

氧化羊骨油脂肪酸组成及挥发性风味物质分析

刘金凯^{1,2}, 高远¹, 王振宇¹, 倪娜¹, 张德权¹, 艾启俊²

(1. 中国农业科学院农产品加工研究所, 农业部农产品加工重点实验室, 食品安全与营养协同创新中心, 北京 100193) (2. 北京农学院食品科学与工程学院, 北京 102206)

摘要: 采用气相色谱与气相色谱-质谱联用技术, 分析氧化及未氧化羊骨油中脂肪酸组成与挥发性风味物质成分。通过“相对气味活度值 (ROAV)”评价各挥发性风味物质对羊骨油总体风味的贡献, 并结合聚类分析方法, 确定氧化后羊骨油的关键挥发性风味物质。结果表明: 羊骨油中检测出 7 种脂肪酸, 其中包括 3 种饱和脂肪酸和 4 种不饱和脂肪酸, 氧化使得羊骨油中亚油酸含量显著降低 ($P < 0.05$); 羊骨油中反-2-烯醛和反, 反-2,4-二烯醛等醛类化合物为主要挥发性物质, 氧化后羊骨油挥发性风味物质种类增加了 22 种, 总峰面积是未氧化羊骨油风味物质总面积的 4 倍以上; 亚油酸的氧化产物反-2-壬烯醛是羊骨油氧化后生成的最关键挥发性风味物质。总之, 氧化羊骨油可以产生大量挥发性风味物质, 并对脂肪香气起到强化作用。

关键词: 羊骨油; 氧化; 脂肪酸; 挥发性风味物质

文章编号: 1673-9078(2014)11-240-245

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.11.042

Analysis of the Fatty Acids and Volatile Flavor Compounds in Oxidized Sheep Bone Oil

LIU Jin-kai^{1,2}, GAO Yuan¹, WANG Zhen-yu¹, NI Na¹, ZHANG De-quan¹, AI Qi-jun²

(1. Institute of Agro-Products Processing Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Agro-Product Processing, Ministry of Agriculture, Collaborative Innovation Center of Food Safety and Nutrition, Beijing 100193, China)

(2. Department of Food Science and Engineering, Beijing University of Agriculture, Beijing 102206, China)

Abstract: The fatty acid composition and volatile flavor compounds in oxidized and non-oxidized sheep bone oil were analyzed by gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The relative odor activity value (ROAV) was used to evaluate the contributions of volatile flavor compounds to the overall flavor of sheep bone oil. In addition, the cluster analysis (CA) method was also employed to identify the characteristic volatile flavor compounds in oxidized sheep bone oil. Seven fatty acids were identified in sheep bone oil, including three saturated fatty acids and four unsaturated fatty acids, and oxidation led to a significantly lower linoleic acid content in oxidized sheep bone oil ($P < 0.05$) than in non-oxidized sheep bone oil. Trans-2-enal and trans,trans-2,4-dienal were the major volatile flavor compounds in sheep bone oil. There were 22 additional volatile flavor compounds found in sheep bone oil after oxidation. The total peak area of the flavor compounds in oxidized sheep bone oil was more than four times larger than that of non-oxidized sheep bone oil. The linoleic acid oxidation product trans-2-nonenal was the most critical volatile flavor compound in oxidized sheep bone oil. The oxidation process could increase the content of numerous flavor compounds in sheep bone oil and improve the fat flavor.

Key words: sheep bone oil; oxidation; fatty acids; volatile flavor compounds

我国羊骨资源丰富, 每年羊骨可利用量达到 80 万 t, 而骨中的油脂一般可占骨质量的 5%~15%。从羊

收稿日期: 2014-05-06

基金项目: 科研院所技术开发研究专项 (2012EG134236); 国家现代肉羊产业技术体系 (CARS-39)

作者简介: 刘金凯 (1987-), 男, 硕士研究生, 研究方向为畜产品加工与安全控制理论及技术

通讯作者: 张德权 (1972-), 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向为肉品科学与技术研究; 艾启俊, 男, 教授

