

doi:10.11920/xnmdzk.2025.05.004

基于 HS-SPME-GC-MS 技术探究牦牛酸肉发酵过程中挥发性化合物的动态演变

张培婷,刘潇晨,王晨烁,周秉德,朱成林
(西南民族大学药学与食品学院,四川成都 610041)

摘要:旨在探究牦牛酸肉发酵过程中挥发性化合物的动态演变特征,分别在 0 d(D0)、15 d(D15)、30 d(D30) 和 45 d(D45) 取样,采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS)对其挥发性化合物进行测定.结果显示,通过 HS-SPME-GC-MS 技术共鉴定出 72 种挥发性化合物,涵盖酯类、醛类、醇类等.其中,酯类相对含量始终占主导地位,醛类和醇类相对含量呈先升后降趋势.特别是在 D30 组醛类相对含量达峰值(10.4%).PLS-DA 分析显示,D45 组与其他组样品具有明显区分度,共确定 7 种关键挥发性化合物对香气形成具有决定性作用(VIP>1).具体而言,D0 组是戊醇和辛酸乙酯对香气贡献显著;D15 组是庚酸乙酯;D30 组是四甲基吡嗪;而 D45 组则是芳樟醇、苯乙醇和丁酸乙酯.

关键词:牦牛肉;发酵酸肉;挥发性化合物;顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术;香气特征;动态演变

中图分类号:TS251.52

文献标志码:A

文章编号:2095-4271(2025)05-0500-09

Elucidating the dynamic change of volatile compounds during yak sour meat fermentation based on HS-SPME-GC-MS

ZHANG Peiting, LIU Xiaochen, WANG Chenshuo, ZHOU Bingde, ZHU Chenglin

(School of Pharmacy and Food, Southwest Minzu University, Chengdu 610041, China)

Abstract: The aim of this study was to investigate the dynamic change of volatile compounds during fermentation of yak sour meat by means of headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS), four fermentation stages (D0, D15, D30 and D45) were selected for sampling. The results showed that a total of 72 volatile compounds, covering esters, aldehydes and alcohols, were identified by HS-SPME-GC-MS. Among them, the relative contents of esters always dominated, and the relative contents of aldehydes and alcohols showed a tendency of increasing and then decreasing. The relative contents of aldehydes reached a peak (10.4%) in group D30. PLS-DA analysis showed that group D45 was clearly distinguishable from the samples of other groups, with a total of seven decisive key volatile compounds identified for aroma formation (VIP > 1). In detail, contributing significantly to the aroma in D0 group was pentanol and ethyl caprylate, in D15 group was ethyl heptanoate, in D30 group was tetramethylpyrazine, and in D45 group was linalool, phenylethanol and ethyl butyrate.

Keywords: yak meat; sour meat fermentation; volatile compounds; HS-SPME-GC-MS; aroma feature; dynamic evolution

酸肉是我国西南地区传统发酵肉制品,主要产自云南、贵州等地.该产品是通过混合肉、大米、盐或其

他调味料(如辣椒粉、胡椒和大蒜),自然发酵制成^[1].根据地域工艺差异,可细分为湖南湘西侗族酸肉^[2-3]、

收稿日期:2025-04-08

通信作者:朱成林(1991-),男,副教授,博士,研究方向:食品科学.E-mail:chenglin.zhu@swun.edu.cn

基金项目:四川省自然科学基金面上项目(2024NSFC0364);西南民族大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(ZYN2025083)

贵州荔波传统酸肉^[4]以及渝黔酸肉^[5]等品类.近年来,酸肉因其独特的营养价值受到广泛关注.酸肉发酵过程中,在微生物的作用下蛋白质分解为氨基酸,提升人体吸收效率,同时生成丰富的挥发性化合物,赋予产品独特风味.此外,发酵产生的乳酸使 pH 值降低,有效抑制腐败菌生长,从而延长保存期限并提升食用安全性.

牦牛是青藏高原特有的珍稀牛种^[6-7].近年来,牦牛肉凭借其高蛋白质含量(20%~23%)、丰富的不饱和脂肪酸(50%~55%)以及独特的风味,逐渐受到广泛关注,并被认为是一种环保、绿色且高营养的肉类来源^[8].已有研究表明,牦牛肉的香气与多种挥发性化合物密切相关,这些化合物主要包括醛类、醇类、酮类和烃类等^[9].张浩等人研究表明,酮类物质对牦牛肉制品风味的影响最大^[10];李昶甫等人研究发现,2,3-丁二酮、己醛和辛醛是影响牦牛肉干香气的主要挥发性化合物^[11].尽管目前关于牦牛肉制品风味的研究已较为丰富,但对于牦牛酸肉发酵过程中风味的动态变化的研究仍相对较少.

