

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. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020100187

MENG Xintao, PAN Yan, ZOU Shuping, et al. Characterization of Volatile Component Changes in Fresh Beef during Storage under Different Storage Conditions[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(15): 289–298. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020100187

· 贮运保鲜 ·

# 不同储藏条件下鲜牛肉特征风味动态变化分析

孟新涛<sup>1,2</sup>, 潘 俨<sup>1,2</sup>, 邹淑萍<sup>1,2</sup>, 乔 雪<sup>1,2</sup>, 张 婷<sup>1,2,\*</sup>, 张 谦<sup>1,2,\*</sup>

(1.新疆农业科学院农产品贮藏加工研究所, 新疆乌鲁木齐 830091;

2.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)

**摘要:**采用气相色谱-离子迁移谱 (gas chromatography-ion mobility spectroscopy, GC-IMS) 技术, 模拟了排酸后的鲜牛肉的三种不同货架储藏流通温度, 定期监测其在常温货架 (25~30 °C)、冷藏货架 (8~10 °C) 和低温货架 (0~1 °C) 储藏过程中产生的挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs)。结果发现, 不同储藏条件下牛肉特征风味指纹图谱分别具有 28 种、55 种、42 种特征离子峰, 常温货架储藏的牛肉在 14 h 时, 出现丁酸丁酯、己醛 (单体)、1-辛烯-3-醇、N-亚硝基二甲胺 4 种特征标记物质; 冷藏货架储藏的牛肉在 142 h 时, 出现异丁醇、乙酸乙酯 (单体)、正己醇、2-庚酮等 8 种等特征标记物质; 低温货架储藏的牛肉在 19.5 d 时, 出现 2-庚酮 (二聚体) 2-戊酮 (二聚体)、异丙醇、乳酸乙酯、异丁醇等 10 种特征标记物质。初步预判鲜牛肉在 25~30 °C 条件下的储藏时限为 14 h, 8~10 °C 条件下的储藏时限为 142 h, 0~1 °C 条件下的储藏时限为 19.5 d, 该结果可为生产中鲜牛肉的流通销售、安全食用和生产监管提供理论依据和数据支持。

**关键词:**气相离子迁移色谱 (GC-IMS), 常温贮藏, 低温贮藏, 冷藏, 新鲜牛肉, 特征风味, 动态变化

中图分类号:TS251.53 文献标识码:A 文章编号:1002-0306(2021)15-0289-10

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020100187

## Characterization of Volatile Component Changes in Fresh Beef during Storage under Different Storage Conditions

MENG Xintao<sup>1,2</sup>, PAN Yan<sup>1,2</sup>, ZOU Shuping<sup>1,2</sup>, QIAO Xue<sup>1,2</sup>, ZHANG Ting<sup>1,2,\*</sup>, ZHANG Qian<sup>1,2,\*</sup>

(1. Research Institute of Farm Products Storage and Processing, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830091, China;

2. Research Center of Main Agricultural Products Processing Engineering in Xinjiang, Urumqi 830091, China)

**Abstract:** Three different storage and circulation temperatures of fresh beef after acid removal were simulated, namely, normal temperature shelf(25~30 °C), refrigerated shelf(8~10 °C) and low temperature shelf(0~1 °C). And volatile organic compounds (VOCs) generated during storage which were measured and analyzed by gas chromatography-ion mobility spectroscopy(GC-IMS). The results indicated that there were twenty-eight, fifty-five, forty-two compounds in samples under different storage conditions identified from the GC-IMS library seacher1.0.3. When the beef was stored at 25~30 °C for 14 h, there were four characteristic marker substances: Butyl butyrate, 2-hexanone, 1-octene-3-alcohol and propyl butyrate(monomer). When the beef was stored at 8~10 °C for 142 h, there were 8 characteristic marker substances such as isobutanol, ethyl acetate (monomer), n-hexanol and 2-heptanone. When stored at 0~1 °C for 19.5 days, there were 10 characteristic markers such as 2-heptanone (dimer), 2-pentanone (dimer), isopropanol, ethyl lactate and isobutanol. Thus,

收稿日期: 2020-10-23

基金项目: 新疆维吾尔自治区科技计划项目 (2016A01001-5)。

作者简介: 孟新涛 (1985-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 农产品贮藏与加工, E-mail: mengxiantao\_929@126.com。

\* 通信作者: 张婷 (1979-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品贮藏与加工, E-mail: zhangtingkikie@163.com。

张谦 (1962-), 女, 硕士, 研究员, 研究方向: 农产品加工, E-mail: zhqsj@126.com。

under the same storage conditions, there were obvious differences of VOCs at different storage periods. The results showed that 14 h, 142 h and 19.5 d could be used to predict the storage life of fresh beef under three storage conditions after acid removal 24 h. The results could provide theoretical basis and data support for the circulation and sales, safe consumption and production supervision of fresh beef in production.

**Key words:** gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS); normal temperature shelf; refrigerated shelf; low temperature shelf; fresh beef; characteristic flavor; dynamic change

牛肉蛋白质含量高,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<sup>[1-2]</sup>。然而,鲜牛肉屠宰后生产、流通及销售等过程中,受外界环境、微生物及自身酶解等因素的影响,极易发生氧化分解,导致其营养、风味及品质变差,造成食用安全性和产品交易价格下降<sup>[3-5]</sup>。常温货架、冷藏货架及低温货架是目前生产中最常见和最广泛的鲜牛肉流通销售方式,但不同条件下鲜牛肉的储藏时限和食用安全性倍受关注<sup>[6-7]</sup>。目前,国内外学者多采用针对性较强的理化指标,如 pH、色泽、持水力、挥发性盐基氮和菌落总数等指标对不同储藏条件下的牛肉储藏新鲜度、货架期或储藏时限进行评定或判断<sup>[8-10]</sup>,结果往往受环境、检测方法及主观差异性等因素的影响而造成误判,且常规的感官评定和检测方法无法满足批量检验对评估效率及效果的要求。因此,寻求一种快捷、简单、准确性强的鲜牛肉储藏时限的判断或评估方法具有十分重要的现实意义。

