

羊肉新鲜度与其挥发性有机化合物之间的关系研究

李志成^{1,2}, 傅忙娟¹, 岳田利¹, 白连社², 李猛², 胡海梅²

(1. 西北农林科技大学食品科学博士后流动站, 陕西杨凌 712100)

(2. 合肥美菱股份有限公司博士后工作站, 安徽合肥 230601)

摘要:为研发根据挥发性有机化合物评价冷却肉新鲜度的智能冰箱,采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用(HS-SPME-GC-MS)技术分析羊肉贮藏在4℃±2℃条件下挥发性有机化合物的变化,同时检测羊肉的总挥发性盐基氮含量(TVB-N)、菌落总数和pH值等新鲜度指标,探讨羊肉新鲜度与其挥发性有机化合物之间的关系。结果表明,新鲜羊肉冷藏保鲜时间为5d,新鲜羊肉特征性气味成分除丁酸乙酯外无明显规律,羊肉由新鲜变为不新鲜时产生的特征性气味成分有2-丁酮、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、三氯甲烷、3-甲基-1-丁醇和3-羟基-2-丁酮,特征性气味成分的含量(3-羟基-2-丁酮第7d的数据除外)与冷却羊肉的新鲜度中度到高度相关($P<0.001$ 到 $P<0.05$),当其含量分别为92.87 μg/L、5.81 μg/L、27.39 μg/L、30.53 μg/L、175.76 μg/L和159.96 μg/L时冷却羊肉由新鲜变为不新鲜。这为通过挥发性有机化合物判断羊肉的新鲜度提供了理论依据。

关键词:羊肉; 冷藏; 挥发性有机化合物; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法; 新鲜度; 冰箱

文章编号: 1673-9078(2015)9-301-308

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.9.049

Relationship between Freshness and Volatile Organic Components of Goat Meat

LI Zhi-cheng^{1,2}, FU Mang-juan¹, YUE Tian-li¹, BAI Lian-she², LI Meng², HU Hai-mei²

(1. The Postdoctoral Station of Food Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

(2. The Postdoctoral Working Station, Hefei Meiling Co., Ltd., Hefei 230601, China)

Abstract: To develop intelligent refrigerators that can evaluate the freshness of chilled meat based on the content of volatile organic compounds, changes in the content of volatile organic compounds of goat meat stored at 4℃±2℃ were analyzed using headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). Indicators of goat meat freshness, including total volatile basic nitrogen (TVB-N), total bacterial count, and pH, were measured to explore the relationship between freshness and volatile organic compounds in goat meat. The results showed that after a 5-day cold storage of fresh goat meat, there were no obvious patterns in the components contributing to the characteristic odor of fresh goat meat (except for butanoic acid ethyl ester). The characteristic volatile organic compounds that were generated when the fresh meat turned stale included 2-butanone, 2-methylbutanal, 3-methylbutanal, trichloromethane, 3-methyl-1-butanol, and 3-hydroxy-2-butanone, at concentrations of 92.87, 5.81, 27.39, 30.53, 175.76, and 159.96 μg/L, respectively. Components causing the characteristic odor showed a moderate to high correlation with the freshness of goat meat ($p < 0.001$ to $p < 0.05$) (except for 3-hydroxy-2-butanone on Day 7). The results provide a theoretical basis for the evaluation of goat meat freshness based on the content of volatile organic compounds.

Key words: goat meat; cold storage; volatile organic compounds; headspace-solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; freshness; refrigerator

羊肉蛋白质含量高,风味独特,脂肪和胆固醇含量低,容易消化吸收,是集营养和保健于一体的特色肉食品^[1-3]。近年来,羊肉深受消费者的青睐,产销量

收稿日期: 2014-11-13

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2011KTCL02-07); 合肥美菱股份有限公司博士后项目(201207031)

作者简介: 李志成(1966-),男,在站博士后,副教授,研究方向: 畜产品加工及其质量安全控制; 傅忙娟(1990-),女,硕士研究生,研究方向: 畜产品贮藏与加工

不断扩大。但羊肉在生产、流通、贮藏过程中容易受环境因素的影响而发生腐败变质,甚至产生有毒有害物质,对食用者造成危害,对生产企业造成重大损失,因此,羊肉的新鲜度检验尤为重要。目前,对羊肉的新鲜度的检测主要是感官检测、理化检测和生物检测。感官检测主观因素大,理化检测和生物检测耗时且过程复杂^[4],尤其不适合冰箱食品新鲜度的在线检测。因此需要一种新的客观快速的准确评价冰箱贮藏羊肉的新鲜度的方法。