香气是食品感官属性的核心^[9].在发酵肉制品中,挥发性化合物的形成主要依赖于微生物与内源酶的协同作用.这些生物过程促进了脂肪、蛋白质及碳水化合物的降解,从而合成丰富的香气物质^[12].发酵肉制品中的挥发性化合物具有种类多样、含量差异显著的特征,可分为醇类、醛类、酸类、酮类、酯类及芳香族化合物等^[13].顶空固相微萃取技术(HS-SPME)是目前应用最普遍的挥发性物质富集技术之一,具有操作便捷、痕量检测、灵敏度高和分析周期短等技术优势.气相色谱-质谱联用技术(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)凭借其对挥发性化合物定性定量分析的精准性和高效性,已普遍应用在发酵肉制品香气物质检测中.例如,李武锋等人^[14]采用 HS-SPME-GC-MS 技术,研究了驴肉挥发性化合物的组成特征,并提出 1-辛烯-3-醇、1-辛醇和月桂醛是嫩度分级的关键挥发性化合物.Cheng 等人^[15]通过 GC-MS 技术,从低盐酸肉中鉴定出 107 种挥发性化合物.

本研究基于传统发酵工艺,以青藏高原牦牛肉为原料制备牦牛酸肉,自然发酵 0、15、30、和 45 d(D0、D15、D30、D45 组).运用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术(HS-SPME-GC-MS)系统分析牦牛酸肉

在发酵过程中挥发性化合物的动态演变.为开发具有高原特色的新型牦牛发酵肉制品提供理论支撑,为深度挖掘其独特香气奠定研究基础.

1 材料与方法

1.1 实验仪器与材料

1.1.1 实验仪器

ESJ-B 型电子天平购自沈阳龙腾电子有限公司;TRACE DSQ 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)购自美国 Thermo Electron 公司.

1.1.2 实验材料

食用盐、糯米、胡椒粉和新鲜牦牛肉购自成都邻里优选超市.

1.2 实验方法

1.2.1 样品制备

将牦牛肉切成 3 cm×5 cm×0.6 cm 的小块,与 5% 的盐(w/w)混合,在 4 °C 下腌制 2 h^[16],同时将糯米炒至金黄色并磨成颗粒(30 目).然后将腌制好的牦牛肉与 15% 的胡椒粉(w/w)、25% 的糯米粉(w/w)和 25% 的蒸糯米(w/w)混合.将制备的样品以 200 g 为单位分装于密封罐内,在室温(20±2)°C 下自然发酵^[17].实验设置 D0、D15、D30 和 D45 四个组,每组包括 3 个平行样品,以确保重现性.

1.2.2 挥发性化合物的测定

在周秉德等人^[18]方法上略加改进,采用 GC-MS 检测挥发性化合物.

采用固相微萃取 SPME 技术,将 5 g 肉糜状的牦牛酸肉样品放入 20 mL 的顶空瓶内,测定其挥发性成分.将顶空瓶放入加热器内 80 °C 平衡 10 min.用 50/30 μm DVB/CAR/PDM 材料的萃取头插入样品瓶中,萃取 30 min,萃取结束后,将萃取头缩回,立即将其插入气相色谱进样口分析(230 °C, 2 min).

GC 条件:参数为 30 m(柱长)×0.25 mm(内径)×0.25 μm(膜厚)的 TG-WAXMSB 色谱柱;进样口温度精确控制在 230 °C,不分流模式,初始色谱柱温度设置为 40 °C,保持 3 min,以 5 °C/min 的速度升至 210 °C,保持 5 min.载气为氦气(纯度>99.999%),载气流速 1.0 mL/min.

MS 条件:电离源温度 250 °C,电子轰击电离源 EI,电子能量 70 eV;传输线温度 230 °C;全扫描模式,

质量扫描范围 40-500 m/z ; 扫描时间 2 s.