气相离子迁移色谱是 20 世纪 60 年代末 70 年代初发展起来的一种气体快检技术,该项技术是基于气相中不同离子在电场中迁移速度的差异来对化学离子物质进行表征的一种分析技术<sup>[6]</sup>。通过整合气相色谱和离子迁移色谱在分离和检测方面的优势,形成具有高分辨率、高灵敏度、分析高效、操作简便等特点的气体快检技术,具有灵敏度高、选择性强、检测过程快速高效等特点<sup>[11-12]</sup>,已在酒<sup>[13]</sup>、茶叶<sup>[14]</sup>、鸡蛋<sup>[15]</sup>、油<sup>[16]</sup>及掺假<sup>[17-19]</sup>等食品研究领域广泛应用,在肉制品掺假检测<sup>[20]</sup>、指纹图谱构建<sup>[21]</sup>及冷冻肉储藏时间判断<sup>[19]</sup>等方面亦被报道,但尚未见在不同条件下鲜牛肉储藏时限判断方面的研究。为此,本项目在预实验的基础上,以排酸后的鲜牛肉为研究对象,定期监测不同储藏条件下产生的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs),根据其特征性风味物质变化时间点预判鲜牛肉在三种不同条件下的储藏时限,以期为生产中鲜牛肉的流通销售、安全食用和生产监管提供一种快检方法,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 材料与仪器

牛肉 购买于新疆农业科学院综合试验场,品种为西门塔尔,取新鲜宰杀牛肉后腿部位,4 ℃ 排酸 24 h,每份牛肉样品采集后,由塑料包装袋包裹后放入专用样品取样箱,于 1 h 内运回新疆农业科学院农

产品贮藏加工研究所肉品分析实验室;2-戊酮、2-己酮、2-庚酮、2-辛酮、2-壬酮等所有分离用有机溶剂 Sigma 公司。

MQ735 绞肉机 日本博朗公司;Flavour Spec 气相离子迁移谱联用仪 德国 G.A.S 公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 样品采集及处理 新鲜牛肉切分后模拟三种货架储藏流通温度,货架温度的选择是根据超市、冷鲜肉零售店等销售货柜实际储藏温度所得。分别用 A、B、C 表示,样品 A: 25~30 ℃,模拟常温货架;样品 B: 8~10 ℃,模拟冷藏货架;样品 C: 0~1 ℃,模拟低温货架。

样品 A: 模拟常温货架(25~30 ℃),将切割包装后的牛肉置于 25~30 ℃ 常温条件下储藏,因储藏温度高,致肉质发生生理生化反应速度较快,在预实验基础上,每隔 1 h 取样监测直至样品腐烂。将 29 个监测点进行对比,选取样品风味具有明显变化的监测点,即 0、12、14、16、17.5、20、21.5、23 及 26 h,用于牛肉常温货架指纹图谱构建。

样品 B: 模拟冷藏货架(8~10 ℃),将切割包装后的牛肉置于 8~10 ℃ 冷藏货柜储藏,相对于样品 A,肉质发生生理生化反应速度较缓,在预实验基础上,储藏前期每隔 6 h 取样监测,储藏 130 h 后每隔 2 h 取样,监测直至样品腐烂,将 107 个取样点进行对比,选取样品风味具有明显变化的监测点,即 0、48、96、119、130、142、147、153、159、164 及 168 h,用于牛肉冷藏货架指纹图谱的构建。

样品 C: 模拟低温货架(0~1 ℃),将切割包装后的牛肉置于 0~1 ℃ 低温冰箱储藏,由于温度接近冰点,肉质发生生理生化反应速度较慢,在预实验基础上,储藏前期每隔 0.5 d 取样,储藏 19.5 d 后每隔 2 h 取样,监测直至样品腐烂,将 160 个取样点进行对比,选取样品风味具有明显变化的监测点,即 0、3、6、9、12.5、15.5、18.5、19.5、21、23.5、25、26.5、27、29.5 d,用于牛肉低温货架指纹图谱的构建。

试验时,将三种储藏条件下的鲜牛肉样品分别从塑料包装袋取出,搅碎成泥状后称取 5.00 g 置于 20 mL 顶空进样瓶中,备用。每份样本 3 个重复,用于 GC-IMS 分析。

1.2.2 GC-IMS 测定条件 根据孟新涛等<sup>[20-21]</sup>的方法进行,稍有修改。将顶空进样瓶中的样品进行孵化,使用加热的进样针抽取瓶内的顶空组分,通过 Flavour Spec 气相离子迁移色谱仪分析挥发性组

分。通过 GC-IMS 风味分析仪对不同储藏条件下牛肉中的挥发性化合物变化进行动态监测。孵化温度 55 °C; 孵化时间 20 min; 孵化转速: 500 r/min; 进样量 1 mL, 不分流模式; 清洗时间 0.50 min; 载气为高纯氮气(≥99.999%); 色谱柱温度 45 °C; 进样针温度 60 °C; 色谱运行时间 21 min, 设置程序流速 2.00 mL/min 并保持 1 min, 在 10 min 内线性增至 20.00 mL/min, 在 5 min 内线性增至 100.00 mL/min, 100.00 mL/min 保持 5 min。

2-戊酮(2-Pentanone)、2-己酮(2-Hexanone)、2-庚酮(2-heptanone)、2-辛酮(2-Octanone)、2-壬酮(2-nonenone)作为标准品确定样品中化合物的保留时间。

### 1.3 数据处理

采用设备自带的 LAV(Laboratory Analytical Viewer)分析软件, 采用 GC-IMS Library Search 软件内置的 2014NIST 数据库和 IMS 数据库对特征风味物质进行定性分析、LAV 中 Reporter 和 Gallery 插件程序构建挥发性有机物的差异图谱和指纹图谱; dynamic PCA plug-ins 插件程序进行 PCA 处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同储藏条件下鲜牛肉特征挥发性成分的 3D 差异动态分析