气质联用仪能够客观、准确、快捷地评价样品的挥发性气体,并且重复性好。近年来被广泛应用于果酒、肉类等食品挥发性有机化合物的检测^[5-10]。目前,国内外学者利用生物和光学技术等对羊肉新鲜度和品质检测进行了研究。舒柏华^[11]等利用 ATP 生物发光分析技术和体细胞清除技术检测羊肉细菌污染,结果显示 ATP 生物发光分析技术与标准的细菌培养方法有良好的相关性($r^2=0.98$)。李伟妮等利用低场核磁共振技术,研究了冷藏山羊肉中不同水分分布和变化情况,结果可用于山羊肉冷藏的货架期快速检测^[12]。Rajamak 和 Panigrah 等利用电子鼻技术对肉新鲜度进行检测,结果验证电子鼻用于肉品质检验是可行性的^[13-14]。王光华^[15]通过阻抗技术发现鲜肉到腐败肉的阻抗值有规律的下降,据此可以检测肉品的新鲜度。但是这些方法大多投入较高,而且不能确定肉从新鲜到腐败的本质,也不能应用冰箱中新鲜度的判断。本实验利用顶空固相微萃取-气质联用技术结合肉的新鲜度指标(pH值、挥发性盐基氮含量、菌落总数)探讨羊肉挥发性有机化合物与新鲜度的关系,得到羊肉从新鲜到不新鲜时的特征气味成分,为制备新鲜度气味探头,通过气味判断原料肉的新鲜度的智能冰箱的开发提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

陕北白绒山羊冷却后腿肉,购于杨凌商业超市。

主要仪器:ISO 气相色谱/质谱联用仪,美国 Thermo Fisher scientific 公司;75CAR/PDMS 型号萃取纤维头,上海安谱科学仪器有限公司;SPME 手动进样手柄,美国 Supelco 公司;PYX-DHS 隔水式恒温培养箱,上海跃进器材有限公司;BCD-450ZE9H 冰箱,合肥美菱股份有限公司;PB-10 pH 计,赛多利斯公司;SW-CJ-1F 超净工作台,苏净集团安泰公司;MM12 绞肉机,广东韶关市大善食品设备有限公司。

1.2 主要试剂

樟脑,色谱纯,美国 Sigma 公司;营养琼脂培养基,生化试剂,北京奥博星生物技术有限责任公司。

氧化镁、硼酸、盐酸、甲基红、次甲基蓝、氯化钾、氯化钠、乙醇等均为国产分析纯。

1.3 方法

1.3.1 羊肉处理

将绞肉机洗净,消毒,晾干。冷却羊肉,用 8 mm

孔径的绞肉机绞碎 2 次,分装于食品袋和固相微萃取瓶中,于 4 ± 2 °C 冰箱中贮藏,相对湿度为冰箱自然湿度(RH 70~85%)。每天测定羊肉的气味成分和新鲜度,分析羊肉由新鲜变为不新鲜时气味成分的变化,直到羊肉腐败。

1.3.2 羊肉气味成分的测定

顶空固相微萃取纤维头的老化:第一次使用之前,75CAR/PDMS 型号萃取纤维头在 300 °C 老化 2 h。使用时先于 300 °C 老化 30 min,再在与测定样品相同的条件下做 2~3 次空白,直到解析空白萃取头的基线平稳后再进样。

羊肉气味成分的测定:取 10 g 羊肉样品于固相微萃取瓶中,加入 100 mg/L 的内标物樟脑 10 μ L,将固相微萃取瓶放在 40 °C 的水浴环境中,先平衡 40 min,然后插入 75CAR/PDMS, SPME 纤维头进行热解析,萃取 40 min。

1.3.3 色谱条件

柱子型号, HP-INNOWAX 柱子(60 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),载气为 He,流速 1.0 mL/min,不分流进样,进样口温度为 220 °C,解析时间长 3.5 min,自动进样量为 2 mL。

色谱柱升温程序:40 °C 保持 5 min,以 6 °C/min 升温至 150 °C,保持 2 min,以 10 °C/min 升温至 200 °C,保持 10 min。

1.3.4 质谱条件

传输线温度 220 °C,离子源温度 230 °C,电离方式 EI,离子能量 70 eV。质量扫描范围为 30~400。

1.3.5 羊肉新鲜度的检测

通过测定羊肉总挥发性盐基氮含量、pH 值、菌落总数来反映羊肉新鲜度。当有两个指标测定结果超过国标规定值,则视为羊肉不新鲜。

总挥发性盐基氮、pH 值和菌落总数分别按照国家标准 GB/T 5009.44-2003(半微量定氮法)、GB/T 9695.5-2008 和 GB/T 4789.2-2003 测定。

1.3.6 数据处理

挥发性气味成分:利用随机 Xcalibur 工作站 NIST2002 标准谱库进行挥发性成分成分定性分析,要求 SI 和 RSI 均大于 800,才确定为该化合物。按面积归一化法计算各组分相对含量,以樟脑为标样,采用内标法进行绝对含量的定量分析。

pH 值、挥发性盐基氮含量测定每次做 3 个平行,细菌总数测定结果处理参考国标,结果取平均值。采用 Minitab 15 和 DPS7.55 软件进行数据处理、相关性分析、制作图表。

新鲜及不新鲜气味成分的确定:比较羊肉每天的

挥发性气味成分的差异,只有新鲜状态存在的气体即为新鲜羊肉的气味成分。在羊肉不新鲜状态下检测而在新鲜状态下不存在的或与新鲜含量差异显著的气味成分,就是不新鲜羊肉的气味成分。

