

不同储藏温度下鲜羊肉品质及风味的变化

古丽米热·祖努纳¹, 孟新涛^{1*}, 叶朵朵², 付慧鑫², 乔雪², 乔雅洁², 张婷^{1*}

(1. 新疆农业科学院农产品贮藏加工研究所, 新疆主要农副产品精深加工工程技术研究中心, 新疆乌鲁木齐 830091) (2. 新疆农业大学食品科学与药学学院, 新疆乌鲁木齐 830091)

摘要: 为探究不同储藏条件(常温: 25~30 ℃、货柜冷藏: 4~8 ℃、近冰温: 0~±1 ℃)对新鲜羊肉品质和风味的变化规律, 分别采用传统理化分析和气相离子迁移色谱(Gas Chromatography-ion Mobility Spectroscopy, GC-IMS)技术监测鲜羊肉品质与挥发性化合物的变化, 结果表明, 鲜羊肉常温储藏至 22 h 时, 挥发性盐基氮(TVB-N)和菌落总数分别达到 15.28 mg/100 g 和 6.38 lg CFU/g, 均超标, 同时, 6-甲基-5-庚烯基-2-醇、1,4-二氧六环、异戊醇、乙酸乙酯、乙醇、N-亚硝基二甲胺为 6 种特征挥发性化合物出现。鲜羊肉在货柜冷藏至 6 d 时, TVB-N 和菌落总数分别为 15.16 mg/100 g 和 6.15 lg CFU/g, 乙基叔戊醚、2-丁烯酸甲酯、甲硫醇、1,4-二氧、2-庚酮、1-庚醇、辛醛 7 种特征性化合物出现。在冰温储藏至 19 d 时, TVB-N 和菌落总数分别达到 15.67 mg/100 g 和 6.36 lg CFU/g, 3-辛酮、辛醛、1-庚醇、庚醛、丁醛、己醛 6 种特征挥发性物质出现。说明鲜羊肉常温储藏货架期为 22 h, 货柜冷藏货架期为 6 d, 近冰温货架期为 19 d。该结果可为生产中鲜羊肉的流通销售和安全食用提供理论依据和数据支持。

关键词: 鲜羊肉; 不同储藏条件; 气相离子迁移色谱(GC-IMS); 品质; 挥发性化合物

文章编号: 1673-9078(2025)03-203-221

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.3.0039

Changes in Quality and Flavor of Fresh Mutton over Time at Different Storage Temperatures

GULIMIRE Zununa¹, MENG Xintao^{1*}, YE Duoduo², FU Huixin², QIAO Xue², QIAO Yajie², ZHANG Ting^{1*}

(1. Research Institute of Farm Products Storage and Processing, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Research Center of Main Agricultural Products Processing Engineering, Urumqi 830091, China)

(2. Collage of Food Science and Pharmacy, Xinjiang Agricultural University, Urumqi 830091, China)

Abstract: The patterns of changes in the quality and flavor of fresh mutton over time under different storage conditions (room temperature: 25~30 ℃; refrigerated storage temperature: 4~8 ℃; and near-ice temperature: 0~±1 ℃) were clarified by monitoring the quality indicators and volatile compounds of fresh mutton using traditional physicochemical analysis and gas chromatography-ion mobility migration (GC-IMS). The results showed that when fresh mutton was stored at room temperature for 22 h, the total volatile base nitrogen (TVB-N) and total bacterial count reached 15.28 mg/100 g and 6.38 lg CFU/g, respectively, both exceeding the standard thresholds. Meanwhile, six characteristic volatile compounds appeared, including 6-methyl-5-hepten-2-ol,

引文格式:

古丽米热·祖努纳,孟新涛,叶朵朵,等.不同储藏温度下鲜羊肉品质及风味的变化[J].现代食品科技,2025,41(3):203-221.

GULIMIRE Zununa, MENG Xintao, YE Duoduo, et al. Changes in quality and flavor of fresh mutton over time at different storage temperatures [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(3): 203-221.

收稿日期: 2024-01-09

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(2021D01A104)

作者简介: 古丽米热·祖努纳(1997-),女,硕士,研究方向:农产品加工与综合利用, E-mail: 1548515590qq.com

通讯作者: 孟新涛(1985-),女,硕士,副研究员,研究方向:农产品加工与检测分析, E-mail: mengxintao_929@126.com; 共同通讯作者:

张婷(1980-),女,博士,研究员,研究方向:农产品贮运与加工, E-mail: zhangtingkikie@163.com

1,4-dioxane, isoamyl alcohol, ethyl acetate, ethanol, and *N*-nitrosodimethylamine. When fresh mutton was stored at refrigerated storage temperature for 6 d, the TVB-N and total bacterial count were 15.16 mg/100 g and 6.15 lg CFU/g, respectively, and seven characteristic compounds appeared, including tert-amyl ethyl ether, methyl 2-butenate, methanethiol, 1,4-dioxane, 2-heptanone, 1-heptanol, and octanal. When fresh mutton was stored at near-ice temperature for 19 d, the TVB-N and total bacterial count reached 15.67 mg/100 g and 6.36 lg CFU/g, respectively, and six characteristic volatile compounds emerged, including 3-octanone, octanal, 1-heptanol, heptanal, butanal, and hexanal. The shelf lives of fresh mutton stored at room temperature, refrigerated storage temperature, and near-ice temperature were 22 h, 6 d, and 19 d, respectively. The finding can serve as a theoretical basis and data support for the circulation, sales, and safe consumption of fresh mutton.

Key words: fresh mutton; storage conditions; gas chromatography-ion mobility migration; quality; volatile compounds

羊肉肉质细嫩、味美，含有丰富的蛋白质和钙、磷、铁等矿物元素，营养价值高，广受人们青睐^[1]，但生鲜羊肉在运输、加工、储藏过程中易受环境因素的影响，造成其腐败变质^[2]，最终导致羊肉食用品质下降，适宜的保存方式可改善肉的品质，并能保持肉的新鲜度^[3]。常温、货柜冷藏、近冰温三种储藏形式是目前生产中最常见的鲜羊肉流通销售方式，然而，羊肉在不同条件下的储存时限和食品安全受到高度关注。目前，国内外学者多采用色泽、pH值、菌落总数和挥发性盐基氮等传统理化来判断羊肉储藏新鲜程度，柳银强等^[3]采用pH值等理化指标的变化证实不同储藏温度对湖羊羊肉品质特性的影响，湖羊肉在冷藏条件下，储藏时间控制在3 d，冰温控制在7 d，冷冻储藏控制在3个月以内时保持最佳品质特性。张红梅等^[4]采用传统的理化检测手段证实了不同储藏温度对羊肉品质影响，研究表明锡林郭勒羊肉冷却1 d后，继续在-18℃条件下冻藏时腐败程度最低。孟新涛等^[5]采用GC-IMS技术分析不同储藏温度对鲜牛肉储藏挥发性化合物的影响，研究发现，鲜牛肉的常温货架为14 h、低温货架储藏的牛肉在19.5 d、常温货架储藏时限为14 h时有挥发性化合物出现，该研究证实GC-IMS快速检测技术预判鲜牛肉不同条件下的储藏时限具有一定的可行性，但对该技术与传统微生物、色泽、挥发性盐基氮及理化指标综合评价的方法是否具有相关性并未做相关研究。

因此，寻求一种快速、准确的方法来判断新鲜羊肉的储存时限，对羊肉进行新鲜度检验评价尤为重要^[6]，也是目前国内外生鲜羊肉品质监管领域亟需解决的问题^[7]。目前，不同储藏条件对鲜羊肉影响的研究较多^[8]，多集中于理化、微生物指标综合评价，缺乏简单、准确迅速的检测方法。气相离子

迁移色谱(GC-IMS)是近年来发展很快一种检测技术^[9]，操作简单、检测周期短，已成功应用于冷鲜肉货架期及储藏时限的预判^[10]。本研究利用GC-IMS方法快速准确的优势，结合传统的理化指标检测储藏期间的品质和风味变化，取代羊肉储藏期腐败变化的传统多种理化指标检测方法，根据特征风味物质变化的时间点预测三种不同条件下鲜羊肉的储存时限，为其实际应用提供理论依据和数据支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

丁酮、2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮的分析标准品，购自中国国药集团有限公司化学试剂有限公司；新鲜屠宰的羊肉样品购买于乌鲁木齐北园春市场，并在低温下排酸24 h；羊肉样品分别储藏于常温(25~30℃)、货柜冷藏(4~8℃)和近冰温(0~1℃)冰箱中备用。氯化钠、盐酸、硼酸、氧化镁、95%无水乙醇、培养基等均为分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

FYL-YS冰箱，福意联医疗设备有限公司；WSC-S色差计，深圳市三莉科技有限公司；MC电子分析天平、PE200K pH计，上海精科天美贸易有限公司；MQ735绞肉机，日本博朗公司；C-LM3B嫩度剪切仪，广州润湖仪器有限公司；LDZF-75KB型立式高压灭菌器，山东博科生物产业有限公司；BSC-1500A型生物安全柜，济南鑫贝西有限公司；SHP-250型生化培养箱，江苏新春兰科学仪器有限公司；Flavour Spec GC-IMS联用仪，德国G.A.S公司。

1.3 实验方法

1.3.1 储藏温度和样品制备

储藏温度的设定：羊肉储藏温度依据项目组生产调研结合其流通过程中的实际场景进行设定，分别为常温储藏（25~30℃，普通市场销售）、货柜储藏（4~8℃，专卖店、超市低温货架）、近冰温储藏（0~1℃，冷库周转）三种方式。

样品制备：鲜羊肉样品中剔除表面肉眼可见的脂肪、筋腱和结缔组织后，将肉样切成质量30g的肉块，再置于低密度聚乙烯食品保鲜袋中，分别于常温（25~30℃）（样品A）、货柜冷藏（4~8℃）（样品B）和近冰温（0~1℃）（样品C）条件下储藏。对常温储藏样品每隔1h进行取样监测，从30个监测点中选取10个代表点，即0、12、18、20、21、22、24、26、28和29h。对货柜冷藏样品每隔6h进行取样监测，后期每3h监测一次，从28个监测点中选取12个代表点，即0、48、96、126、132、138、144、149、157、162、165和168h。对近冰温储藏样品每隔12h进行取样监测，后期每2h监测1次，从30个监测点中选取15个代表点，分别为0、2、3.5、7、9、10、13、15、17、19、21、22.5、23.5、24、25d。分析鲜羊肉的品质、微生物与风味变化的变化规律。

1.3.2 检测方法

1.3.2.1 挥发性盐基氮（TVB-N）值的测定

测定方法参照GB 5009.228-2016《食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定》^[11]的方法进行操作。取10g样品切凯氏定氮法对羊肉样品的TVB-N值测定。

1.3.2.2 微生物指标测定

按照国标GB 4789.2-2022《食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定》^[12]的方法进行测定，结果以菌落总数的对数值lg CFU/g表示。

1.3.2.3 肉色差的测定

测定时取背最长肌肉样，然后切成体积为2cm×2cm×2cm的肉块，将肉样新切的一面在空气中暴露10min后，用色差仪测定L*值、a*值和b*值。每一个肉样平行测定三次，取平均值作为该肉样的L*值、a*值和b*值。

1.3.2.4 pH值的测定

测定方法参照国标GB 5009.237-2016《食品安全国家标准 食品pH值的测定》^[13]取宰后不同温度

各时间点背最长肌肉样用便捷式pH计测定pH值，将探头插入肉样中，使pH计电极与肌肉组织充分接触，待pH计稳定后记录pH值，取3个测量值计算平均值，每个样品重复测定三次。