图 1 是由 LAV 分析软件中 Reporter 插件程序制作的三种不同储藏方式下牛肉挥发性成分的 3D 对比图。对离子迁移时间和反应离子峰的位置进行了归一化处理。整个光谱代表了样品的所有顶空采集到的化合物。RIP 右侧的每个点代表从样品中提取的挥发性化合物, 颜色表示物质的信号强度。白色表示低强度, 红色表示高强度。颜色越深, 强度越

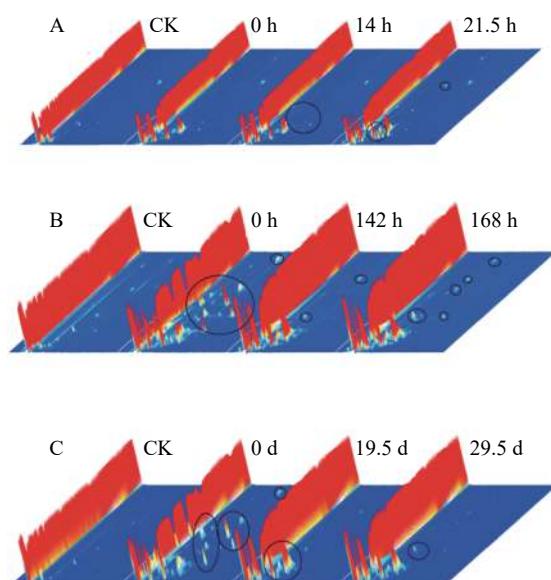


图 1 牛肉样品在不同储藏条件下的三维地形图

Fig.1 3D topographic plots of fresh beef under different storage conditions

注: A: 25~30 °C、B: 8~10 °C、C: 0~1 °C。

大。图 1A 中, 黑色圆圈内的部分特征挥发性成分在常温储存 14 h 出现, 并在储存 21.5 h 达到高峰, 具有较高的保留时间。图 1B 中, 当 8~10 °C 储存 142 h 时, 黑色圈内部分特征物质消失, 168 h 时出现新的离子峰。图 1C 中, 0~10 °C 储存 19.5 d 时, 出现一些新的有机化合物, 如黑色的圆圈所示。随着时间的延长, 三种储藏方式下新的化合物出现的同时, 部分化合物浓度增高, 部分浓度降低至消失。这主要由于牛肉在不同储藏过程中发生复杂的脂肪酸、氨基酸及碳水化合物等生理生化代谢反应所致<sup>[22]</sup>。由此可见, 随着储藏时间的延长, 不同储藏条件下的牛肉样品中挥发性成分的含量及种类存在较大差异。

### 2.2 不同储藏条件下鲜牛肉特征挥发性成分的 2D 差异动态分析

如图 2 所示, 利用 GC-IMS 技术得到了不同储藏条件下鲜牛肉挥发性有机化合物的二维形态图, 纵坐标表示保留时间, 横坐标表示漂移时间, 红色垂直线表示反应离子峰(reaction ion peak, RIP, 归一化后漂移时间为 7.22~7.41 ms), 红色点代表反应离子峰, 所有物质在漂移时间为 1.0~1.8 ms, 保留时间为 100~1000 s, 所有的有机挥发性物质在 20 min 内全部检出, 但有些化合物不是由一个信号决定的, 是单体、二聚体和三聚体在不同的漂移时间出现, 这主要是因为离子(单体)在漂移时形成的, 可能与分析物具有较高的质子亲和力或信号有关<sup>[23~24]</sup>。图 2A 选取 0、14、21.5 h 作为代表性谱图, 从所有反应离子峰中选取具有代表性的 28 个信号, 利用 GC-IMS library seacher 1.0.3 软件中 2014NIST 数据库和 IMS 数据库对特征风味物质进行定性分析, 可识别出的信号包括 6 种醛、6 种酮、5 种醇、2 种杂环、2 种酯、1 种胺类化合物(见表 1); 图 2B 选取 0、142、168 h 作为代表性谱图, 从所有反应离子峰中选取具有代表性的 52 个信号, 可识别出的信号包括 8 种醛、6 种酚、8 种酯、1 种呋喃、10 种醇、1 种酸、1 种醚、7 种酮和二恶烷(见表 1); 图 2C 选取 0、19.5、29.5 d 作为代表性谱图, 从反应离子峰中选取 42 个信号, 可识别出的信号包括 7 种醛、5 种酮、1 种酸、6 种醇、1 种酯、2 种杂环和二恶烷(见表 1)。个别识别出但未被定性的化合物没有在表里列出。

### 2.3 不同储藏条件下鲜牛肉特征挥发性物质指纹图谱的差异

将 A、B、C 三种储藏条件下鲜牛肉储藏过程中的所有离子峰汇总, 利用 GC-IMS LAV 中 Gallery 插件程序构建挥发性有机物的指纹图谱, 分析 A、B、C 在储藏期内挥发性有机物的动态变化情况。

由图 3A 可知, 鲜牛肉在 25~30 °C 储藏过程中, 0~14 h 特征挥发物质变化较为缓慢, 区域 a 中的 2-丁酮(单体)、2-丁酮(二聚体)、二恶烷、2-戊酮(二聚体)、2-己酮 3-甲基丁醇、环己酮、γ-丁内酯的含量在整个储藏期内无明显变化, 储藏至 14 h 时, GC-

