

基于GC-MS、电子鼻和电子舌分析火腿肠贮藏期间的风味变化

辛光斌, 许玉娟, 李聪, 王兆明, 周辉, 徐宝才

Exploration of the Evolution of Flavor Profiles in Ham Sausage during Storage Based on GC-MS, Electronic Nose and Electronic Tongue

XIN Guangbin, XU Yujuan, LI Cong, WANG Zhaoming, ZHOU Hui, and XU Baocai

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2024060101>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于电子舌和电子鼻结合氨基酸分析鱼香肉丝调料风味的差异

The Flavour Difference of Yu-shiang Shredded Pork Seasoning Revealed by Electronic Nose, Electronic Tongue and Automatic Amino Acid Analyzer

食品工业科技. 2022, 43(9): 48–55 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2021070282>

GC-MS结合电子鼻、电子舌分析6种糖炒燕山板栗的风味成分

Analysis of Flavor Components of 6 Kinds of Yanshan Chestnut by GC-MS Combined with Electronic Nose/Electronic Tongue

食品工业科技. 2024, 45(2): 269–279 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023030357>

安福火腿游离脂肪酸、风味物质及氨基酸分析

Analysis of Free Fatty Acids, Flavor Substances and Amino Acids in Anfu Ham

食品工业科技. 2021, 42(16): 236–242 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020090113>

基于HS-SPME-GC-MS与电子鼻分析芹菜贮藏期间挥发性物质的变化

Change of the Volatile Compounds from Celery Leaves during Storage Based on HS-SPME-GC-MS and E-nose

食品工业科技. 2024, 45(5): 212–222 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023040101>

基于电子鼻结合GC-IMS分析浅渍黄瓜贮藏过程中的风味变化

Changes in Flavor Substances of Lightly-pickled Cucumbers during Storage Based on Electronic Nose Combined with GC-IMS

食品工业科技. 2024, 45(21): 254–263 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023110229>

石榴粉与茶多酚替代部分亚硝酸盐对菊粉火腿肠品质的影响

Effect of Partial Nitrite Substitution by Pomegranate Powder and Tea Polyphenols on Inulin Ham Sausage Quality

食品工业科技. 2024, 45(10): 84–92 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023070208>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

辛光斌, 许玉娟, 李聪, 等. 基于 GC-MS、电子鼻和电子舌分析火腿肠贮藏期间的风味变化 [J]. 食品工业科技, 2025, 46(9): 295–306. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024060101

XIN Guangbin, XU Yujuan, LI Cong, et al. Exploration of the Evolution of Flavor Profiles in Ham Sausage during Storage Based on GC-MS, Electronic Nose and Electronic Tongue[J]. Science and Technology of Food Industry, 2025, 46(9): 295–306. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2024060101

· 分析检测 ·

基于 GC-MS、电子鼻和电子舌分析 火腿肠贮藏期间的风味变化

辛光斌^{1,2,3}, 许玉娟^{1,2,3}, 李 聪^{1,2,3}, 王兆明^{1,2,3}, 周 辉^{1,2,3}, 徐宝才^{1,2,3,*}

(1. 合肥工业大学, 食品与生物工程学院, 安徽合肥 230009;

2. 合肥工业大学, 农产品生物化工教育部工程研究中心, 安徽合肥 230009;

3. 合肥工业大学, 动物源食品绿色制造与资源挖掘安徽省重点实验室, 安徽合肥 230009)

摘要: 本研究旨在从气味和滋味两个方面全面分析火腿肠在贮藏过程中风味特征的变化。通过气相色谱-质谱联用仪 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 和电子鼻 (electronic nose, E-nose) 检测挥发性化合物, 结合游离脂肪酸 (free fatty acids, FFAs) 检测、脂质氧化和蛋白质氧化检测分析气味变化; 通过电子舌 (electronic tongue, E-tongue) 结合游离氨基酸 (free amino acids, FAAs) 检测分析滋味变化; 最后采用偏最小二乘判别分析、主成分分析和相关性分析探寻这些参数之间的关联和变化规律。气味分析结果表明, 火腿肠在贮藏过程中共鉴别出 19 种挥发性化合物, 随着贮藏时间的增加, 酯类含量显著下降 ($P<0.05$), 酮类和呋喃、噻吩类化合物含量显著上升 ($P<0.05$), 醛类含量呈现先增加后下降的趋势。影响气味的重要挥发性化合物为乙酸丙酯、3-甲基噻吩、丙酮和 1-甲氧基-2-丙基乙酸酯。此外, 游离脂肪酸含量显著下降 ($P<0.05$), 脂质氧化和蛋白质氧化水平显著升高 ($P<0.05$)。滋味分析结果表明, 火腿肠的鲜味和谷氨酸含量随着贮藏时间的增加而显著下降 ($P<0.05$), 苦味和组氨酸含量随着贮藏时间的增加而显著上升 ($P<0.05$)。综上, 火腿肠在贮藏过程中气味特征的变化与脂质氧化、游离脂肪酸的氧化降解、蛋白质氧化以及蛋白质与挥发性化合物之间的相互作用有关, 滋味特征的变化主要由谷氨酸和组氨酸含量的变化引起。

关键词: 火腿肠, 气味, 氧化, 游离氨基酸

中图分类号: TS251.55

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2025)09-0295-12

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2024060101

本文网刊:



Exploration of the Evolution of Flavor Profiles in Ham Sausage during Storage Based on GC-MS, Electronic Nose and Electronic Tongue

XIN Guangbin^{1,2,3}, XU Yujuan^{1,2,3}, LI Cong^{1,2,3}, WANG Zhaoming^{1,2,3}, ZHOU Hui^{1,2,3}, XU Baocai^{1,2,3,*}

(1. School of Food and Bioengineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Engineering Research Center of Bio-process, Ministry of Education, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

3. Key Laboratory for Animal Food Green Manufacturing and Resource Mining of Anhui Province, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: This study aimed to comprehensively analyze the changes in flavor characteristics of ham sausage during storage from the perspectives of aroma and taste. The changes in aroma were investigated by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and electronic nose (E-nose) combined with the detection of free fatty acids (FFAs), lipid oxidation

收稿日期: 2024-06-11

基金项目: “十四五”国家重点研发计划项目 (2021YFD2100803); 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (JZ2023HGQA0113)。

作者简介: 辛光斌 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 肉品加工与质量控制, E-mail: 1301850671@qq.com。

* 通信作者: 徐宝才 (1973-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 肉品加工与质量控制, E-mail: baocaixu@163.com。

and protein oxidation. Taste changes were evaluated through electronic tongue (E-tongue) in conjunction with free amino acids (FAAs) detection. Partial least squares discriminant analysis, principal component analysis and correlation analysis were used to explore the correlation and change patterns among these parameters. The results of aroma analysis showed that a total of 19 volatile compounds were identified in ham sausage during storage, and with the increase of storage time, the content of esters decreased significantly ($P<0.05$), the content of ketones and furans and thiophenes increased significantly ($P<0.05$), and the content of aldehydes showed a tendency of increasing first and then decreasing. The significant volatile compounds affecting aroma were propyl acetate, 3-methylthiophene, acetone, and 1-methoxy-2-propyl acetate. In addition, the content of FFAs decreased significantly ($P<0.05$), and the levels of lipid oxidation and protein oxidation increased significantly ($P<0.05$). The results of taste analysis showed that the umami and glutamate content of ham sausage decreased significantly ($P<0.05$) with the increase of storage time, and the bitterness and histidine content increased significantly ($P<0.05$) with the increase of storage time. In conclusion, the changes in aroma characteristics of ham sausage during storage were attributed to lipid oxidation, oxidative degradation of FFAs, protein oxidation, and the interaction between proteins and volatile compounds, and the changes in taste characteristics were mainly caused by the changes in glutamate and histidine content.

Key words: ham sausage; aroma; oxidation; free amino acid

火腿肠是以畜禽肉为主要原料,用耐高温收缩薄膜包装灌制而成的一种肉糜类制品。火腿肠产量占中国肉制品总量的近三分之一,年产量超过1000万吨^[1]。由于其风味特别、营养价值高、保质期长、便于携带及食用安全等特点,火腿肠深受消费者的欢迎。风味是肉类的重要感官特征,包括气味和滋味两个方面^[2]。肉的气味主要通过挥发性的芳香物质呈现,靠人的嗅觉细胞感受^[3]。滋味主要通过非挥发性或水溶性的呈味物质呈现,靠人的舌面味蕾感受^[4]。由于气味和滋味是消费者对产品品质的直观感受,因此其对消费者的食品接受程度具有重要影响^[2]。一般情况下,火腿肠的保质期在室温下为180 d。然而,随着贮藏时间的增加,火腿肠会普遍发生香气衰减、口感下降等导致风味特征恶化的问题,使其在保质期内的食用品质不断下降。这些变化会直接影响消费者对产品品质的客观评价。

目前对于肉糜制品贮藏过程中风味特征变化的研究主要集中在香肠、肉饼、肉丸等产品上。Sun等^[5]阐述了广东香肠在贮藏过程中的挥发性物质主要是乙醇、乙醇衍生物和醛类化合物,这些物质的产生与变化与脂质氧化和氨基酸分解代谢密切相关。Zhang等^[6]的研究结果表明导致熟羊肉丸在贮藏期间香气特征变化的主要挥发性化合物为1-辛烯-3-醇、芳樟醇、甲基烯丙基硫醚、二烯丙基二硫醚、2-蒎烯、己醛和丁酸,然而并未对香气变化的原因进行探究。康馨樾等^[7]将香肠气味的变化归因于正己醛、庚醛、辛酸和壬醛含量的增加,将滋味变化归因于谷氨酸和天冬氨酸的产生。火腿肠是一种广受消费者喜爱的重要的肉糜制品,但目前对于其贮藏过程中风味特征的变化与原因却鲜有研究。