2 结果与分析

2.1 冷藏条件下羊肉 pH 值的变化

pH 值是反映肉的新鲜度的重要指标之一。活的家畜宰前 pH 值在 7.1~7.2,宰后由于在肌肉组织中存在糖酵解酶,糖原通过糖酵解产生乳酸,导致 pH 值下降,并使胴体僵硬。随着时间的延长,僵硬的胴体在钙激活酶的作用下自溶,完成生理成熟。一般宰后 1 h 畜肉的 pH 值可降至 6.2~6.3,经 24 h 后可降至 5.6~6.0,腐败前基本维持不变^[16-17]。当肉开始腐败时,由于产生氨和胺类等碱性物质使肉的 pH 值逐渐上升,一级鲜肉 pH 值为 5.7~6.2,二级鲜肉 pH 值为 6.3~6.6,当 pH 值为 6.7 以上时属于不新鲜肉^[18]。本试验羊肉的 pH 值随贮藏时间的延长基本一直呈上升趋势(图 1),而没有出现明显的下降。原因是购买的羊肉已经完成了肉的生理成熟,pH 值已经下降到了最低点。从 pH 值来看,前 120 h 的羊肉都属于新鲜肉。从 120 h 到第 144 h,pH 值急剧上升,说明肉已经开始腐败。但是,经过 96 h 后,羊肉肉色已经变暗,表面较黏,稍有不良气味。因此,用 pH 值判断羊肉新鲜度有一定的局限性,需要和其他指标结合才能客观反映羊肉的新鲜度。

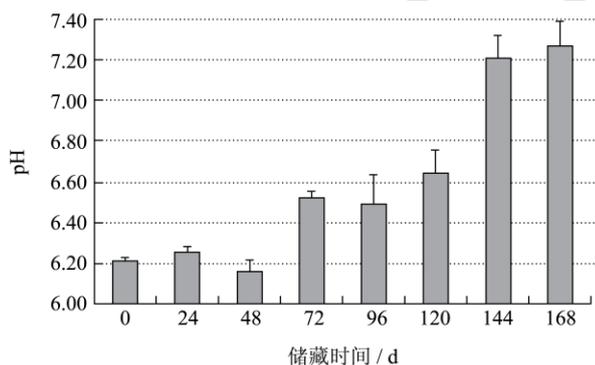


图 1 羊肉 pH 值与冷藏时间的关系

Fig.1 Relationship between pH value of goat meat and cold storage duration

2.2 冷藏条件下羊肉挥发性盐基氮含量的变化

总挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)是评定肉品新鲜度最具说服力的理化指标。蛋

白质分解产生碱性含氮物质氨和胺类,在碱性环境中易挥发,通过蒸馏滴定,计算其挥发性盐基氮的含量,判断其新鲜度。根据 GB2707-2005《鲜(冻)畜肉卫生标准》规定,新鲜肉 TVB-N<15 mg/100 g。4 °C 条件下,羊肉的 TVB-N 含量随时间延长呈上升趋势(图 2)。前 3 d TVB-N 含量变化比较平缓,第 72 h 到第 144 h 上升较快。第 144 h 到第 168 h TVB-N 含量大幅度增加,说明羊肉已经腐败。根据标准规定,前 120 h 羊肉处于新鲜状态,从 120 h~144 h,羊肉 TVB-N 含量超过 15 mg/100 g,说明羊肉从新鲜变为不新鲜。

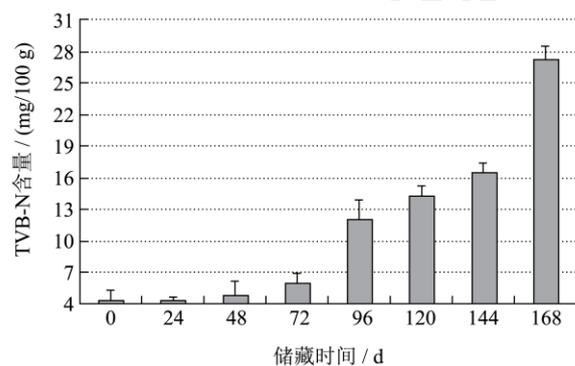


图 2 羊肉 TVB-N 含量与冷藏时间的关系

Fig.2 Relationship between TVB-N of goat meat and cold storage duration

2.3 冷藏条件下羊肉菌落总数的变化

随着贮藏时间的延长,肉表面附着的细菌会大量繁殖,加速肉的腐败,肉中的菌落总数呈增长趋势^[19]。因而,菌落总数也是评判肉品被污染程度及卫生状况的重要依据,可间接推断羊肉的新鲜度。根据 GB/T 9961-2008,当羊肉菌落总数超过 5×10^5 CFU/g 时,即 lgCFU/g 为 5.70 时,则被视为不新鲜。4 °C 条件下羊肉菌落总数随贮藏时间的延长不断增加(图 3)。

