

羊肉特征风味指纹图谱的构建

詹萍¹, 田洪磊¹, 李卫国³, 马永光³, 张晓鸣²

(1. 石河子大学食品学院, 新疆石河子 832000) (2. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

(3. 北屯额河草原食品有限公司, 新疆阿勒泰 836000)

摘要: 采用SPME-GC-MS结合GC-O技术对不同产区的15个羊肉样品中挥发性成分进行分析鉴定, 以系统聚类分析法优选了14个羊肉样品, 共筛选出34种检测频率大于50%的共有成分作为羊肉特征风味化合物构建羊肉特征风味指纹图谱。为了考察测定方法的准确性, 通过精密度实验、重复性实验和样品的稳定性实验对所建立的指纹分析方法进行了验证, 同时进行了相似度分析, 14个羊肉样品的相似度均大于0.80, 结果表明不同批次的羊肉样品较为一致, 该方法符合指纹图谱建立的要求, 可以应用于羊肉指纹图谱的构建。依据所建立的指纹图谱信息, 采用PCA分析法对其它不同肉类样品和掺假样品进行对照研究, 显示羊肉样品和其它肉类样品和掺假样品均存在明显差异, 表明该风味指纹图谱可用于羊肉样品质量的鉴定和监控。

关键词: 气相色谱-质谱; 聚类分析; 羊肉; 风味指纹图谱; 主成分分析

文章编号: 1673-9078(2013)10-2522-2527

Establishment of Mutton Characteristic Flavor Fingerprint

ZHAN Ping¹, TIAN Hong-lei¹, LI Wei-guo³, MA Yong-guang³, ZHANG Xiao-ming²

(1. College of Food Science, Shihezi University, Shihezi 832000, China) (2. College of Food Science, Jiangnan University,

Wuxi 214122, China) (3. Beitun EHe steppe Food Co., Aletai 836000, China)

Abstract: Fifteen mutton samples from different districts were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-olfactometry (GC-O), among which 14 samples were selected to establish a flavour fingerprint according to the results of clustering analysis. Thirty-four compounds were identified as odor-active compounds of characteristic information of mutton flavour fingerprint. The validation of method for fingerprint establishment was evaluated by the test of precision, repeatability and stability, and the similarities of the 14 mutton samples were more than 0.80, indicating that the samples from different batches were relatively consistent. These results also indicated that the method was reliable and applicable to establish chromatographic fingerprint of mutton flavor. Based on the fingerprint, it could be easily to differentiate mutton from other meats and fraud samples by principal component analysis (PCA).

Key words: gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); clustering analysis; mutton; flavor fingerprint; principal component analysis (PCA)

以高蛋白、低脂肪的形式存在的羊肉产品具有较高的营养价值和经济效益, 不存在宗教和文化的禁忌, 已经被越来越多的人所接受和喜爱^[1], 与其它品种肉类相比, 加工及烹饪整体过程的特殊膻味赋予了羊肉产品明显的特征气味状态, 因此对羊肉进行感官识别相对较易。然而, 以多次媒体曝光的假冒羊肉卷为例, 基于低价羊脂对膻味的协同或共性表征性, 羊脂与鸭肉或猪肉等某些相对低廉肉类的着色与重组制品已逐渐成为不法商贩牟取利益的主要形式, 为防止羊肉市场鱼目混珠的局面对市场的扰乱蔓延, 保护消费者权

收稿日期: 2013-05-02

基金项目: 国家自然科学基金(31071602), 兵团科技攻关项目(2012BA006), 兵团兴边富民科技专项(2012BA068)

作者简介: 詹萍(1981-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为食品风味化学

通讯作者: 张晓鸣, 田洪磊

益及健康, 建立一种能够真实反应羊肉品质、并能对掺假肉类样品进行鉴别的方法, 是目前国内外羊肉品质监管与监控领域亟需解决的主要问题。

肉的风味基于受热条件的存在而产生, 生肉只有很少或根本没有香味, 只存在类似血腥的味道, 且一般情况下受到对滋味感觉有作用的化合物以及某些刺激嗅觉器官的化合物的影响。熟肉中的挥发性化合物类别与含量决定了其特异呈香程度, 并对肉的特征风味起到十分重要的作用。羊肉作为一种多组分的复杂体系, 在加热过程中会产生大量的香气特征化合物, 结合特定样本多种成分协同作用的呈味理念, 采用指纹图谱分析技术对样品的整体性进行描述, 并通过待测样品与其进行比对分析, 预期可实现待测样品优秀品质及掺假状态的快速及准确判别。