由于风味特征是影响火腿肠感官的首要指标,因此在贮藏期间对火腿肠的风味进行全面分析有助于理解市售火腿肠在保质期内风味劣化的原因。基于此,本文从气味和滋味两方面全面分析了火腿肠贮藏过程中风味的动态变化。本研究首先通过感官评

价评估了火腿肠贮藏期间风味特征的整体变化。然后,利用电子鼻、挥发性化合物分析以及游离脂肪酸的测定评估了火腿肠在贮藏期间气味特征的变化。最后,通过电子舌和游离氨基酸的测定探究了滋味特征的变化。此外,运用主成分分析、偏最小二乘判别分析和建立相关性分析探寻这些参数之间的关联和变化规律。本研究将为探明市售火腿肠在保质期内风味劣化的原因提供一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

火腿肠 直径2.0 cm,长度15 cm,重约60 g,配方(以火腿肠总质量为100%计):猪瘦肉62%、猪背膘20%、淀粉8%、大豆蛋白2%、味精0.3%、白砂糖2%、食盐3%、三聚磷酸钠0.3%、卡拉胶0.2%、异抗坏血酸钠0.05%、红曲红1.5%、瓜尔胶0.5%、胡椒粉0.15%,保质期180 d,均在生产后6 d内购于合肥翡翠湖大润发超市;2-硫代巴比妥酸(2-thiobarbituric acid, TBA)、三氯乙酸(trichloroacetic acid, TCA)、2,4-二硝基苯肼(2,4-dinitrophenyl hydrazine, DNPH)、2-硝基苯甲酸(2-nitrobenzoic acid, DTNB)、十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)、三羟甲基氨基甲烷(tris hydroxymethyl-aminomethane, TRIS)、盐酸、盐酸胍AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;2,4,6-三甲基吡啶(2,4,6-Triethylpyridine)、正己烷、无水乙醇、氢氧化钾、无水硫酸钠、碘基水杨酸AR,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

AL-204 分析天平 德国 Mettler Toledo 公司;HEM 酶标仪 美国伯乐公司;T10 高速均质机 德国 IKA 公司;CT14RD 高速离心机 上海天美生化仪器设备工程有限公司;XMTX2112 数显恒温水浴锅 常州国宇仪器制造有限公司;8890-5977B 安捷伦气质联用 美国 Agilent 公司;萃取头和配套固相微萃取手动进样手柄(75 μm/CAR/PDMS) 德国 Supelco 公司;PEN3 电子鼻 德国 Airsense 公司;

LC98-IAAA 氨基酸全自动分析仪 德国 SYKAM 公司; 7890B 气相色谱仪 美国 WATERS 公司; SA402B 电子舌 日本 Atsugi-shi 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 火腿肠贮藏处理 所有待测火腿肠在恒温箱内以 25 ± 1 ℃ 的温度条件下进行贮藏, 并分别在贮藏时间达到 0、30、60、90、120、150 和 180 d 时取样检测。

1.2.2 感官评价 参考 Huang 等^[8] 的方法并略作修改。选取 20 名经过培训的食品专业研究生(10 男 10 女)对不同贮藏时间的火腿肠进行感官评价。样品随机放在一次性托盘中, 肉味和异味通过嗅闻进行评估, 每次嗅闻后于通风处呼吸新鲜空气。鲜味和苦味通过品尝进行评估, 每次品尝后用饮用水漱口。实验人员根据表 1 所列的评价标准, 对火腿肠的肉味、异味、鲜味、苦味和总体可接受性五项指标进行评分, 各项指标满分均为 20 分。

表 1 火腿肠感官评定标准

Table 1 Scoring criteria for sensory attributes of ham sausages

感官特性	评分标准(分)			
	0~5	6~10	11~15	16~20
肉味	无肉香味	肉香味较淡	肉香味一般	肉香味浓郁, 具有火腿肠的固有风味
异味	无异味, 香气浓郁	无明显异味, 香气普通	略带异味, 香气较淡	明显异味, 香气不佳
鲜味	无鲜味	鲜味较淡	鲜味一般	鲜味强烈
苦味	无苦味	苦味较淡	苦味一般	苦味强烈
总体可接受性	不能接受	接受程度一般	喜爱	非常喜爱

1.2.3 电子鼻检测 电子鼻检测参考 Wang 等^[9] 的方法, 精确称取 10.00 g 粉碎后的火腿肠样品装入 40 mL 顶空瓶中密封, 室温下稳定后进样检测。分析参数为: 样品间隔 1 s、自动调零 10 s、测量时间 80 s、清洗时间 120 s、进样流量 400 mL/min。PEN3 电子鼻传感器信息如表 2 所示。

表 2 PEN3 电子鼻传感器名称及其性能描述

Table 2 PEN3 sensors name and performance description

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	对芳香族化合物敏感
2	W5S	对氮氧化合物敏感
3	W3C	对氨和芳香族化合物敏感
4	W6S	对氯化物敏感
5	W5C	对短链烷烃芳香族化合物敏感
6	W1S	对甲基类化合物敏感
7	W1W	对硫化物和茚烯敏感
8	W2S	对醇类和醛酮类化合物敏感
9	W2W	对芳香族成分和有机硫化合物敏感
10	W3S	对长链烷烃敏感

1.2.4 挥发性化合物检测 参考 Liu 等^[10] 的方法, 通过 GC-MS 对样品的挥发性化合物进行检测。样

品前处理: 精确称取 3.00 g 搅碎的火腿肠样品置于顶空萃取瓶中, 加入 10 μL 稀释 10000 倍的 2,4,6-三甲基吡啶(内标), 将萃取针老化后插入顶空萃取瓶中, 在 50 ℃ 下水浴加热 30 min, 然后进行富集和萃取。萃取结束后, 进样并在 250 ℃ 下解吸附 10 min。

GC 条件: 采用 HP-5MS UI 色谱柱 (30 m×250 μm×250 μm), 分流比为 5:1。升温程序: 起始柱箱在 40 ℃ 下保持 3 min, 然后以 5 ℃/min 的速度升至 230 ℃ 并保持 6 min, 总运行时间为 47 min。

MS 条件: 调谐类型: EI, 离子源 230 ℃, MS 四级杆 150 ℃, 溶剂延迟时间 1 min, 扫描质量范围为 35~400 m/z。

在 GC-MS 分析之后, 使用 GC-MS 内置谱库(NIST20.L)进行比较鉴定挥发性化合物, 对相似度超过 80% 的挥发性化合物进行定量计算, 计算公式如下:

$$\text{物质浓度}(\mu\text{g}/100\text{ g}) = \frac{\text{Area}_{\text{样品}}}{\text{Area}_{\text{内标}}} \times C_{\text{内标}} \quad \text{式 (1)}$$

式中: $\text{Area}_{\text{样品}}$ 为样品的气质图谱的峰面积, $\text{Area}_{\text{内标}}$ 为内标物质在气质图谱中所占的峰面积, $C_{\text{内标}}$ 为样品中所添加的内标 2,4,6-三甲基吡啶的浓度, $\mu\text{g}/100\text{ g}$ 。

1.2.5 脂质氧化水平测定 参照 GB 5009.181-2016《食品安全国家标准食品中丙二醛的测定》中的分光光度法测定脂质氧化水平。

1.2.6 蛋白质氧化水平测定

1.2.6.1 蛋白质羰基含量测定 参考张桓等^[11] 的方法作适当修改。取 3 g 火腿肠样品, 切碎后与 25 mL 磷酸盐缓冲液(0.6 mol/L, pH7.0)混合并均质, 分成 4 份后分别加入 1 mL 10% TCA 沉淀蛋白质, 在 4 ℃、10000×g 的条件下离心 5 min 后取上清液, 其中两个等分液与 0.5 mL 0.01 mol/L DNPH 混合, 另外两个等分液用 0.5 mL 2 mol/L 盐酸作为空白。然后在 37 ℃ 的黑暗条件下反应 1 h, 加入 0.5 mL 20% TCA。离心并弃去上清液, 用无水乙醇和乙酸乙酯混合液(1:1, v/v)洗涤沉淀三次。最后加入 1 mL 6 mol/L 盐酸胍溶液, 振荡摇匀。在 37 ℃ 条件下水浴 30 min 后离心, 上清液在 370 nm 处测定吸光度。羰基含量按以下公式计算:

$$\text{羰基含量}(\text{nmol/mg}) = \frac{A_{370} \times n}{\varepsilon \times \rho} \quad \text{式 (2)}$$

式中: A_{370} 为加入 0.5 mL 0.01 mol/L DNPH 的样品在 370 nm 波长处的吸光度; n 为稀释倍数; ε 为摩尔吸光系数 22000, L/(mol·cm); ρ 为蛋白质质量浓度, mg/mL。

1.2.6.2 总巯基含量测定 参照 Koutina 等^[12] 的方法并略作修改。精确称取 2 g 火腿肠样品, 均质后加入 25 mL 5% SDS 和 0.1 mL 20% TRIS 缓冲液, 80 ℃ 水浴中孵育 1 h 后在 7000×g 下冷却离心 20 min 后过滤。取 0.5 mL 滤液并加入 2 mL 0.1% DTNB 溶

液, 振荡(100 r/min、40 °C)摇匀后在40 °C条件下水浴反应25 min。将0.5 mL过滤后的上清液与2.5 mL 20% TRIS缓冲液混合, 用双缩脲法测定蛋白质浓度。同时, 取20% TRIS缓冲液2 mL, 分别加入0.5 mL 0.1% DTNB和5% SDS配制空白试剂。用分光光度计在412 nm处测定加入DTNB组溶液的吸光度。总巯基含量按如下公式计算:

$$\text{总巯基含量}(\mu\text{mol/g}) = \frac{A_{412} \times D \times 10^6}{e \times c} \quad \text{式 (3)}$$