定性定量分析:得到的总离子流图中各峰经质谱计算机数据系统检索及 NIST 和 Wiley 标准质谱图比对,同时采用化合物保留指数(Retention Index, RI)进行比对,保留 $RT > 700$ 的挥发性化合物,确定挥发性化合物成分,用峰面积归一化法计算各物质的相对含量.

1.3 数据分析

利用多种工具完成了数据可视化和分析.利用在线工具(<https://www.metaboanalyst.ca/>, <https://www.omicstudio.cn/>)进行偏最小二乘判别分析(PLS-DA)和数据交互分析并作图.采用 Origin 2021 软件对数据进行可视化处理.

2 结果与讨论

2.1 牦牛酸肉发酵过程中挥发性化合物成分变化

为探究牦牛酸肉发酵过程中挥发性化合物成分

的动态变化,分析了各组挥发性化合物的成分变化.如图 1 所示,在 D0、D15、D30 和 D45 组的牦牛酸肉样品中,分别定量到 35、43、46 和 41 种挥发性化合物.在未发酵的牦牛酸肉中检测到的挥发性物质最少,随着发酵时间的延长,牦牛酸肉中挥发性化合物的种类在 D30 组最多,可能与酸肉中内源酶的活性有关^[19],内源酶使大分子物质水解,生成大量风味前体物质,这些前体物质在后续过程中进一步转化,形成多种挥发性化合物,导致其种类增多.也有可能是在发酵过程中脂肪发生氧化反应,生成醛类、酮类等挥发性化合物^[20].D45 组中牦牛酸肉的挥发性化合物种类减少,这可能与微生物群落结构变化有关,随着微生物群落的变化会导致某些微生物的代谢产物减少或消失,香气物质种类和含量减少^[1].另外,在整个牦牛酸肉发酵过程中,有 18 种挥发性化合物是四组中共有的,有 7、4、5 和 8 种挥发性化合物是各组特有的物质.

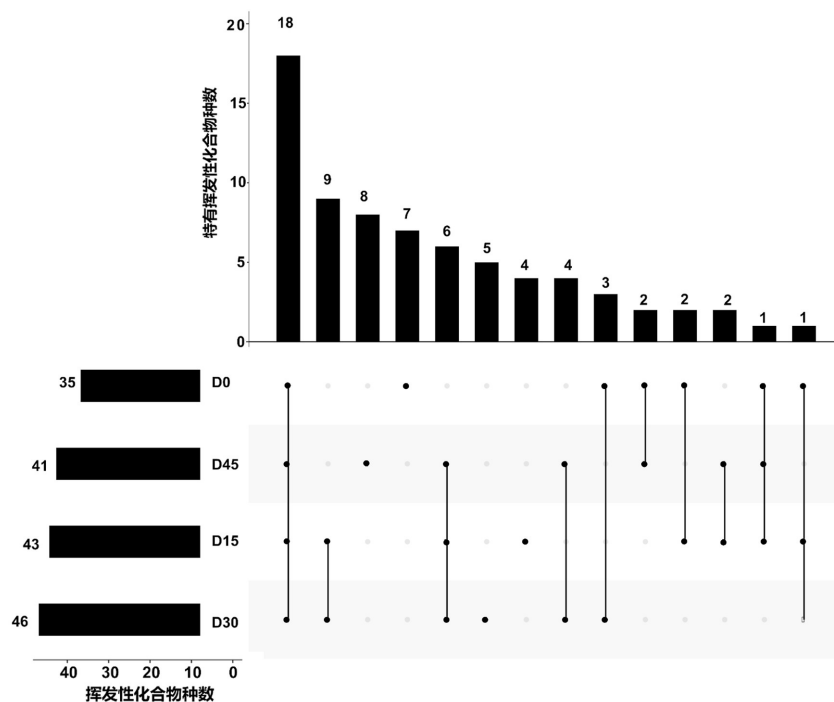


图 1 不同发酵时间牦牛酸肉挥发性化合物数量的 Upset 图

Fig.1 Upset plots of the number of volatile compounds in yak sour meat at different fermentation times

2.2 牦牛酸肉发酵过程中挥发性化合物的组分变化

为了探究牦牛酸肉发酵过程中挥发性化合物组分的动态演变,基于 GC-MS 分析了不同发酵阶段牦

牛酸肉的挥发性化合物.如表 1 所示,牦牛酸肉在发酵过程中共检出 72 种挥发性化合物.其中,酯类 31 种,醛类 7 种,醇类 10 种,酮类 2 种及其他 22 种.