1.3.2.5 汁液流失率的测定

用滤纸擦净样品表面水分后，采用称重法计算羊肉样品的水分流失率，每个肉样测定3次，取平均值。计算公式如下：

$$B = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

B——汁液流失率（TL），%；

m_1 ——样品初始的质量，g；

m_2 ——样品取样时的质量，g。

1.3.2.6 剪切力的测定

沿平行于肌纤维方向切取25mm×10mm×10mm大小的肉样，用肌肉嫩度仪测定肉样的剪切力值，每个肉样测定3次，取平均值。

1.3.2.7 GC-IMS分析

根据孟新涛等^[7]应用的方法进行了轻微修改。用绞肉机处理不同温度储藏的羊肉样品，准确称重3.00g样品置于20mL（2cm×4cm）的顶空进样品中，每个样品重复3次。将样品在55℃下孵育20min后进样，进样0.5mL，进样针温度60℃，孵化转速500r/min，载气为高纯氮气（≥99.999%）；色谱柱类型，FS-SE-54-CB-0.5 15m ID:0.53mm，色谱柱温度45℃；分析时间20min，设置程序流量2.00mL/min并保持10min，在5min内线性增至20.00mL/min，在15min内线性增至100.00mL/min，100.00mL/min保持5min。

1.3.2.8 数据处理

采用分析软件LAV（Laboratory Analytical Viewer）、SPSS 25.0、Origin 95分析数据。采用2014 NIST和IMS数据库进行风味物质定性分析，Gallery作为LAV中插件程序构建鲜羊肉风味物质的指纹图谱。运用SPSS 25.0对数据进行方差分析和多重比较分析，显著性水平 $P < 0.05$ ，Origin 95进行绘图。

2 结果与分析

2.1 不同储藏温度对鲜羊肉品质的影响

2.1.1 常温储藏（25~30℃）对鲜羊肉挥发性盐基氮、pH值、汁液流失、菌落总数的影响

如图1所示，在常温（25~30℃）储藏温度下，

随着储藏时间的梯度增加鲜羊肉 pH 值呈先降低后上升趋势并逐渐趋于平稳。开始储藏时新鲜羊肉 pH 值为 6.07, 酸性减弱, 储藏过程中, 在第 12 小时时 pH 值为 5.57, 呈酸性, 29 h 时 pH 值为 5.65。鲜羊肉的 pH 值随着储藏时间的延长, 鲜羊肉 pH 值酸性由弱到强, 符合羊肉成熟过程中乳糖的积累和消散规律^[4]。储藏过程中, pH 值在储藏后 12 h 处于下降水平, 第 20 h 时逐渐平稳, 至 29 h 时为 5.65。

TVB-N 是衡量肉品新鲜度的指标, 其含量越高, 表示蛋白质在自身降解、微生物生命活动的作用下产生的含氮物质越多^[14]。根据 GB 2707-2016 食品安全国家标准, 随着储藏时间的延长, 常温储藏的鲜羊肉挥发 TVB-N 含量逐渐升高。储藏初期, 鲜羊肉的 TVB-N 值为 11.75 mg/100 g, 0~10 h 之内的挥发性盐基氮变化较小, 10 h 后开始鲜(冻)畜、禽产品^[15]规定, TVB-N 值 ≤ 15 mg/100 g 时肉品为新鲜肉。由图 1 可知快速上升。在储藏第 22 小时时, 羊肉挥发性盐基氮数值达到 15.28 mg/100 g, 已超过国家标准新鲜肉 TVB-N 含量范围 15 mg/100 g, 说明肉品已变质。汁液损失率是保水性的一项重要指标, 汁液损失率高会影响肉品的色泽并且使部分肌浆蛋白质和营养物质流失^[16]。随着储藏时间的延长, 汁液流失率呈迅速上升趋势, 汁液损失率由储藏 4 h 的 2.16% 增加到了 29 h 的 12.20%。这与张晓岷等^[14]研究发现冷藏、冰温、微冻储藏的羊肉的汁液损失随储藏时间均呈上升趋势的结果相似。

菌落总数是反映肉品储藏过程中新鲜度的重要微生物指标之一, 通常认为新鲜羊肉菌落总数不得超过 6.00 lg CFU/g。如图 1 所示, 常温储藏鲜羊肉菌落总数的初始值为 3.04 lg CFU/g, 从 10 h 后菌落总数超过 4 lg CFU/g, 菌落总数值为 5.18 lg CFU/g, 变为

次鲜肉, 储藏到 22 h 时菌落总数为 6.38 lg CFU/g, 已经超过国家规定腐败肉 6.0 lg CFU/g 的标准, 表明肉已腐败。

2.1.2 常温储藏 (25~30 °C) 对鲜羊肉色差和剪切力的影响

羊肉的剪切力是表示羊肉嫩度的指标之一^[6], 肌纤维直径大小与类型组成, 胶原蛋白的构成与结缔组织的含量, 以及肌内脂肪含量这些因素均对肌肉剪切力有直接的影响, 剪切力值越低, 肉质越嫩^[17]。由表 1 可知, 常温储藏 (25~30 °C) 条件下, 随着储藏时间的延长, 羊肉的剪切力值呈逐渐上升的趋势。羊肉宰后进入僵直后剪切力不断增大, 储藏 14 h 时, 剪切力值与 0 h 相比显著上升至 24.37 N, 说明此时其肌肉收缩加剧, 这与宰后僵直有关。储藏期之间的剪切力值有显著性差异 ($P < 0.05$)。

肉色是消费者购买肉品判断新鲜度的第一指标^[18], 是评价肉品的一个重要指标, 消费者大多通过肉色和气味来判断肉品的新鲜度, 肉色变差是影响肉品货架期的主要因素之一^[19], 色差值包括 L^* 值 (亮度值)、 a^* 值 (红度值) 和 b^* 值 (黄度值)。如表 1 所示, 随着储藏时间的增加, 常温 (25~30 °C) 储藏温度下羊肉的 L^* 值显示缓慢下降的趋势 ($P < 0.05$), 第 20 h 后下降比较稳定。这是由于在储藏过程中肌红蛋白被氧化生成氧化肌红蛋白, 导致肉色变暗^[19]。 a^* 值表示红色程度, 常温 (25~30 °C) 储藏温度下羊肉 a^* 值呈先下降后平缓趋势 ($P > 0.05$), 从储藏初期 13.60 降低至 12.17, 整体变化较小。 b^* 值表示黄色程度, 储藏期 b^* 值呈不断上升趋势, 其中 24 h 后变化非常明显, 储藏至 29 h 时, b^* 比初始值增加了 61.9%。 b^* 值越高表示肉品越不新鲜。因此可以判断随着储藏时间的延长, 羊肉新鲜度降低。

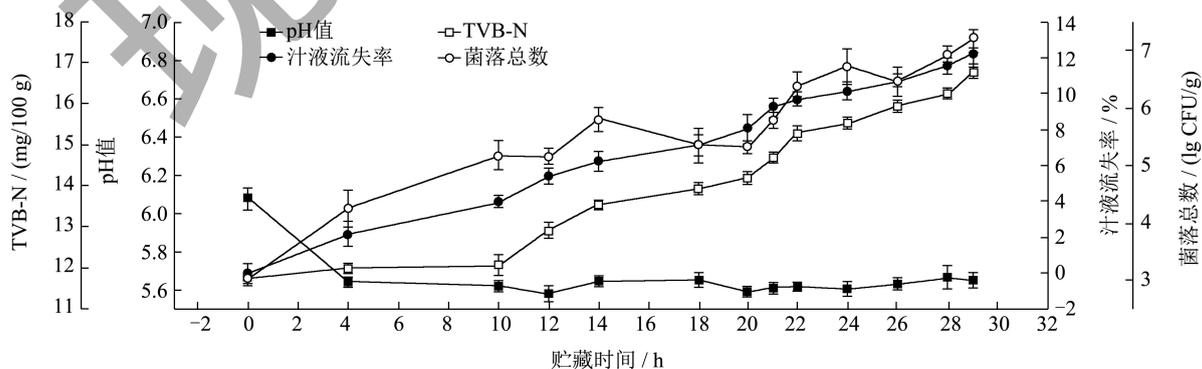


图 1 常温储藏 (25~30 °C) 对鲜羊肉挥发性盐基氮、pH、汁液流失、菌落总数的影响

Fig.1 Effects of normal temperature storage (25~30 °C) on volatile base nitrogen, pH, juice loss, and total colony count of mutton

表 1 常温储藏 (25~30 °C) 储藏对羊肉色差和剪切力的影响

Table 1 The effect of normal temperature storage (25~30 °C) on the color difference and shear force of mutton

储藏时间/h	L* 值	a* 值	b* 值	剪切力/N
0	43.08 ± 0.21 ^{bc}	13.60 ± 0.18 ^a	9.84 ± 0.36 ^f	17.26 ± 0.11 ⁱ
4	42.80 ± 0.33 ^d	13.27 ± 0.49 ^b	11.89 ± 0.63 ^c	19.06 ± 0.15 ^h
10	42.71 ± 0.28 ^c	12.56 ± 0.30 ^d	12.80 ± 0.30 ^d	20.48 ± 0.21 ^h
12	43.13 ± 0.55 ^b	12.78 ± 0.19 ^c	12.80 ± 0.30 ^d	21.14 ± 0.26 ^g
14	43.03 ± 0.92 ^c	12.45 ± 0.33 ^d	12.96 ± 0.27 ^d	24.37 ± 0.24 ^{fg}
18	43.26 ± 0.82 ^a	12.42 ± 0.44 ^{dc}	13.01 ± 0.84 ^c	24.84 ± 0.51 ^{fg}
20	43.05 ± 0.98 ^c	12.38 ± 0.17 ^c	12.83 ± 0.67 ^d	25.02 ± 0.45 ^f
21	42.76 ± 0.74 ^{dc}	12.17 ± 0.27 ^g	13.49 ± 0.51 ^c	26.53 ± 0.40 ^c
22	43.02 ± 0.45 ^c	12.18 ± 0.10 ^g	14.03 ± 0.58 ^b	27.80 ± 0.25 ^d
24	42.30 ± 0.70 ^c	12.23 ± 0.29 ^{fg}	14.50 ± 0.24 ^b	27.69 ^b ± 0.20 ^d
26	41.45 ± 0.57 ^f	12.24 ± 0.18 ^f	14.87 ± 0.62 ^b	30.12 ± 0.30 ^c
28	40.74 ± 0.90 ^g	12.19 ± 0.22 ^g	15.85 ± 0.37 ^a	32.28 ± 0.15 ^b
29	40.54 ± 0.89 ^g	12.17 ± 0.29 ^g	15.94 ± 0.39 ^a	35.46 ± 0.18 ^a

注: 肩标不同字母表示差异显著 (P<0.05, 下同)。

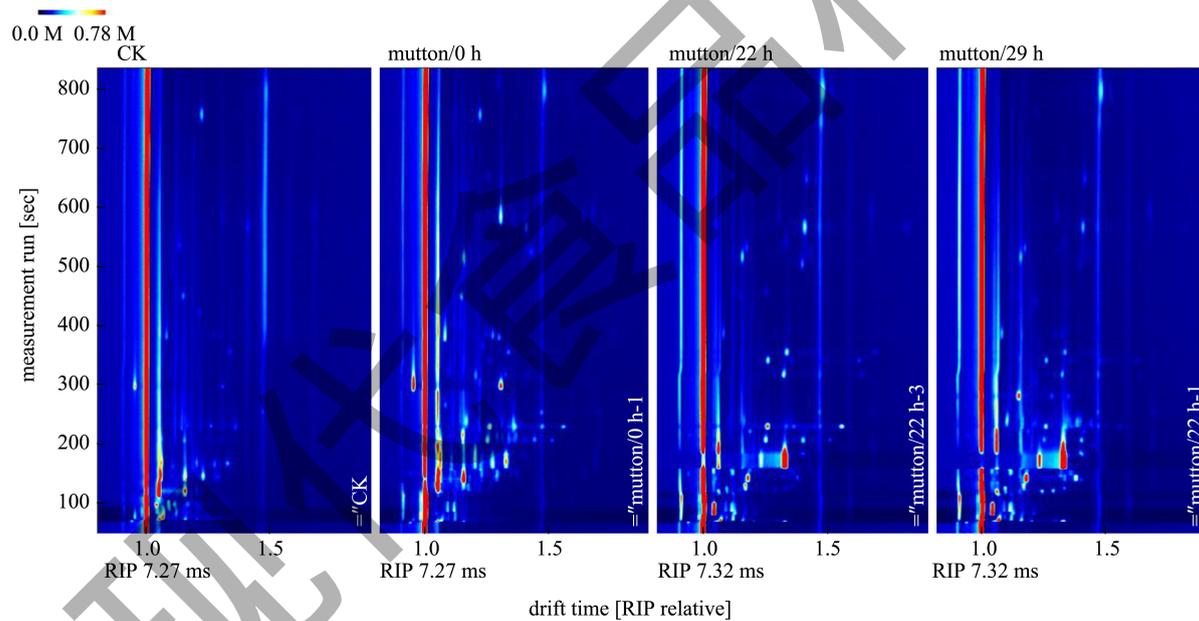


图 2 常温储藏 (25~30 °C) 鲜羊肉中特征风味物质的二维 GC-IMS 谱图

Fig.2 Two dimensional GC-IMS spectra of characteristic flavor compounds in fresh lamb stored at room temperature (25~30 °C)