式中: A_{412} 为412 nm下的吸光值; e 为分子吸光系数, 13600 L/mol·cm; D 为水浴前稀释倍数; c 为蛋白浓度, mg/mL。

1.2.7 游离脂肪酸含量测定 游离脂肪酸含量测定参考Xie等^[13]的方法进行。脂肪酸提取: 精确称取5 g火腿肠样品于离心管中, 加入25 mL正己烷, 混合液在8000 r/min下均质2 min后超声提取20 min。待测样品在4 °C、3000×g的条件下离心15 min后收集上清液并旋转蒸发成油状液体。取20 μL油状液体于10 mL离心管中, 加入2 mL正己烷和0.4 mL氢氧化钾-甲醇溶液后充分混合, 然后加入2 g无水硫酸钠, 于4 °C、150 r/min的条件振荡2 min, 从中吸取出1 mL的上清液, 经过0.22 μm有机相滤膜过滤, 最终将其装入进样瓶, 于气相色谱仪中进行检测。

色谱条件: DB-5MS色谱柱(60 m×0.32 mm×1 μm), 检测器温度: 280 °C; 载气为氢气, 流速为1 mL/min; 进样量1 μL; 进样口温度为240 °C; 升温程序: 初始温度70 °C, 以60 °C/min升温至210 °C, 保持2 min, 以5 °C/min升温至280 °C, 保持5 min。

定性定量: 基于内标(0.4 mg/mL十七酸甲酯)的峰面积, 通过比较由37种不同脂肪酸组成的混合标准样品的峰保留时间对脂肪酸进行定性定量分析。

1.2.8 电子舌检测 电子舌检测参考蔡雨静等^[14]的方法, 精确称取8.00 g火腿肠样品, 在4 °C下用手术刀片切碎, 然后加入30 mL去离子水, 在45 °C水浴下充分提取10 min, 然后用多层滤纸过滤, 所得滤液为电子舌待测液。分析参数: 清洗时间330 s, 平衡30 s, 样品测定时间30 s, 截止时间30 s, 采集周期1 s, 检测环境为室温。

1.2.9 游离氨基酸含量测定 根据Hu等^[15]的方法稍作修改。准确称取冷冻干燥后的火腿肠样品0.1 g, 然后与4 mL磺基水杨酸混合, 超声提取30 min后静置10 min。在4 °C、12000×g的条件下离心30 min。上清液(1 mL)用0.22 μm水相滤膜过滤后注入氨基酸全自动分析仪。火腿肠样品中的游离氨基酸含量以mg/100 g火腿肠表示。

1.3 数据处理

所有实验重复三次, 结果以平均值±标准偏差表示($n=3$)。图形绘制采用Origin 2021软件。使用SPSS 19.0软件(SPSS Inc., Chicago, IL, USA)对数据进行统计分析, 采用单因素方差分析(ANOVA),

显著性水平设定为 $P<0.05$ 。主成分分析(PCA)和相关分析在线平台(<https://www.chiplot.online>)上进行。偏最小二乘判别分析(PLS-DA)用SIMCA 14.1软件进行。变量重要性投影(VIP)和聚类热图分析由在线平台 MetaboAnalyst 5.0(<https://www.metaboanalyst.ca>)进行。

2 结果与分析

2.1 感官评价

不同贮藏时间的火腿肠感官评价结果如图1所示。由雷达图可以看出, 随着贮藏时间的增加, 火腿肠的肉香味、鲜味和整体可接受度评分明显显著下降; 异味和苦味评分明显增加。异味和苦味分别是火腿肠气味和滋味的负面评价, 它们评分的增加表明火腿肠的风味特征随着贮藏时间的增加而显著恶化。尤其是在贮藏时间90 d以后, 样品的整体可接受度下降速度明显增加。这表明火腿肠的感官恶化主要发生在贮藏后期。

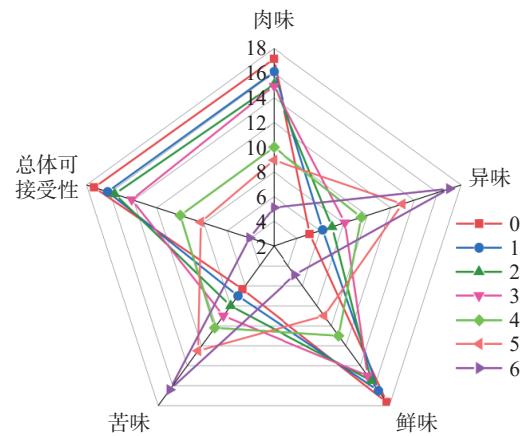


图1 不同贮藏时间的火腿肠感官评价数据雷达图

Fig.1 Radar images of sensory evaluation data of ham sausages with different storage time

注: 0、1、2、3、4、5、6分别表示火腿肠贮藏0、30、60、90、120、150、180 d, 图2~图3、图7同。

2.2 电子鼻

电子鼻的传感器对样品的气味非常敏感, 样品所含有的挥发性化合物的微小变化都会导致不同的传感器响应^[16]。不同贮藏时间的火腿肠的电子鼻响应如图2A所示, 响应较高的传感器为W1S、W1W、W2S、W2W和W5S, 其中只有W1S和W2S在不同样品之间存在明显差异。这表明火腿肠在贮藏期间甲基类化合物、醛酮类物质变化显著, 其对火腿肠气味特征的变化贡献较大。其它化合物整体变化不显著, 对气味特征的变化影响较小。

PLS-DA方法作为多元统计方法之一, 有助于高维数据的可视化和与代谢变化相关的潜在代谢物的判别分析^[17]。为了进一步分析不同贮藏时间火腿肠样品的气味特征的差异, 采用PLS-DA对火腿肠样品的响应值信号进行分析。由图2B可以看出, 同一贮藏时间的样品聚集在一起, 不同贮藏时间的样品点

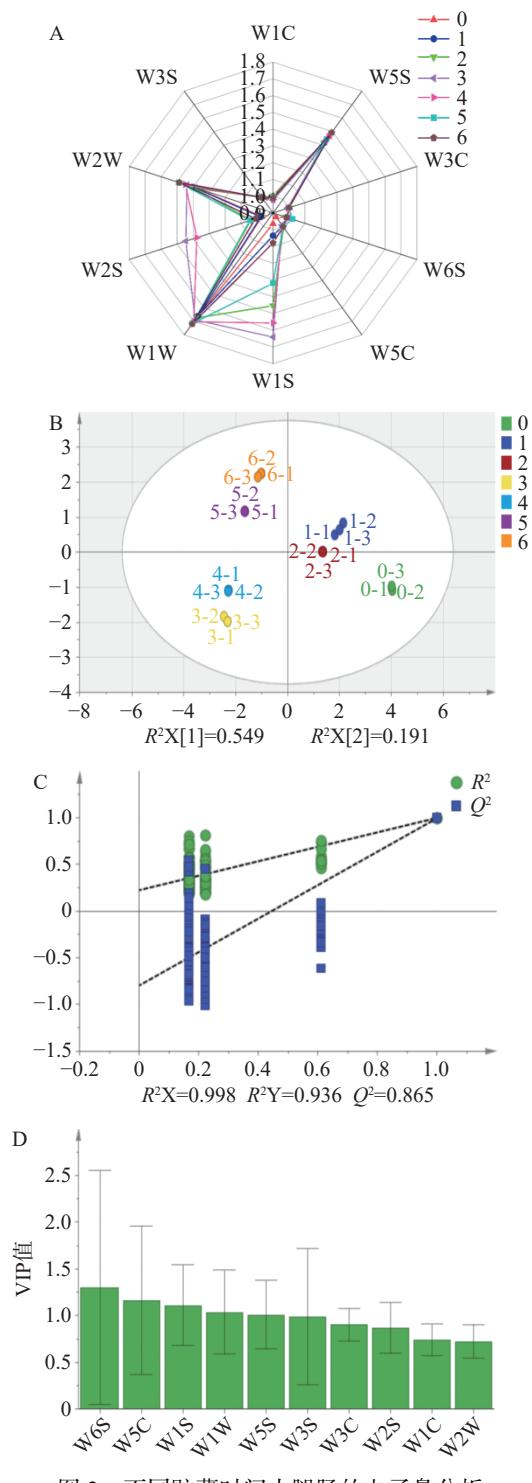


图 2 不同贮藏时间火腿肠的电子鼻分析

Fig.2 E-nose analysis of ham sausages at different storage time
注: A: 雷达图; B: 散点图; C: 模型的可靠性; D: VIP 值; 图 7 同。

分布存在显著差异, 这表明随着贮藏时间的增加, 火腿肠的气味特征发生了显著变化, 与贮藏时间为 0 d 的样品之间的气味差异越来越大。此外, 在 PLS-DA 中使用交叉验证和排列检验可以评估模型的可靠性, 如图 2C 所示, $R^2X=0.998$, $R^2Y=0.936$, $Q^2=0.865$, R^2X 和 R^2Y 表示模型可以解释的 X 和 Y 矩阵信息的百分比, $R^2X-R^2Y<0.3$, $Q^2>0.5$, 说明模型是比较可靠的^[18]。采用置换检验对 PLS-DA 进行验证, 并通

过检验统计量来评价模型拟合的质量。在图 2C 中, 原始值 R^2 位于零水平轴的上侧, 模拟值 Q^2 位于下侧。 R^2 值大于 Q^2 值, R^2 和 Q^2 的回归线斜率均大于 1, Q^2 的回归线截距为负, 表明模型的稳定性和可靠性。因此, 有资格进行后续的响应值筛选。VIP 图如图 2D 所示, VIP 值越高(VIP>1), 该传感器所对应的化合物对样品气味特征的贡献越大^[19]。W1S 与 W2S 的高贡献度与图 2A 中 W1S 和 W2S 含量的显著变化吻合, 这表明火腿肠在贮藏过程中气味的变化主要是由甲基类化合物和醛酮类物质引起的。