骨中提取制备骨素是羊骨高效利用的重要途径之一, 但骨素制备过程中产生的羊骨油尚未得到有效利用。与一般的植物油脂相比, 羊油具有不可替代的特殊香味, 满足了包括羊杂汤、五香羊肉等多种现代食品在增香调味方面的需求, 并在以动物蛋白水解物为主要原料的热反应制备肉味调味料中起重要作用, 例如方便面调料、即冲汤料、调味香精等。羊油作为产生重要挥发性风味物质的前体物可直接用于热反应调味料, 以增强肉味调味料香味, 提高羊肉味调味料的品

质。大量研究表明,通过调节氧化程度获得过氧化值相对较高、茴香胺值和酸值尽可能低的适度氧化脂肪,可制备出逼真度高、香气浓郁的肉味调味料,而这些脂肪香气物质主要来源于脂肪氧化^[1]。脂肪酸作为脂肪的主要组成部分,其组成成分影响脂肪氧化,进而决定挥发性风味物质的种类和强度^[2]。这也为羊骨油调控氧化,强化羊肉味调味基料的风味提供了新途径。目前研究多以鸡、猪等脂肪控制氧化为主,以制备用于热反应调味料的氧化脂肪,但对羊脂肪,特别是羊骨油控制氧化导致的脂肪酸与挥发性风味物质变化研究较少,对脂肪氧化是否能强化该品种关键风味仍有异议。因此,本研究以羊骨素生产过程中产生的羊骨油为基础,以氧化羊骨油中脂肪酸与挥发性风味物质为研究对象,明确氧化羊骨油挥发性风味物质的生成规律及其将对热反应调味料基料风味的强化作用,为羊骨油高效利用奠定理论基础。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

根据李桂星^[3]方法,以新鲜羊棒骨为原料,在破碎度为 1.5 cm,压力为 0.2 MPa,料液比为 1:2.5,时间为 2 h 的条件下,热-压抽提得到羊骨素,上层副产物为未氧化羊骨油。按 GB/T 24304-2009 测得其过氧化值为 1.63 meq/kg,按 GB/T 24304-2009 测得茴香胺值为 3.31,按 GB 10146-2005 测得酸价为 1.9 mg KOH/g。

在装有电动搅拌器、通气管、水银温度计和回流冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中加入 100 g 羊骨油,利用空气压缩机和玻璃转子流量计按 0.51 L/min 的流速通入空气进行羊骨油氧化,控制氧化时间 118 min,氧化温度为 109 °C,得到氧化的羊骨油样品,测得其过氧化值为 104.21 meq/kg、茴香胺值为 20.58、酸价为 2.61 mg KOH/g。

1.2 试验仪器

Neofuge 15R 台式高速冷冻离心机,上海力申科学仪器有限公司;TTL-DCII 氮吹仪,北京同泰科技发展有限公司;yy-1 数显恒温油浴锅,江苏省金祥龙电子有限公司;ML204/02 电子天平,上海梅特勒-托利多有限公司;GC-450 气相色谱仪,德国 Varian 公司;GC-MS-QP2000 气相色谱质谱联用仪,日本岛津公司。

1.3 试验方法

1.3.1 氧化及未氧化羊骨油中脂肪酸测定

采用乙酰氯-甲醇甲酯化法前处理,将油样加入 10% 乙酰氯甲醇溶液 6.0 mL,充氮气后,振荡混合于 80 °C±1 °C 水域中放置 2 h,期间每隔 20 min 取出振荡一次。将反应后的样液转移到 50 mL 离心管中,用 3 mL 碳酸钠溶液(6%)清洗玻璃管三次,合并碳酸钠溶液于 50 mL 离心管中,2500 g 离心 5 min。取上清液,准备气相色谱仪测定^[4]。

气相色谱条件:CP-WAX 52CB50 m×0.32 mm×0.50 μm 色谱柱;载气为氮气;进样口温度为 220 °C;不分流进样;检测器温度为 300 °C;柱温箱初始温度为 150 °C,保持 1 min,以 10 °C/min 升温至 230 °C,保持 26 min;载气流速为 1.0 mL/min。

1.3.2 氧化及未氧化羊骨油中挥发性物质测定

采用 SPME-GC-MS 法对氧化及未氧化羊骨油中挥发性风味物质进行提取和分析。

固相微萃取条件:进样装置为 AOC-5000,60 °C 平衡 20 min,萃取时间为 40 min。

气相色谱条件:Rtx-5MS 30 m×0.25 mm×0.25 μm 色谱柱;载气为氮气,流速为 1.0 mL/min;进样口温度为 250 °C;升温程序为起始柱温 40 °C,保持 3 min,以 5 °C/min 升到 120 °C,以 10 °C/min 升到 230 °C,保持 5 min。进样量 0.6 μL。