2.1.3 常温储藏 (25~30 °C) 条件下鲜羊肉的特征风味物质监测二维GC-IMS图谱和指纹图谱

由 LAV 分析软件中的 Reporter 插件程序制作的鲜羊肉不同储藏时间的二维图谱见图 2。可直接比较不同储藏时间点的鲜羊肉风味物质差异。通过比较保留时间和漂移时间, 使用正酮 C4-C9 作为外标参考计算每种化合物的保留指数, 通过 GC-IMS 库进行匹配从而对挥发物质进行定性。采用 GC-IMS 技术动态检测不同储藏期羊肉样品中的风味物质。

如图 3 所示, 每行代表不同储藏期的一个样品, 每列代表一种挥发性风味物质。颜色代表挥发性化合物的含量。颜色越亮, 含量就越高。图中两种同名称化合物是单体及其二聚体。未识别的物质在指纹图谱中以数字表示。

常温储藏鲜羊肉样品中共识别出 38 个特征风味物质 (表 2)。其中醛类物质 3 种、酮类物质 4 种、醇类物质 7 种、酯类有 2 种、吡嗪有 1 种、酸类有 1 种、烷烃类有 1 种。红框中的物质, 即丁酸、γ-丁内酯、

2-丙酮、2-戊酮、异丁醇、1-辛烯-3-醇、1-正己醇（单体）、1-丁醇、正壬醛、正辛醇、2-庚酮、2-乙基呋喃、庚醛、1-戊醇、正己醇（二聚体）、六甲基环三硅氧烷，在鲜羊肉成熟到衰老的 29 h 内变化不大。其中正壬醛、庚醛具有果香和油脂氧化香味，可赋予羊肉浓郁的肉香味；1-戊醇和 1-辛烯-3-醇是花生四烯酸经脂肪氧化酶作用形成的，具有蘑菇香味，对羊肉风味的贡献度较高。随着储藏时间的延长至 21 h 时，绿色框中己醛、(Z)-3-乙酸己烯酯两个物质的含量逐渐减少或消失，而已醛是有青草味和刺激的辛辣味，对羊肉风味起积极的作用，己醛产生的前体物质是亚油酸和花生四烯酸，己醛含量的增加是因为鲜羊肉在成熟过程

中肌肉中的氧化所致^[20]。同时，当样品 A 储藏至 22 h 时，6-甲基-5-庚烯-2-酮、1,4-二氧六环、异戊醇、乙酸乙酯、乙醇、N-亚硝基二甲胺 6 种风味物质出现（黄框），且浓度随着储藏时间的延长而增大，这 6 种物质的出现与理化指标检测所得出的鲜羊肉腐败时间一致。因此己醛含量的降低可以作为鲜羊肉成熟期结束的标志。在储藏至 26 h 时，乙酸乙酯、2-丁酮（单体、二聚体）、丁醛和丁酸 3 种物质作为特征物出现，28 h 时，丁酸 2-甲基吡嗪、1-丁醇、2-庚酮 4 种物质出现。这可能与肉类在储藏过程中复杂的生理代谢有关^[21]，主要是脂肪酸、氨基酸和碳水化合物代谢等一系列反应。

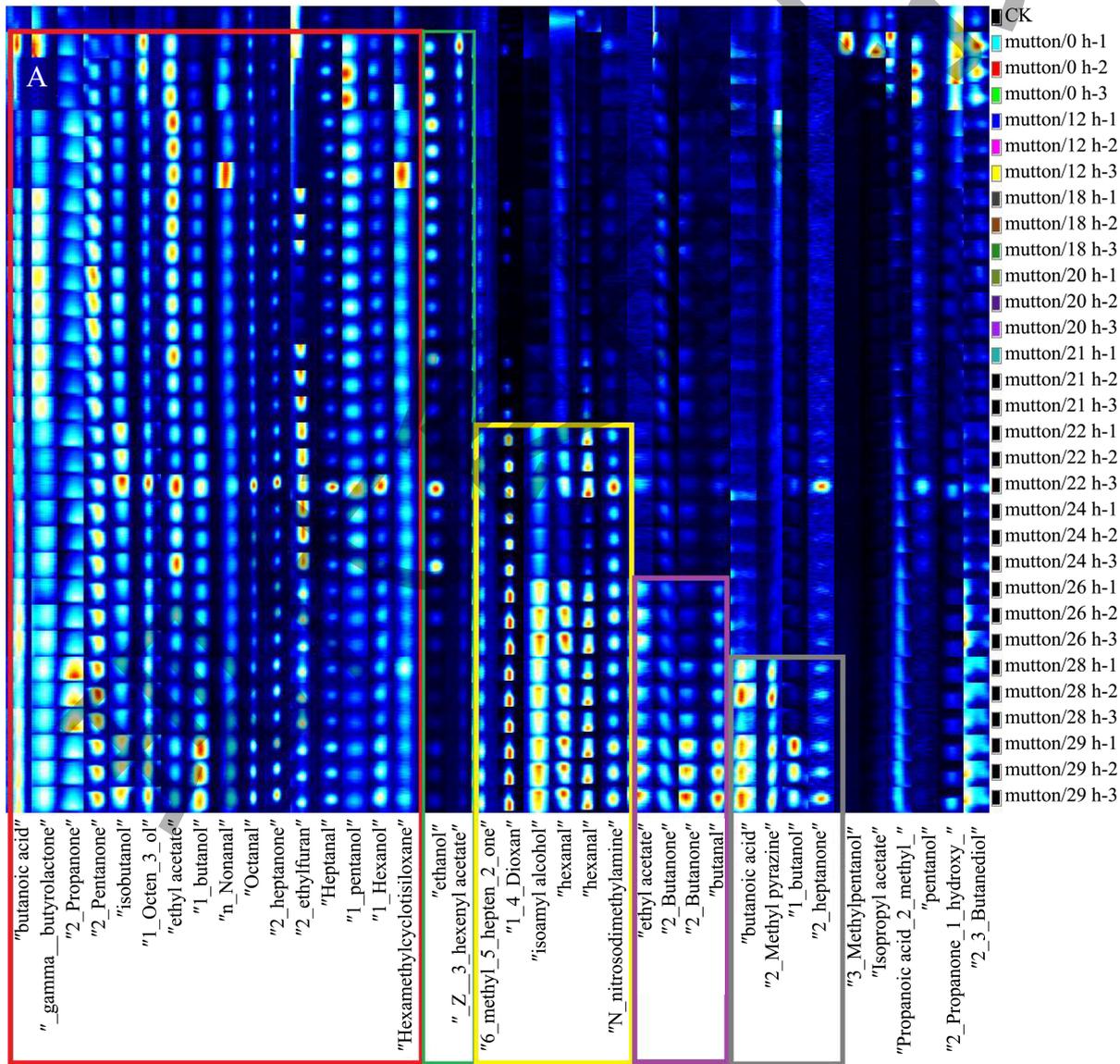


图 3 常温储藏 (25~30 °C) 鲜羊肉中特征风味物质的指纹图谱

Fig.3 Fingerprint of characteristic flavor compounds in mutton stored at room temperature (25~30 °C)

表2 羊肉常温储藏(25~30℃)中鉴定出的挥发性化合物-样品A

Table 2 Volatile compounds identified in mutton stored at room temperature (25~30℃)-sample A

序号	保留时间/s	漂移时间/ms	化合物名称		CAS号	分子式	保留指数	气味特征
1	791.3	1.162 3	丁酸	butanoic acid	C107926	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	醋酸, 果味
2	917.5	1.081 5	丁内酯	gamma-butyrolactone γ-	C96480	C ₄ H ₆ O ₂	86.1	
3	508.1	1.114 4	2-丙酮	2-Propanone	C67641	C ₃ H ₆ O	58.1	
4	675.8	1.117 8	2-戊酮	2-pentanone	C107879	C ₅ H ₁₀ O	86.1	
5	618.3	1.172 4	异丁醇	Isobutanol	C78831	C ₄ H ₁₀ O	74.1	
6	982.8	1.16	1-辛烯-3-醇	1-Octen-3-ol	C3391864	C ₈ H ₁₆ O	128.2	蘑菇味
7	870.2	1.331 5	1-正己醇	1-Hexanol	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	青香、果香、 油脂香
8	659.1	1.183 7	1-丁醇	1-butanol	C71363	C ₄ H ₁₀ O	74.1	
9	1 101.1	1.484	正壬醛	n-Nonanal	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	强烈的脂肪味
10	1 005.4	1.407 8	正辛醇	Octanol	C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.2	
11	887.7	1.262 6	2-庚酮	2-heptanone	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	
12	690.7	1.064 7	2-乙基呋喃	2-ethylfuran	C3208160	C ₆ H ₈ O	96.1	
13	896.9	1.337 4	庚醛	Heptanal	C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	坚果味、水果香
14	759.9	1.253	1-戊醇	Pentanol	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	
15	870.1	1.328 7	正己醇(二聚体)	1-Hexanol	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	
16	812.2	1.473 7	六甲基环三硅氧烷	Hexamethylcyclotrisiloxane	C541059	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222.5	
17	789.7	1.560 6	正己醛	Hexanal	C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	生油脂味
18	1 013.8	1.308 1	乙酸-3-己烯酯	(Z)-3-hexenyl acetate	C3681718	C ₈ H ₁₄ O ₂	142.2	
19	991.6	1.173 2	6-甲基-5-庚烯-2-酮	6-methyl-5-hepten-2-one	C110930	C ₈ H ₁₄ O	126.2	
20	704.1	1.329 1	1,4-二氧六环	1,4-dioxane	C123911	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	
21	711.3	1.233 7	异戊醇	isoamyl alcohol	C123513	C ₅ H ₁₂ O	88.1	
22	606.1	1.097 4	乙酸乙酯(二聚体)	ethyl acetate	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	曲香、菠萝香
23	491.9	1.041 7	乙醇	Ethanol	C64175	C ₂ H ₆ O	46.1	
24	746.1	1.060 5	N-亚硝基二甲胺	N-nitrosodimethylamine	C62759	C ₂ H ₆ N ₂ O	74.1	
25	603.6	1.335 9	乙酸乙酯	ethyl acetate	C141786	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	曲香、菠萝香
26	598.5	1.064 5	2-丁酮	2-Butanone	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	
27	593.4	1.248 4	2-丁酮(二聚体)	2-Butanone	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	
28	596.3	1.289 3	正丁醛	Butanal	C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	
29	789.6	1.387 2	丁酸(二聚体)	butanoic acid	C107926	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	醋酸, 果味
30	793.2	1.103 1	2-甲基吡嗪	2-Methyl pyrazine	C109080	C ₅ H ₆ N ₂	94.1	
31	659.6	1.381 2	正丁醇(二聚体)	1-butanol	C71363	C ₄ H ₁₀ O	74.1	
32	888.5	1.635	2-庚酮(二聚体)	2-heptanone	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	
33	850.9	1.310 1	3-甲基-1-戊醇	3-Methylpentanol	C589355	C ₆ H ₁₄ O	102.2	
34	659.9	1.158	醋酸异丙酯	Isopropyl acetate	C108214	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.1	
35	769.1	1.152 4	异丁酸	Propanoic acid, 2-methyl	C79312	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	
36	756.9	1.513	戊醇(二聚体)	Pentanol	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	
37	678.5	1.039	羟基丙酮	2-Propanone, 1-hydroxy	C116096	C ₃ H ₆ O ₂	74.1	
38	783.4	1.362 6	2,3-丁二醇	2,3-Butanediol	C513859	C ₄ H ₁₀ O ₂	90.1	