2.3 挥发性化合物

为进一步探究不同贮藏时间的火腿肠气味特征的差异, 对火腿肠中的挥发性化合物进行检测。GC-MS 检测结果表明 7 组样品共检测出 19 种挥发性化合物, 其中酯类 5 种、醛类 4 种、酮类 4 种、噻吩 1 种、呋喃 2 种、其它化合物 3 种(表 3)。7 组样品中含量最高的挥发性化合物为酯类, 其次为呋喃和噻吩类。火腿肠中各种挥发性化合物含量的变化趋势如图 3A 所示, 随着贮藏时间从 0 d 变为 180 d, 酯类含量由 $80.12 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ 降低至 $30.62 \mu\text{g}/100 \text{ g}$, 呈显著下降($P<0.05$)的趋势; 酮类含量由 $5.72 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ 变为 $18.46 \mu\text{g}/100 \text{ g}$, 呋喃、噻吩类含量由 $10.77 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ 变为 $30.51 \mu\text{g}/100 \text{ g}$, 均呈显著上升趋势($P<0.05$); 醛类物质的含量在 0~90 d 的贮藏时间内由 $3.97 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ 变为 $10.97 \mu\text{g}/100 \text{ g}$, 呈显著上升($P<0.05$)趋势, 并在 3~6 个月的贮藏时间内由 $10.97 \mu\text{g}/100 \text{ g}$ 变为 $4.74 \mu\text{g}/100 \text{ g}$, 呈显著下降($P<0.05$)趋势。

为了更直观地分析各种挥发性化合物的变化, 进行了聚类分析(图 3B)。火腿肠的酯类主要为乙酸丙酯和 1-甲氧基-2-丙基乙酸酯, 酯类是羧酸与醇发生酯化反应的产物^[20], 由于其具有较低的气味阈值因此对火腿肠整体气味的影响较大^[21], 贮藏过程中酯类含量的下降会导致原有风味的弱化, 这与感官评价的结果一致。火腿肠中的酮类主要为 2-庚酮、2-丁酮和丙酮, 肉制品在贮藏过程中产生的酮类主要是脂质氧化的产物, 主要来源于不饱和脂肪酸的氧化^[11]。基于此, 火腿肠贮藏过程中酮类含量的显著增加可能是脂质氧化引起的。此外, 呋喃和噻吩也是火腿肠中的重要挥发性化合物, 这些杂环类化合物可能是美拉德反应的主要产物^[22]。虽然目前大多认为美拉德反应在高温下比较剧烈, 但也有研究表明美拉德反应可以在温热的条件下缓慢进行并生成一定量的杂环类化合物^[23]。呋喃和噻吩在超过一定含量时会产生令人不悦的气味, 因此 3-甲基噻吩、3-甲基呋喃和 2-甲基呋喃在贮藏过程中含量的显著上升可能与火腿肠贮藏后期的风味下降相关。醛类的含量在贮藏期间先上升后下降。尽管醛类的含量并不高, 但由于醛类的气味阈值较低, 它们对火腿肠的气味也具有很大的影响。脂质的氧化降解是醛类的主要来源, 这解释了贮藏前期醛类含量的增加^[24]。根据 Kühn 等^[25]的描

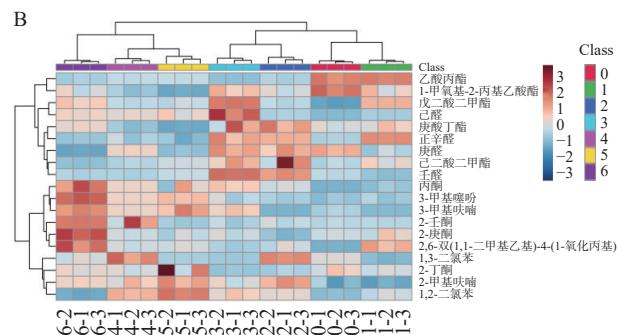
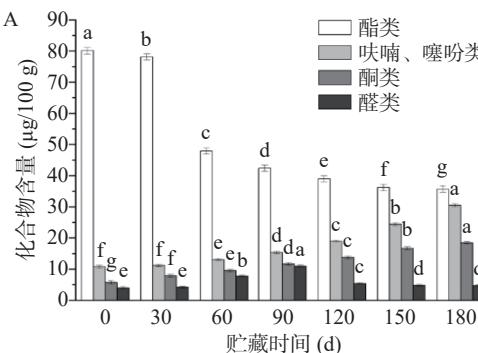
表3 不同贮藏时间的火腿肠中挥发性化合物的含量(μg/100 g)
Table 3 Content of volatile compounds in ham sausages with different storage time (μg/100 g)

序号	化合物	保留时间 (min)	贮藏时间(d)						
			0	30	60	90	120	150	180
酯类									
1	乙酸丙酯	45.89	52.16±4.30 ^a	52.74±1.38 ^a	21.08±1.58 ^b	15.63±0.31 ^c	24.18±0.72 ^b	24.86±0.90 ^b	20.14±1.36 ^{bc}
2	1-甲氧基-2-丙基乙酸酯	15.46	19.84±1.42 ^a	13.66±2.98 ^b	11.80±1.32 ^{bc}	15.26±1.69 ^b	8.83±1.37 ^{cd}	6.26±0.39 ^d	11.91±2.00 ^{bc}
3	庚酸丁酯	20.38	1.08±0.11 ^{abc}	1.28±0.26 ^{abc}	1.70±0.32 ^a	1.57±0.86 ^{ab}	0.70±0.13 ^{bc}	0.45±0.04 ^c	1.22±0.06 ^{abc}
4	戊二酸二甲酯	30.26	0.62±0.07 ^e	2.16±0.02 ^b	1.35±0.09 ^d	2.68±0.04 ^a	1.36±0.03 ^d	1.40±0.15 ^d	1.93±0.14 ^c
5	己二酸二甲酯	16.32	2.59±0.49 ^{cd}	4.54±1.18 ^{bc}	8.62±8.08 ^a	6.54±2.14 ^{ab}	2.46±0.21 ^{cd}	3.45±0.01 ^{cd}	1.05±0.16 ^d
醛类									
6	壬醛	19.15	1.30±0.04 ^c	0.63±0.16 ^d	3.50±0.29 ^b	4.16±0.07 ^a	1.11±0.09 ^c	1.47±0.10 ^c	1.13±0.12 ^c
7	己醛	9.67	1.30±0.06 ^c	1.95±0.06 ^{bc}	2.06±0.06 ^{bc}	6.00±1.22 ^a	3.12±0.15 ^b	3.29±0.71 ^b	3.32±0.18 ^b
8	正辛醛	16.13	0.37±0.02 ^b	1.06±0.01 ^a	0.89±0.02 ^a	0.95±0.23 ^a	0.38±0.18 ^b	0.19±0.17 ^b	0.28±0.03 ^b
9	庚醛	12.94	0.94±0.07 ^a	0.49±0.14 ^{bc}	0.93±0.22 ^a	1.00±0.12 ^a	0.74±0.02 ^{ab}	0.36±0.04 ^{cd}	0.20±0.02 ^d
酮类									
10	2-庚酮	12.51	2.56±0.07 ^{bc}	2.93±0.76 ^b	1.74±0.29 ^c	2.57±0.34 ^{bc}	2.57±0.15 ^{bc}	2.40±0.44 ^{bc}	5.11±0.39 ^a
11	2-壬酮	15.36	0.95±0.04 ^b	0.94±0.02 ^b	1.01±0.13 ^b	0.89±0.15 ^b	1.66±0.87 ^{ab}	0.83±0.04 ^b	1.91±0.01 ^a
12	2-丁酮	4.69	3.29±1.41 ^b	2.25±0.55 ^{bc}	1.12±0.42 ^{cd}	0.51±0.23 ^d	2.45±0.64 ^{bc}	6.83±7.04 ^a	3.04±0.60 ^b
13	丙酮	30.11	ND	2.03±1.12 ^b	5.22±0.61 ^b	8.31±0.58 ^{ab}	7.11±0.02 ^{ab}	6.51±6.86 ^{ab}	13.78±3.90 ^a
噻吩类									
14	3-甲基噻吩	20.68	6.52±1.10 ^c	7.32±1.29 ^c	7.62±0.61 ^c	8.69±2.12 ^c	11.44±0.86 ^b	13.33±0.41 ^b	18.99±1.00 ^a
呋喃类									
15	3-甲基呋喃	30.74	2.79±0.27 ^d	1.64±0.00 ^d	1.41±0.07 ^d	5.04±0.65 ^{bc}	4.57±0.06 ^c	6.44±1.55 ^{ab}	7.05±0.50 ^a
16	2-甲基呋喃	24.12	1.82±0.88 ^{bc}	1.46±0.27 ^c	4.19±0.45 ^a	2.97±0.48 ^{ab}	3.45±0.70 ^a	4.22±0.56 ^a	3.36±0.06 ^a
其它									
17	2,6-双(1,1-二甲基乙基)-4-(1-氧代丙基)苯酚	20.63	0.21±0.05 ^d	0.41±0.03 ^b	0.31±0.04 ^c	0.27±0.01 ^{cd}	0.31±0.02 ^c	0.32±0.02 ^c	0.49±0.07 ^a
18	1,2-二氯苯	25.39	0.74±0.07 ^e	1.51±0.22 ^d	1.87±0.08 ^{cd}	2.11±0.38 ^c	2.59±0.11 ^b	3.41±0.19 ^a	0.38±0.10 ^e
19	1,3-二氯苯	19.46	1.35±0.04 ^b	0.32±0.16 ^d	2.70±0.10 ^a	0.65±0.04 ^{cd}	2.74±0.63 ^a	0.76±0.01 ^{bcd}	1.26±0.28 ^{bc}