表1 不同发酵时间牦牛酸肉的挥发性化合物
Table 1 Volatile compounds in yak sour meat of different fermentation time

化学名称	CAS	RT	SI	RSI	分子式	相对含量(%)			
						D0	D15	D30	D45
酯类									
苯乙酸乙酯	101-97-3	16.11	783	844	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	NA	1.02×10 ⁻² ± 8.74×10 ⁻³	NA	2.03×10 ⁻² ± 1.46×10 ⁻²
乙酸苯乙酯	103-45-7	16.58	826	882	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	NA	NA	NA	4.07×10 ⁻³ ± 3.13×10 ⁻³
丙酸乙酯	105-37-3	2.77	906	951	C ₅ H ₁₀ O ₂	NA	1.25×10 ⁻² ± 8.85×10 ⁻³	NA	7.03×10 ⁻³ ± 2.14×10 ⁻³
丁酸乙酯	105-54-4	3.56	923	931	C ₆ H ₁₂ O ₂	1.30×10 ⁻² ± 2.07×10 ⁻³	1.03×10 ⁻² ± 8.96×10 ⁻³	9.31×10 ⁻³ ± 8.53×10 ⁻³	1.43×10 ⁻² ± 3.24×10 ⁻³
庚酸乙酯	106-30-9	8.24	887	913	C ₉ H ₁₈ O ₂	1.84×10 ⁻² ± 1.55×10 ⁻³	1.21×10 ⁻² ± 3.52×10 ⁻³	1.08×10 ⁻² ± 6.63×10 ⁻³	1.50×10 ⁻² ± 6.95×10 ⁻³
辛酸乙酯	106-32-1	10.07	906	922	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	3.01×10 ⁻² ± 3.07×10 ⁻³	1.15×10 ⁻² ± 1.38×10 ⁻²	1.23×10 ⁻² ± 1.46×10 ⁻²	2.70×10 ⁻² ± 1.95×10 ⁻²
月桂酸乙酯	106-33-2	17	868	877	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	3.46×10 ⁻³ ± 2.32×10 ⁻⁴	4.42×10 ⁻³ ± 4.19×10 ⁻³	3.66×10 ⁻³ ± 1.38×10 ⁻³	2.58×10 ⁻³ ± 5.45×10 ⁻⁴
己酸甲酯	106-70-7	5.67	851	879	C ₇ H ₁₄ O ₂	NA	3.99×10 ⁻³ ± 3.03×10 ⁻³	5.23×10 ⁻³ ± 5.17×10 ⁻³	7.84×10 ⁻³ ± 5.56×10 ⁻³
异戊酸乙酯	108-64-5	3.93	866	867	C ₇ H ₁₄ O ₂	1.99×10 ⁻² ± 1.09×10 ⁻²	7.71×10 ⁻³ ± 1.71×10 ⁻³	6.28×10 ⁻³ ± 2.46×10 ⁻³	6.13×10 ⁻² ± 5.20×10 ⁻²
癸酸乙酯	110-38-3	13.65	873	893	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	6.28×10 ⁻³ ± 1.58×10 ⁻³	3.41×10 ⁻³ ± 2.05×10 ⁻³	7.12×10 ⁻³ ± 4.86×10 ⁻³	1.05×10 ⁻² ± 4.72×10 ⁻⁴
油酸乙酯	111-62-6	25.89	705	751	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	NA	2.67×10 ⁻¹ ± 0.38	3.55×10 ⁻³ ± 3.01×10 ⁻³	NA
5-甲基壬酸乙酯	116530-40-6	12.84	786	802	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	3.86×10 ⁻³ ± 2.73×10 ⁻³	NA	NA	NA
琥珀酸二乙酯	123-25-1	14.3	751	884	C ₈ H ₁₄ O ₄	NA	2.84×10 ⁻³ ± 2.04×10 ⁻³	3.52×10 ⁻³ ± 2.09×10 ⁻³	NA
壬酸乙酯	123-29-5	11.06	757	779	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	1.36×10 ⁻² ± 1.37×10 ⁻³	6.07×10 ⁻³ ± 6.27×10 ⁻³	7.35×10 ⁻³ ± 8.21×10 ⁻³	2.70×10 ⁻² ± 6.87×10 ⁻³
己酸乙酯	123-66-0	6.53	912	912	C ₈ H ₁₆ O ₂	0.74 ± 2.94×10 ⁻²	0.21 ± 0.28	0.20 ± 0.27	0.50 ± 0.16
乙酸异戊酯	123-92-2	4.62	747	850	C ₇ H ₁₄ O ₂	NA	9.43×10 ⁻⁴ ± 6.72×10 ⁻⁴	1.93×10 ⁻³ ± 1.71×10 ⁻³	1.20×10 ⁻² ± 7.84×10 ⁻³