质谱条件:电子轰击离子源(EI),电子能量 70 eV,离子原温度 200 °C,传输线温度 250 °C,质量范围 35~500 amu。

1.3.3 关键挥发性物质评价方法

关键挥发性物质的确定采用香气活度值法(relative odor activity value, ROAV)^[5],定义对样品风味贡献最大组分的 ROAV_{max}为 100,对其它香气成分则有:

$$ROAV_i \approx 100 \times \frac{C_i}{C_{\max}} \times \frac{T_{\max}}{T_i}$$

其中: C_i 、 T_i 分别为各挥发性物质的相对百分含量和相对应的感觉阈值; C_{\max} 、 T_{\max} 分别为对样品总体风味贡献最大的组分的相对百分含量和相对应的感觉阈值。

1.3.4 数据统计分析

GC-MS 挥发性物质定性试验数据处理由 GC-MS Postrun Analysis 软件系统完成。挥发性物质通过 NIST05 谱库确认定性,且仅当相似度大于 85 的鉴定结果才予以报道。GC-MS 挥发性物质定量按面积归一化法求得各挥发性物质在羊骨油中的相对百分含量。每类样品设 3 个重复,两种样品中不同挥发性物质相对峰面积、相对含量、香气活度值数据用 SAS 9.2 统计软件进行处理,采用 Fisher 最小显著差异法

(LSD) 进行差异显著性分析, 显著水平为 $P=0.05$, 结果采用平均值±标准差形式。两种样品相对关键香气值 (ROAV) 采用 SAS9.2 统计软件进行“类间平均距离法”聚类分析。

2 结果与分析

2.1 氧化及未氧化羊骨油中脂肪酸组成分析

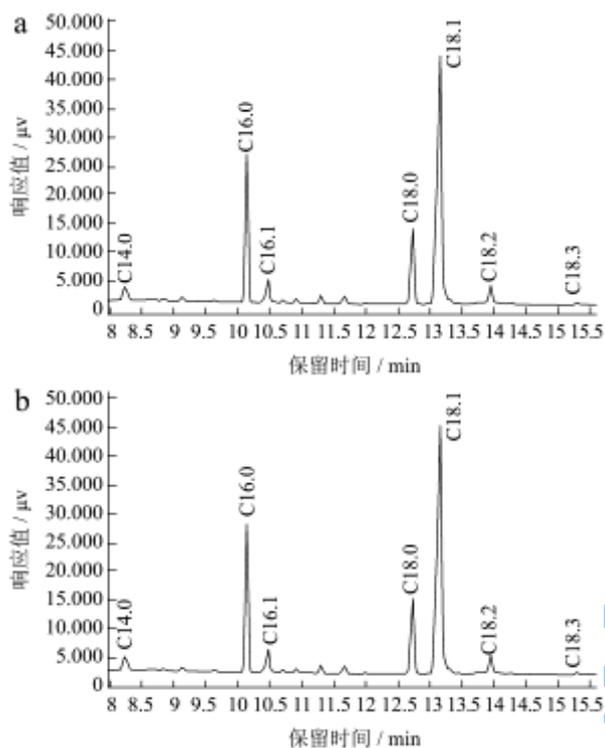


图 1 羊骨油脂肪酸气象色谱图

Fig.1 GC chromatogram of fatty acids in sheep bone oil

注: a未氧化羊骨油; b氧化羊骨油。

表 1 羊骨油脂肪酸组成

Table 1 Composition of fatty acids in sheep bone oil

脂肪酸	未氧化羊骨油/(mg/g)	氧化羊骨油/(mg/g)
肉豆蔻酸(C14:0)	18.92±0.51	18.86±0.47
棕榈酸(C16:0)	155.59±4.49	157.39±3.89
棕榈油酸(C16:1)	31.55±0.82	31.61±0.95
硬脂酸(C18:0)	128.25±3.35	129.73±3.47
油酸(C18:1)	458.90±12.24	456.85±13.15
亚油酸(C18:2)	34.04±1.15 ^a	30.96±0.44 ^b
亚麻酸(C18:3)	4.58±0.12 ^a	3.73±0.09 ^b