注: 同行不同字母表示不同样本数据之间存在显著差异($P<0.05$, $n=3$)。表4~表5同; ND表示“未检测到”。

述, 肉制品中的蛋白质氧化后结构发生改变, 氧化后的蛋白质可以与特定的分子键结合吸附醛类等挥发性物质。此外, 根据 Qian 等^[26] 的描述, 蛋白质对不同风味物质(醛类、酯类、醇类、酮类)的吸附强度和效果不同, 其中对醛类物质的吸附强度最高。也有研究表明, 蛋白质对醛类物质的吸附强度与浓度有关, 蛋白质浓度越高, 其对醛类物质的吸附能力越强^[27-28]。随着贮藏时间的增加, 火腿肠中发生氧化的蛋白质含量增加, 其对醛类物质的吸附能力增强。因此, 贮藏后期醛类含量的下降可能是蛋白质与风味物质的相互作用引起的。

不同储藏时间的火腿肠挥发性化合物的主成分



分析如图 3C 所示, 第一主成分 PC1 和第二主成分 PC2 的贡献率分别为 79.06% 和 10%, 总贡献率为 89.06%, 可以反映样品的整体信息^[29]。7 组样品的挥发性化合物具有显著差异, 且随着贮藏时间的增加, 样品点分布离对照组越来越远, 这与电子鼻的实验结果一致, 说明火腿肠中挥发性化合物的差异引起了气味特征的变化。此外, GC-MS 的结果也解释了电子鼻结果中甲基类化合物和醛酮类化合物响应值的变化。基于样品归一化数据的 PLS-DA 得到的 VIP 值可用于筛选香气化合物的差异标记物(图 3D), 共筛选出 14 种挥发性化合物, 其中 VIP 值大于 1 的为乙酸丙酯、3-甲基噻吩、丙酮和 1-甲氧基-2-丙基乙酸

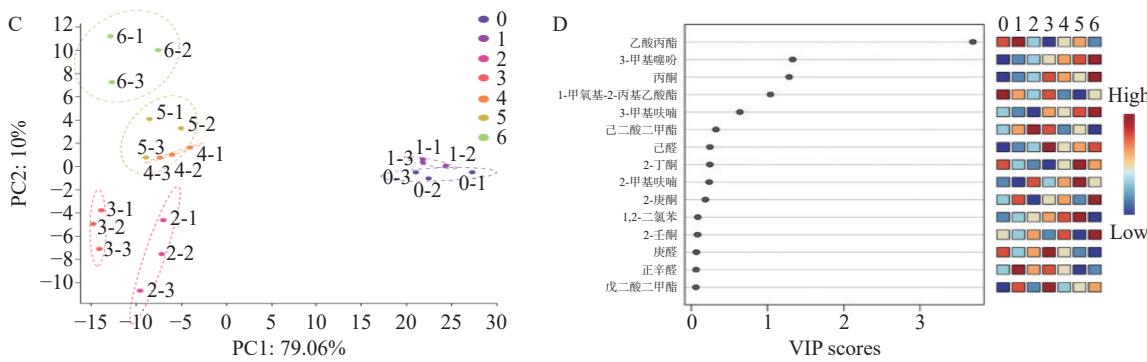


图 3 不同贮藏时间的火腿肠中挥发性化合物的分析

Fig.3 Analysis of volatile compounds in ham sausages with different storage time

注: A: 四种主要挥发性化合物在不同贮藏时间的含量变化柱状图; B: 聚类热图; C: PCA 图; D: 通过 PLS-DA 确定的重要挥发物。图 A 中不同字母表示不同样本数据之间存在显著差异($P<0.05$, $n=3$)，图 4、图 5 同。

酯, 说明这些挥发性化合物是火腿肠贮藏过程中的典型化合物。对挥发性化合物含量变化的分析表明脂质氧化、蛋白质氧化、美拉德反应以及蛋白质与风味物质的相互作用都可能是导致火腿肠贮藏期间风味变化的重要因素。

2.4 脂质氧化

丙二醛(MDA)是不饱和脂肪酸二次脂质氧化过程中产生的主要醛类物质之一, 被认为是脂质氧化的重要标志^[30]。通过硫代巴比妥酸与 MDA 发生的络合反应可以对 MDA 进行定量^[31]。火腿肠中的脂质氧化通过 TBARS 值表示, 不同贮藏时间火腿肠的 TBARS 值如图 4 所示。随着贮藏时间的增加, 火腿肠的 TBARS 值显著上升($P<0.05$), 这与 Dong 等^[32]的研究结果一致。表明脂质氧化在火腿肠贮藏期间持续发生。

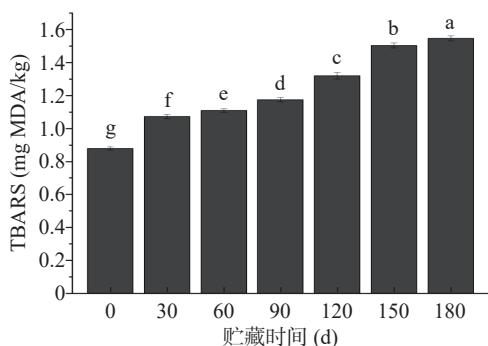


图 4 不同贮藏时间火腿肠 TBARS 值的变化

Fig.4 Changes in TBARS values of ham sausages at different storage time

TBARS 值的显著上升与挥发性化合物分析中酮类和醛类含量的变化相对应, 贮藏期间脂质的持续氧化导致酮类以及醛类含量的增加^[33]。这证明了脂质氧化是导致火腿肠在贮藏期间风味特征变化的诱导因素之一。

2.5 蛋白质氧化

为了进一步探究火腿肠贮藏期间气味变化的影响因素, 对火腿肠贮藏期间的蛋白质氧化程度进行测

定。羰基化是蛋白质氧化过程中最重要的化学修饰之一, 羰基含量的变化可以反映蛋白质氧化的程度^[34]。不同贮藏时间火腿肠的蛋白羰基含量如图 5A 所示, 随着贮藏时间的增加, 蛋白羰基含量显著上升。这与 Guo 等^[35]的研究结果相同, 表明蛋白质氧化在火腿肠在贮藏期间持续发生。在本研究中, 贮藏时间为 120~180 d 的火腿肠的蛋白羰基含量显著高于贮藏时间为 0~90 d 的火腿肠($P<0.05$), 说明贮藏时间达到 90 d 以后蛋白质氧化程度加深^[36], 这与前文提到的贮藏时间达到 90 d 以后醛类物质含量的下降对应。

在肉制品中, 疏基含量是间接反映蛋白质氧化的指标。巯基在蛋白质氧化的过程中产生的内部原

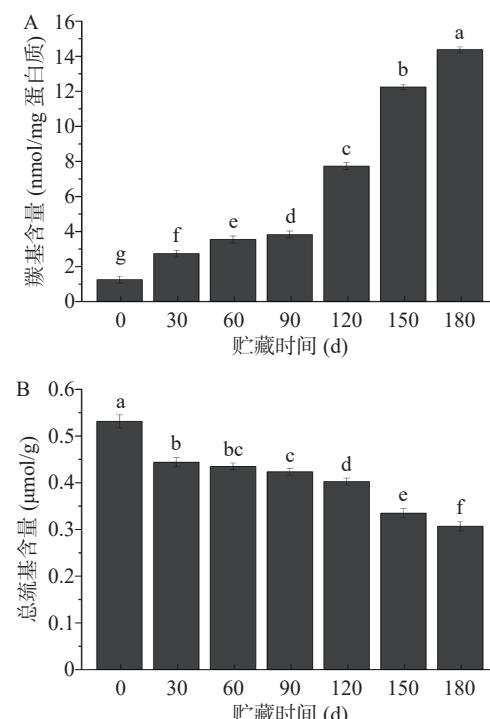


图 5 不同贮藏时间火腿肠的蛋白质羰基含量(A)和总巯基含量(B)的变化

Fig.5 Changes in protein carbonyl content (A) and total sulfhydryl content (B) of ham sausages at different storage time

子二硫键会随着氧化程度的加深而减少^[37]。不同贮藏时间火腿肠的巯基含量如图5B所示,随着贮藏时间的增加,巯基含量显著降低,表明蛋白质氧化的持续发生。

羰基和巯基含量的变化反映了火腿肠在贮藏后期蛋白质氧化程度明显加深,这与前文提到的醛类含量的先增加后减少相对应。在贮藏前期,脂质氧化和蛋白质氧化的发生导致醛类物质含量显著增加;贮藏后期由于蛋白质氧化程度的加深,氧化变性的蛋白质含量增加,它们与醛类物质相互作用导致醛类含量的显著下降^[25-28]。这表明蛋白质氧化以及蛋白质与风味物质的相互作用都是影响火腿肠风味特性的重要因素。

2.6 游离脂肪酸

游离脂肪酸是产生挥发性化合物的重要前体,肉制品中的醛类、酮类和醇类大多来自游离脂肪酸的氧化降解^[24]。为了更全面地分析火腿肠在贮藏期间的气味变化,对游离脂肪酸进行了检测。由表4可以看出,火腿肠中共检测出6种游离脂肪酸,其中饱和脂肪酸3种,不饱和脂肪酸3种,饱和脂肪酸的含量明显高于不饱和脂肪酸。随着贮藏时间的增加,饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的含量均呈下降趋势,说明贮藏过程中火腿肠中的游离脂肪酸发生了氧化损失。此外,不饱和脂肪酸含量的下降速率最快,说明不饱和脂肪酸在贮藏期间更易氧化降解,可能对风味变化的贡献更大。为了进一步评估游离脂肪酸含量变化对风味的影响,对挥发性化合物和游离脂肪酸进行了相关性分析,如图6所示,所有酮类与游离脂肪酸呈负相关,其中丙酮与油酸(C18:1n9c)之间的显著性最强($P<0.01$),这与Xie等^[13]的结果一致,说明酮类是脂肪酸氧化降解的主要产物。乙酸丙酯与棕榈油酸(C16:1)呈显著正相关($P<0.05$),1-甲氧基-2-丙基乙酸酯与肉豆蔻酸(C14:0)、棕榈油酸(C16:1)和反式油酸(C18:1n9t)呈显著正相关($P<0.05$)。酯类物质与不饱和脂肪酸呈显著正相关可能与脂质氧化有关,不饱和脂肪酸通过脂质氧化生成氢过氧化物为风味前体,继而发生氧化降解生成酯类、醛类等挥