十四酸乙酯	124-06-1	19.96	804	832	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	3.55×10 ⁻³ ± 5.77×10 ⁻⁴	8.23×10 ⁻³ ± 6.16×10 ⁻³	1.46×10 ⁻² ± 1.25×10 ⁻²	3.37×10 ⁻³ ± 2.44×10 ⁻³
乙酸乙酯	141-78-6	2.25	934	975	C ₄ H ₈ O ₂	NA	3.07×10 ⁻² ± 4.05×10 ⁻²	2.17×10 ⁻² ± 2.74×10 ⁻²	7.65×10 ⁻² ± 2.44×10 ⁻²
乙酸己酯	142-92-7	7.14	828	907	C ₈ H ₁₆ O ₂	NA	NA	NA	7.17×10 ⁻³ ± 2.85×10 ⁻³
己酸-3-甲基丁酯	2 198-61-0	10.51	777	797	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	2.70×10 ⁻³ ± 5.80×10 ⁻⁴	NA	2.66×10 ⁻³ ± 2.97×10 ⁻³	NA
2-羟基丁酸乙酯	52089-54-0	9.7	857	896	C ₆ H ₁₂ O ₃	NA	2.06×10 ⁻³ ± 2.07×10 ⁻³	4.02×10 ⁻³ ± 1.63×10 ⁻³	NA
戊酸乙酯	539-82-2	4.84	901	904	C ₇ H ₁₄ O ₂	9.47×10 ⁻³ ± 9.03×10 ⁻⁴	6.19×10 ⁻³ ± 2.46×10 ⁻³	8.21×10 ⁻³ ± 3.51×10 ⁻³	7.36×10 ⁻³ ± 8.71×10 ⁻⁴
9-十六碳烯酸乙酯	54546-22-4	23.06	854	885	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	NA	NA	4.55×10 ⁻³ ± 2.76×10 ⁻³	2.18×10 ⁻³ ± 5.35×10 ⁻⁴
甲酸丁酯	592-84-7	5.13	861	879	C ₅ H ₁₀ O ₂	3.77×10 ⁻³ ± 2.67×10 ⁻³	NA	NA	1.59×10 ⁻³ ± 1.17×10 ⁻³
己酸丙酯	626-77-7	7.97	774	799	C ₉ H ₁₈ O ₂	2.02×10 ⁻³ ± 1.29×10 ⁻⁴	NA	NA	2.97×10 ⁻³ ± 6.12×10 ⁻⁴
己酸丁酯	626-82-4	9.67	782	843	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	2.76×10 ⁻³ ± 1.27×10 ⁻⁴	5.03×10 ⁻³ ± 2.02×10 ⁻³	1.20×10 ⁻³ ± 9.37×10 ⁻⁴	NA
棕榈酸乙酯	628-97-7	22.74	857	865	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	5.89×10 ⁻³ ± 5.38×10 ⁻⁴	3.07×10 ⁻³ ± 2.60×10 ⁻³	8.30×10 ⁻³ ± 4.83×10 ⁻³	1.07×10 ⁻² ± 2.38×10 ⁻³
2-甲基丁酸乙酯	7452-79-1	3.75	892	928	C ₇ H ₁₄ O ₂	6.67×10 ⁻³ ± 3.28×10 ⁻³	1.63×10 ⁻³ ± 1.41×10 ⁻³	5.55×10 ⁻³ ± 1.69×10 ⁻³	2.27×10 ⁻² ± 1.86×10 ⁻²
亚油酸乙酯	7619-08-1	26.73	856	896	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	NA	NA	2.36×10 ⁻³ ± 4.67×10 ⁻⁴	NA
γ-壬内酯	104-61-0	19.89	710	874	C ₉ H ₁₆ O ₂	NA	NA	NA	3.19×10 ⁻³ ± 2.73×10 ⁻³
苯甲酸乙酯	93-89-0	14.24	752	860	C ₉ H ₁₀ O ₂	NA	3.05×10 ⁻³ ± 1.25×10 ⁻³	5.02×10 ⁻³ ± 2.73×10 ⁻⁴	5.50×10 ⁻³ ± 4.82×10 ⁻⁴
醛类									
苯乙醛	122-78-1	13.92	735	920	C ₈ H ₈ O	NA	NA	7.82×10 ⁻³ ± 8.72×10 ⁻³	2.44×10 ⁻³ ± 2.06×10 ⁻³
辛醛	124-13-0	7.44	754	932	C ₈ H ₁₆ O	NA	NA	2.45×10 ⁻² ± 2.94×10 ⁻²	4.38×10 ⁻³ ± 3.64×10 ⁻³
壬醛	124-19-6	9.39	909	913	C ₉ H ₁₈ O	2.77×10 ⁻² ± 9.70×10 ⁻³	2.59×10 ⁻² ± 1.00×10 ⁻²	3.28×10 ⁻² ± 1.95×10 ⁻²	3.25×10 ⁻² ± 5.41×10 ⁻³
十四醛	124-25-4	19.76	758	897	C ₁₄ H ₂₈ O	8.38×10 ⁻⁴ ± 5.96×10 ⁻⁴	NA	1.51×10 ⁻² ± 1.89×10 ⁻²	1.64×10 ⁻³ ± 2.73×10 ⁻⁴