注: 表中不同字母表示氧化前后脂肪酸含量差异显著 ($P < 0.05$)。

本试验采用乙酰氯-甲醇甲酯化法一步提取测定氧化及未氧化羊骨油中脂肪酸含量, 结果如图 1 和表 1 所示。在氧化和未氧化的羊骨油中均检测出 7 种脂肪酸, 其中包括 3 种饱和脂肪酸和 4 种不饱和脂肪酸。

主要脂肪酸组成为油酸、棕榈酸、硬脂酸, 这三种脂肪酸在未氧化羊骨油样品中占脂肪酸总量的 89.29%。氧化对饱和脂肪酸与单不饱和脂肪酸均未产生显著影响, 而氧化后的亚油酸与亚麻酸等多不饱和脂肪酸含量显著降低 ($P < 0.05$), 分别降低 3.08 mg/g 和 0.85 mg/g。这主要是由于氧化使得多不饱和脂肪酸先降解, 而亚油酸作为主要的多不饱和脂肪酸其氧化降解产生脂肪族醛、酮、羧酸类物质, 将对挥发性风味物质产生较大影响。

2.2 氧化及未氧化羊骨油中挥发性物质成分分析

2.2.1 氧化及未氧化羊骨油挥发性物质比较

本试验采用 SPME-GC-MS 联用技术分析氧化及未氧化羊骨油的挥发性风味物质。结果如图 2 所示, 未氧化羊骨油和氧化羊骨油的挥发性风味物质种类分别 31 种和 53 种。

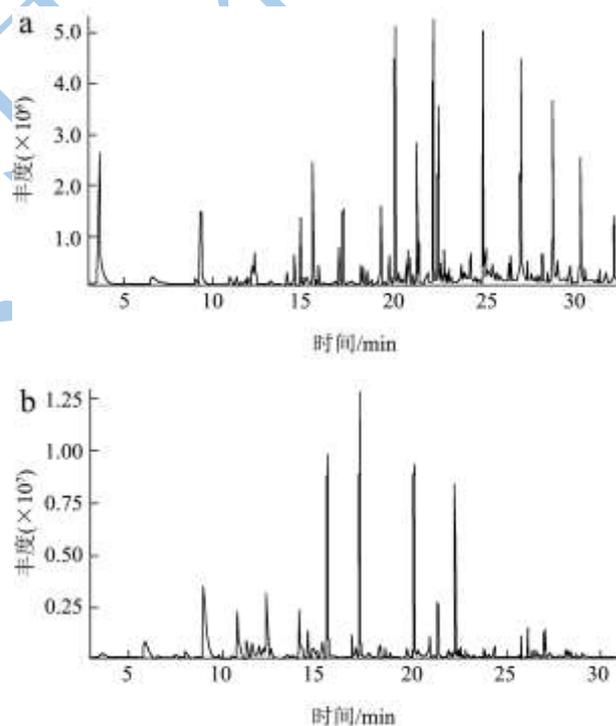


图 2 羊骨油挥发性物质 GC-MS 总离子流色谱图

Fig.2 GC-MS total ion chromatogram of volatile flavor compounds in sheep bone oil

注: a未氧化羊骨油; b氧化羊骨油。

从氧化前后羊骨油挥发性风味物质种类分析 (表 2) 可以看出, 未氧化羊骨油中检测出挥发性风味物质 31 种, 最多的为醛类和烃类; 氧化羊骨油中检测出挥发性物质 53 种, 除了酸类外, 其他类物质峰面积均出现大幅增加。醛的阈值一般很低, 具有脂肪香味, 是

肉品香味的主要构成部分，低分子量醛类物质，特别是带支链的醛类与风味强度有关。表 2 结果显示，两种羊骨油中醛类化合物均为主要挥发性物质，氧化后羊骨油中醛类物质的种类、相对百分含量、峰面积都显著增加 ($P<0.05$)，这是因为醛类物质主要是由脂肪氧化和降解产生^[6]。氧化使烃类物质增加了 8 种，但由于烃类物质相对百分含量较低且阈值较高，因此对羊骨油风味的直接贡献不大。酯类化合物具有令人愉快的水果香气或酒香味，可改善食品风味，经氧化后