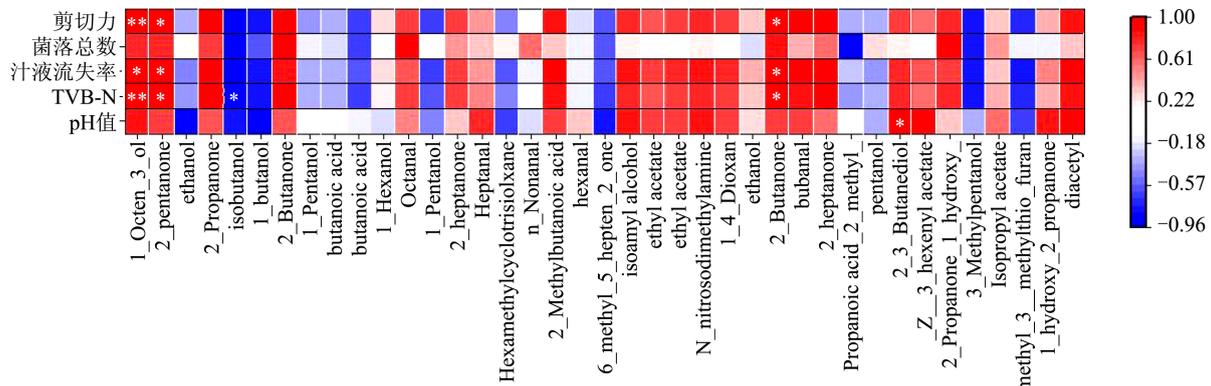


图4 常温储藏 (25~30 °C) 挥发性化合物与理化指标的相关性热图

Fig.4 Heat map of correlation between volatile compounds and physicochemical indicators during storage at room temperature (25~30 °C)

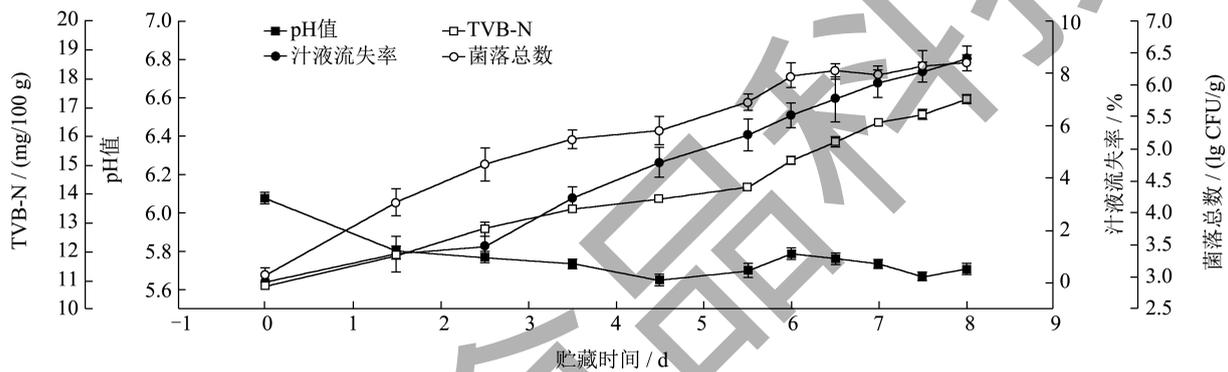


图5 货柜冷藏 (4~8 °C) 对鲜羊肉挥发性盐基氮、pH、汁液流失、菌落总数的影响

Fig.5 The effects of container refrigeration (4~8 °C) on volatile basic nitrogen, pH, juice loss, and total bacterial count in fresh lamb meat

2.1.4 常温储藏 (25~30 °C) 条件下羊肉中品质指标与特征风味物质的相关性分析

利用 Pearson 系数绘制出相关性可视化热力图, 通过热力图表现各组物质相关性大小如图4所示。图中深红色到浅粉色代表正相关性, 浅蓝色到深蓝色代表负相关性, 红色越深代表正相关性越大, 蓝色越深代表负相关性越大。由图4可知, 1-辛烯-3-醇与剪切力和 TVB-N 呈极强正相关 ($r > 0.6$), 与汁液流失率呈显著正相关, 2-戊酮与剪切力、汁液流失率、TVB-N 呈显著正相关。异丁醇与 TVB-N 呈显著负相关, 2-丁酮与剪切力、汁液流失率和 TVB-N 呈显著正相关, 2,3-丁二醇与 pH 值呈显著正相关。羊肉变质点出现的6种特征挥发性物质中6-甲基-5-庚烯基-2-酮与剪切力、菌落总数、汁液流失率、TVB-N、pH 值呈负相关性, 异戊醇

与剪切力、汁液流失率、TVB-N 和 pH 值呈正相关性。除菌落总数, 通过热力图可以看乙酸乙酯和 1,4-二氧六环与剪切力、汁液流失率、TVB-N 和 pH 值呈正相关性, 颜色在红色与粉红色之间。乙醇对剪切力、汁液流失 TVB-N 和 pH 值影响较小, 相关性系数较小, 呈浅粉色。从相关性分析结果可知, 1-辛烯-3-醇、2-戊酮、异丁醇、2-丁酮、2,3-丁二醇5种特征挥发性化合物与理化指标具有显著相关性。在常温储藏条件下, 这5种特征挥发性化合物于22 h时出现, 在相同的时间, 鲜羊肉菌落总数为 6.38 lg CFU/g, TVB-N 的含量 15.28 mg/100 g, 其他代表品质的理化指标也相应发生变化, 由此可以说明, 通过 GC-IMS 监测鲜羊肉挥发性物质的变化, 可以与传统理化指标相结合去判断羊肉的新鲜度。

2.2 货柜冷藏 (4~8 °C) 储藏对鲜羊肉挥发性盐基氮、pH值、汁液流失、菌落总数的影响

如图5所示,货柜冷藏(4~8 °C)条件下,鲜羊肉的pH值在第0天时为6.07,呈弱酸性。4.5 d为5.65,酸性增强,储藏期内整体变化较小,差异不显著($P>0.05$),此结果与张红梅等^[4]实验结果相似。储藏初期,TVB-N的值为10.75 mg/100 g,5.5 d后,TVB-N值升高较为明显,第6天时达到15.16 mg/100 g,已超过国家标准新鲜肉TVB-N含量15 mg/100 g范围,可认为已发生变质。鲜羊肉TVB-N值后期快速增加是由于储存后期微生物的大量增殖。大量的氨基酸被微生物分解,这加剧了脱氨反应^[22]。汁液损失率在储藏期随着时间的延长而不断上升,由于在储藏过程中生物体肌肉组织内部发生的生理生化反应以及酶的作用,导致内部纤维蛋白网络结构减弱,使鲜肉的持水能力降低,从而造成了汁液的流失^[21]。动物在宰后会各种类型的汁液渗出,汁液成分包括脂溶性物质和水溶性物质。货柜冷藏(4~8 °C)储藏期内鲜羊肉从第2.5天的1.39%上升至储藏末期的8.56%。在储藏至4.5 d时,鲜羊肉的菌落总数达到5.28 lg CFU/g,在二级鲜度范围内。随后储藏期的延长,菌落总数呈显著上升的趋势($P<0.05$)。第6天时,菌落总数达6.15 lg CFU/g,超过鲜肉菌落总数限量值6.0 lg CFU/g。参考微生

物和挥发性盐基氮指标,货柜冷藏(4~8 °C)羊肉的货架期为6 d。

2.3 货柜冷藏 (4~8 °C) 对羊肉色差和剪切力的影响

由表3可知,在货柜冷藏条件下,鲜羊肉的剪切力呈上升趋势。1.5~4.5 d上升速度相对较为缓慢至 29.78 ± 0.29^f 。在储藏至第8天时达到最大值 40.30 ± 0.83^a 。这与长时间储存后肉的持水力降低,导致水分大量损失有关。 L^* 、 a^* 和 b^* 值是衡量新鲜肌肉颜色稳定性的关键指标。 L^* 值越大,表明肉的亮度就越高, L^* 值越小,表明肉色越暗。 L^* 值与肉样表面自由水的多少有关系,肉表面渗水会使肉样对光的反射能力增强,即 L^* 值增大^[23]。由图可知,随着储藏时间的延长, L^* 值呈先下降又回升态势,可能是由于羊肉表面汁液渗出,导致光的反射,使亮度值升高^[24]。鲜羊肉样品在储藏第0~4.5天内, L^* 值下降了6.4%,4.5 d后, L^* 值显著升高($P<0.05$),货柜冷藏至8 d时羊肉 L^* 值为46.25。羊肉 a^* 值在储藏过程中呈下降态势,说明在储藏过程中红色在不断减弱,储藏前3.5 d内 a^* 值下降较快,随后趋于平缓。第8天时 a^* 值降至9.56,与最初值相比降低了26.5%。随着储藏时间的增加,羊肉的 b^* 呈先增加后平缓态势,储藏前4.5 d逐渐增加,储藏后期差异不显著($P>0.05$)。

表3 货柜冷藏(4~8 °C)对羊肉色差和剪切力的影响

Table 3 The effect of container refrigeration (4~8 °C) on the color difference and shear strength of mutton

储藏时间/d	L^* 值	a^* 值	b^* 值	剪切力/N
0	44.96 ± 1.44^c	13.02 ± 0.50^a	9.45 ± 1.85^d	18.577 ± 0.24^b
1.5	44.67 ± 1.12^c	11.78 ± 0.52^b	12.59 ± 0.54^c	27.89 ± 0.53^e
2.5	44.18 ± 1.28^{cd}	11.38 ± 0.41^b	13.59 ± 0.62^b	28.01 ± 0.67^e
3.5	43.54 ± 1.25^d	10.20 ± 0.50^c	13.73 ± 0.58^b	29.65 ± 0.30^f
4.5	42.05 ± 1.16^c	10.05 ± 0.43^c	14.66 ± 0.67^a	29.78 ± 0.29^f
5.5	42.40 ± 1.26^c	10.01 ± 0.25^c	14.70 ± 0.29^a	30.13 ± 0.22^f
6	43.23 ± 1.33^d	10.03 ± 0.21^c	14.77 ± 0.17^a	32.95 ± 0.80^c
6.5	43.31 ± 1.29^d	9.86 ± 0.19^d	14.60 ± 0.65^a	34.12 ± 0.24^d
7	44.28 ± 0.88^{cd}	10.08 ± 0.13^c	14.70 ± 0.36^a	35.26 ± 0.39^c
7.5	45.27 ± 1.20^b	9.71 ± 0.16^d	14.81 ± 0.36^a	37.69 ± 0.34^b
8	46.25 ± 1.15^a	9.56 ± 0.22^d	14.76 ± 0.27^a	40.30 ± 0.83^a