本研究采用 SPME-GC-MS 和 GC-O 分析技术对

制备羊肉样品进行分析, 筛选出对羊肉风味起决定作用的特征成分, 建立其指纹图谱中的特征指纹信息, 采用系统聚类法和相似度分析法构建羊肉指纹图谱。同时, 通过主成分(PCA)分析, 可实现快速、准确地鉴别羊肉品质和掺假的目的, 为羊肉和羊肉产品的开发及品质认证提供坚实的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

羊肉(绵羊、山羊品种), 分别由新疆北屯额河草原食品有限公司、新疆绿翔牧业有限责任公司提供(经屠宰后, 依据中华人民共和国农业行业标准《NY/T 1564-2007 羊肉分割技术规范》, 结合相关企业分割具体规定, 略做修改后, 将胴体分割为5部分, 分别为颈部、前肢部、胸肋部、腰腹部和腿臀部, 去骨后各部分分别取500 g, 用锡箔包装后于-20℃冰柜保存备用); 牛肉、猪肉、鸡肉、马肉, 购于新疆石河子爱家超市; 实验试剂, 正构烷烃混合标样(C6-C26)购自上海国药集团化学试剂有限公司; 甲苯为色谱级, 购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司; 其它试剂均为国产分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司。

SPME萃取装置, 美国Supelco公司, 75 μ m CAR/PDMS; 气相色谱质谱联用仪, 美国Finnigan公司, Finnigan Trace GC/MS; 嗅闻系统, 日本GL Sciences公司, OP275嗅闻端口。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的制备

绵羊样品编号为1~10, 山羊样品编号为11-15。将编好号的储备样品经自然解冻后, 5个部位肉样各精确称取100.0 g, 切成0.5 cm×0.5 cm小方块, 装入样品瓶中, 加入500 mL水和1.0 g NaCl, 迅速均匀后密封瓶口, 蒸煮2 h后立即于冰浴中冷却, 密封, 于-18℃条件下保藏, 待分析。

1.2.2 羊肉挥发性物质的顶空固相微萃取(SPME)

将3.0 g混和均匀的样品放入到15 mL的固相微萃取瓶中。迅速盖上瓶盖, 将样品瓶放入到55℃恒温水浴中, 待样品温度升至55℃时, 将老化的固相微萃取萃取头(75 μ m carboxen/polydimethyl-siloxane)插入样品瓶中, 同时推出纤维头, 顶空平衡吸附30 min。吸附后, 立即收回纤维头, 同时将SPME移至GC中, 在250℃条件下解析10 min。

1.2.3 GC-MS 分析条件

美国Finnigan Trace GC/MS, 采用DB-WAX毛细管柱(J&W Scientific Inc., Folsom, CA, USA, 30 m×0.25 mm×0.25 μ m), 载气为99.999%氦气, 流速为1.8 mL/min。检测器温度: 250℃, 进样口温度: 250℃。色谱柱升温方式为程序升温, 起始柱温为40℃(保持3 min), 以6℃/min的升温速度升到230℃, 保持5 min, 无分流进样。质谱条件: 电离方式为EV, 电子能量70 eV, 灯丝发射电流为200 μ A, 离子源温度为200℃, 接口温度为250℃, 扫描质量范围为35~450 amu。

1.2.4 特征物质的GC-O分析

采用SPME提取羊肉样品中挥发性成分, 流出物在毛细管末端以1:1的分流比流入质谱检测器和嗅闻仪。嗅闻仪端口由8名经过培训的感官评价员进行嗅闻评定实验。本次研究采用检测频率法分析不同批次羊肉样品中的特征风味活性物质, 同一相对嗅闻时间内可以同时被8名感官评价员中的4名及以上人员感觉到时, 记录结果。