的羊骨油，酯类物质的相对百分含量和种类都有一定增加，其增加可能是来自于酸和醇之间的酯化作用，而内酯可能来源于羟基脂肪酸的环化。醇类物质中直链饱和醇的香味对于肉制品的风味贡献很小，但随着碳链的增长，香味增加，可以产生出清香、木香和脂肪香的特征；不饱和醇阈值较低，对风味影响很大，骨油氧化后醇类物质增加了 2 种，相对百分含量、峰面积也有一定的增加。

表 2 羊骨油挥发性物质种类及总峰面积

Table 2 Types and total areas of volatile flavor compounds in sheep bone oil

风味物质	未氧化羊骨油			氧化羊骨油		
	种类	相对含量/%	面积($\times 10^6$)	种类	相对含量/%	面积($\times 10^7$)
醛类	15	78.25±0.48 ^b	57.97±2.49 ^B	22	83.98±0.32 ^a	26.05±0.99 ^A
酮类	4	2.81±0.32 ^b	2.09±0.34 ^B	4	1.43±0.01 ^a	0.44±0.02 ^A
醇类	1	2.79±0.06 ^b	2.06±0.06 ^B	3	4.88±0.27 ^a	1.51±0.03 ^A
酯类	1	0.18±0.02 ^b	0.13±0.02 ^B	6	1.77±0.01 ^a	0.55±0.02 ^A
酸类	3	2.37±0.03 ^a	1.75±0.07 ^B	2	0.73±0.07 ^b	0.23±0.01 ^A
烃类	6	4.01±0.05 ^b	2.97±0.11 ^B	14	5.47±0.41 ^a	1.70±0.17 ^A
呋喃类	0	0.00	0.00	2	1.74±0.10	0.54±0.05
其他	1	9.59±0.28	7.11±0.56	0	0.00	0.00
总计	31	100±0.00	74.09±3.64 ^B	53	100±0.00	31.02±1.20 ^A

注：表中不同小写字母表示氧化前后相对含量差异显著 ($P<0.05$)；不同大写字母表示氧化前后峰面积差异显著 ($P<0.05$)。

从氧化前后羊骨油挥发性风味物质总峰面积分析(表 2)可以看出，风味物质总量增幅非常明显。氧化后挥发性风味物质总峰面积达到未氧化羊骨油挥发性风味物质总峰面积的 4 倍以上，产生了更多的挥发

性物质。虽然总峰面积与风味特征并没有直接关系，但从趋势上揭示了氧化对风味强化作用。

进一步分析两种羊骨油部分挥发性物质的相对百分含量、感觉阈值和相对气味活度值 (ROAV) 见表 3。

表 3 羊骨油主要挥发性物质组成和相对气味活度值

Table 3 Composition and ROAV values of volatile flavor compounds in sheep bone oil

序号	化合物	感觉阈值 ^[1] /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	未氧化羊骨油		氧化羊骨油	
			相对含量 /%	相对气味活 度值(ROAV)	相对含量/%	相对气味活 度值(ROAV)
1	庚醛	3	1.24±0.02 ^b	0.30±0.02 ^B	12.27±0.09 ^a	1.99±0.04 ^A
2	辛醛	0.7	5.11±0.50 ^a	5.42±0.90 ^A	6.21±0.55 ^a	4.33±0.37 ^A
3	反-2-辛烯醛	3	0.98±0.18 ^b	0.24±0.03 ^B	4.01±0.26 ^a	0.65±0.04 ^A
4	壬醛	1	11.76±0.17 ^a	8.69±0.73 ^A	12.65±0.71 ^a	6.18±0.42 ^B
5	反-2-壬烯醛	0.08	6.46±0.90 ^b	57.23±3.01 ^B	16.38±0.25 ^a	100±0.00 ^A
6	癸醛	0.1	0.99±0.11 ^a	7.26±0.31 ^A	0.51±0.02 ^b	2.48±0.13 ^B
7	反-2-十三烯醛		19.21±2.24 ^a		8.61±0.89 ^b	
8	反,反-2,4-十二		3.01±0.84 ^a		0.76±0.11 ^b	
9	十一醛	5	0.52±0.21 ^a	0.08±0.04	0.09±0.00 ^b	<0.01
10	反,反-2,4-癸二	0.07	9.51±0.67 ^a	100±0.00 ^A	2.76±0.02 ^b	19.22±0.42 ^B
11	2-十一烯醛		16.66±1.98 ^a		7.00±0.38 ^b	
12	桃醛	14	0.66±1.54 ^a	0.04±0.01	0.19±0.00 ^b	<0.01