(续表 1)

化学名称	CAS	RT	SI	RSI	分子式	相对含量(%)				
						D0	D15	D30	D45	
十五醛	2765-11-9	19.73	739	906	C ₁₅ H ₃₀ O	7.46×10 ⁻⁴ ± 5.46×10 ⁻⁴	NA	NA	NA	
1-十六醛	629-80-1	21.19	896	909	C ₁₆ H ₃₂ O	NA	9.16×10 ⁻³ ± 6.19×10 ⁻³	2.37×10 ⁻² ± 9.31×10 ⁻³	1.12×10 ⁻² ± 1.06×10 ⁻³	
正己醛	66-25-1	4.14	781	812	C ₆ H ₁₂ O	NA	NA	NA	1.12×10 ⁻² ± 1.28×10 ⁻²	
酮类										
2-戊酮	107-87-9	2.98	777	920	C ₅ H ₁₀ O	1.72×10 ⁻³ ± 3.12×10 ⁻⁴	NA	NA	NA	
2-庚酮	110-43-0	5.66	888	903	C ₇ H ₁₄ O	4.59×10 ⁻³ ± 6.90×10 ⁻⁴	NA	NA	NA	
醇类										
2-乙基己醇	104-76-7	11.09	806	920	C ₈ H ₁₈ O	NA	2.29×10 ⁻³ ± 2.05×10 ⁻³	NA	NA	
苜醇	100-51-6	17.66	860	908	C ₇ H ₈ O	NA	2.91×10 ⁻² ± 2.84×10 ⁻²	2.69×10 ⁻² ± 1.76×10 ⁻²	1.83×10 ⁻³ ± 1.36×10 ⁻³	
1-己醇	111-27-3	8.67	911	915	C ₆ H ₁₄ O	2.21×10 ⁻² ± 1.83×10 ⁻³	1.01×10 ⁻² ± 8.73×10 ⁻³	1.02×10 ⁻² ± 7.51×10 ⁻³	1.40×10 ⁻² ± 3.09×10 ⁻³	
1-庚醇	111-70-6	10.5	828	885	C ₇ H ₁₆ O	NA	NA	3.20×10 ⁻³ ± 3.40×10 ⁻³	NA	
1-辛醇	111-87-5	12.32	885	908	C ₈ H ₁₈ O	5.32×10 ⁻³ ± 1.90×10 ⁻³	NA	3.43×10 ⁻³ ± 1.72×10 ⁻³	NA	
1-壬醇	143-08-8	14.04	859	895	C ₉ H ₂₀ O	NA	8.65×10 ⁻³ ± 6.44×10 ⁻³	1.01×10 ⁻² ± 2.52×10 ⁻³	NA	
苯乙醇	60-12-8	18.18	806	912	C ₈ H ₁₀ O	3.46×10 ⁻³ ± 1.09×10 ⁻³	5.89×10 ⁻³ ± 2.96×10 ⁻³	4.72×10 ⁻³ ± 4.82×10 ⁻³	3.45×10 ⁻² ± 1.99×10 ⁻²	
4-甲基-1-戊醇	626-89-1	7.99	856	902	C ₆ H ₁₄ O	NA	NA	4.54×10 ⁻³ ± 3.53×10 ⁻³	NA	
戊醇	71-41-0	6.11	922	958	C ₅ H ₁₂ O	1.13×10 ⁻² ± 2.36×10 ⁻³	3.16×10 ⁻³ ± 2.66×10 ⁻³	4.87×10 ⁻³ ± 1.40×10 ⁻³	5.66×10 ⁻³ ± 2.56×10 ⁻³	