1.3 数据统计分析

相似度分析采用Excel 2003软件分析, 聚类分析(clustering)和主成分分析(PCA)采用SPSS 18.0软件处理, 所有数据均进行3次平行试验。

2 结果与分析

2.1 不同产地羊肉特征风味物质聚类分析

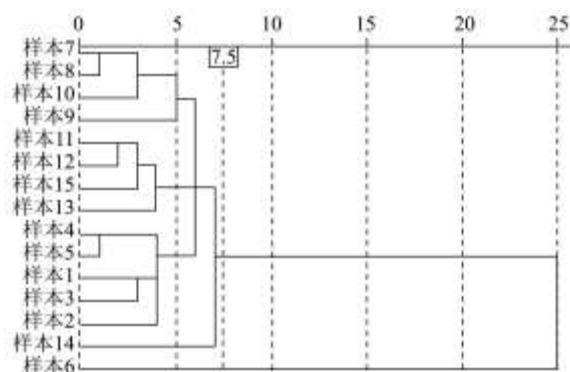


图1 羊肉挥发性物质聚类分析

Fig.1 Cluster pedigree diagram of active-volatile of mutton

羊肉特征香气指纹图谱的构建旨在为羊肉样品的识别和质量控制提供有效手段。然而, 由于羊肉产地与批次的差异, 其香气组成与含量亦存在相应差异, 同样羊肉样品如果本身存在质量问题, 也会对最终指纹图谱的构建带来影响。为了选用较为稳定的羊肉样品进行指纹图谱的构建, 得到较为标准化的指纹图谱信息, 本研究分别选择15批不同产地和批次的羊肉,

采用 SPME-GC-MS 对其活性风味物质进行分析测试, 将各色谱峰的峰面积与样品号建立矩阵, 采用 SPSS18.0 软件结合系统聚类法对样品进行聚类分析, 剔除差异较大样品对指纹信息的影响。实验中采用组间联接法, 以欧式距离为度量标准, 以 Z 得分法对相关变量进行标准化处理, 获取羊肉特征风味活性物质的聚类谱系图, 聚类分析结果用树状图表示, 如图 1 所示。

由图 1 可知, 样品 7 和样品 8、以及样品 4 和样品 5 在最小距离水平上形成两个聚类, 表明样品 7 和 8、样品 4 和 5 之间分别具有最大相似性。随着欧氏距离的增大, 其它样品也随之并入到不同的类别当中。当欧氏距离增至 7.5 时, 从上图中明显可以看出, 15 个羊肉样本可被划分为两大类, 第一大类包括样本 7、8、10、9、11、12、15、13、4、5、1、3、2 和 14, 而此时的第二大类仅包括样本 6。第一大类 14 个样本中欧氏距离最大差值约为 5, 随着欧氏距离的继续增大, 当增至 25.0 时, 才可将样本 6 并入第一大类中, 说明样本 6 与其余 14 个样本之间相似度明显较低, 若将其引入后续指纹信息的计算中, 可能会对指纹图谱的构建产生较大的影响, 如对羊肉特征峰选取产生一定的盲目性, 造成部分共有峰数量上的遗漏或含量上的差异, 同时也可能降低各谱图与指纹模式之间的相似性, 从而影响后续利用指纹信息对羊肉样品质量监控和掺假鉴定的准确度。通过聚类分析的结果可知, 当取阈值为 7.5 时, 选取第一大类的 14 个(样本 7、8、10、9、11、12、15、13、4、5、1、3、2 和 14) 羊肉样本进一步实施指纹图谱分析, 具有较高的可信度。