转下页

接上页

13	2,4-十二碳二		0.50±0.10 ^a		0.11±0.01 ^b	
14	反-2-十一烯醛		0.78±0.06		0.00	
15	十二醛	2	0.86±0.01	0.32±0.03	0.00	
16	己醛	4.5	0.00		4.07±0.17	0.44±0.02
17	反-2-癸烯醛	0.3	0.00		0.59±0.02	0.96±0.03
18	顺-2-庚烯醛		0.00		5.63±0.38	
19	反,反-2,4-庚二		0.00		0.84±0.10	
20	环辛烷甲醛		0.00		0.57±0.04	
21	反,反-2,4-壬二	0.09	0.00		0.32±0.08	1.72±0.46
22	2-十二烯醛		0.00		0.11±0.02	
23	十五醛		0.00		0.06±0.05	
24	十八醛		0.00		0.24±0.01	
25	辛醇	110	2.79±0.07 ^a	0.02±0.00	1.99±0.06 ^b	<0.01
26	庚醇	3	0.00		1.66±0.11	0.27±0.02
27	1-辛烯-3-醇	1	0.00		1.23±0.11	0.60±0.06

注：表中不同小写字母表示氧化前后相对含量差异显著 ($P < 0.05$)；不同大写字母表示氧化前后相对气味活度值差异显著 ($P < 0.05$)。

通过 GC-MS 分析可知，氧化羊骨油中检测出的反-2-烯醛和反,反-2,4-二烯醛种类和峰面积均显著多于未氧化羊骨油，而这类化合物是肉类调味料重要风味化合物。有研究表明，反-2-烯醛和反,反-2,4-二烯醛类物质主要来源于亚油酸和亚麻酸的氢过氧化物降解^[2]，这一结论与表 1 中亚油酸和亚麻酸的显著下降结果一致。氧化羊骨油中检测出的辛醛、壬醛相对百分含量、峰面积均高于未氧化羊骨油，Drumm 等^[7]证实

辛醛、壬醛是油酸氧化的产物。氧化后的羊骨油检测出 1-辛烯-3-醇，对羊骨油风味物质变化也起到重要作用。O'Sullivan 等^[8]证实 1-辛烯-3-醇与肉中的脂质氧化作用有密切联系，甚至可以用作反映氧化程度的指标，Chen 等^[9]报道称 1-辛烯-3-醇是肉产品中最常见的脂质氧化产物，且也是亚油酸氢过氧化物降解产物。

2.2.2 氧化及未氧化羊骨油关键挥发性物质聚类分析

表 4 羊骨油中关键挥发性物质及峰面积 (ROAV ≥ 1)

Table 4 Peak areas of characteristic volatile flavor compounds in sheep bone oil (ROAV ≥ 1)

序号	关键挥发性物质	感官描述 ^[1]	未氧化羊骨油		氧化羊骨油	
			ROAV 值	面积(×10 ⁶)	ROAV 值	面积(×10 ⁶)
1	辛醛	脂香、青香、蜂蜜	5.42±0.90 ^A	3.80±0.56 ^b	4.33±0.37 ^A	19.31±2.44 ^a
2	壬醛	脂香、青香	8.69±0.73 ^A	8.72±0.55 ^b	6.18±0.42 ^B	39.20±1.03 ^a
3	反-2-壬烯醛	脂肪香、油脂气	57.23±3.01 ^B	4.76±0.43 ^b	100±0.00 ^A	50.86±2.41 ^a
4	癸醛	甜香味	7.26±0.31 ^A	0.73±0.05 ^b	2.48±0.13 ^B	1.58±0.13 ^a
5	反,反-2,4-癸二烯醛	油脂味	100±0.00 ^A	7.03±0.16 ^b	19.22±0.42 ^B	8.54±0.29 ^a
6	庚醛	青香、焦香	0.30±0.02 ^B	0.92±0.05 ^b	1.99±0.04 ^A	38.05±1.18 ^a
7	反,反-2,4-壬二烯醛	煎炸肥肉样香			1.72±0.46	0.97±0.21