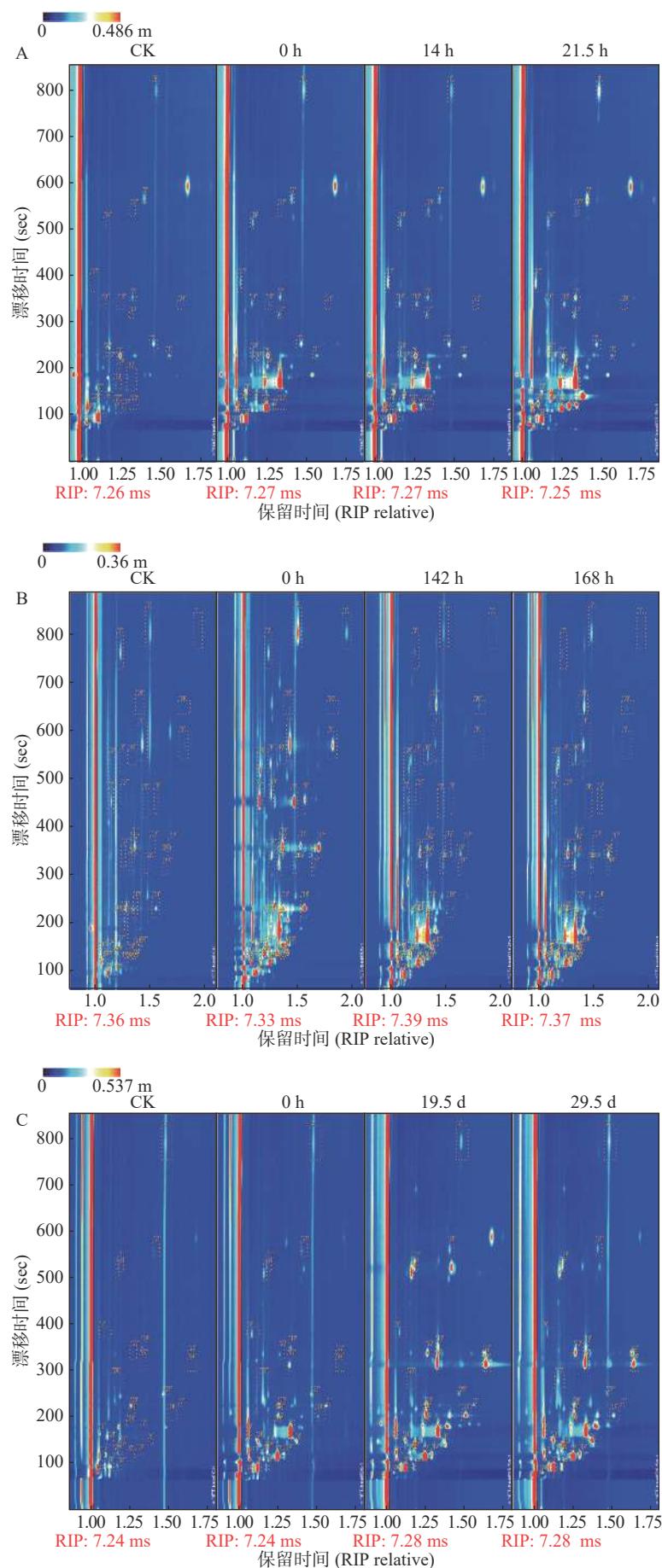


图 2 鲜牛肉样品在不同储藏时间的二维地形图

Fig.2 2D topographic plots of fresh beef under different storage conditions

注: A: 25~30 °C、B: 8~10 °C、C: 0~1 °C。

表 1 三种储藏方式下鲜牛肉特征风味物质定性分析信息  
Table 1 The information on identified compounds of fresh beef at three storage modes

编号	化合物名称	分子式	保留指数	保留时间(s)	漂移时间(ms)
样品A					
1	己醛(单体)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.2	787	1.2565
2	辛醛	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	1000	1.4083
3	庚醛	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	896.7	1.3351
4	壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142.2	1102.9	1.483
5	2-己酮	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	88.1	709.5	1.2366
6	2-戊酮(单体)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	676.4	1.1229
7	六甲基环三硅氧烷	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	222.5	810.1	1.467
8	2-丁酮(单体)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	584.6	1.2476
9	2-丁酮(二聚体)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	584.6	1.2476
10	二恶烷	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	719.2	1.3353
11	2-戊酮(二聚体)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	676.4	1.1229
12	羟基丙酮	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74.1	629.4	1.2276
13	3-甲基丁醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.1	707.5	1.2366
14	环己酮	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98.1	886.7	1.1551
15	γ-丁内酯	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	86.1	916.8	1.0818
16	丁酸丁酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144.2	993.7	1.3381
17	己醛(单体)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.2	787	1.2565
18	1-辛烯-3-醇(蘑菇醇)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	983.6	1.1612
19	N-亚硝基二甲胺	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	74.1	746.1	1.0605
20	2-甲基丙醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.1	635.6	1.1738
21	乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.1	485.7	1.0501
22	正丁醛	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	598.7	1.2954
23	乙酸乙酯(单体)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	614.4	1.3423
24	2-庚酮	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	888.7	1.6356
25	乙酸乙酯(二聚体)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	625.1	1.099
26	丁酸	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	796.7	1.1598
27	己醛(二聚体)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.2	787	1.2565
28	戊醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	138.2	983.6	1.1612
样品B					
1	壬醛(单体)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142.2	1102.7	1.4775
2	壬醛(二聚体)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142.2	1104.2	1.9494
3	2-甲氧基苯酚	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	124.1	1088.9	1.2246
4	乙酸己酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144.2	1010	1.4237
5	顺-乙酸-3-己烯酯	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	142.2	1009.4	1.818
6	2-正戊基呋喃	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138.2	991.7	1.2439
7	苯甲醛(单体)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106.1	957.4	1.1434
8	苯甲醛(二聚体)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106.1	954.1	1.472
9	5-甲基-2-呋喃甲醇(单体)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	112.1	955.8	1.5648
10	5-甲基-2-呋喃甲醇(二聚体)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	112.1	960.6	1.2497
11	庚醛(单体)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	900.8	1.3579
12	丁酸丙酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130.2	898	1.6904
13	正戊酸	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102.1	901.5	1.53
14	己醛(单体)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.2	787.9	1.5513
15	2,3-丁二醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90.1	788.4	1.3685
16	戊醛	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	157.331	1.4209
17	2,3-戊二酮	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	100.1	158.304	1.2125
18	乙二醇二甲醚	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	90.1	646	1.3122
19	3-甲基丁醛	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	654.4	1.1997
20	羟基丙酮	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	74.1	668.4	1.0335
21	庚醛(二聚体)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	899.4	1.3296
22	异丁醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	90.1	649	1.3122
23	乙酸乙酯(单体)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	619.9	1.3359