2.2 羊肉风味活性物质指纹图谱的构建

为了建立能够切实反映羊肉整体风味的指纹图谱, 并规范其信息特征, 关键在于如何选取特征指标的类型。对于羊肉风味而言, 对羊肉风味有贡献的风味活性物质组分的峰面积不一定大, 而峰面积较大的成分则未必对整体羊肉风味起决定性作用。因此, 选取适宜的方法对羊肉风味特征峰进行选取就显得尤为重要。与其它产品指纹构建稍有不同的是, 在羊肉挥发性成分的分析过程中, 需要同时结合 GC-O 分析, 选取对羊肉整体风味有贡献的风味活性成分以建立羊肉特征风味指纹图谱。本研究对聚类分析所选定的具有代表性的 14 个羊肉样品在相同条件下进行 GC-MS 分析, 峰宽和初始阈值分别设置为 0.04 和 1, 在谱峰分析过程中删除峰面积低于 10000 (浓度过低) 和保留时间大于 35 min 的峰 (此类峰一般为高沸点化合物, 没有香气), 依此条件获得定向图谱后, 采用全

频率法提取出 14 个羊肉样品中的共有挥发性成分, 同时结合 GC-O 的检测频率法选取检测频率 > 50% (即 8 名感官人员中至少有 4 名及以上人员能够感觉到) 的物质作为共有风味物质, 建立羊肉风味指纹图谱。

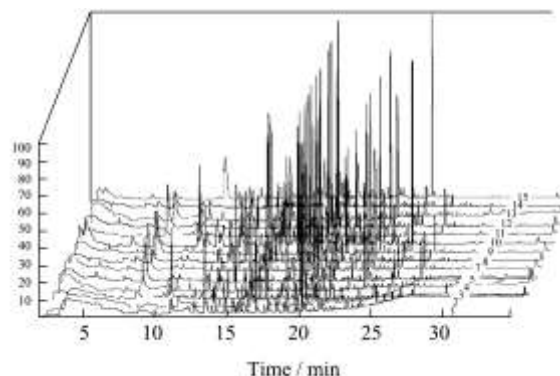


图 2 羊肉挥发性化合物指纹图谱构建

Fig.2 GC-MS fingerprint of volatiles of mutton samples

注: 1~10 为绵羊羊肉样品, 11~15 为山羊羊肉样品。

14 批次的羊肉样本中共检出 171 种物质, 包括 12 种醇类、46 种醛类、9 种酮类、17 种羧酸、10 种烷烃、5 种烯烃、6 种呋喃、3 种噻吩、12 种噻唑、6 种酯类、18 种吡嗪、4 种酚类、2 种吡咯、15 种含硫化合物和 6 种未知化合物。在以上化合物中, 共有 103 种物质同时存在于 14 个羊肉样本中。结合 GC-O 分析, 去除对于羊肉风味形成无任何贡献的化合物, 共筛选出 36 种检测频率大于 50% 风味物质, 作为羊肉挥发性成分的共有物质, 通过质谱分析进行定性和定量分析, 建立羊肉风味的共有模式。然而, 在实际的数据处理过程中, 发现同一物质即使在同一操作条件下, 在色谱分析过程经常会出现保留时间漂移、响应值变迁等现象, 这无疑对指纹色谱信息的构建产生极大的影响。针对这类情况, 一般来说可采用内标物质或者选用色谱中某一较为稳定的色谱峰^[2]或者选用一系列正构烷烃的混合标样作为参照^[3]来计算其相对保留指数 (包括相对保留时间和相对保留面积), 从而对样品中各个谱峰进行定性和定量分析。对本实验来说, 需要建立能够真实反映羊肉风味品质的相对标准化的指纹图谱, 若在谱图中选择某一稳定峰作为参照峰, 可能由于该峰值在各个样品中峰值的响应值或含量差异较大, 而造成所建指纹图谱特征信息的失真现象, 因此本实验选用 1,2-二氯苯作为内标添加参考物, 根据被测化合物和内标物相应的色谱峰面积之比, 来计算被测组分的相对含量; 并将样品色谱图中的每个峰与 Willey 和 NIST 数据库中的已知化合物的质谱数据进行比对定性分析, 同时采用 C₆~C₂₆ 的正构烷烃混合物为标准计算得出待测物质的 KI 值, 通过文献化合物中的 KI 指数比对, 对所得化合物进行定性分析。