注：部分挥发性风味物质因无法查到其感觉阈值而未作分析，表中不同小写字母表示氧化前后关键风味物质峰面积差异显著 ($P < 0.05$)；不同大写字母表示氧化前后关键风味物质相对气味活度值差异显著 ($P < 0.05$)。

由于挥发性风味物质浓度与风味特征并没有直接关系，有的物质在很高浓度下才能引起嗅觉反应，有的几个分子就能被感知，即不同物质的感觉阈值差异较大，调味基料的总体风味由各挥发性风味物质的阈值与其在风味体系中的浓度共同决定，为了进一步确定氧化对羊骨油的影响，结合表 3 所示的挥发性物质

的相对百分含量和感觉阈值，确定未氧化羊骨油中反,反-2,4-癸二烯醛的相对气味活度值 $ROAV_{max}=100$ ，氧化羊骨油中反-2-壬烯醛的相对气味活度值 $ROAV_{max}=100$ 。其他挥发性物质的相对气味活度值结果如表 2 所示。经计算，所有组分均满足 $0 < ROAV \leq 100$ ，且 ROAV 越大的组分对样品总体风味的贡献也

越大。一般认为 $ROAV \geq 1$ 的物质为所分析样品的关键挥发性物质, 而 $0.1 \leq ROAV < 1$ 的物质对样品总体香气具有重要的修饰作用。表 4 所示为不同羊骨油的关键挥发性物质 ($ROAV \geq 1$) 以及相应的感官描述, 其中, “1~5” 为两种羊骨油所共有的关键挥发性物质, “6~7” 仅为氧化羊骨油的关键挥发性物质, 但其 $ROAV$ 值在其他基料中起重要修饰作用, 故也对其进行分析。

由表 4 可知, 虽然氧化与未氧化羊骨油风味存在一定的差异, 且风味物质的组成和含量不相同, 但它们的关键风味物质组成交叉关系明显, 未氧化羊骨油中的关键风味物质, 在氧化羊骨油中也对风味起到重要修饰作用。两种羊骨油中 7 种关键挥发性物质主要以脂肪香气为主, 且均为醛类物质, 这主要是因为挥发性物质对羊骨油风味的贡献由其浓度与阈值共同决定, 而醛类阈值较低, 因此对风味的贡献更加突出。反,反-2,4-癸二烯醛作为亚油酸的氧化产物^[10], 其峰面积虽然在羊骨油氧化后有所增加, 但由于未氧化羊骨油风味物质总峰面积较小, 因此在未氧化羊骨油中 $ROAV$ 值较高。

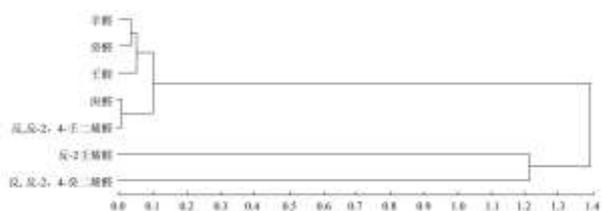


图 3 关键挥发性物质聚类结果

Fig.3 Clustering results of characteristic volatile components

对表 4 中 7 种关键挥发性物质 $ROAV$ 值数据进行聚类分析, 结果如图 3 可知。图 3 中若以 1.0 作为分界点, 可将 7 种物质就分成了 3 类, 第 1 类包括: 辛醛、壬醛、反-2-壬烯醛、癸醛、庚醛、反,反-2,4-壬二烯醛; 第二类包括: 反,反-2,4-癸二烯醛; 第三类包括: 反-2-壬烯醛。其中第一类挥发性物质的 $ROAV$ 值在两种羊骨油中变化不明显, 第二类和第三类挥发性物质的 $ROAV$ 值在氧化羊骨油中分别显著低于和高于未氧化羊骨油。氧化使反-2-壬烯醛峰面积显著增加, 因此可以确定反-2-壬烯醛是区分两种羊骨油最重要风味物质, 该物质对牛肉、猪肉风味也具有重要作用^[11]。由脂肪酸测定结果及前人研究结果, 可以推断亚油酸作为脂肪中重要的不饱和脂肪酸及反-2-壬烯醛的前体物质, 是影响羊骨油中挥发性风味物质的关键脂肪酸^[12]。