续表1

编号	化合物名称	分子式	保留指数	保留时间(s)	漂移时间(ms)
24	正己醇(单体)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102.2	869.3	1.6391
25	2-庚酮	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	890.1	1.6327
26	2-甲基丁酸甲酯	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102.1	871.1	1.477
27	乙酸乙酯(二聚体)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	619.9	1.3359
28	2-甲基丙醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74.1	645.6	1.1708
29	正丁醛	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	615.5	1.2918
30	2-乙基-1-己醇	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130.2	945.5	1.7995
31	己醛(二聚体)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.2	788.5	1.2525
32	异丙醇	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.1	102.735	1.1756
33	戊醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.1	761	1.2508
34	2-戊酮(单体)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	681.6	1.3752
35	正己醇(二聚体)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102.2	869.3	1.6391
36	1-辛烯-3-醇(蘑菇醇)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	520.656	1.155
37	丁酸丙酯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130.2	355.429	1.6904
38	2-乙基-1-己醇	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130.2	1045	1.4114
39	二恶烷	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	724.4	1.3302
40	丁酸丁酯	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	144.2	547.89	1.3373
41	2-丁酮(单体)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	600.6	1.0654
42	2-戊酮(二聚体)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	681.6	1.3752
43	丙醇	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.1	523.1	96.519
44	2-丁酮(二聚体)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	600.6	120.844
45	2-己酮	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.2	780.1	1.1853
样品C					
1	己醛(单体)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.2	785.1	1.256
2	壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142.2	902.3	1.483
3	二恶烷	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.1	716.7	1.3314
4	2-戊酮(单体)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	678.9	1.3723
5	2-乙基呋喃	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O	96.1	711.3	1.0564
6	2-丁酮	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	593.5	1.2454
7	乙酸(单体)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60.1	616.5	1.1463
8	丙酮	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.1	510.4	1.1238
9	3-甲硫基丙醛	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OS	104.2	915.2	1.0797
10	戊醇(单体)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.1	759.4	1.252
11	6-甲基-5-庚烯-2-酮	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126.2	989.9	1.18
12	3-甲基丁醛	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	657.9	1.1767
13	乙酸(二聚体)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60.1	615.8	1.0591
14	正己醇(单体)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102.2	872.7	1.3265
15	正己醇(二聚体)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	102.2	870.4	1.6371
16	3-甲基丁醇	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.1	736.5	1.2322
17	1-辛烯-3-醇	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	984.1	1.16
18	庚醛	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	901.3	1.3309
19	正丁醛	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.1	615.8	1.2904
20	戊醇(二聚体)	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	88.1	760	1.5111
21	辛醛	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128.2	907.8	1.4042
22	2-庚酮(单体)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	887.7	1.2639
23	2-庚酮(二聚体)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114.2	888.4	1.6358
24	2-戊酮(二聚体)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86.1	683.7	1.1238
25	异丙醇	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	60.1	518.1	1.178
26	乳酸乙酯	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	118.1	839.1	1.1512
27	异丁醇	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	100.1	649	1.3122
28	甲硫醇	CH <sub>4</sub> S	48.1	473.2	1.0445
29	六甲基环三硅氧烷	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>	222.5	809.3	1.4729
30	己醛(二聚体)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.2	785.1	1.256