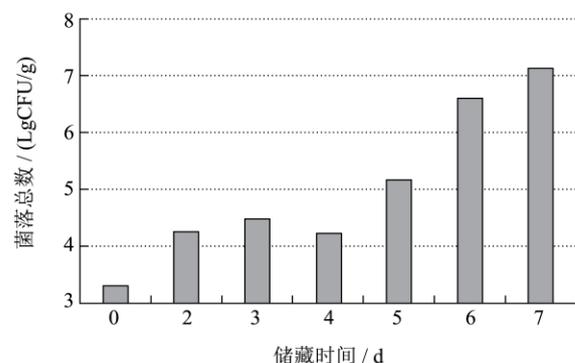


图 3 羊肉菌落总数与冷藏时间的关系

Fig.3 Relationship between total bacterial count of goat meat and cold storage duration

前 120 h 羊肉的菌落总数 lg CFU/g 为 5.17,小于 5.70,根据国标 GB/T 9961-2008,冷藏 120 h 的羊肉

都属于新鲜羊肉,第 144 h~168 h,羊肉的菌落总数 lg CFU/g 大于 5.70,即为不新鲜肉。即从 120 h 到 144 h 是羊肉从新鲜到不新鲜状态的转变期。

综合羊肉新鲜度的三个检测指标,说明该羊肉在 4 °C 条件下的保鲜时间为 5 d。而羔羊肉在 2±1 °C 条件下保鲜时间为 9.3 d^[20],一般零售环境中羊肉保鲜期为 7 d^[21]。徐桂花研究的清真羊肉在不同温度下新鲜度变化中,4 °C 条件下第 6 d 羊肉变为不新鲜^[22]。秦瑞升研究的不同贮藏温度对速冻羊肉品质影响中,将速冻羊肉置于 5 °C 条件下,第 5 d 羊肉的 TVB-N 含量超标^[23]。除贮藏环境不同引起的实验结果差异外,羊肉贮藏期不同还与羊的品种、饲养方式、羊肉初始状况等都有关^[24-26]。

2.4 冷藏条件下羊肉挥发性成分的变化

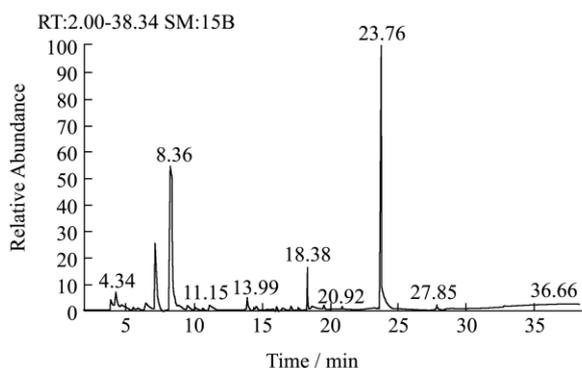


图 4 羊肉冷藏 48h 的 GC-MS 图谱

Fig4 GC-MS profile of goat meat after a 48-h cold storage

羊肉在 4 °C 条件下冷藏时,前 120 h 都属于新鲜肉,尤其前 72 h 的 GC-MS 图谱除标样外出峰较少,峰形相似,以 48 h 的图谱为代表(图 4);144 h 以后即属于不新鲜到初始腐败肉,不新鲜羊肉的 GC-MS

图谱出峰明显增多,相对含量也明显增大,以冷藏 144 h 的图谱为代表(图 5)。羊肉冷藏 168 h 共检测出 81 种挥发性化合物(表 1),其中醇类 24 种,酮类 12 种,醛类 4 种,酯类 10 种,烷烃类 13 种,杂环类和其他物质共 18 种。由表 1 可知,乙醚、乙酸乙酯、2-丁酮、己酸乙酯、3-甲基丁醛、1-戊醇和辛烷、三氯甲烷、3-甲基-1-丁醇、3-羟基-2-丁酮、1-己醇在羊肉冷藏过程中都能检出,部分挥发性物质含量变化规律性不明显,但羊肉不新鲜时部分含量明显增加,如乙醚、乙酸乙酯、己酸乙酯、1-戊醇、1-己醇和辛烷,而 2-丁酮、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、三氯甲烷、3-甲基-1-丁醇、3-羟基-2-丁酮含量随冷藏时间的延长不断增加,变化规律性强。且羊肉由新鲜变为不新鲜时,2-丁酮、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、三氯甲烷、3-甲基-1-丁醇、3-羟基-2-丁酮气味成分变化明显,可以作为判断羊肉不新鲜时气味成分,其阈值分别为 92.87 μg/L、5.81 μg/L、27.39 μg/L、30.53 μg/L、175.16 μg/L 和 159.96 μg/L,其中 3-甲基-1-丁醇和 3-羟基-2-丁酮对不新鲜羊肉的气味构成贡献最大。

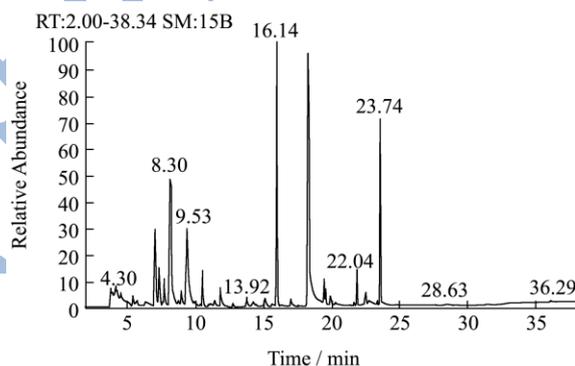


图 5 羊肉冷藏 144h 的 GC-MS 图谱

Fig5 GC-MS profile of goat meat after a 144-h cold storage

表 1 羊肉冷藏时挥发性有机化合物和新鲜度的变化 (μg/L)