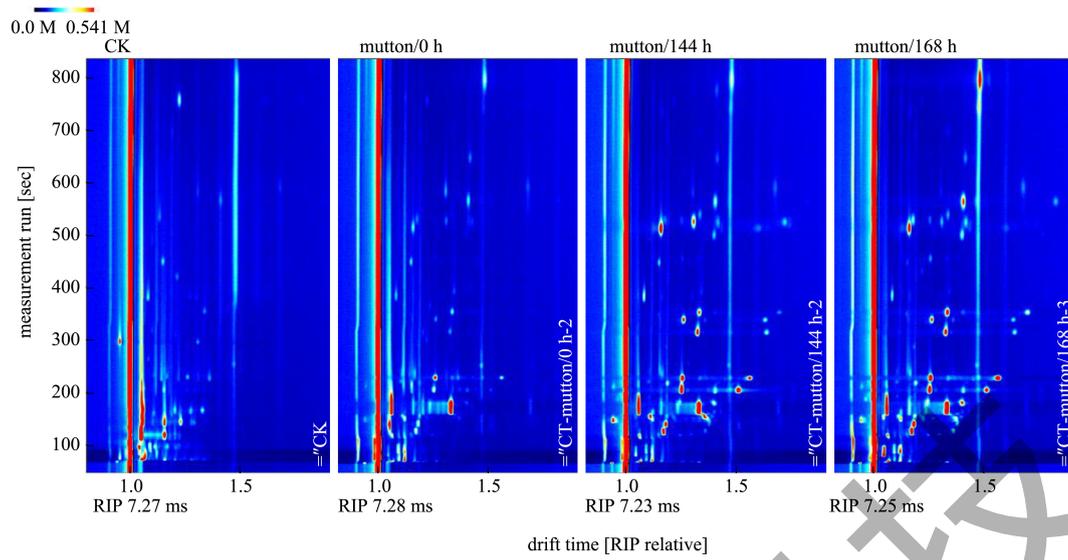


图 6 货柜冷藏 4~8 °C (样品 B) 鲜羊肉中特征风味物质的二维 GC-IMS 图谱

Fig.6 Two dimensional GC-IMS spectra of characteristic flavor compounds in fresh lamb meat refrigerated at 4~8 °C (sample B) in a container

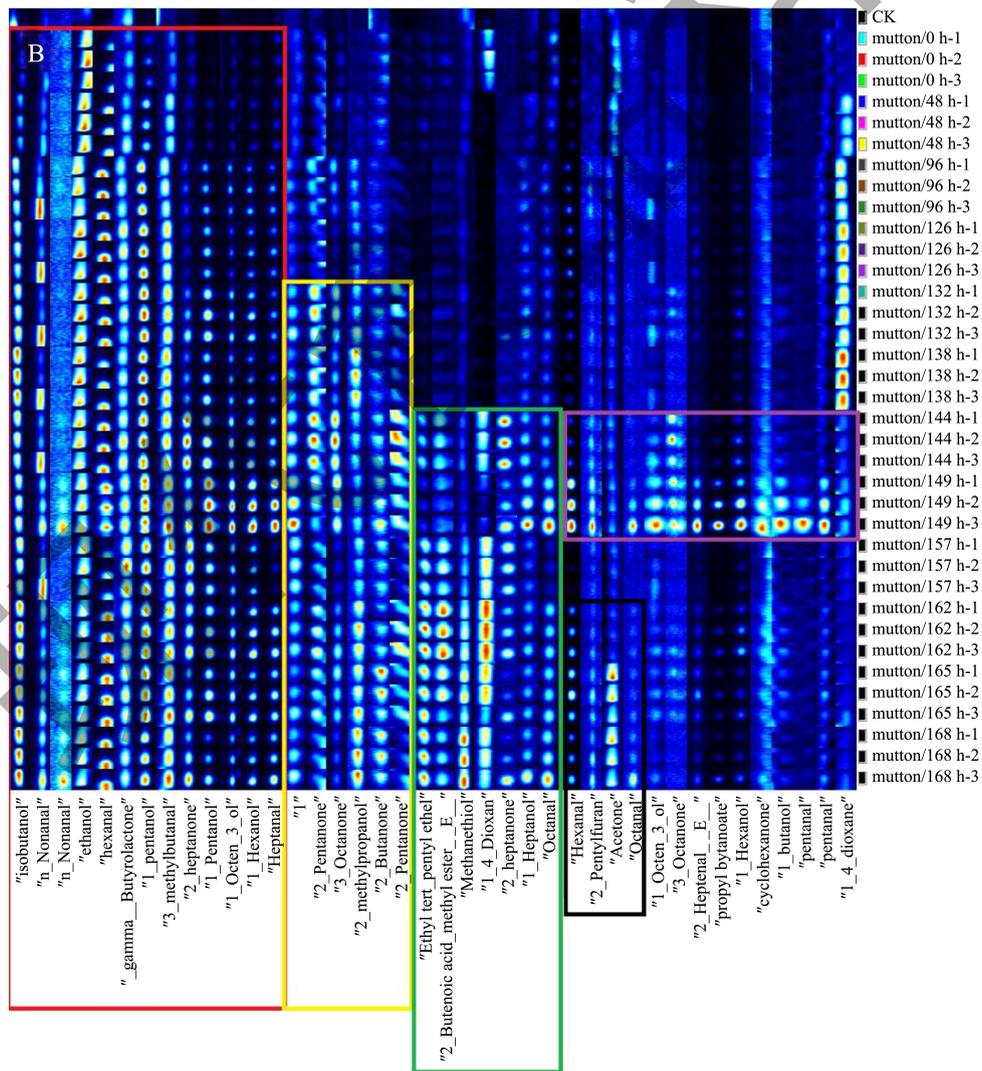


图 7 货柜冷藏 4~8 °C (样品 B) 鲜羊肉中特征风味物质的指纹图谱

Fig.7 Fingerprint of characteristic flavor substances in fresh lamb meat refrigerated at 4~8 °C (sample B) in a container

2.4 羊肉 (4~8 °C) 货柜冷藏期的特征挥发性指纹图谱差异

如图 6、7 和表 4 所示, 在储藏期内异丁醇、正壬醛 (二聚体)、乙醇、己醛、 γ -丁内酯、1-戊醇、3-甲基丁醛、2-庚酮、1-戊二醇、1-辛烯-3-醇、1-己醇、庚醛等 12 种物质一直存在。其中 2-庚酮、1-戊二醇、1-辛烯-3-醇、1-己醇、庚醛 5 种物质在储藏至 96 h 时浓度增大, 且都存在果香和油脂香味, 是羊肉逐渐成熟过程中产生的风味物质。黄色框中的 2-戊酮、3-辛酮、异丁醇、2-丁酮、2-戊酮 (二聚体) 5 种物质在储藏至 132 h 时出现, 并一直存在于整个储藏期。当样品 B 储藏 144 h 时, 乙基叔戊基醚、2-丁烯酸甲酯、甲硫醇、1,4-二氧杂环己烷、2-庚酮、1-庚醇、辛醛 7 种物质出现, 并且浓度随着储藏时间的延长而增加, 此时乙基叔戊基醚、2-丁烯酸甲酯、甲硫醇、1,4-二氧杂环己烷的含量较高, 对羊肉风味影响较大。2-庚酮和辛醛含量较低, 但对储藏期羊肉风味的变化起到一定作用。这 7 种物质的出现

与理化指标检测所得出的鲜羊肉腐败时间一致。当样品 B 储藏 162 h 时, 己醛、2-戊基呋喃、丙酮和正辛醛的含量逐渐增加。1-辛烯-3-醇、3-辛酮、2-庚烯醛、丁酸丙酯、1-己醇、环己酮、1-丁醇、戊醛仅在 149 h 检测出, 在后续储藏期并没有检测到, 可能与储藏条件有关。詹萍等^[25]对新疆不同产区的 15 个羊肉样品中挥发性成分进行分析鉴定, 筛选出 34 种风味化合物构建了羊肉特征风味指纹图谱, 其中壬醛、辛醛、己醛、庚醛等短链脂肪醛是羊肉主要的醛类特征风味物质。席嘉佩等^[26]对新疆烤羊肉香气成分的研究结果显示其关键醛类香气成分为庚醛、己醛、苯甲醛、壬醛和辛醛。以上研究结果与本研究有相似性, 说明羊肉挥发性风味物质醛类具有很大的影响, 在鲜羊肉货柜冷藏 (4~8 °C) 时, 鉴定出来的挥发性化合物中醛类有 7 种。不同的是羊肉发生腐败时出现了辛醛、己醛、2-庚烯醛和戊醛。这一发现可能是由于测试环境和样本本身之间的差异造成的。

表 4 羊肉货柜冷藏 (4~8 °C) 中鉴定出的挥发性化合物-样品 B

Table 4 Volatile compounds identified in refrigerated lamb containers (4~8 °C)-sample B

序号	保留时间/s	漂移时间/ms	化合物名称	CAS 号	分子式	保留指数	气味特征	
1	613.1	1.169 2	异丁醇	Isobutanol	C78831	C ₄ H ₁₀ O	74.1	
2	1 100.7	1.482 6	壬醛 (二聚体)	n-Nonanal	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	柑橘味、鱼腥味
3	1 101.8	1.949 5	壬醛	n-Nonanal	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	柑橘味、鱼腥味
4	427.9	1.116 5	乙醇	ethanol	C64175	C ₂ H ₆ O	46.1	
5	783.4	1.565 7	正己醛	Hexanal	C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	青草味、鱼腥味
6	918.2	1.084 8	γ -丁内酯	gamma-Butyrolactone	C96480	C ₄ H ₆ O ₂	86.1	
7	757.8	1.514 4	正戊醇	1-Pentanol	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	略有气味
8	651.3	1.183	异戊醛	3-methylbutanal	C590863	C ₅ H ₁₀ O	86.1	
9	885.6	1.257 8	2-庚酮	2-heptanone	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	
10	762.2	1.253 7	正戊醇 (二聚体)	1-pentanol	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	略有气味
11	982.6	1.160 9	1-辛烯-3-醇 (二聚体)	1-Octen-3-ol	C3391864	C ₈ H ₁₆ O	128.2	蘑菇香、青香、蔬菜香
12	870.1	1.328 7	正己醇 (二聚体)	1-Hexanol	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	水果芬芳香气
13	897.9	1.337 3	庚醛 (二聚体)	Heptanal	C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	脂肪味
14	685.7	1.357 7	2-戊酮	2-Pentanone	C107879	C ₅ H ₁₀ O	86.1	

续表4

序号	保留时间/s	漂移时间/ms	化合物名称		CAS 号	分子式	保留指数	气味特征
15	986.3	1.717 7	3-辛酮	3-Octanone	C106683	C ₈ H ₁₆ O	128.2	酮香、蜡香、蔬菜香
16	619.2	1.359 2	异丁醇	2-methylpropanol	C78831	C ₄ H ₁₀ O	74.1	
17	585.8	1.062 4	2-丁酮	2-Butanone	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	
18	687.3	1.109 5	2-戊酮	2-Pentanone	C107879	C ₅ H ₁₀ O	86.1	
19	725.7	1.400 4	乙基叔戊基醚	Ethyl tert-pentyl ether	C919948	C ₇ H ₁₆ O	116.2	
20	757.4	1.406 9	巴豆酸甲酯	2-Butenoic acid, methyl ester	C623438	C ₅ H ₈ O ₂	100.1	
21	470.1	1.044 4	甲硫醇	Methanethiol	C74931	CH ₄ S	48.1	
22	718.9	1.33	1,4-二氧六环	1,4-Dioxan	C123911	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	
23	884.8	1.629 6	2-庚酮	2-heptanone	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	
24	974.7	1.404 7	正庚醇	1-Heptanol	C111706	C ₇ H ₁₆ O	116.2	
25	1 006.7	1.411 7	正辛醛	Octanal	C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.2	强烈的水果香味
26	791.6	1.256 5	正己醛	Hexanal	C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	青草味、鱼腥味
27	988.2	1.252 7	2-正戊基呋喃	2-Pentylfuran	C3777693	C ₉ H ₁₄ O	138.2	
28	490.8	1.119 2	丙酮	Acetone	C67641	C ₃ H ₆ O	58.1	
29	1 005.1	1.825	正辛醛	Octanal	C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.2	强烈的水果香味
30	982.2	1.598 4	1-辛烯-3-醇	1-Octen-3-ol	C3391864	C ₈ H ₁₆ O	128.2	蘑菇香、青香、蔬菜香
31	987.6	1.307 9	3-辛酮	3-Octanone	C106683	C ₈ H ₁₆ O	128.2	酮香、蜡香、蔬菜香
32	954.5	1.257 8	对苯二酚单乙醚	2-Heptenal	C18829555	C ₇ H ₁₂ O	112.2	
33	896.6	1.693 5	丁酸丙酯	propyl butanoate	C105668	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.2	
34	865.1	1.639 9	正己醇	1-Hexanol	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	清香、果香
35	893.9	1.147 1	环己酮	Cyclohexanone	C108941	C ₆ H ₁₀ O	98.1	
36	682.4	1.389 6	正丁醇	1-butanol	C71363	C ₄ H ₁₀ O	74.1	
37	684	1.427	正戊醛	Pentanal	C110623	C ₅ H ₁₀ O	86.1	刺鼻味
38	685.7	1.184 4	正戊醛(二聚体)	Pentanal	C110623	C ₅ H ₁₀ O	86.1	刺鼻味
39	702.7	1.126 2	1,4-二氧六环	1,4-dioxane	C123911	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	