注: 标注序号与指纹图谱中化合物顺序一致。

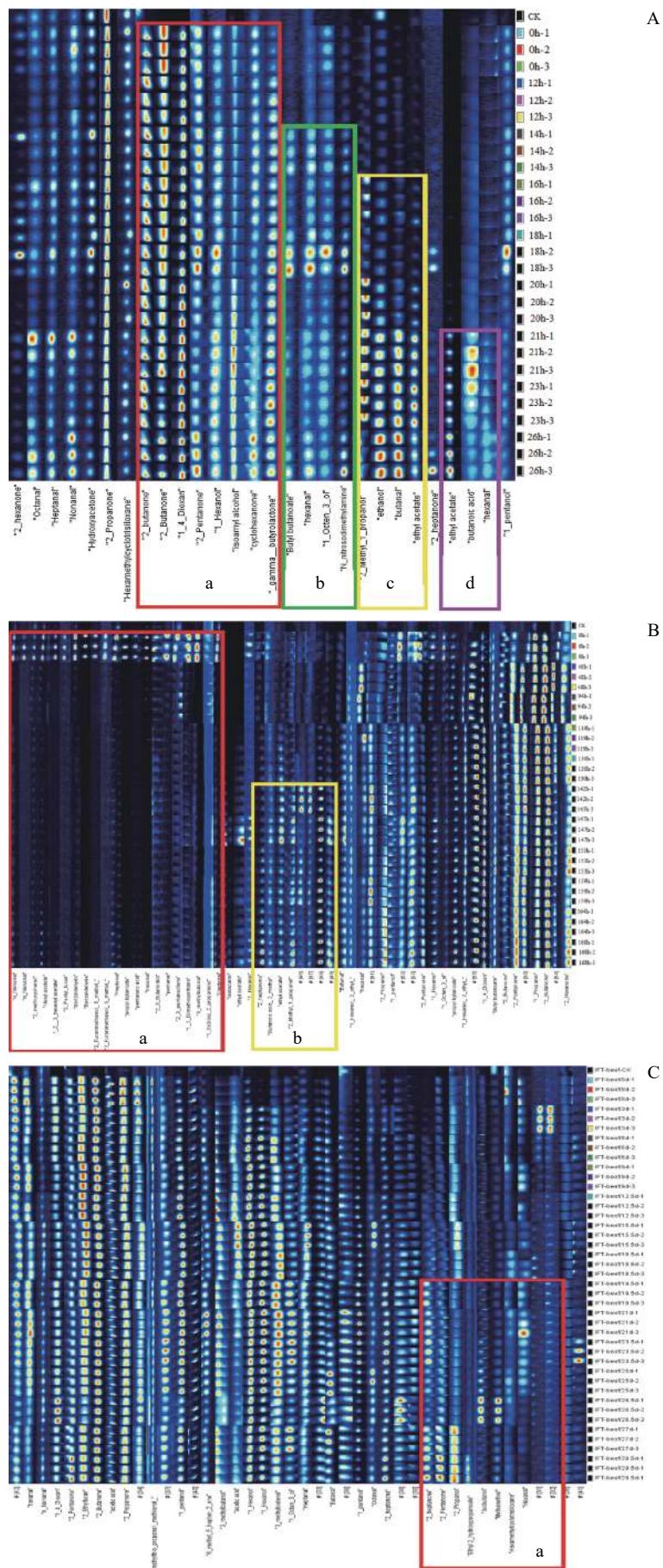


图3 不同储藏条件下鲜牛肉的特征风味指纹图谱

Fig.3 The gallery plots of aroma compounds in fresh beef under different storage conditions

注: A: 25~30 °C, B: 8~10 °C, C: 0~1 °C。

IMS 图谱峰变多,区域 b 中丁酸丁酯、己醛(单体)、1-辛烯-3-醇、N-亚硝基二甲胺 4 种物质被检出,16 h 时,区域 c 中 2-甲基丙醇、乙醇、正丁醛、乙酸乙酯 4 种物质被检出,含量持续上升,21 h 时,区域 d 中乙酸乙酯(二聚体)、丁酸、羟基丙酮 3 种物质被检出,且相对含量较高。可以看出,25~30 ℃ 条件下,牛肉的特征化合物在储藏过程中发生复杂的变化,尤其是储藏 14 h 后出现的醛、酮、醇、酸、酯及胺类等新的小分子特征挥发性有机物,可能由于脂肪氧化产生的糖代谢、氨基酸代谢及美拉德反应所致,随着浓度的不断增大,最终导致酸败味或有毒物质(N-亚硝基二甲胺)的产生<sup>[22~24]</sup>。

从图 3B 可以看出,鲜牛肉在 8~10 ℃ 条件下储藏时,区域 a 中壬醛(单体)、壬醛(二聚体)、2-甲氧基苯酚、乙酸己酯、顺-乙酸-3-己烯酯、2-正戊基呋喃、苯甲醛(单体)、苯甲醛(二聚体)、5-甲基-2-呋喃、甲醇(单体)、5-甲基-2-呋喃甲醇(二聚体)、庚醛(单体)、丁酸丙酯、正戊酸、己醛(单体)、2,3-丁二醇戊醛、2,3-戊二酮、乙二醇二甲醚等 16 种挥发性物质仅在牛肉宰杀排酸后新鲜状态下被检出,储藏至 48 h 后消失;储藏至 119 h,牛肉中的 2-甲基丁酸甲酯、乙酸乙酯、2-甲基丙醇、正丁醛、2-乙基-1-己醇、己醛(二聚体)、异丙醇、戊醇、2-戊酮(单体)、正己醇(二聚体)、1-辛烯-3-醇、丁酸丁酯、2-丁酮(单体)、2-戊酮(二聚体)、丙醇、2-丁酮(二聚体)、2-己酮等 15 种挥发性物质变化较小,相对含量较为稳定;储藏至 142 h 时,区域 b 中异丁醇、乙酸乙酯(单体)、正己醇、2-庚酮等 8 种有机挥发性物质被检出,且随储藏时间的延长,相对含量不断增加,变化规律性较强<sup>[25~26]</sup>。挥发性物质出现变化可能与屠宰后的牛肉脂肪组织代谢活动有关,随着储藏时间的延长,代谢活动逐渐衰减,直至部分脂类化合物逐渐消失<sup>[27~29]</sup>;也可能与牛肉储藏过程中部分化合物作为反应底物参与美拉德反应有关<sup>[30~32]</sup>。此实验结果与傅忙娟等<sup>[29]</sup>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较为一致,但预判时间存在一定的差异,这可能由于检测对象、检测方法及储藏条件不同所致。

由图 3C 可以看出,鲜牛肉在 0~1 ℃ 低温环境储藏过程中,挥发性化合物整体变化不大,相对含量也基本保持稳定,己醛(单体)、壬醛、二恶烷、2-戊酮(单体)、2-乙基呋喃、2-丁酮、乙酸(单体)、丙酮、3-甲硫基丙醛、戊醇(单体)、6-甲基-5-庚烯-2-酮、3-甲基丁醛、乙酸(二聚体)、正己醇(单体)、正己醇(二聚体)、3-甲基丁醇、庚醛、正丁醛、戊醇(二聚体)、辛醛、2-庚酮(单体)等 28 种物质存在于整个储藏期内。当鲜牛肉储藏至 19.5 d 时,区域 a 中 2-庚酮(二聚体)、2-戊酮(二聚体)、异丙醇、乳酸乙酯、异丁醇、甲硫醇、六甲基环三硅氧烷、己醛(二聚体)等 10 种物质被检测出,且浓度随冷藏时间的延长不断增加,甲硫醇、六甲基环三硅氧烷具有难闻刺激性气味,对

鲜牛肉货架期劣变产生较大的影响。相比常温 25~30 ℃ 和冷藏 8~10 ℃ 条件下,挥发性成分在全过程中含量变化不明显,且难找出规律。离子信号峰难找出规律,可能是因为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<sup>[19]</sup>。