Table 1 Changes in volatile organic compounds and freshness of goat meat during cold storage (μg/L)

保留时间/min	贮藏时间/h	0	24	48	72	96	120	144	168
	新鲜程度	新鲜	新鲜	新鲜	新鲜	新鲜	新鲜	不新鲜	腐败
4.23	正己烷	0.55	0.01	0.42	-	-	-	3.18	9.44
4.30	乙醚	6.69	1.62	4.75	2.73	1.46	1.85	9.83	8.50
4.37	N,N,N'-三甲基-1,2-乙二胺	-	-	-	-	-	-	-	21.89
4.40	4-戊烯-1-醇	-	-	-	-	-	-	2.06	-
4.43	2-己炔酸	-	-	-	0.35	0.61	0.83	-	-
4.55	N-甲基乙胺	-	-	-	-	-	-	1.69	8.81
4.70	乙醛	-	-	-	-	-	-	10.45	-
4.97	1-庚烯	-	-	-	-	-	-	-	3.74
5.07	二甲基硫醚	-	-	-	-	-	-	-	9.46
5.32	2-丙胺	-	-	-	-	-	-	2.32	0.08

转下页

接上页

5.33	2-氨基庚烷	-	-	-	-	-	-	-	3.36
5.55	辛烷	0.32	0.64	4.20	0.57	0.93	1.75	5.47	19.30
5.81	2-乙基-3-丙基-反式环氧乙烷	-	-	-	-	-	-	-	1.91
5.83	3-甲基-2-己酮	-	-	-	-	0.38	0.59	2.04	-
5.88	丙酮	0.76	-	0.82	-	-	-	4.71	7.37
6.21	3-乙基己烷	-	-	-	-	-	-	0.19	0.60
7.17	乙酸乙酯	11.97	10.19	32.43	0.54	10.41	13.38	57.64	70.34
7.47	2-丁酮	1.27	0.08	-	10.63	1.75	6.51	92.87	258.4
7.78	2-甲基丁醛	-	-	-	0.60	0.45	0.61	5.81	11.48
7.86	3-甲基丁醛	0.39	0.15	0.69	0.09	7.66	4.84	27.39	33.63
8.35	乙醇	141.60	70.84	189.60	58.42	187.40	64.34	219.06	352.94
8.93	丙酸乙酯	1.16	0.25	0.57	0.49	0.59	0.93	2.42	3.33
9.13	2-甲基-丙酸乙酯	-	-	0.46	0.50	1.90	2.45	4.43	4.11
9.47	2-戊酮	-	-	-	0.48	-	3.39	10.79	81.16
9.54	2,3-丁二酮	-	1.63	-	0.14	9.80	10.73	12.85	-
9.55	N,N-二乙基-A-羟基喹啉-2-乙胺	-	-	1.63	-	-	-	-	-
9.68	醋酸乙烯酯	-	-	-	4.59	-	-	-	-
10.53	3-甲基-2-戊酮	-	-	-	-	-	0.50	2.14	7.18
10.70	三氯甲烷	2.02	0.44	1.88	0.12	2.68	7.81	30.53	75.18
11.11	丁酸乙酯	4.50	1.78	6.21	21.18	-	0.51	-	-
11.11	1-丙醇	-	-	-	-	-	-	1.72	3.05
11.23	甲苯	-	-	-	-	-	-	-	0.83
11.57	2-甲基-丁酸乙酯	-	-	-	0.03	-	1.16	4.22	16.13
12.22	3-甲基-丁酸乙酯	-	-	-	1.46	10.84	3.56	4.90	-
12.39	2-己酮	-	-	-	-	-	-	-	1.15
12.91	2-甲基-1-丙醇	-	-	-	-	0.04	0.72	5.82	3.79
13.42	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]己-2-烯	4.19	-	-	-	-	-	-	-
13.46	3-甲基-1-丁醇	1.26	0.56	1.93	1.47	51.14	59.47	175.16	486.09
13.72	正十一醇	-	-	-	-	-	-	1.50	3.34
13.75	3-甲基-2-丁醇	-	-	-	-	-	-	-	1.85
14.31	正丁醇	1.40	0.57	2.93	0.06	-	-	1.31	-
14.43	重氮乙烷	-	-	-	-	-	-	-	7.35
15.45	脯氨酸	-	-	0.20	-	-	-	6.46	-
15.84	桉叶素	-	0.18	0.25	0.32	0.14	0.54	-	0.30
15.89	吡啶	-	-	-	0.15	0.42	-	1.09	1.83
16.66	己酸乙酯	0.19	0.30	1.99	-	0.04	0.27	0.92	2.66
17.05	正戊醇	0.53	0.79	1.72	14.19	0.36	2.12	4.83	8.86
17.23	3-辛酮	-	-	-	-	-	-	1.42	1.30
17.38	苯乙烯	-	-	-	-	0.94	0.07	-	-
17.61	N-苯甲酰基-L-异亮氨酸	1.04	-	0.89	1.40	0.37	-	1.09	-