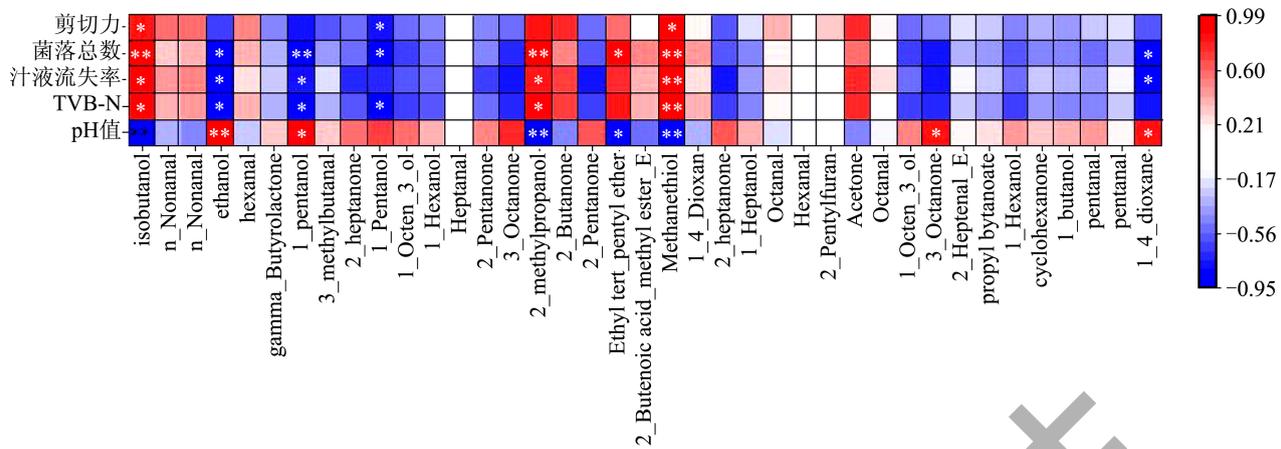


图8 货柜冷藏 (4~8 °C) 挥发性化合物与理化指标的相关性热图

Fig.8 Heat map of correlation between volatile compounds and physicochemical indicators during container refrigeration (4~8 °C)

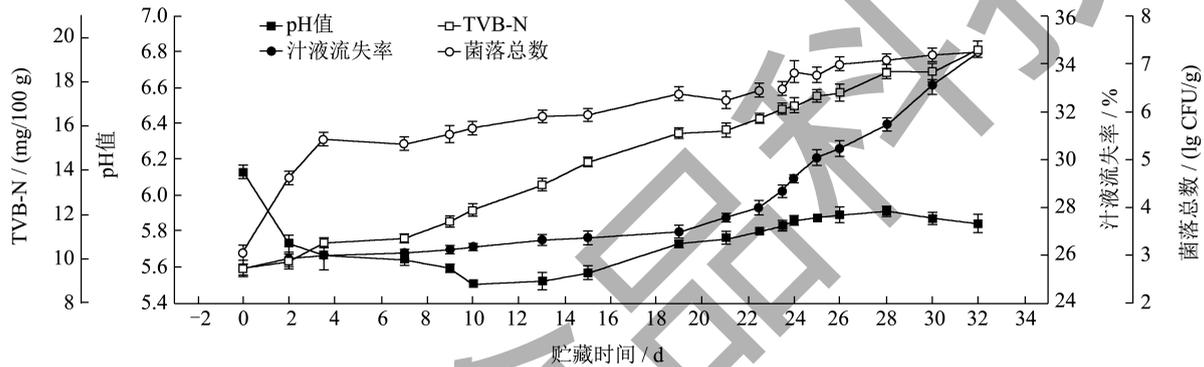


图9 近冰温储藏 (0~1 °C) 对鲜羊肉挥发性盐基氮、pH、汁液流失、菌落总数的影响

Fig.9 Effects of near ice temperature storage (0~1 °C) on volatile base nitrogen, pH, juice loss, and total colony count of mutton

2.5 货柜冷藏 (4~8 °C) 条件下羊肉中品质指标与挥发性化合物的相关性分析

货柜冷藏 (4~8 °C) 储藏条件下的羊肉中挥发性化合物与各品质指标之间的相关性关系由图8可知, 菌落总数与正戊醇呈极强负相关 ($r < -0.56$), 与乙醇呈显著负相关。pH值与乙基叔戊醚呈显著负相关, pH值与甲硫醇呈极强负相关 ($r < -0.53$), 与乙醇呈极强正相关 ($r > 0.6$), 与正戊醇、3-辛酮、1,4-二氧六环呈显著正相关, 菌落总数与乙基叔戊醚呈显著正相关, 剪切力与甲硫醇显著正相关, 菌落总数与甲硫醇和异丁醇、汁液流失率和甲硫醇、挥发性盐基氮与甲硫醇、pH值与甲硫醇呈极强正相关 ($r > 0.6$)。羊肉挥发性化合物与各品质指标之间的相关性关系种异丁醇、乙基叔戊基醚、甲硫醇、丙酮正相关性关系较大, 其中醇类物质含量较高, 醇类化合物主要来源于脂肪氧化降解, 是羊肉风味物质中主要的挥发性成分之一^[27]。这些结果表明, 货柜冷藏 (4~8 °C) 条件下, 鲜羊肉的理化品

质与正戊醇、乙基叔戊醚、甲硫醇、乙醇、3-辛酮、1,4-二氧六环、异丁醇、丙酮等8种特征挥发性化合物具有极显著相关性。在货柜冷藏条件下, 这8种特征挥发性化合物于132 h时出现, 在相同的时间, 鲜羊肉菌落总数为6.15 lg CFU/g, TVB-N的含量15.16 mg/100 g, 其他代表品质的理化指标也相应发生变化, 此实验结果与傅忙娟^[28]利用GS-MS技术判断冷藏猪肉和羊肉的新鲜度所选用的乙酸乙酯、正己醇等特征挥发性有机物有差异, 但预判时间较为一致, 这可能由于检测对象、检测方法及储藏条件不同所致。

2.6 近冰温储藏 (0~1 °C) 对鲜羊肉挥发性盐基氮、pH值、汁液流失、菌落总数的影响

如图9所示, 在近冰温储藏 (0~1 °C) 条件下, 羊肉pH值随着储藏时间的延长呈先降低后升高态势, pH值在储藏前15 d内逐渐降低至5.57, 呈酸性。随着储藏时间的延长, pH值升至5.93, 无明显差异 ($P > 0.05$)。TVB-N在储藏至7 d时, 升高

速率增大, 19 d 时 TVB-N 含量为 15.67 mg/100 g, 表明羊肉已经不能食用。汁液流失率随着储藏时间的延长显著增加 ($P < 0.05$)。储藏 21 d 后增长速度较快, 与鲜肉相比, 储藏末期汁液流失率损失率为 25.06%。样品在近冰温储藏 (0~1 °C) 过程中菌落总数呈不断上升趋势, 当储藏第 15 天时菌落总数达 5.92 lg CFU/g, 接近腐败程度。第 19 天时菌落总数高达 6.36 lg CFU/g 已经超过国家规定腐败肉的标准, 可认为羊肉已腐败。因此参考微生物和挥发性盐基氮等指标, 近冰温储藏 (0~1 °C) 羊肉的货架期为 19 d。

2.7 近冰温储藏 (0~1 °C) 对鲜羊肉色差和剪切力的影响

储藏期间肉质剪切力变化率越低, 新鲜度保持越好。近冰温储藏 (0~1 °C) 中, 羊肉的剪切力变化呈上升趋势, 随着储藏时间的增加, 储藏前期, 上

升速度较快, 变化率较高。10 d 时鲜羊肉的剪切力下降至 25.58 N, 而 4~8 °C 货柜冷藏条件下储藏至 8 d 时剪切力就达到了 40.30 N, 这是因为低温储藏降低了内源性酶的活性及微生物的活动, 延缓了蛋白质组织的降解, 从而使羊肉保持了较好的嫩度^[29]。

从表 5 可以看出, 羊肉的 L^* 值呈先下降后上升, a^* 值呈下降, b^* 值呈升高趋势 ($P < 0.05$), 羊肉储藏 0~21 d 时 L^* 值不断下降, 22.5 d 后 L^* 值开始回升, 到 32 d 时 L^* 值为 45.98, 羊肉由于表面渗水导致储藏中期时亮度增加, 储藏期羊肉 L^* 值总体变化不显著 ($P > 0.05$)。 a^* 值在储藏期间呈下降趋势, 储藏 0 d 时羊肉的 a^* 值为 13.38, 储藏 32 d 时羊肉的 a^* 值降为 7.43。 a^* 值在储藏初期下降较慢, 后期储藏至 32 d 时降至最低。近冰温储藏 (0~1 °C) 过程中, 羊肉的 b^* 值不断增加, 这是由于肉中脂质氧化产物与磷脂基团或蛋白质中的胺之间的非酶促褐变反应生成的黄色素造成的^[30]。

表 5 近冰温储藏 0~1 °C 储藏对羊肉色差和剪切力的影响

Table 5 The effect of near ice temperature storage at 0~1 °C on the color difference and shear force of mutton

储藏时间/d	L^* 值	a^* 值	b^* 值	剪切力/N
0	45.22 ± 1.52 ^b	13.38 ± 0.92 ^a	9.80 ± 0.26 ^c	17.52 ± 0.48 ^q
2	45.25 ± 1.20 ^b	13.90 ± 1.06 ^a	14.21 ± 0.45 ^d	18.13 ± 0.52 ^p
3.5	45.07 ± 1.05 ^b	13.67 ± 0.25 ^a	14.54 ± 0.52 ^d	19.2 ± 0.83 ^o
7	44.65 ± 1.34 ^c	13.45 ± 0.48 ^a	15.68 ± 0.94 ^b	20.44 ± 1.17 ⁿ
9	44.32 ± 1.42 ^c	13.35 ± 0.62 ^a	15.75 ± 0.48 ^{bc}	24.37 ± 0.40 ^m
10	44.25 ± 1.23 ^c	13.04 ± 1.13 ^a	16.2 ± 0.22 ^b	25.58 ± 0.36 ^l
13	44.11 ± 1.47 ^c	12.73 ± 0.44 ^b	15.17 ± 0.50 ^c	28.75 ± 0.23 ^k
15	44.23 ± 1.06 ^c	12.23 ± 0.75 ^b	15.5 ± 0.36 ^c	30.05 ± 0.95 ^j
19	43.86 ± 1.52 ^d	10.63 ± 0.32 ^c	16.23 ± 0.64 ^b	31.97 ± 0.47 ⁱ
21	43.64 ± 1.84 ^d	10.39 ± 0.85 ^c	16.62 ± 0.18 ^b	32.02 ± 0.26 ⁱ
22.5	44.22 ± 1.56 ^c	10.12 ± 0.18 ^c	16.85 ± 0.84 ^{ab}	34.62 ± 1.2 ^h
23.5	44.25 ± 1.30 ^c	9.6 ± 0.34 ^d	16.95 ± 0.32 ^{ab}	36.96 ± 0.45 ^g
24	45.64 ± 1.68 ^b	8.9 ± 0.27 ^c	17.38 ± 0.7 ^a	37.97 ± 0.65 ^f
25	45.88 ± 1.25 ^{ab}	8.7 ± 0.34 ^c	17.57 ± 0.95 ^a	39.45 ± 0.15 ^e
26	46.1 ± 1.62 ^a	8.36 ± 0.85 ^c	16.79 ± 1.02 ^{ab}	40.32 ± 0.18 ^d
28	46.65 ± 1.14 ^a	8.08 ± 0.2 ^c	16.86 ± 0.7 ^{ab}	42.58 ± 1.36 ^c
30	46.36 ± 1.02 ^a	7.63 ± 0.47 ^f	17.84 ± 0.38 ^a	44.17 ± 1.12 ^b
32	45.98 ± 0.85 ^{ab}	7.43 ± 0.39 ^f	17.68 ± 0.23 ^a	45.96 ± 1.32 ^a