发性化合物^[38]。此外,3-甲基呋喃和3-甲基噻吩与部分游离脂肪酸呈显著负相关($P<0.05$),表明部分呋喃和噻吩源于游离脂肪酸的氧化,这与Byrne等^[39]的研究结果相同。

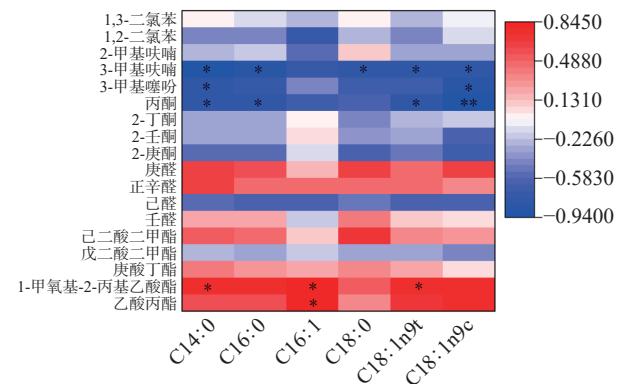


图6 挥发性化合物与游离脂肪酸之间的相关性分析

Fig.6 Correlation analysis between volatile compounds and free fatty acids

注: **表示 $P<0.01$, *表示 $P<0.05$ 。

2.7 电子舌

电子舌的传感器具有快速、灵敏的特点,可以用于模仿人类的味觉器官,被广泛用于食品滋味特征的测定^[40]。电子舌的8个传感器中咸味和酸味的无味点分别为-6和-13,其他指标的无味点均为0,低于无味点的味觉指标对样品的滋味特征无影响,因此以高于无味点的味觉指标为本研究的评估对象^[41]。不同贮藏时间的火腿肠的电子舌响应值如图7A所示,8个传感器中响应值大于无味点且具有显著变化的为苦味、鲜味和鲜丰富度,其中鲜味和鲜丰富度随着贮藏时间的增加而降低,苦味则随着贮藏时间的增加而增加。这表明火腿肠在贮藏期间的口感逐渐下降。

为了进一步分析不同贮藏时间火腿肠样品的滋味特征的差异,采用PLS-DA对火腿肠样品的响应值信号进行分析(图7B)。可以看出,不同贮藏时间的样品分布点存在显著差异,这表明随着贮藏时间的增加,火腿肠的滋味特征发生了显著变化,与贮藏时间为0 d的样品之间的滋味差异越来越大。模型的

表4 不同贮藏时间的火腿肠中游离脂肪酸的含量

Table 4 Content of free fatty acids in ham sausages with different storage time

游离脂肪酸 (mg/100 g)	贮藏时间(d)						
	0	30	60	90	120	150	180
C14:0	10.44±0.17 ^a	10.46±0.55 ^a	10.31±0.25 ^a	8.97±0.16 ^b	8.47±0.24 ^{bc}	7.65±0.29 ^d	8.08±0.22 ^{cd}
C16:0	208.69±2.87 ^a	205.42±10.59 ^a	203.58±3.48 ^a	176.00±3.13 ^b	163.51±4.71 ^b	162.81±5.78 ^b	164.01±4.11 ^b
C16:1	19.71±0.28 ^a	20.73±1.10 ^a	17.35±0.25 ^b	15.72±0.29 ^{cd}	15.10±0.42 ^{de}	14.05±0.46 ^e	16.48±0.44 ^{bc}
C18:0	102.49±1.22 ^{ab}	101.01±5.16 ^b	108.71±1.79 ^a	91.01±1.54 ^c	83.33±2.34 ^d	86.01±2.89 ^{cd}	84.47±2.02 ^{cd}
C18:1n9t	125.75±1.57 ^a	123.84±6.35 ^{ab}	117.18±1.85 ^b	103.12±1.76 ^c	94.83±2.68 ^d	96.79±3.25 ^{cd}	96.66±2.40 ^{cd}
C18:1n9c	121.78±1.55 ^a	109.43±5.61 ^b	101.80±1.50 ^c	90.10±1.54 ^d	89.04±2.52 ^d	86.53±2.97 ^d	67.84±1.79 ^e
饱和脂肪酸	321.62±4.26 ^a	316.89±16.30 ^a	322.60±5.53 ^a	275.98±4.83 ^b	255.30±7.29 ^b	256.47±8.96 ^b	256.56±6.35 ^b
不饱和脂肪酸	267.24±3.40 ^a	254.01±13.05 ^a	236.34±3.60 ^b	208.93±3.60 ^c	198.97±5.61 ^c	197.37±6.68 ^c	180.98±4.63 ^d

注:C14:0—肉豆蔻酸;C16:0—棕榈酸;C16:1—棕榈油酸;C18:0—硬脂酸;C18:1n9t—反式油酸;C18:1n9c—油酸。

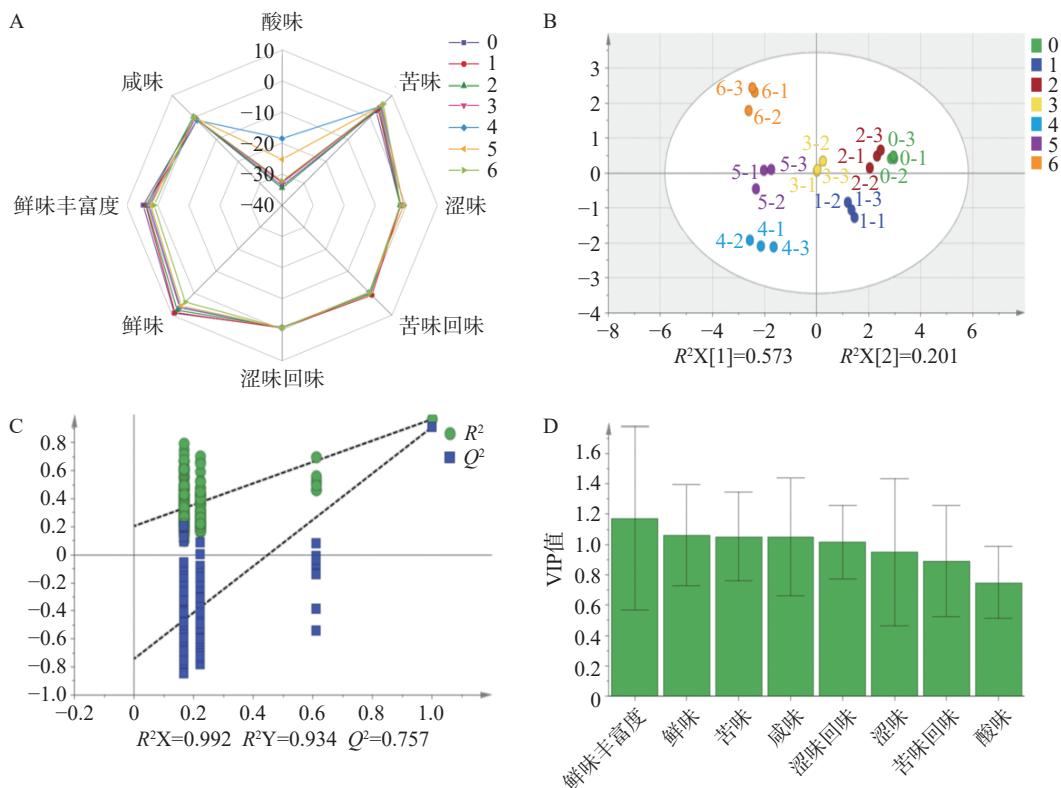


图 7 不同贮藏时间火腿肠的电子舌分析

Fig.7 E-tongue analysis of ham sausages at different storage time

可靠性分析如图 7C 所示, $R^2X-R^2Y<0.3$, $Q^2>0.5$ 。此外, 原始值 R^2 位于零水平轴的上侧, 模拟值 Q^2 位于下侧。 R^2 值大于 Q^2 值, R^2 和 Q^2 的回归线斜率均大于 1。 Q^2 的回归线截距为负, 表明模型的稳定性和可靠性^[42]。

VIP 图如图 7D 所示, 鲜味丰富度、鲜味和苦味的高贡献度与图 7A 中鲜味丰富度、鲜味和苦味响应值的显著变化对应, 这表明火腿肠在贮藏过程中滋味特征的变化主要是由鲜味丰富度、鲜味和苦味的变化引起的。

2.8 游离氨基酸

游离氨基酸的组成和含量是影响火腿肠滋味特征的重要因素。不同贮藏时间火腿肠的游离氨基酸含量如表 5 所示。根据不同的呈味特点, 游离氨基酸被分为鲜味氨基酸、甜味氨基酸、苦味氨基酸和其他氨基酸^[43]。火腿肠中贮藏期间具有显著变化的呈

味氨基酸为鲜味氨基酸和苦味氨基酸($P<0.05$)。鲜味氨基酸为天冬氨酸和谷氨酸。苦味氨基酸包括缬氨酸、蛋氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸、组氨酸、赖氨酸和精氨酸。随着贮藏时间由 0 d 变为 180 d, 鲜味氨基酸总量由 195.63 mg/100 g 降低为 166.03 mg/100 g, 呈显著降低趋势($P<0.05$); 而苦味氨基酸的总量由 154.33 mg/100 g 波动上升至 166.86 mg/100 g, 这与电子舌的实验结果一致。