表1 羊肉特征风味活性物质指纹图谱信息

Table 1 The information of chromatographic fingerprint of active-odor compounds of mutton

No. ^a	组分	KI ^b	相对含量 ^c	气味描述	ID ^d
1	3-甲基丁醛	986	10.38	焦糖味,坚果味	A
2	己醛	1097	109.23	生油脂味	A
3	庚醛	1219	31.32	坚果味,水果香	A
4	辛醛	1347	21.92	青果皮香,脂肪味	A
5	壬醛	1471	18.25	强烈的脂肪味	A
6	癸醛	1582	9.18	橡胶味,油脂味	A
7	(E)-2-壬烯醛	1626	30.09	青香,油脂香	A
8	2-辛烯醛	1642	2.12	水果味,果香味	A
9	苯甲醛	1622	13.09	杏仁味	A
10	2-十一烯醛	1812	4.53	煮肉味,脂肪香	A
11	(E)-2-癸烯醛	1836	5.38	松香,青草香	B
12	(E,E)-2,4-辛二烯醛	1776	6.21	青香,带有脂肪气息	A
13	十四醛	1873	7.05	奶油香,果香	A
14	十八醛	2314	3.21	脂肪香,蜡像	A
15	1-辛烯-3-醇	1435	7.76	蘑菇味	A
16	己醇	1426	12.42	青香,果香,油脂香	A
17	3-辛醇	1566	7.88	蜡味,木香,霉腐香	B
18	乙酸	1543	5.09	酸味,刺激性味	A
19	4-乙基辛酸	1998	186.22	干酪味,煮羊肉味	A
20	己酸	2006	17.39	腐臭干酪味,汗臭味	A
21	4-甲基壬酸	2261	316.73	羊脂味,烤羊肉香	A
22	壬酸	2309	21.99	脂肪味,干酪味	A
23	癸酸	2407	12.06	油脂酸败味	A
24	甲基庚烯酮	1441	32.78	肉味,强烈的脂肪香	B
25	2-十一酮	1711	14.32	奶油香,脂肪香	A
26	2-戊基癸酮	1772	31.09	脂肪香	A
27	2-十五酮	2140	3.29	油脂味	A
28	十二酸乙酯	2053	6.18	蜡香,果香,奶油香	B
29	2-戊基呋喃	1280	24.21	清香,泥土味	A
30	2-甲基-5-(甲硫基)呋喃	1455	36.09	烤花生味,胡椒香气	A
31	2-乙酰基噻唑	1761	9.32	坚果,爆米花香	B
32	4-甲基-5-羟乙基噻唑	2443	16.09	肉香,烤香,坚果味	B
33	苜基甲基硫醚	2057	4.88	烤香,羊肉味	B
34	2,3,5,6-四甲基吡嗪	2207	15.52	烤香,肉香	B
35	未知	1244	0.92	膻味,肉味	
36	未知	1547	2.39	药味,膻味,肉味	

注: ^a 峰号代码, 分别代表在 GC-MS-O 分析中的 36 种香

气活性成分; ^b KI: 采用 DB-Wax 柱分析时的 Kovat 指数; ^c 相对含量 ($\mu\text{g}/\text{kg}$); ^d 鉴定方法: A: 质谱与数据库对照 (NIST 98 & Wiley 6.0) 且 KI 与文献一致; B: 质谱和与标准品对照的保留指数鉴别。

对共有峰进行进一步的分析, 所建立的标准化指纹图谱信息见表 1 和图 2。所确定的 36 个共有色谱峰可为羊肉特征风味的判别及其质量评价提供重要依据, 可成为羊肉品质认证的有效手段与方法。