转下页

接上页

17.63	5-1,4-氯亚甲基-2-苯基-4,5-二氢恶唑	-	-	-	-	-	-	-	1.20
18.41	3-羟基-2-丁酮	1.75	6.72	27.26	62.64	77.79	118.38	159.96	123.85
19.38	2-癸醇	-	-	-	-	-	-	-	0.90
19.56	2-羟基丙酸乙酯	-	0.65	1.43	-	-	-	-	-
19.63	1-己醇	-	0.52	0.37	0.24	0.14	5.04	6.29	9.43
19.67	内消旋 3,4-己二醇	-	-	-	-	1.08	-	-	-
19.73	2-甲基-3-戊醇	-	-	-	-	-	3.12	-	-
19.79	2-甲氧基丁烷	-	-	-	1.73	-	-	-	-
20.02	2-羟基-3-戊酮	-	-	-	-	1.24	1.68	0.90	0.87
20.13	2,4-二甲基-3-戊醇	-	-	-	-	0.37	0.47	-	-
21.69	2-十六醇	-	-	0.04	0.23	0.99	0.59	0.50	1.43
22.04	2-甲基丁酸酐	-	-	-	-	-	7.94	-	-
22.34	6-甲基-1-庚醇	-	-	-	-	-	-	2.31	-
22.63	2,6-二甲基-4-庚醇	-	-	-	-	-	2.16	-	-
22.69	2-乙基-1-己醇	-	-	-	-	-	2.46	-	-
23.00	2-丙基-1-戊醇	-	-	-	-	-	0.68	2.13	7.35
23.56	吡咯	-	0.19	-	1.01	0.05	1.11	2.78	1.40
25.23	松香芹酮	2.04	-	-	-	-	-	-	-
26.65	6,6-二甲基-二环[3.1.1]庚烷-2-烯-2-羧醛	1.43	-	-	-	-	-	-	-
27.83	1,7,7-三甲基-二环[2.2.1]庚烷-2-醇	1.12	-	0.60	0.05	-	-	-	-
28.32	4,6,6-三甲基-二环[3.1.1]庚烷-3-烯-2-酮	4.76	-	-	-	-	-	-	-
32.20	八乙二醇十二烷基醚	-	-	0.09	0.57	0.50	0.27	0.75	0.53

注: 1. “-”表示未出峰; 2.因设备精度影响,同一物质出峰时间略有差异,表1显示的是羊肉冷藏96h的出峰时间。

表2 羊肉新鲜度与其特征挥发性有机化合物的相关性

Table 2 Correlation between the goat meat freshness and content of volatile organic compounds

相关性 r(p)	TVB-N 含量	菌落总数	pH 值	3-甲基-1-丁醇	3-羟基-2-丁酮	三氯甲烷	2-甲基丁醛	3-甲基丁醛	2-丁酮
TVB-N 含量									
菌落总数	0.812(0.027)								
pH	0.717(0.045)	0.926(0.003)							
3-甲基-1-丁醇	0.986(0.000)	0.865(0.012)	0.738(0.037)						
3-羟基-2-丁酮	0.958(0.001)	0.945(0.004)	0.912(0.004)	0.893(0.007)					
三氯甲烷	0.969(0.000)	0.875(0.010)	0.726(0.041)	0.995(0.000)	0.812(0.027)				
2-甲基丁醛	0.924(0.025)	0.930(0.022)	0.956(0.011)	0.978(0.004)	0.847(0.153)	0.991(0.001)			
3-甲基丁醛	0.856(0.007)	0.931(0.022)	0.808(0.015)	0.921(0.001)	0.827(0.022)	0.928(0.001)	0.945(0.015)		
2-丁酮	0.964(0.000)	0.845(0.034)	0.710(0.074)	0.990(0.000)	0.741(0.092)	0.995(0.000)	0.990(0.001)	0.906(0.005)	

由表2可知,羊肉冷藏期间,除2-丁酮与pH值和3-羟基-2-丁酮,3-羟基-2-丁酮与2-甲基丁醛不相关外(P>0.05),冷却羊肉的新鲜度指标TVB-N、菌落总数和pH值与羊肉特征性挥发性有机化合物2-丁酮、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、三氯甲烷、3-甲基-1-丁醇

和3-羟基-2-丁酮及特征性挥发性有机化合物之间的相关系数均在0.71-0.99之间(P<0.001或P<0.05),表明冷却羊肉的新鲜度与其特征性有机化合物之间及特征性挥发性有机化合物之间中度到高度相关。说明可以用3-甲基-1-丁醇、三氯甲烷、3-甲基丁醛、2-丁酮、