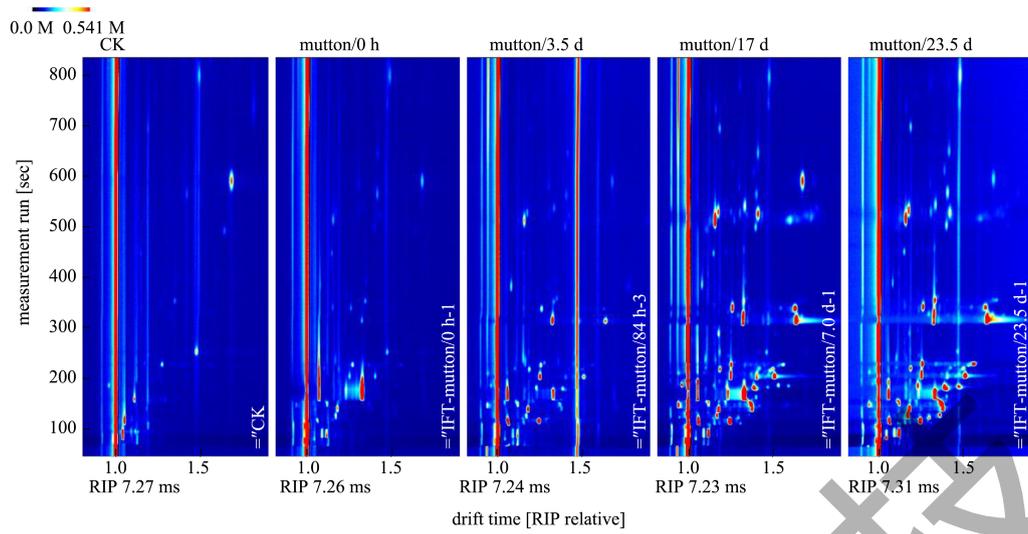


图 10 近冰温储藏 0~1 °C (样品 C) 鲜羊肉中特征风味物质的二维 GC-IMS 图谱

Fig.10 Two dimensional GC-IMS spectra of characteristic flavor compounds in fresh lamb stored near ice temperature f 0~1 °C (sample C)

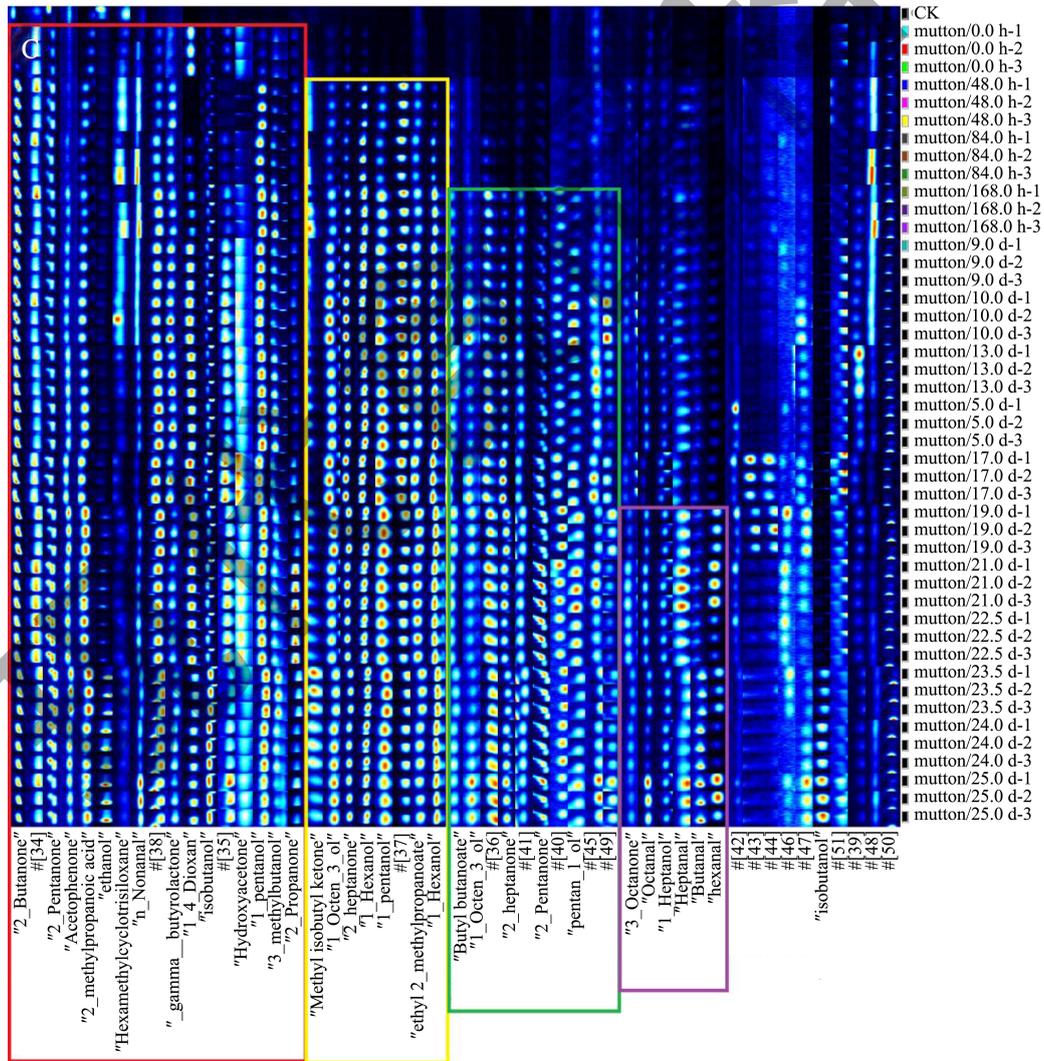


图 11 近冰温储藏 0~1 °C (样品 C) 鲜羊肉中特征风味物质的指纹图谱

Fig.11 Fingerprint of characteristic flavor compounds in fresh mutton stored at 0~1 °C under near ice temperature (sample C)

表 6 羊肉近冰温储藏 (0~1 °C) 中鉴定出的挥发性化合物-样品C

Table 6 Volatile compounds identified in mutton near ice temperature storage (0~1 °C)-sample C

序号	保留时间/s	漂移时间/ms	化合物名称	CAS 号	分子式	保留指数	气味特征	
1	596	1.247 7	2-丁酮	2-Butanone	C78933	C ₄ H ₈ O	72.1	
2	679.8	1.118 1	2-戊酮 (二聚体)	2-Pentanone	C107879	C ₅ H ₁₀ O	86.1	
3	1 062.9	1.188	苯乙酮	Acetophenone	C98862	C ₈ H ₈ O	120.2	
4	762.1	1.232 5	异丁酸	2-methylpropanoic acid	C79312	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	
5	478.2	1.046 6	乙醇	Ethanol	C64175	C ₂ H ₆ O	46.1	
6	811.2	1.465 8	六甲基环三硅氧烷	Hexamethylcyclotrisiloxane	C541059	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	222.5	
7	1 102.9	1.481 3	壬醛	n-Nonanal	C124196	C ₉ H ₁₈ O	142.2	柑橘味、鱼腥味
8	918.1	1.084 2	γ-丁内酯	gamma-butyrolactone	C96480	C ₄ H ₆ O ₂	86.1	
9	761.1	1.252 5	1,4-二氧六环	1,4-Dioxan	C123911	C ₄ H ₈ O ₂	88.2	
10	623.8	1.360 4	异丁醇	Isobutanol	C78831	C ₄ H ₁₀ O	74.1	
11	786.1	1.252 5	羟基丙酮	Hydroxyacetone	C79312	C ₄ H ₈ O ₂	88.1	
12	759.3	1.507	正戊醇	1-pentanol	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	
13	735.1	1.253 9	戊醇	3-methylbutanol	C123513	C ₅ H ₁₂ O	88.1	
14	513	1.119 3	丙酮	2-Propanone	C67641	C ₃ H ₆ O	58.1	
15	730.4	1.479 1	4-甲基-2-戊酮	Methyl isobutyl ketone	C108101	C ₆ H ₁₂ O	100.2	
16	985	1.157 6	1-辛烯-3-醇	1-Octen-3-ol	C3391864	C ₈ H ₁₆ O	128.2	
17	889.4	1.263 5	2-庚酮	2-heptanone	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	
18	874.4	1.323 3	正己醇	1-Hexanol	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	水果芬芳香气
19	763.1	1.252 5	正戊醇 (二聚体)	1-pentanol	C71410	C ₅ H ₁₂ O	88.1	略有气味
20	735.2	1.222 5	异丁酸乙酯	ethyl 2-methylpropanoate	C97621	C ₆ H ₁₂ O ₂	88.1	
21	870.6	1.64	正己醇 (二聚体)	1-Hexanol	C111273	C ₆ H ₁₄ O	102.2	
22	995.1	1.332 9	丁酸丁酯	Butyl butanoate	C109217	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.2	
23	983.3	1.601 2	1-辛烯-3-醇 (二聚体)	1-Octen-3-ol	C3391864	C ₈ H ₁₆ O	128.2	蘑菇香、青香、 蔬菜香
24	888.7	1.632 7	2-庚酮 (二聚体)	2-heptanone	C110430	C ₇ H ₁₄ O	114.2	
25	684.4	1.359 2	2-戊酮	2-Pentanone	C107879	C ₅ H ₁₀ O	86.1	
26			正戊醇 (二聚体)	pentan-1-ol	C71410	C ₅ H ₁₂ O		
27	988.4	1.304 2	3-辛酮	3-Octanone	C106683	C ₈ H ₁₆ O	128.2	酮香、蜡香、 蔬菜香
28	1 006.6	1.406 2	正辛醛	Octanal	C124130	C ₈ H ₁₆ O	128.2	强烈的水果香味
29	978.6	1.400 8	正庚醇	1-Heptanol	C111706	C ₇ H ₁₆ O	116.2	
30	898.5	1.329 1	庚醛	Heptanal	C111717	C ₇ H ₁₄ O	114.2	脂肪味
31	606.8	1.298 6	正丁醛	Butanal	C123728	C ₄ H ₈ O	72.1	
32	785.7	1.561 5	正己醛	Hexanal	C66251	C ₆ H ₁₂ O	100.2	青草味、鱼腥味
33	628.4	1.170 2	异丁醇	Isobutanol	C78831	C ₄ H ₁₀ O	74.1	

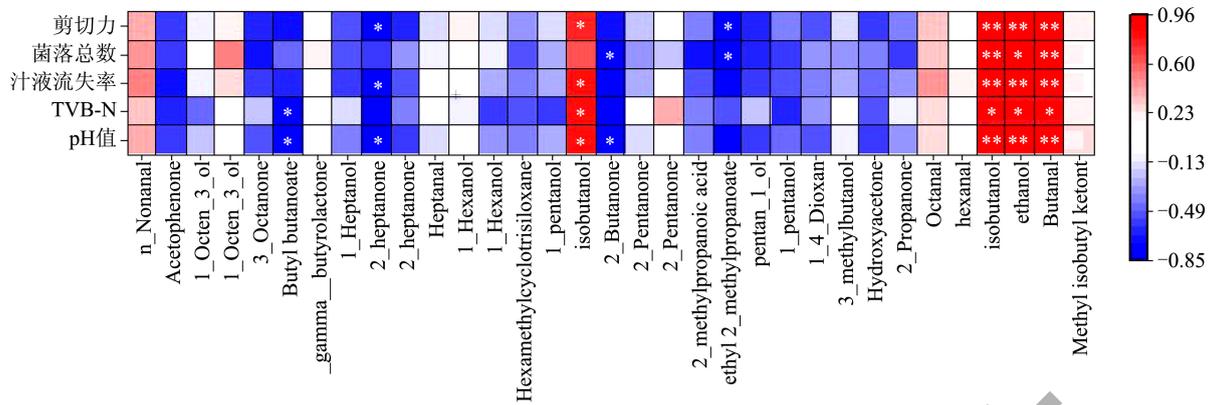


图 12 近冰温储藏 (0~1 °C) 挥发性化合物与理化指标的相关性热图
 Fig.12 Heat map of correlation between volatile compounds and physicochemical indicators during near ice temperature storage (0~1 °C)

