.70 \pm 0.02 ^b

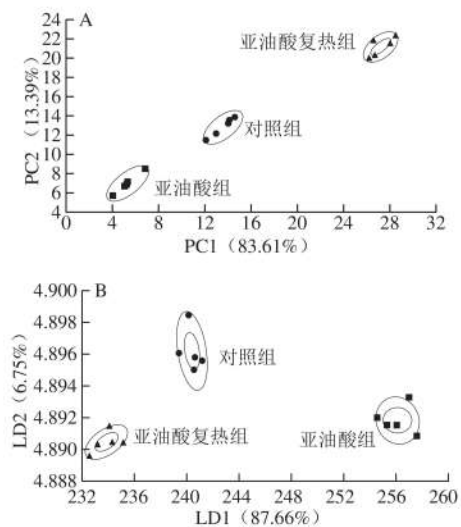


图1 电子鼻测定结果的PCA (A) 和LDA (B)

Fig. 1 PCA (A) and LDA (B) of electronic nose sensor responses to volatile compounds formed in different reaction systems

由于TA吸附管对不同类型的挥发性物质吸附能力存在差异,为更加全面地评价不同组之前的风味变化,采用电子鼻对各处理组挥发性成分进行分析。如表4所示,木糖-半胱氨酸体系中,响应最高的物质主要为氮氧化物、无机硫化物、有机硫化物,且与其他2组差异显著($P<0.05$),与GC-MS测定结果相同。但是与GC-MS检测结果相异的是,亚油酸组与亚油酸复热组各传感器响应值差异极小,即使统计学分析显示差异具有显著性($P<0.05$)。与第1组相比,后两组主要为芳香族、烷

烃类、醛、酮、醇类物质响应值高 ($P < 0.05$), 总体上与GC-MS检测结果一致, 但响应值增加幅度不大。上述差异可能是由于电子鼻中检测含硫化合物的传感器响应灵敏度更高。值得注意的是, 氮氧化合物电子鼻检测器响应值较高, 但检测出的氮氧化合物其OAV并不高, 表明可能存在某些小分子挥发性化合物对反应体系风味具有贡献。类似的还有无机硫化物, 尤其是复热后其响应值相比复热前增加, 表明无机硫化物也可能对复热产生的不良风味有一定贡献。

采用电子鼻配套软件对不同处理组进行PCA和LDA, PC1、PC2的方差贡献率分别为83.61%和13.39%, 总贡献率为97.00%, 说明2个主成分能够较好反映各组样本。由图1A可知, 不同处理组组内一致性较好且各处理组之间具有较好区分度, 3个处理组在主成分空间中呈线性排列, 亚油酸组在PC1和PC2上贡献率均最低, 而亚油酸复热组贡献率均最高, 说明添加亚油酸与美拉德反应的相互作用降低了其在主成分空间的贡献率, 而复热处理则能极大提高其贡献率。

LDA和PCA均基于数据降维的统计学处理方法, 但是与PCA相比LDA更侧重反映各组间的差异。处理中LD1、LD2的方差贡献率分别为87.66%和6.75%, LD1、LD2的总贡献率为94.41%, 说明该处理能够较好反映样本信息。如图1B所示, 3个处理组组内一致性和组间区分度较好, 亚油酸组与对照组的差异表明亚油酸产物含量增加的同时会抑制美拉德反应产物的生成, 其中亚油酸复热组在LD1和LD2上贡献均最小, 与亚油酸组相比在LD1上贡献变化较大, 说明在复热处理会导致体系挥发性物质含量尤其是亚油酸氧化产物含量的降低。

3 结论

本实验采用动态顶空-GC-MS和电子鼻分析了亚油酸对美拉德体系的作用以及复热对亚油酸-木糖-半胱氨酸的影响。测定出了53种挥发性物质, 其中共有物质13种。添加亚油酸后, 美拉德反应产物含量下降并且对其中含硫化合物对风味的贡献也相应降低, 说明亚油酸对于美拉德反应的进行具有一定的抑制作用。未复热前亚油酸降解产物中对风味具有较大贡献的是(*E,E*)-2,4-癸二烯醛, 其他检测到的大多数挥发性物质对风味贡献较低。复热处理后, 模拟体系中除酸、醇类物质外, 其他类物质含量均呈降低趋势, 其中1-辛烯-3-醇在复热组中对风味的贡献相对较为明显提示其在真实体系中可能是热异味的来源之一。电子鼻分析显示3个组之间挥发性物质构成差异区分明显, 无机硫化物可能是复热导致热异味的一个重要因素。

参考文献:

- [1] BYRNE D V, O'SULLIVAN M G, BREDIE W L P, et al. Descriptive sensory profiling and physical/chemical analyses of warmed-over flavour in pork patties from carriers and non-carriers of the RN-allele[J]. Meat Science, 2003, 63(2): 211-224. DOI:10.1016/s0309-1740(02)00072-4.
- [2] SHAHIDI F. 肉制品与水产品的风味[M]. 李洁, 朱国斌, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [3] 张富县, 李娜, 李妙清, 等. 葡萄糖与木糖在猪肉香精美拉德反应中香气的影响[J]. 中国食品添加剂, 2016(5): 79-84. DOI:10.3969/j.issn.1006-2513.2016.05.006.
- [4] 钱敏, 白卫东, 赵文红, 等. 不同氨基酸和糖对美拉德反应产物的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(13): 31-35. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201613006.
- [5] ROSE M, HOLLAND J, DOWDING A, et al. Investigation into the formation of PAHs in foods prepared in the home to determine the effects of frying, grilling, barbecuing, toasting and roasting[J]. Food & Chemical Toxicology, 2015, 78: 1-9. DOI:10.1016/j.fct.2014.12.018.
- [6] 侯莉, 梁晶晶, 赵健, 等. pH值对“半胱氨酸-木糖-甘氨酸”体系肉香味形成的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(8): 137-146. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201708021.
- [7] 曹长春, 石景艳, 谢建春, 等. 温度对“半胱氨酸-木糖”模型体系初始美拉德中间体及挥发性风味物质形成的影响[J]. 食品与发酵工业, 2015, 41(11): 64-69. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.201511012.
- [8] 黄业传, 贺雅非, 李洪军, 等. 皮下脂肪和肌内脂肪对猪肉风味的作用[J]. 中国农业科学, 2011, 44(10): 2118-2130. DOI:10.3864/j.issn.0578-1752.2011.10.017.
- [9] 张晓, 张曦, 赵成法, 等. 脂质在干腌火腿加工过程中的变化及其对风味的影响[J]. 现代农业科技, 2012(10): 329-330. DOI:10.3969/j.issn.1007-5739.2012.10.205.
- [10] 赵健, 赵梦瑶, 曹长春, 等. 脂肪醛对“半胱氨酸-木糖”美拉德反应进程及肉香物质形成的影响[J]. 食品科学, 2017, 38(20): 63-69. DOI:10.7506/spkx1002-6630-2017200010.
- [11] 徐永霞, 张朝敏, 赵洪雷, 等. 脂肪醛对半胱氨酸-木糖模型体系热反应挥发性产物的影响[J]. 中国食品学报, 2015, 15(7): 212-217. DOI:10.16429/j.1009-7848.2015.07.031.
- [12] 徐永霞, 励建荣, 赵洪雷, 等. (*E*)-2-辛烯醛对美拉德模型体系挥发性产物的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(3): 50-54. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201403011.
- [13] 宋焕禄. 食品风味化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [14] JIANG W, WEN Z, WU M, et al. The effect of pH control on acetone-butanol-ethanol fermentation by *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 with xylose and *D*-glucose and *D*-xylose mixture[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2014, 22(8): 937-942.
- [15] CERNY C, GUNTZ-DUBINI R. Formation of cysteine-*S*-conjugates in the Maillard reaction of cysteine and xylose[J]. Food Chemistry, 2013, 141(2): 1078-1086.
- [16] 周纷. 脂肪类型 and 脂肪酸饱和程度对猪肉蛋白质乳化特性的影响[D]. 锦州: 渤海大学, 2017.
- [17] 席斌, 郭天芬, 杨晓玲, 等. 青海八眉猪肉品质特性研究[J]. 饲料研究, 2019, 42(5): 34-37.
- [18] 里奥·范海默特. 化合物嗅觉阈值汇编[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- [19] JAYATHILAKAN K, SHARMA G K, RADHAKRISHNA K, et al. Antioxidant potential of synthetic and natural antioxidants

- and its effect on warmed-over-flavour in different species of meat[J]. *Food Chemistry*, 2007, 105(3): 908-916. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.04.068.
- [20] 孔保华, 李菁, 刘骞. 美拉德反应产物抗氧化机理及影响因素的研究进展[J]. *东北农业大学学报*, 2011, 42(11): 9-13. DOI:10.19720/j.cnki.issn.1005-9369.2011.11.003.
- [21] TIKK K, HAUGEN J E, ANDERSEN H J, et al. Monitoring of warmed-over flavour in pork using the electronic nose: correlation to sensory attributes and secondary lipid oxidation products[J]. *Meat Science*, 2008, 80(4): 1254-1263. DOI:10.1016/j.meatsci.2008.05.040.
- [22] QIAN M, REINECCIUS G A. Quantification of aroma compounds in Parmigiano Reggiano cheese by a dynamic headspace gas chromatography-mass spectrometry technique and calculation of odor activity value[J]. *Journal of Dairy Science*, 2003, 86(3): 770-776. DOI:10.3168/jds.S0022-0302(03)73658-3.
- [23] 姚云平, 杜乐, 宋洁, 等. 高温条件下亚麻籽油二次氧化产物的动态变化[J]. *中国油脂*, 2019, 44(8): 77-81.
- [24] 王建辉, 王秀, 陈奇, 等. 氧化分解过程中亚油酸组成成分及挥发性物质的变化[J]. *食品与机械*, 2016, 32(5): 5-10. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2016.05.002.
- [25] 韩易, 赵燕, 徐明生, 等. 美拉德反应产物类黑精的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(9): 345-351. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2019.09.058.
- [26] 侯莉. “半胱氨酸-木糖-甘氨酸”体系有利于形成肉香味的初期美拉德反应途径[D]. 北京: 北京工商大学, 2017.
- [27] 公敬欣, 曹长春, 侯莉, 等. 热反应肉味香精制备体系半胱氨酸产生肉香味的初始Maillard反应途径[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(2): 68-75. DOI:10.16429/j.1009-7848.2016.02.011.
- [28] SANSONE-LAND A, TAKEOKA G R, SHOEMAKER C F. Volatile constituents of commercial imported and domestic black-ripe table olives (*Olea europaea*)[J]. *Food Chemistry*, 2014, 149: 285-295. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.10.090.
- [29] NEETHLING J, HOFFMAN L C, MULLER M. Factors influencing the flavour of game meat: a review[J]. *Meat Science*, 2015, 113: 139-153. DOI:10.1016/j.meatsci.2015.11.022.