2-甲基丁醛、2-甲基丁醇和 3-羟基-2-丁酮等特征性挥发性有机化合物来指示冷却羊肉的新鲜度。

根据表 1, 新鲜羊肉的乙醇含量虽然较高, 但主要是来自溶解标样的溶剂, 所以, 新鲜羊肉的特征气味成分主要是丁酸乙酯。

针对不新鲜羊肉或保藏过程中特征气体成分的报道很少, 大部分都是羊肉特征气味的研究^[27-28]。李伟等研究宁夏滩羊肉的特征香气成分为己醛、庚醛、己酸乙酯、壬醛、1-壬醇和肉豆蔻酸, 但没有具体含量^[29]。可以根据本研究结果, 羊肉由新鲜变为不新鲜时气味成分及其阈值制备新鲜度探头, 研发根据气味判断羊肉新鲜度的智能冰箱。但羊肉新鲜度探头具体阈值的设定还需要进一步的实践探索。

3 结论

3.1 在羊肉冷藏过程中, 通过对 pH 值、挥发性盐基氮总量 (TVB-N)、菌落总数等 3 个新鲜度指标的测定, 表明该新鲜羊肉在 4℃ 条件下的保鲜时间为 5 d, 5 d 后即由新鲜变为不新鲜。

3.2 采用 HS-SPME-GC-MS 测定冷藏羊肉的挥发性有机化合物, 结合新鲜度指标, 表明羊肉在新鲜状态的特征性气味主要是丁酸乙酯。冷藏羊肉不新鲜状态的特征性气味成分为 2-丁酮、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、三氯甲烷、3-甲基-1-丁醇和 3-羟基-2-丁酮, 特征性气味成分的含量与冷却羊肉的新鲜度中度到高度相关。当其含量分别达到 92.87 μg/L、5.81 μg/L、27.39 μg/L、30.53 μg/L 和 175.76 μg/L 和 159.96 μg/L 时羊肉由新鲜变为不新鲜。该结果为智能冰箱、冷库的研发提供了理论依据, 对通过挥发性有机化合物评价其他农产品的新鲜度具有普遍意义。

参考文献

[1] 李艳,周玉香,李如冲,等.羊肉风味植物以及影响羊肉风味的营养因素[J].中国草食动物,2010,30(4): 67-70
LI Yan, ZHOU Yu-xiang, LI Ru-chong, et al. Lamb flavor plant and nutritional factors that affect lamb flavor [J] Chinese herbivores, 2010, 30 (4): 67-70

[2] 孙斌.冷鲜羊肉保鲜及其保藏过程中的理化变化[D].陕西科技大学,2012
SUN Bin. Keeping fresh of mutton and It is storage quality canges [D]. Shaanxi University of Science and Technology, 2012

[3] 郭冰.肉类风味形成及羊肉香精的风味研究[J].北京工商大学学报(自然科学版),2011,29(2):70-74
GUO Bing. Research of meaty flavor formation and mutton

flavor [J]. Journal of Beijing Technology and Business University: Natural Science Edition, 2011, 29(2): 70-74

[4] 王昆鹏,郭培源,陈天华,等.一种羊肉品质无损检测方法的研究[J].北京工商大学学报(自然科学版),2010,28(6):57-60
WANG Kun-peng, GUO Pei-yuan, CHEN Tian-hua, et al. A non-destructive detection method of lamb quality [J]. Journal of Beijing Technology and Business University: Natural Science Edition, 2010, 28(6): 57-60

[5] 严红光,张文华,丁之恩,等.兔眼蓝莓果汁果酒香气成分 GC-MS 分析[J].酿酒科技,2013,7:101-104
YAN Hong-guang, ZHANG Wen-hua, DING Zhi-en, et al. GC-MS analysis of flavoring components of blueberry juice and blueberry wine [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2013, 7: 101-104.

[6] Riu-Aumatell M, Castellari M, Lopez-Tamames E, et al. Characterization of volatile compounds of fruit juices and nectars by HS/SPME and GC/MS [J]. Food Chemistry, 2004, 87(4): 627-637

[7] 朱瑶迪,邹小波,黄晓玮,等.猪肉贮藏过程中挥发性成分的研究[J].食品工业科技,2012,33(24):374-378
ZHU Yao-di, ZOU Xiao-bo, HUANG Xiao-wei, et al. Volatile components of variation in pork storage process [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(24): 374-378

[8] 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 and Food Chemistry, 2003, 51(11): 3429-3435

[9] Brunton N P, Cronin D A, Monahan F J. The effects of temperature and pressure on the performance of Carboxen/PDMS fibers during solid phase micro extraction (SPME) of headspace volatiles from cooked and raw turkey breast [J]. Flavor and Fragrance Journal, 2001, 16(4): 294-302

[10] 李阳,汪超,胡建中,等.冻藏前后白鲢鱼肉中挥发性成分含量分析[J].质谱学报,2014,35(1):59-65
LI Yang, WANG Chao, HU Jian-zhong, et al. Analysis of Volatile Components in Fresh and Forzen Silver Carp Fish [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2014, 35(1): 59-65