2.8 羊肉 (0~1 °C) 近冰温储藏期的特征挥发性指纹图谱差异

如图 10、11 和表 6 所示, 在储藏期间, 样品 C 中红框区域的物质为近冰温储藏条件下鲜羊肉的基础风味物质, 当样品储藏至 48 h, 2-丙酮、甲基异丁基酮、1-辛烯-3-醇、2-庚酮、1-己醇 5 种物质作为羊肉在成熟过程中产生的挥发性物质出现, 普遍具有果香和油脂风味^[31], 对羊肉成熟过程中品质有积极作用。当样品储藏至 19 d 时, 3-辛烷酮、辛醛、1-庚醇、庚醛、丁醛、己醛 6 种特征挥发性物质出现。此温度下储藏至 19 d 时理化检测肉品不再新鲜, 故此 6 种物质可以作为标识物质。在常温储藏条件下, 己醛的消失为羊肉腐败的标识, 此差异与储藏温度有关。在此温度储藏期类, 以产生醛类物质为主, 醛类化合物是脂质氧化过程中烷氧自由基分解的产物^[32], 故醛类化合物的产生与羊肉中脂质的含量有较为密切的关系^[33], 此类挥发性物质的阈值一般较低, 对羊肉总体风味影响较大, 辛醛具有青果皮香和脂肪味, 己醛具有生油脂味, 庚醛具有坚果味和水果青香, 这些对羊肉的风味起着非常重要的作用^[33]。其中, 己醛与肉的氧化程度具有极高的相关性, 可作为反映肉的氧化程度的一项指标^[34]。可以看出, 与其他时期相比, 这些物质在羊肉样品不新鲜时含量明显增加。相比常温 25~30 °C 和货柜冷藏 4~8 °C 条件下, 挥发性物质在全过程中含量变化不明显, 可能是因为近冰鲜试验储存时间太长, 长期低温储藏会抑制酶的活性, 如脂氧合酶和醇酰转移

酶, 它们是酯芳香代谢的关键酶, 会导致风味物质减少^[35]。

2.9 近冰温储藏 (0~1 °C) 条件下鲜羊肉品质指标与挥发性化合物的相关性分析

通过热力图体现近冰温储藏 (0~1 °C) 条件下的鲜羊肉中挥发性物质与品质指标各组物质相关性大小如图 12 所示。由图 12 可知, pH 值与丁酸丁酯、2-庚酮、2-丁酮呈显著性负相关, 菌落总数与 2-丁酮和异丁酸乙酯呈显著负相关, 剪切力与 2-庚酮和异丁酸乙酯呈显著负相关。剪切力、汁液流失率和 pH 值与异丁醇, 乙醇和正丁醛呈极强正相关 ($r > 0.60$), 菌落总数与异丁醇和正丁醛呈极强正相关 ($r > 0.60$), 颜色区域均为深红色。菌落总数与乙醇, TVB-N 与异丁醇, 乙醇和正丁醛呈显著正相关关系。通过热力图相关性分析可以看出异丁醇, 乙醇和正丁醛对近冰温 (0~1 °C) 储藏条件下的鲜羊肉品质指标具有显著相关性。近冰温储藏 (0~1 °C) 条件下的鲜羊肉中变质点出现的 6 种 VOCs 中 3-辛酮与菌落总数、汁液流失率、剪切力、pH 值呈负相关, 1-庚醇与剪切力、菌落总数和汁液流失率也存在一定的负相关性, 颜色区域均为深蓝色。整体而言, 丁酸丁酯、2-庚酮、2-丁酮、异丁酸乙酯、乙醇、正丁醛、异丁醇 7 种挥发性物质与理化指标之间存在显著相关性。在近冰温储藏条件下, 这 7 种特征挥发性化合物于 19 d 时出现, 在相同的时间, 鲜羊肉菌落总数为 6.36 lg CFU/g, TVB-N 的含量 15.67 mg/100 g, 其他代表品质的理化指标也相应发生变化。

3 结论

本文研究了鲜羊肉在生产流通和销售中的常温储藏(25~30℃)、货柜冷藏(4~8℃)、近冰温储藏(0~1℃)三种储藏条件下,不同储藏期间鲜羊肉的品质变化,采用气相色谱-离子迁移谱技术,分析三种储藏条件下挥发性有机物的动态变化。结果发现,不同储藏条件下,羊肉理化和特征风味指标均随储藏时间的延长而发生变化,且均出现较为显著劣变点。如常温储藏至22h时,鲜羊肉的剪切力、汁液流失率、pH值、TVB-N和菌落总数等指标发生了一定的变化,样品中出现了1-辛烯-3-醇、2-戊酮、异丁醇、2-丁酮、2,3-丁二醇5种特征挥发性化合物,此时样品中的菌落总数值均已超过国家标准的安全范围;货柜储藏至132h时,鲜羊肉中相关指标也发生了一定的变化,样品中同时检测到正戊醇、乙基叔戊醚、甲硫醇、乙醇、3-辛酮、1,4-二氧六环、异丁醇、丙酮8种特征挥发性化合物;近冰温储藏至19d时,样品中也发生了上述变化,且检测到丁酸丁酯、2-庚酮、2-丁酮、异丁酸乙酯、乙醇、正丁醛、异丁醇7种挥发性物质。相关性可视化热力图分析结果进一步证实了鲜羊肉在三种不同储藏条件下各指标与特征挥发性化合物之间存在显著相关性。然而通常情况下,菌落总数和TVB-N值被认为是肉品新鲜度判断的重要指标,特征挥发性化合物是否与其有一定的关联性,或者构建一种数学关联模型预测其储藏时限,是今后的研究重点。

参考文献

- [1] 董阳阳,阿衣古丽·阿力木,张婷婷,等.煮羊肉不同组织低温贮藏品质特性的变化[J].食品工业科技,2022,43(6):335-341.
- [2] MUELA E, SANUDO C, CAMPO M, et al. Effect of freezing method and frozen storage duration on mutton sensory quality [J]. Meat Science, 2012, 90(1): 209-215.
- [3] 柳银强,徐嘉宾,年芳,等.不同贮藏温度对湖羊羊肉品质特性的影响[J].甘肃农业大学学报,2021,56(6):159-168.
- [4] 张红梅,哈斯其木格.不同贮藏温度对羊肉品质影响实验[J].食品研究与开发,2015,36(20):20-22.
- [5] 孟新涛,潘俨,邹淑萍,等.不同储藏条件下鲜牛肉特征风味动态变化分析[J].食品工业科技,2021,42(15):289-298.
- [6] 胡亚萍,康立超,朱荣光,等.羊肉在不同储存温度下挥发性盐基氮的变化研究[J].食品安全导刊,2022,26:98-100.
- [7] 孟新涛,乔雪,潘俨,等.新疆不同产区羊肉特征风味成分离子迁移色谱指纹谱的构建[J].食品科学,2020,41(16):218-226.
- [8] 张蓝月,孙万成,罗毅皓.基于气相色谱-离子迁移谱分析不同地区羊肉的挥发性风味化合物[J].食品与发酵工业,2023,49(10):265-272.
- [9] BI Y, SHAN Q, LUO R, et al. Dynamic changes in water mobility and taste substances of cooked Tan mutton meat after chilled storage [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2023, 117: 105133.
- [10] MUELA E, MONGE P, SANUDO C, et al. Sensory quality of mutton following long-term frozen storage [J]. Meat Science, 2016, 114(APR.): 32-37.
- [11] GB 5009.228-2016食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定[S].
- [12] GB 4789.2-2022食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定[S].
- [13] GB 5009.237-2016食品安全国家标准 食品pH值的测定[S].
- [14] 张晓岷.不同贮藏温度结合真空包装对羊肉品质的影响研究[D].保定:河北农业大学,2019:55.
- [15] GB 2707-2016食品安全国家标准 鲜(冻)畜、禽产品[S].
- [16] 陈韬.宰后肌肉蛋白质和组织结构变化与冷却猪肉持水性的关系研究[D].南京:南京农业大学,2005.
- [17] 杜玮,李红波,周振勇,等.新疆褐牛、哈萨克牛产肉性能及肉品质对比分析[J].新疆农业科学,2022,59(7):1814-1819.
- [18] 程志斌,苏子峰,廖启顺,等.肌红蛋白影响畜禽活体肌肉和宰后鲜肉肉色的研究进展[J].中国畜牧杂志,2009,45(21):56-60.
- [19] 吴斌,孙宝忠,孙晓明,等.牛肉嫩度的色差值预测模型研究[J].食品科技,2011,36(1):76-79.
- [20] 王柏辉,韩利伟,王德宝,等.绒山羊宰后成熟过程中羊肉品质和风味的变化分析[J].食品工业科技,2020,41(8):230-235.
- [21] 许立兴,薛晓东,仵轩轩,等.微冻及冰温结合气调包装对羊肉的保鲜效果[J].食品科学,2017,38(3):232-238.
- [22] 胡亚芹,胡庆兰,杨水兵,等.不同冻结方式对带鱼品质影响的研究[J].现代食品科技,2014,30(2):23-30.
- [23] 杜曼婷,李培迪,李欣,等.冰温贮藏结合不同包装方式对羊肉品质的影响[J].食品工业科技,2016,37(14):324-328.
- [24] 周星辰.不同低温贮藏方式对生鲜肉品质与加工特性的影响研究[D].成都:成都大学,2022.

- [25] 詹萍,田洪磊,李卫国,等.羊肉特征风味指纹图谱的构建[J].现代食品科技,2013,29(10):2522-2527.
- [26] 席嘉佩,詹萍,田洪磊,等.基于SPME-GC-MS和PCA的不同萃取头对新疆烤羊肉香气成分萃取效果比较[J].食品科学,2018,39(10):234-241.
- [27] XIE J C, SUN B G, WANG S B. Aromatic constituents from Chinese traditional smoke-cured bacon of mini-pig [J]. Food Science & Technology International, 2008, 14(4): 329-340.
- [28] 傅忙娟.基于GC-MS的原料肉和鸡蛋新鲜度与其挥发性成分的关系研究[D].咸阳:西北农林科技大学,2016.
- [29] 白艳红,牛苑文,吴月,等.不同冰温贮藏对鸡胸肉品质变化的影响[J].轻工学报,2016,31(1):17-22.
- [30] 陈伟玲,周乐丹,龙姣丽,等.4℃贮藏下黄田扣肉品质变化及贮藏期的研究[J].食品研究与开发,2020,41(20):78-83.
- [31] ESTEVEZ M, MORCUENDE D, VENTANAS S, et al. Analysis of volatiles in meat from Iberian pigs and lean pigs after refrigeration and cooking by using SPME-GC-MS [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2003, 51(11): 3429-3435.
- [32] 刘纯友,付春婷,许金蓉,等.低温贮藏过程中水牛肉品质变化研究[J].食品工业科技,2020,41(2):273-278.
- [33] SULLIVAN M, BYENE D, JENSEN M. A comparison of warmed-over flavour in pork by sensory analysis, GC/MS and the electronic nose [J]. Meat Science, 2003, 65(3): 1125-1138.
- [34] 张爱萍,李杨,翟玉秀,等.顶空固相微萃取结合气质联用技术结合相对气味活度值对甘肃细毛羊肉特征挥发性风味物质的研究[J].肉类工业,2020,2:31-36.
- [35] 孙金龙,刘莉丹,张春江,等.不同包装方式对土豆烧牛肉菜肴中牛肉储藏品质的影响[J].食品工业科技,2020,42(1):1-12.