#### 2.4 基于主成分分析的特征分析

依据图 3(A、B、C)构建的三种储藏方式下鲜牛肉特征风味物质动态变化的离子迁移色谱指纹图谱,采用 dynamic PCA plug-ins 插件程序进行 PCA 处理,观察同一储藏方式下鲜牛肉特征风味动态变化特征。由图 4A 可以看出,主成分 1 和主成分 2 的贡献率之和达到了 64%,鲜牛肉在 25~30 ℃ 储藏条件下,各样品组间和组内样品间特征风味具有一定的差异,0~14 h、16~20 h、21~26 h 储藏的鲜牛肉样品分

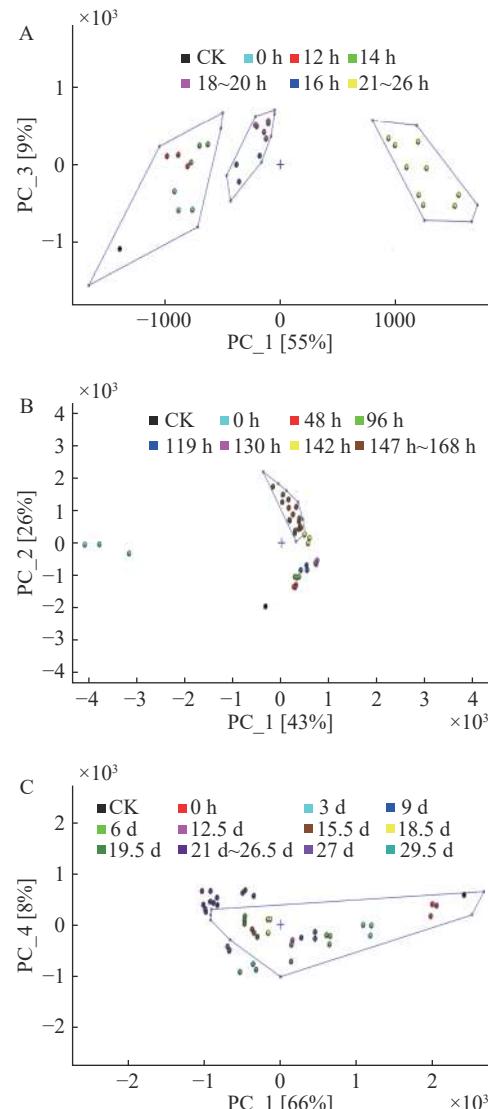


图 4 不同储藏方式下鲜牛肉特征风味气相离子迁移色谱指纹图谱 PCA 分析结果

Fig.4 PCA results for classification analysis of characteristic flavor of Fresh beef under different storage conditions

注: A: 25~30 ℃、B: 8~10 ℃、C: 0~1 ℃。

别相对集中于一定的范围内,但各组之间具有明显的间距,表明不同储藏时间的样品特征风味物质特异性较明显。由图 4B 可以看出,主成分 1 和主成分 2 的贡献率之和达到了 69%,鲜牛肉在 8~10 °C 储藏条件下,0~142 h 鲜牛肉样品间特征风味差异不明显,但储藏时间相同的样品重复性较好,147~168 h 样品相对集中于一定范围内,与 0~142 h 的样品具有明显的差异,样品间的聚集度较高,表明 8~10 °C 储藏 142 h 可能为鲜牛肉风味物质变化的特征拐点。由图 4C 可以看出,主成分 1 和主成分 2 的贡献率之和达到了 74%,鲜牛肉在 0~4 °C 储藏条件下,0~19.5 d 鲜牛肉不同储藏时间样品相对集中于一定的范围内,21~29.5 d 不同储藏时间样品分布较为分散,但同一储藏时间样品间的聚集度较高,表明样品间的重复性好。

### 3 结论

本文采用 GC-IMS 技术,分析了排酸后的鲜牛肉在常温货架(25~30 °C)、冷藏货架(8~10 °C)和低温货架(0~1 °C)三种不同货架储藏流通条件下特征风味物质动态变化规律,构建了不同条件下鲜牛肉的特征风味指纹图谱。25~30 °C 条件下储藏 14 h,丁酸丁酯、2-己酮、1-辛烯-3-醇、丁酸丙酯(单体)4 种物质可被检出,为其货架期风味变化的特征标记物质;8~10 °C 条件下储藏 142 h,异丁醇、乙酸乙酯(单体)、正己醇、2-庚酮等 8 种有机挥发性物质被检出,为其货架期风味变化的特征标记物质;0~1 °C 条件储藏 19.5 d,2-庚酮(二聚体)2-戊酮(二聚体)、异丙醇、乳酸乙酯、异丁醇、甲硫醇、六甲基环三硅氧烷、己醛(二聚体)等 10 种挥发性有机物质被检测出,为其货架期风味变化的特征标记物质。该结果与侯宝申<sup>[33]</sup>、关文强等<sup>[34]</sup>等采用传统微生物、色泽、挥发性盐基氮及理化指标综合评价的方法研究确定鲜牛肉常温和冰鲜保鮮期时限较为接近。表明,采用 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。本文为生产中鲜牛肉的流通销售、安全食用和生产监管提供理论依据和数据支持。