[11] 舒柏华,孙丹陵,王胜利,等.肉类食品细菌污染生物发光快速分析技术研究[J].中国公共卫生,2003,19(4):483-484
SHU Bo-hua, SUN Dan-ling, WANG Sheng-li, et al. Rapid bioluminescent technique to detect bacteria in meat [J]. China

- Journal of Public Health. 2003, 19(4):483-484
- [12] 李伟妮,韩剑众.冷藏山羊肉品质变化的核磁共振研究[J].食品工业科技,2010,1:125-127
LI Wei-ni,HAN Jian-zhong. Study on quality changes of goat meat under cold storage conditions with NMR [J]. Science and Technology of Food Industry, 2010, 1: 125-127
- [13] Rajamaki T, Alakomi H L, Ritvanen T, et al. Application of an electronic nose for quality assessment of modified atmosphere packaged poultry meat [J]. Food Control, 2006, 17(1): 5-13
- [14] Panigrahi S, Balasubramanian S, Gu H, et al. Neural-network-integrated electronic nose system for identification of spoiled beef [J]. LWT-Food Science and Technology, 2006, 39(2): 135-145
- [15] 王爱华,王洪志.用阻抗法快速检测猪肉鲜度[J].食品科学,1992,4:52-55
WANG Ai-hua, WANG Hong-zhi. The rapid detection method of Impedance for pork freshness [J]. Food Science, 1992, 4: 52-55
- [16] M Koohmaraie, M P Kent, S D Shackelford, et al. Meat tenderness and muscle growth: is there any relationship? [J]. Meat Science, 2002, 62(3): 345-352
- [17] De la Fuente J, Sánchez M, Pérez C, et al. Physiological response and carcass and meat quality of suckling lambs in relation to transport time and stocking density during transport by road [J]. Animal, 2010, 4(2): 250-258
- [18] 武运,王炜.天然防腐剂在不同冷藏期鲜羊肉中的挥发性盐基氮和 pH 值变化研究[J].新疆农业科学,2001,38(2):80-82
WU Yun, WANG Wei. Research change of fresh mutton volatile basic nitrogen and pH value about natural preservatives in various refrigerated [J]. Xinjiang Agricultural Sciences, 2001, 38(2): 80-82
- [19] 杜海全,任发政,郑立红,等.冷却猪肉生产中菌落总数的变化规律[J].肉类研究,2006(11):34-36
DU Hai-quan, REN Fa-zheng, ZHENG Li-hong, et al. Changes of Aerobic Bacterial Count in the Process of Chilling Pork [J]. Meat Research, 2006(11):34-36
- [20] Ortuño J, Serrano R, Jordán M J, et al. Shelf life of meat from lambs given essential oil-free rosemary extract containing carnosic acid plus carnosol at 200 or 400 mg/kg-1 [J]. Meat Science, 2014, 96(4): 1452-1459
- [21] Ripoll G, Joy M, Munoz F. Use of dietary vitamin E and selenium (Se) to increase the shelf life of modified atmosphere packaged light lamb meat [J]. Meat Science, 2011, 87(1): 88-93
- [22] 徐桂花,于颖.不同温度下清真羊肉新鲜度的研究[J].肉类工业,2009,3:22-24
XU Gui-hua, YU Ying. Research on freshness degree of Muslim mutton in different temperature [J]. Meat Industry, 2009, 3: 22-24
- [23] 秦瑞升,谷雪莲,刘宝林,等.不同贮藏温度对速冻羊肉品质影响的实验研究[J].食品科学,2007,28(8): 495-497
QIN Rui-sheng, GU Xue-lian, LIU Bao-lin, et al. Experimental study on effects of storage temperature on quality of frozen lamb [J]. Food Science, 2007, 28(8): 495-497
- [24] Muela E, Alonso V, Campo M M, et al. Antioxidant diet supplementation and lamb quality throughout preservation time [J]. Meat Science,2014,98 (2):289-295
- [25] Mills J, Donnison A, Brightwell G. Factors affecting microbial spoilage and shelf-life of chilled vacuum-packed lamb transported to distant markets: A review [J]. Meat Science, 2014, 98(1):71-80
- [26] Karabagias I, Badeka A, Kontominas M G. Shelf life extension of lamb meat using thyme or oregano essential oils and modified atmosphere packaging [J]. Meat Science, 2011, 88(1):109-116
- [27] 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
ZHAN Ping, TIAN Hong-lei, LI Wei-guo, et al. Establishment of mutton characteristic flavor fingerprint [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(10): 2522-2527
- [28] 赵万余,李爱华,何立荣.宁夏滩羊背最长肌挥发性物质的组成分析[J].肉类工业,2012 (3):17-19, 25
ZHAO Wan-yu, LI Ai-hua, HE Li-rong. Volatile compounds of iongissimus dorsi muscle from Ning - xia Tan lamb [J]. Meat Industry, 2012 (3):17-19, 25
- [29] 李伟,罗瑞明,李亚蕾,等.宁夏滩羊肉的特征香气成分分析[J].现代食品科技, 2013, 29(5):1173-1177
LI Wei, LUO Rui-ming, LI Ya-lei, et al. Analysis of characteristic aroma compounds of Ningxia tan mutton [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(5): 1173-1177