肉类在加热过程中会发生一系列复杂的反应, 正是由于此类反应的发生才导致肉类风味的形成, 这些反应包括氨基酸和肽类的热解、碳水化合物的焦糖化、核糖核苷酸的降解、硫胺素的降解、糖和氨基酸或肽类的相互作用以及脂质的热降解。这些复杂排列的反应被次级反应的总体寄主作用而变得更为复杂化, 该次级反应可以在初级反应的产物间产生, 从而产生大量的能对肉类风味呈现起作用的挥发性化合物。烃类和醇类物质由于具有相对较高的风味阈值, 对于羊肉风味一般没有重要贡献^[4]。羰基化合物主要是由脂肪降解产生, 包括脂肪醛、酮类和羧酸类等风味阈值较低的物质, 对于羊肉特征风味的整体呈现具有重要作用。除此之外, 含硫化合物、吡啶和吡嗪等对羊肉风味的形成也具有一定的作用。由表 1 可知, 在以上选定的 36 种香气活性物质中, 包括 14 种醛、3 种醇、2 种呋喃、4 种酮、6 种羧酸、2 种噻唑、1 种吡嗪、1 种醚类物质、1 种酯类和 2 种未知物, 其中有 4 种物质已经被确认为对羊肉风味起决定性作用的特征风味物质^[5], 如苜基甲基硫醚具有烤香和羊肉味道、4-乙基辛酸具有干酪味和煮羊肉味道、4-甲基壬酸具有羊脂味和烤羊肉香味、己酸具有类似羊肉特有的腐臭干酪味、汗臭味。另外, 在 GC-MS-O 分析过程中还发现有 2 种未知化合物 (A35 和 A36) 也具有类似羊肉的特有膻味, 可能由于这两种物质含量较低, 或者该物质的检测限较高等原因造成的。Caporaso 等^[6]发现 14 种脂肪醛, 尤其是一些短链脂肪醛 ($\text{C}_5\sim\text{C}_9$) 可能对羊肉风味起着较为重要的作用, 如己醛具有生油脂味、庚醛具有坚果味和水果青香、辛醛具有青果皮香和脂肪味、壬醛具有强烈的脂肪味、2-辛烯醛具有水果味和果香味。通过感官人员对 36 种香气特征物质鉴评, 甲基庚烯酮也被推测或描述为具有辅助羊肉香气呈现的特征, 而 3-甲基丁醛、2-甲基 5-(甲硫基)呋喃、2-十一烯醛和 2,3,5,6-四甲基吡嗪则被描述为肉的气味, 对羊肉整体风味有着一定的作用, 其它香气活性物质的描述见表 1 所示。

2.3 羊肉风味活性物质指纹图谱建立方法的

验证

测定方法的精确性直接关系到后续指纹图谱信息的采集准确程度。考察测定方法的精确性包括精密度实验、重复性实验和样品的稳定性实验。通过对同一处理样品，重复连续进样3次，研究仪器的精密度。将同一批次羊肉平行制备3份供试样品，研究方法的重复性。将同一羊肉样品，处理后，密封于室温条件下保存，分别在供试样品制备完成后第0、8、16、24、32、40、48 h 进样分析（为防止样品因变质造成的稳定性差异，样品置于4℃保存），研究样品的稳定性。结果显示：本方法相对保留时间的精密度低于0.73%，而峰面积的精密度在0.13~3.21%之间；方法的重复性实验显示，各个峰的保留时间和峰面积的重复率的标准偏差分别低于0.79%和4.25%；样品在分别放置了0、8、16、24、32、40和48 h后经分析发现，其样品的稳定性的标准偏差（包括峰的保留时间和峰面积）也分别在0.07~0.86%和0.62~4.34%之间。表明本研究采用的方法可行，符合指纹图谱建立的要求，可以应用于羊肉指纹图谱的构建。

2.4 羊肉风味活性物质相似度评价

指纹图谱的相似度是指纹图谱的整体相关性，计算样品的相似度可以复核样品及建立样品的评定标准^[7]。常用的评价方法有欧氏距离、相关系数、向量夹角余弦等方法^[8]。另外，样品分析中的相对峰面积也可以用来评价样品之间的相似度^[9]。