谷氨酸是火腿肠中主要的鲜味氨基酸, 可以赋予其醇厚而丰富的风味, 谷氨酸含量随着贮藏时间的增加而降低, 这与 Bi 等^[44]的研究结果相似。组氨酸是火腿肠中含量最高的苦味氨基酸, 其含量随着贮藏时间的增加而增加。鲜味的下降和苦味的增加通常会产生令人不愉悦的口感, 谷氨酸和组氨酸是火腿肠中的主要呈味氨基酸, 贮藏期间这两种氨基酸含量的变化决定了火腿肠滋味特征的变化。

表 5 不同贮藏时间的火腿肠中游离氨基酸的含量

Table 5 Content of free amino acids in ham sausages with different storage time

游离氨基酸 (mg/100 g)	贮藏时间(d)						
	0	30	60	90	120	150	180
天冬氨酸	12.38±0.09 ^b	10.34±0.19 ^c	12.65±0.35 ^{ab}	9.82±0.54 ^{cd}	11.75±0.57 ^b	9.20±0.65 ^d	13.59±0.19 ^a
苏氨酸	9.80±0.04 ^a	8.11±0.01 ^b	9.61±0.01 ^a	7.61±0.69 ^{bc}	9.18±0.22 ^a	7.11±0.40 ^c	8.20±0.14 ^b
丝氨酸	11.20±0.19 ^{ab}	9.55±0.25 ^{ab}	11.97±0.27 ^{ab}	12.49±3.90 ^a	10.40±0.13 ^{ab}	8.62±0.18 ^b	11.69±0.25 ^{ab}
谷氨酸	183.24±1.74 ^a	174.82±0.10 ^b	170.13±0.63 ^{bc}	172.74±3.03 ^{bc}	168.23±0.13 ^c	162.05±3.64 ^d	152.44±0.61 ^e
甘氨酸	13.34±0.03 ^a	11.98±0.10 ^{bc}	14.00±0.01 ^a	11.25±1.13 ^c	12.95±0.03 ^{ab}	12.07±0.65 ^{bc}	13.19±0.10 ^{ab}
丙氨酸	34.19±0.05 ^a	30.51±0.13 ^{ab}	33.47±0.05 ^a	26.34±5.76 ^{bc}	29.49±0.26 ^{abc}	24.66±2.10 ^c	31.56±0.16 ^{ab}

续表 5

游离氨基酸 (mg/100 g)	贮藏时间(d)						
	0	30	60	90	120	150	180
半胱氨酸	0.65±0.06 ^a	0.56±0.07 ^a	0.58±0.10 ^a	0.59±0.03 ^a	0.62±0.18 ^a	0.58±0.03 ^a	0.57±0.05 ^a
缬氨酸	6.49±0.03 ^a	5.84±0.11 ^{ab}	6.49±0.15 ^a	5.11±0.94 ^{bc}	6.10±0.36 ^a	4.84±0.14 ^c	6.46±0.15 ^a
蛋氨酸	3.67±0.11 ^a	3.36±0.08 ^{ab}	3.43±0.15 ^{ab}	3.29±0.01 ^{ab}	3.22±0.15 ^b	2.53±0.37 ^c	3.66±0.03 ^a
异亮氨酸	4.27±0.03 ^a	3.67±0.13 ^b	4.22±0.15 ^a	3.42±0.23 ^{bc}	4.04±0.14 ^a	3.11±0.07 ^{cd}	4.19±0.09 ^a
亮氨酸	9.10±0.00 ^{ab}	8.01±0.00 ^{bc}	9.63±0.07 ^a	7.14±1.22 ^c	8.61±0.15 ^{ab}	7.00±0.27 ^c	9.70±0.31 ^a
酪氨酸	6.18±0.38 ^{ab}	5.41±0.30 ^{abc}	5.55±1.33 ^{abc}	4.77±0.61 ^{bc}	5.94±0.33 ^{abc}	4.45±0.34 ^c	6.66±0.29 ^a
苯丙氨酸	5.53±0.32 ^{abc}	5.14±0.20 ^{bcd}	6.05±0.37 ^{ab}	4.42±0.81 ^d	5.37±0.24 ^{abcd}	4.66±0.23 ^{cd}	6.35±0.35 ^a
组氨酸	85.67±0.06 ^c	90.68±0.65 ^b	91.97±0.44 ^b	90.52±0.88 ^b	82.92±1.31 ^c	92.22±2.33 ^b	102.56±1.77 ^a
赖氨酸	14.52±0.01 ^a	11.29±0.06 ^c	12.54±0.01 ^b	10.63±1.00 ^c	12.89±0.21 ^b	11.53±0.44 ^c	11.05±0.02 ^c
精氨酸	18.90±0.22 ^a	15.99±0.24 ^{bc}	17.50±0.32 ^b	14.91±1.28 ^c	16.78±0.20 ^{bc}	14.96±0.47 ^c	16.23±0.00 ^{abc}
鲜味氨基酸	195.63±1.83 ^a	185.16±0.09 ^b	182.78±0.98 ^{bc}	182.57±3.57 ^{bc}	179.98±0.43 ^c	171.25±4.29 ^d	166.03±0.42 ^d
苦味氨基酸	154.33±0.75 ^b	149.39±0.36 ^{bc}	157.37±2.69 ^b	144.20±6.97 ^c	145.86±0.46 ^c	145.31±3.83 ^c	166.86±3.01 ^a

2.9 总相关性分析

为了进一步了解贮藏期间火腿肠风味特征的动态变化,对所有反映风味特征的指标进行了相关分析(图8)。酯类、酮类以及呋喃和噻吩的含量是反映火腿肠气味的主要参数,其中酮类以及呋喃和噻吩的含量与TBARS值和蛋白质羰基含量呈极显著正相关($P<0.001$);酮类含量与总巯基含量和不饱和脂肪酸呈极显著负相关($P<0.001$);酯类含量与不饱和脂肪酸呈显著正相关($P<0.01$)。这些参数与TBARS值、总巯基含量、蛋白质羰基含量、饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸之间的高度相关性表明,脂质氧化、蛋白质氧化和游离脂肪酸的氧化降解是影响气味的主要因素。正如前文所述,醛类含量的先增加后减少表明蛋白质与醛类等挥发性化合物的反应也可能是影响气味的因素之一。火腿肠贮藏过程中的滋味特征指标是鲜味、鲜味丰富度和苦味,它们与游离氨基酸的高

度相关性表明游离氨基酸含量的变化是滋味特征变化的关键因素。

3 结论

火腿肠在常温贮藏期间由于多种因素的影响会发生不同程度的风味变化,导致其在保质期内整体品质下降。电子鼻、GC-MS、游离脂肪酸和氧化检测结果表明,气味特征变化的诱导因素为:脂质氧化、游离脂肪酸的氧化降解、蛋白质氧化以及蛋白质与挥发性化合物之间的相互作用,其中主要的挥发性化合物为乙酸丙酯、3-甲基噻吩、丙酮和1-甲氧基-2-丙基乙酸酯;电子舌和游离氨基酸检测结果表明滋味特征的变化主要是鲜味的下降和苦味的增加,而谷氨酸和组氨酸含量的变化是导致鲜味和苦味变化的主要原因。本研究通过全面分析火腿肠在贮藏过程中气味和滋味的变化,为探讨市售火腿肠在保质期内风味劣化的原因提供了理论基础。

© The Author(s) 2025. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

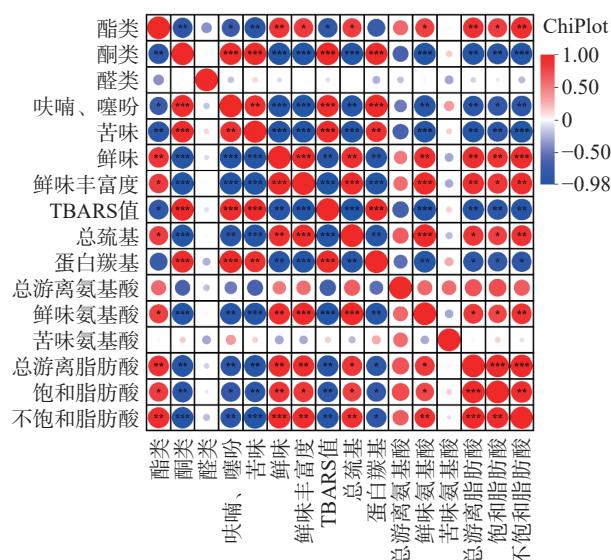


图8 风味与理化参数之间的相关性分析

Fig.8 Correlation analysis between flavor and physicochemical parameters

注: ***表示 $P<0.001$, **表示 $P<0.01$, *表示 $P<0.05$ 。

- [1] XU L, CAI C B, CUI H F, et al. Rapid discrimination of pork in Halal and non-Halal Chinese ham sausages by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and chemometrics[J]. *Meat Science*, 2012, 92(4): 506–510.
- [2] MAUGHAN C, TANSAWAT R, CORNFORTH D, et al. Development of a beef flavor lexicon and its application to compare the flavor profile and consumer acceptance of rib steaks from grass- or grain-fed cattle[J]. *Meat Science*, 2012, 90(1): 116–121.
- [3] SOHAIL A, AL-DALALI S, WANG J, et al. Aroma compounds identified in cooked meat: A review[J]. *Food Research International*, 2022, 157: 111385.
- [4] DASHDORJ D, AMNA T, HWANG I. Influence of specific taste-active components on meat flavor as affected by intrinsic and extrinsic factors: An overview[J]. *European Food Research and Technology*, 2015, 241(2): 157–171.
- [5] SUN W Z, ZHAO Q Z, ZHAO H F, et al. Volatile compounds