目前研究结果对脂肪氧化是否能强化特征风味仍有异议^[13]。有的学者认为, 羊肉与猪肉、牛肉不同,

其脂肪氧化并不能提升羊肉的特征气味, 但对其他挥发性风味有强化作用^[14]。本实验得出了相似的结论, 即反-2-壬烯醛具有纯正的脂肪香气, 其含量增加对脂肪香气起到强化作用, 但不能提高羊肉特征风味。

3 结论

羊骨油中脂肪酸以油酸、棕榈酸、硬脂酸为主, 氧化后羊骨油中亚油酸和亚麻酸含量显著降低 ($P < 0.05$)。氧化及未氧化羊骨油中醛类化合物均为羊骨油主要挥发性物质, 氧化羊骨油中醛类、烃类、酯类种类明显增多, 并且产生呋喃类风味物质。亚油酸是改善氧化羊骨油风味的关键脂肪酸, 亚油酸的氧化产物反-2-壬烯醛具有明显的脂肪香, 是羊骨油氧化后生成的最关键挥发性风味物质, 因此, 氧化对羊骨油脂肪香气起到强化作用。

参考文献

- [1] 孙宝国. 食用调香术[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2010
SUN Bao-guo. Edible flavouring operation: second edition [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010
- [2] Shahidi F. 肉制品与水产品的风味: 第二版//李洁, 朱国斌. 北京: 中国轻工业出版社, 2001
Shahidi F. Flavor of meat, meat products and seafoods: Second Edition//Li Jie, Zhu Guo-bin. Beijing: China Light Industry Press, 2001
- [3] 李桂星. 羊骨素及其衍生化产品提取制备工艺研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2012
LI Gui-xing. Study on extraction, preparation of sheep bone extracts and its derivative products [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2012
- [4] 黄菲菲, 赵嘉胤, 王建军, 等. 一步提取测定食品中的脂肪酸[J]. 食品工业科技, 2012, 33(2): 77-79
HUANG Fei-fei, ZHAO Jia-yin, WANG Jian-jun, et al. Determination of fatty acids in foods by one-step extraction [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(2): 77-79
- [5] 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, 29(7): 370-374
LIU Deng-yong, ZHOU Guang-hong, XU Xing-lian. “ $ROAV$ ” method: A new method for determining key odor compounds of rugao ham [J]. Food Science, 2008, 29(7): 370-374
- [6] Mottram D S, Edwards R A. The role of triglycerides and phospholipids in the aroma of cooked beef [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 1983, 34(5): 517-522
- [7] Drumm T D, Spanier A M. Changes in the content of lipid autoxidation and sulfur-containing compounds in cooked beef

- during storage [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1991, 39(2): 336-343
- [8] O'Sullivan M G, Byrne D V, Jensen M T, et al. A comparison of warmed-over flavour in pork by sensory analysis, GCMS and the electronic nose [J]. Meat Science, 2003, 65(5): 1125-1138
- [9] Chen W S, Liu D C, Chen M T. The effect of roasting temperature on the formation of volatile compounds in hinese-style pork jerky [J]. Asian-ustralasian Journal of animal Sciences, 2002, 15(3): 427-431
- [10] Elmore J S, Campo M, Enser M, et al. The effect of lipid composition on meat-like model systems containing cysteine, ribose and polyunsaturated fatty acids [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(2): 1126-1132
- [11] Song S Q, Zhang X M, Khizar Hayat, et al. Formation of the beef flavor precursors and their correlation with chemical parameters during the controlled thermal oxidation of tallow [J]. Food Chemistry, 2011, 124(1): 203-209
- [12] Tan C Y, Zhong R Z, Tan Z L, et al. Dietary inclusion of tea catechins changes fatty acid composition of muscle in goats [J]. Lipids, 2011, 46(3): 239-247
- [13] 刘源,徐幸莲,王曦昌,等.脂肪对鸭肉风味作用研究[J].中国食品学报,2009,9(1):95-100
LIU Yuan, XU Xing-lian, WANG Xi-chang, et al. Studies on the effect of duck fat on the duck flavor [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2009, 9(1): 95-100
- [14] Reid D H, Young O A, Braggins T J. The effects of antioxidative treatments on mutton flavour/odour intensity and species flavour differentiation [J]. Meat Science, 1993, 35(2): 171-182