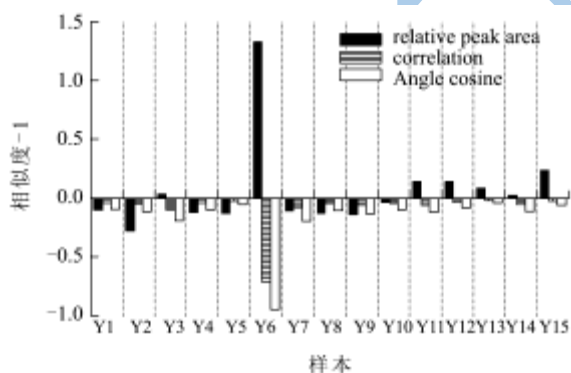


图3 不同产地羊肉样品相似度分析

Fig.3 The results of similarity among different batches of mutton samples

本实验在将所选定的14个样本建立羊肉样品风味活性成分的共有模式（表1），以其为对照分别采用夹角余弦法、相关系数计算出各样品与共有模式的相似度，并对各个样品的相对峰面积进行了比较，用来说明不同批次羊肉样品之间的一致性^[10]，结果如图3所示。

由图3可以看出，15个不同批次的羊肉样品共有峰的相对峰面积具有明显的差异性。样本6的相对峰面积远远高于其它样品，同时，样品6的相关系数和夹角余弦的值与其它样品相比也呈明显差异，这一结果与聚类分析结果一致（图1），表明样品6与其它样品存在较大差异，利用聚类分析所选定的样本构建的指纹信息准确可靠。然而样品2和样品15其相对峰面积与所建立的指纹模式相比，分别低于（0.714）或高于（1.237）指纹数据的均值，单纯从相对峰面积分析来看，表明样品2和15与指纹图谱相似度稍显偏低。采用相关系数和夹角余弦法发现，样品2和15分别为0.881、0.950和0.937、0.972。这一结果与Fan等人^[11]的结果较为一致，充分说明单纯依靠相对峰面积来评价样品之间的相似度是不可行的。在实际分析中，待测样品与指纹信息的相似度如果低于某一特定值，即可被看为不合格产品。基于以上结论，在实验中可通过设定合适的相似度阈值（0.80）作为羊肉质量控制的阈值。

2.5 不同肉类产品和掺假样品主成分分析

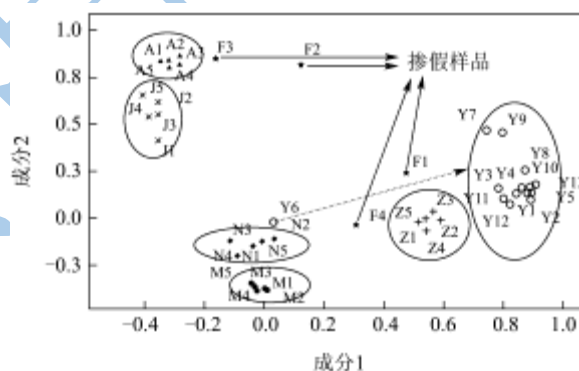


图4 羊肉样品、其它肉类样品与4种掺假羊肉样品PCA分析
Fig.4 PCA plot of the 15 mutton samples, 25 other meats and 5 fraud samples

注：Y1-Y15，15个羊肉样品（与聚类分析样品号一致）；N，牛肉；J，鸡肉；M，马肉；Z，猪肉；A，鸭肉；F，掺假样品；字母后面的数字（1-5）代表样品号。

主成分分析（principal component analysis, PCA）是一种较为经典的特征抽取和降维技术之一，可用于大量数据的简化及优化处理，快速实现模式或关系的可视化识别。本研究依据所建立的标准指纹信息数据（表1），分别对15个不同批次羊肉样品、5种其它不同种类的肉类样品和4个掺假羊肉样品进行分析，5种肉类样品分别为牛肉、马肉、鸡肉、猪肉和鸭肉样品，4种羊肉掺假样品分别模拟市场上常用的掺假方法制备（鸭肉样品分别添加不同比例的羊肉，4个掺假样品采用随机编码方式进行测定），利用建立的羊肉