- of cantonese sausage released at different stages of processing and storage[J]. *Food Chemistry*, 2010, 121(2): 319–325.
- [6] ZHANG Y, SUN Y W, SONG H L. Variation in volatile flavor compounds of cooked mutton meatballs during storage[J]. *Foods*, 2021, 10(10): 2430.
- [7] 康馨樾, 陈泓帆, 毛竟竟, 等. 类球红细菌粗提物对贮藏期香肠挥发性风味物质和呈味氨基酸的影响[J]. 食品工业科技, 2023, 44(12): 353–362. [KANG X Y, CHEN H F, MAO J J, et al. Effects of *Rhodobacter sphaeroides* crude extracts on volatile flavor substances and flavor amino acids of sausages during storage[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(12): 353–362.]
- [8] HUANG J T, WANG Y Q, REN Y C, et al. Effect of inoculation method on the quality and nutritional characteristics of low-alcohol kiwi wine[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2022, 156: 113049.
- [9] WANG D, ZHANG J, ZHU Z S, et al. Effect of ageing time on the flavour compounds in Nanjing water-boiled salted duck detected by HS-GC-IMS[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2022, 155: 112870.
- [10] LIU L, LU S X, ZHANG W J, et al. Correlation investigation between core microbe inoculation and the evolution of flavor characteristics during the storage of sturgeon caviar (*Acipenser gueldenstaedtii*) [J]. *Food Research International*, 2023, 178: 113903.
- [11] 张桓, 许忠诚, 张兆丽, 等. 不同腌制方式对盐水鹅生坯保水性及蛋白质氧化的影响[J]. 食品工业科技, 2024, 45(4): 87–92.
- [12] ZHANG H, XU Z C, ZHANG Z L, et al. Effects of different pickling methods on the water retention and protein oxidation of salted goose raw material[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(4): 87–92.]
- [13] KOUTINA G, JONGBERG S, SKIBSTED L H. Protein and lipid oxidation in parma ham during production[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, 60(38): 9737–9745.
- [14] XIE Q S, XU B C, XU Y, et al. Effects of different thermal treatment temperatures on volatile flavour compounds of water-boiled salted duck after packaging[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2022, 154: 112625.
- [15] CAI Y J, ZHANG Z Y, WANG C L, et al. Application of electronic nose, electronic tongue intelligent detection combined with SPME-GC-MS in the identification of flavor characteristics of Yushu Yak[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(16): 348–357.]
- [16] HU Y Y, WANG J W, LIU Q, et al. Unraveling the difference in flavor characteristics of dry sausages inoculated with different autochthonous lactic acid bacteria[J]. *Food Bioscience*, 2022, 47: 101778.
- [17] LI L X, ZHANG H, LIN Y H, et al. Identification of panax notoginseng powders from different root parts using electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2023, 44(20): 321–329. [LI L X, ZHANG H, LIN Y H, et al. Identification of panax notoginseng powders from different root parts using electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Science*, 2023, 44(20): 321–329.]
- [18] 张景川, 张晓, 白铁成, 等. 基于近红外光谱与 PLS-DA 的红枣品种识别研究[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(8): 68–71. [ZHANG J C, ZHANG X, BAI T C, et al. Jujube species identification based on near infrared spectroscopy and PLS-DA[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2017, 38(8): 68–71.]
- [19] 潘婉舒, 胡先强, 张正义, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和 PLS-DA 分析不同季节早白尖红茶挥发性风味物质[J]. 食品工业科技, 2023, 44(1): 277–283. [PAN W S, HU X Q, ZHANG Z Y, et al. Identification of volatile flavor compounds of Zaobaijian black tea harvested in different seasons based on HS-SPME-GC-MS and PLS-DA[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(1): 277–283.]
- [20] ZHANG Q, MA J, YANG Y P, et al. Effects of *S. cerevisiae* strains on the sensory characteristics and flavor profile of kiwi wine based on E-tongue, GC-IMS and 1H-NMR[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2023, 185: 115193.
- [21] LIU H, WANG Z Y, ZHANG D Q, et al. Characterization of key aroma compounds in Beijing roasted duck by gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, odor-activity values, and aroma-recombination experiments[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(20): 5847–5856.
- [22] 李聪. 磷脂分子及加工工艺对盐水鸭特征风味形成影响研究[D]. 无锡: 江南大学, 2020. [LI C. Influence of phospholipid molecules and processing technology on characteristic flavor formation of water-boiled salted duck [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020.]
- [23] LI L, BELLOCH C, FLORES M. The Maillard reaction as source of meat flavor compounds in dry cured meat model systems under mild temperature conditions[J]. *Molecules*, 2021, 26(1): 223.
- [24] WANG Y D, YAN H, ZHUANG Y, et al. Effect of soy protein isolate, egg white protein and whey protein isolate on the flavor characteristics of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) surimi[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2023, 186: 115237.
- [25] KÜHN J, CONSIDINE T, SINGH H. Interactions of milk proteins and volatile flavor compounds: Implications in the development of protein foods[J]. *Journal of Food Science*, 2006, 71(5): R72–R82.
- [26] QIAN R, SUN C, BAI T, et al. Recent advances and challenges in the interaction between myofibrillar proteins and flavor substances[J]. *Frontiers in Nutrition*, 2024, 11: 1378884.
- [27] XUE C, YOU J, ZHANG H M, et al. Capacity of myofibrillar protein to adsorb characteristic fishy-odor compounds; Effects of concentration, temperature, ionic strength, pH and yeast glucan addition[J]. *Food Chemistry*, 2021, 363: 130304.
- [28] WANG H T, ZHU J M, ZHANG H W, et al. Understanding interactions among aldehyde compounds and porcine myofibrillar proteins by spectroscopy and molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 349: 118190.
- [29] 李鹏鹏, 温丽敏, 吕经秀, 等. 不同养殖模式克氏原螯虾 (*Procambarus clarkii*) 游离氨基酸的主成分分析及综合评价[J]. 食品科学, 2023, 44(16): 284–291. [LI P P, WEN L M, LU J X, et al. Principal component analysis and cluster analysis for evaluating free amino acids in crayfish (*Procambarus clarkii*) from different co-culture modes[J]. *Food Science*, 2023, 44(16): 284–291.]
- [30] 张佳伟, 汪峰, 韩森森, 等. 超声结合低温清卤两段热加工对鸡肉品质和风味的影响[J]. 食品工业科技, 2024, 45(3): 207–217. [ZHAG J W, WANG F, HAN S S, et al. Research on the effect of ultrasonic combined with low-temperature clear halogen two-stage thermal processing on chicken quality and flavor[J]. *Science and*

- Technology of Food Industry, 2024, 45(3): 207–217.]
- [31] DOMÍNGUEZ R, PATEIRO M, GAGAOUA M, et al. A comprehensive review on lipid oxidation in meat and meat products[J]. *Antioxidants*, 2019, 8(10): 429.
- [32] DONG C H, WANG B, LI F F, et al. Effects of edible chitosan coating on Harbin red sausage storage stability at room temperature[J]. *Meat Science*, 2020, 159: 107919.
- [33] AFZAL A, SAEED F, AFZAAL M, et al. The chemistry of flavor formation in meat and meat products in response to different thermal and non-thermal processing techniques: An overview[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2022, 46(10): e16874.
- [34] 代媛媛, 李美莹, 李琳, 等. 加工方式对牛肉蛋白质氧化的影响[J]. 食品工业科技, 2022, 43(2): 70–76. [DAI Y Y, LI M Y, LI L, et al. Effect of processing methods on protein oxidation of beef[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(2): 70–76.]
- [35] GUO X, WANG Y Q, LU S L, et al. Changes in proteolysis, protein oxidation, flavor, color and texture of dry-cured mutton ham during storage[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 149: 111860.
- [36] BATIFOULIER F, MERCIER Y, GATELLIER P, et al. Influence of vitamin E on lipid and protein oxidation induced by H_2O_2 -activated MetMb in microsomal membranes from turkey muscle[J]. *Meat Science*, 2002, 61(4): 389–395.
- [37] LUND M N, HEINONEN M, BARON C P, et al. Protein oxidation in muscle foods: A review[J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2011, 55(1): 83–95.
- [38] LIU L, ZHAO Y H, LU S X, et al. Metabolomics investigation on the volatile and non-volatile composition in enzymatic hydrolysates of Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) [J]. *Food Chemistry*-X, 2023, 17: 100569.
- [39] BYRNE D V, BREDIE W L P, MOTTRAM D S, et al. Sensory and chemical investigations on the effect of oven cooking on warmed-over flavour development in chicken meat[J]. *Meat Science*, 2002, 61(2): 127–139.
- [40] 王子凌, 张子豪, 曾璐瑶, 等. 不同卤制加工阶段中食盐添加量对小龙虾尾品质及挥发性风味的影响[J]. 食品科学, 2024, 45(11): 52–60. [WANG Z L, ZHANG Z H, ZENG L Y, et al. Effect of salt addition in different brining processing stages on the quality and volatile flavor of crayfish tails[J]. *Food Science*, 2024, 45(11): 52–60.]
- [41] 杨银, 梁建兰. GC-MS 结合电子鼻、电子舌分析 6 种糖炒燕山板栗的风味成分[J]. 食品工业科技, 2024, 45(2): 269–279. [YANG Y, LIANG J L. Analysis of flavor components of 6 kinds of Yanshan chestnut by GC-MS combined with electronic nose/electronic tongue[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2024, 45(2): 269–279.]
- [42] SZYMANSKA E, SACCENTI E, SMILDE A K, et al. Double-check: Validation of diagnostic statistics for PLS-DA models in metabolomics studies[J]. *Metabolomics*, 2012, 8(1): S3–S16.
- [43] LUO X Y, XIAO S T, RUAN Q F, et al. Differences in flavor characteristics of frozen surimi products reheated by microwave, water boiling, steaming, and frying[J]. *Food Chemistry*, 2022, 372: 131260.
- [44] BI Y Z, SHAN Q M, LUO R M, et al. Dynamic changes in water mobility and taste substances of cooked Tan lamb meat after chilled storage[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2023, 117: 105133.