### 参考文献

- [1] 周振勇, 李红波, 张杨, 等. 哈萨克斯坦肉牛产业发展概况[J]. 现代农业科技, 2020, 27(13): 239~241.
- [2] Wamer R D, Greenwood P L, Pethick D W, et al. Genetic and environmental effects on meat quality[J]. Meat Science, 2010, 86(1): 171~183.
- [3] 程述震, 王晓拓, 王志东. 冷鲜肉保鲜技术研究进展[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(16): 194~198.
- [4] Koutsidis G, Elmore J S, Oruna-concha M J, et al. Water soluble of beef flavor. Part II: Effect of post-mortem conditioning[J]. Meat Science, 2007, 79(3): 270~277.
- [5] Hughesjm, Oisethsk, Purslowpp, et al. A structural approach to understanding the interaction between colour, water-holding capac-
- ity and tenderness[J]. Meat Science, 2014, 98(3): 520~532.
- [6] 王辉, 田寒友, 李文采, 等. 基于顶空气相色谱-离子迁移谱技术的冷冻猪肉储藏时间快速判别方法[J]. 食品科学, 2019, 40(2): 269~274.
- [7] 王志琴, 孙磊, 姚刚, 等. 不同保存温度下牛肉新鲜度变化规律的研究[J]. 新疆农业科学, 2011, 48(6): 1120~1124.
- [8] 李升升, 薛义超. 牛肉冷藏期间品质变化及其相关性分析[J]. 食品工业, 2016, 37(3): 113~117.
- [9] 黄彩燕, 孙宝忠, 韩玲, 等. 不同贮藏温度市售热鲜牛肉新鲜度变化研究[J]. 中国畜牧兽医, 2018, 45(4): 1106~1113.
- [10] 李汝春, 鞠雷, 葛爱民. 肉新鲜度的理化检验方法[J]. 肉类工业, 2015, 31(11): 45~47.
- [11] Kwan C, Snyder A P, Erickson R P, et al. Chemical agent detection using GC-IMS: A comparative study[J]. IEEE Sensors Journal, 2010, 47(10): 451~460.
- [12] Vera L, Companioni E, Meacham A, et al. Real time monitoring of VOC and odours based on GC-IMS at wastewater treatment plants[J]. Chemical Engineering Transactions, 2016, 54(3): 79~84.
- [13] 葛含光, 温华蔚, 宋旭, 等. 离子迁移谱法检测蒸馏酒中 4 种风味成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(2): 834~838.
- [14] 林若川, 邓榕, 许丽蓉. 基于 GC-IMS 技术的绿茶风味鉴别方法可行性的研究[J]. 广东化工, 2017, 44(23): 19~21.
- [15] Cavanna D, Zanardi S, Dall'Asta C, et al. Ion mobility spectrometry coupled to gas chromatography: A rapid tool to assess eggs freshness[J]. Elsevier Ltd, 2019, 271(11): 691~696.
- [16] 陈通, 陆道礼, 陈斌. GC-IMS 技术结合化学计量学方法在食用植物油分类中的应用[J]. 分析测试学报, 2017, 36(10): 1235~1239.
- [17] Arroyo-manzanares N, Martín-gómez A, Juradocampos N, et al. Target vs spectral fingerprint data analysis of Iberian ham samples for avoiding labelling fraud using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food Chemistry, 2018, 246(3): 65~73.
- [18] Gerhardt N, Birkenmeier M, Schwolow S, et al. Volatile-compound fingerprinting by headspace-gas-chromatography ion-mobility spectrometry (HS-GC-IMS) as a benchtop alternative to <sup>1</sup>H-NMR profiling for assessment of the authenticity of honey[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(9): 1777~1785.
- [19] 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.
- [20] 孟新涛, 张婷, 许铭强, 等. 基于气相离子迁移谱的羊肉掺伪快速鉴别方法[J]. 新疆农业科学, 2019, 56(10): 1939~1947.
- [21] 孟新涛, 乔雪, 潘俨, 等. 新疆不同产区羊肉特征风味离子迁移色谱指纹谱的构建[J]. 食品科学, 2020, 12(8): 1~19.
- [22] Li X R, Wang K, Yang R W, et al. Mechanism of aroma compounds changes from sea cucumber peptide powders (SCPPs) under different storage conditions[J]. Elsevier Ltd, 2020, 128(12): 57~67.

- [23] Yang L Z, Liu J, Wang X Y, et al. Characterization of volatile component changes in jujube fruits during cold storage by using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Pubmed, 2019, 24(21): 2211–2219.
- [24] Li L T, Yuan Y Z, Xiu Q Z, et al. Detection of peanut oil adulteration mixed with rapeseed oil using gas chromatography and gas chromatography–ion mobility spectrometry[J]. Springer US, 2019, 12(10): 2282–2292.
- [25] Xin S, Duan Y G, Quan B F, et al. Content variations in compositions and volatile component in jujube fruits during the blacking process[J]. Food Science & Nutrition, 2019, 7(4): 1387–1395.
- [26] Guyon C, Meynier A, MD Lamballerie. Protein and lipid oxidation in meat: A review with emphasis on highpressure treatments[J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 50(5): 131–143.
- [27] Benet I, Dolors Guardia M, Ibanez C, et al. Low intramuscular fat (but high in PUFA) content in cooked cured pork ham decreased Maillard reaction volatiles and pleasing aroma attributes[J]. Food Chemistry, 2016, 196(12): 76–82.
- [28] Roh H S, Park J Y, Park S Y, et al. Isolation of off-flavors and odors from tuna fish oil using supercritical carbon dioxide[J]. Biotechnology & Bioprocess Engineering, 2006, 11(6): 496–502.
- [29] 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, 2015.
- [30] 范昱东, 尤丽琴, 罗瑞明, 等. 基于气相色谱-质谱和液相色谱-质谱技术的冷鲜滩羊肉储藏中脂肪差异代谢物检测[J]. 食品科学, 2019, 40(18): 195–202.
- [31] Jiang Z, Brodkorb A. Structure and antioxidant activity of Maillard reaction products from  $\alpha$ -lactalbumin and  $\beta$ -lactoglobulin with ribose in an aqueous model system[J]. Food Chemistry, 2012, 133(3): 960–968.
- [32] Song S, Qi T, Li F, et al. Identification of pork flavour precursors from enzyme-treated lard using maillard model system assessed by GC-MS and partial least squares regression[J]. Meat Science, 2017, 124(6): 15–24.
- [33] 侯宝申. 鲜牛肉的常温保鲜试验[J]. 黄牛杂志, 2002, 3(5): 10–11, 14.
- [34] 关文强, 许立兴, 刘敬斌, 等. 精准冰温对鲜牛肉贮藏品质的影响[J]. 制冷学报, 2015, 36(4): 103–110.