特征风味指纹图谱,将各个样本谱图的原始数据进行Z标准化后合并成图谱矩阵,对其进行PCA分析,结果见图4。

如图4所示,以36种羊肉指纹所确立的风味活性物质为分类变量,对15个羊肉样品、5种其它肉类样品(共25个样品)和4个掺假羊肉样品进行分类,除了6号羊肉样品以外,其余14个羊肉样品和其它25个不同种类的肉类样品分别聚集在不同位置,说明羊肉样品与其它样品之间存在明显差异。这与前面聚类分析(图1)和相似度比较(图3)得到的结果基本一致,再次证实以聚类分析结果选取的14个羊肉样本构建的指纹信息准确可靠。同时,掺假样品F₁(猪肉掺入合成羊肉香精)、F₂(鸭肉掺入合成羊肉香精)、F₃(鸭肉掺入20%羊肉)和F₄(猪肉掺入20%羊肉)与6类肉类样品区分明显。PCA分析中PC1(48.03%)和PC2(14.70%)累计方差贡献为62.73%,能反映样本的大部分信息,表明通过PCA分析可以较好的区分羊肉、其它肉类和掺假羊肉样品,整体上利用所建指纹信息能够对羊肉的品质进行控制。

3 结论

采用GC-MS-O技术结合聚类分析的方法在优选获得了14个羊肉样品的基础上,建立了能够反映羊肉特征风味的指纹图谱;结合色谱指纹图谱相似度和主成分分析,能将羊肉、其它5种不同肉类和4种掺假羊肉样品明显的区分开来,表明利用所建立的指纹图谱信息可以有效评价待测样品与合格样品的偏离程度。

参考文献

- [1] Banskalieva V, Sahlu T, Goetsch A L. Fatty acid composition of goat muscles and fat depots: a review [J]. Small Ruminant Res., 2000, 37(3): 255-268
- [2] Ruan G, Li G. The study on the chromatographic fingerprint of *Fructus xanthii* by microwave assisted extraction coupled with GC-MS [J]. Journal of Chromatography B, 2007, 850(1-2): 241-248
- [3] Oprean R, Tamas M, Sandulescu R, et al. Essential oils analysis. I. Evaluation of essential oils composition using both GC and MS fingerprints [J]. J. Pharmaceut. Biomed., 1998, 18(4-5): 651-657
- [4] Sutherland MM, Ames JM. The effect of castration on the headspace aroma components of cooked lamb [J]. J. Sci. Food Agric., 1995, 69(4): 403-413
- [5] Jacobson M, Koehler H H. Meat flavor, components of the Flavor of Lamb [J]. J. Agric. Food Chem., 1963, 11(4): 336-339
- [6] Caporaso F, Sink J D, Dimick PS, et al. Volatile Flavor Constituents of Ovine Adipose Tissue [J]. J. Agric. Food Chem., 1977, 25(6): 1930-1934
- [7] 王钧,赵曰利.色谱指纹图谱在香精香料质量控制中的应用[J].分析测试技术与仪器,2005,11(3):192-195.
Wang J, Zhao YL. Application of Chromatogram Fingerprint in the Quality Control of the Flavor and Perfume [J]. Analysis and Testing Technology and Instruments, 2005, 11(3): 192-195
- [8] Zhu X L, Gao Y, Chen Z Y, et al. Development of a chromatographic fingerprint of tobacco flavor by use of GC and GC-MS [J]. Chromatographia, 2009, 69(7-8): 735-742
- [9] Chou G, Xu SJ, Liu D, et al. Quantitative and fingerprint analyses of Chinese sweet tea plant (*Rubus suavissimus* S. Lee) [J]. J. Agric. Food Chem., 2009, 57(3): 1076-1083
- [10] 钟科军,魏万之,郭方遒,等.GC-MS及主成分分析法用于咖啡香精的指纹图谱分析和微差样品的识别[J].分析实验室, 2006,25(8):119-122
Zhong KJ, Wei WZ, Guo FQ, et al. Fingerprint analysis of coffee flavor with GC-MS and principal component analysis and differentiation of little difference samples [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 25(8): 119-122
- [11] Fan XH, Cheng YY, Ye ZL, et al. Multiple chromatographic fingerprinting and its application to the quality control of herbal medicines [J]. Anal. Chim. Acta, 2006, 555(2): 217-224