芳樟醇	78-70-6	12.11	702	826	C ₁₀ H ₁₈ O	1.21×10 ⁻³ ± 7.57×10 ⁻⁵	2.92×10 ⁻³ ± 3.07×10 ⁻³	6.41×10 ⁻³ ± 3.51×10 ⁻³	6.94×10 ⁻³ ± 4.99×10 ⁻³	
其他										
乙酸	64-19-7	12.99	748	967	C ₂ H ₄ O ₂	NA	NA	NA	2.44×10 ⁻³ ± 2.23×10 ⁻³	
1-己酸	142-62-1	18.75	717	826	C ₆ H ₁₂ O ₂	NA	1.72×10 ⁻² ± 1.86×10 ⁻²	1.60×10 ⁻² ± 1.42×10 ⁻²	NA	
3-乙酰基吡咯	1072-82-8	19.1	792	906	C ₆ H ₇ NO	NA	NA	NA	7.37×10 ⁻⁴ ± 6.00×10 ⁻⁴	
2-乙酰基吡咯	1072-83-9	19.11	815	876	C ₆ H ₇ NO	5.95×10 ⁻⁴ ± 4.30×10 ⁻⁴	NA	1.13×10 ⁻³ ± 1.24×10 ⁻⁴	NA	
四甲基吡嗪	1124-11-4	10.86	816	822	C ₈ H ₁₂ N ₂	1.51×10 ⁻³ ± 1.12×10 ⁻³	5.06×10 ⁻³ ± 5.01×10 ⁻³	1.99×10 ⁻¹ ± 2.75×10 ⁻¹	9.84×10 ⁻³ ± 5.51×10 ⁻³	
4-乙基苯酚	123-07-9	22.07	742	837	C ₈ H ₁₀ O	NA	NA	3.39×10 ⁻³ ± 2.40×10 ⁻³	NA	
2-乙基-5-甲基吡嗪	13360-64-0	9.24	778	938	C ₇ H ₁₀ N ₂	NA	6.23×10 ⁻³ ± 7.64×10 ⁻³	NA	NA	
2-乙基吡嗪	13925-00-3	8.33	723	822	C ₆ H ₈ N ₂	NA	1.91×10 ⁻³ ± 1.35×10 ⁻³	2.31×10 ⁻³ ± 1.72×10 ⁻³	NA	
嘧啶	289-95-2	6.23	788	920	C ₄ H ₄ N ₂	4.90×10 ⁻⁴ ± 3.51×10 ⁻⁴	NA	NA	NA	
D-甘露糖	3458-28-4	25.5	718	765	C ₆ H ₁₂ O ₆	NA	4.27×10 ⁻³ ± 3.09×10 ⁻³	NA	NA	
2-甲基嘧啶	5053-43-0	7.14	823	921	C ₅ H ₆ N ₂	2.95×10 ⁻³ ± 2.16×10 ⁻³	3.16×10 ⁻³ ± 2.74×10 ⁻³	NA	NA	
稻苯酰胺	82211-24-3	9.67	913	989	C ₁₉ H ₁₅ ClN ₂ O ₂	NA	NA	NA	9.25×10 ⁻³ ± 6.78×10 ⁻³	
2-乙基苯酚	90-00-6	22.07	840	863	C ₈ H ₁₀ O	NA	NA	NA	2.57×10 ⁻³ ± 1.95×10 ⁻³	
1-甲基吡咯	96-54-8	5.02	877	895	C ₅ H ₇ N	1.63×10 ⁻³ ± 1.19×10 ⁻³	NA	NA	NA	
1,1-二乙氧基乙烷	105-57-7	2.25	818	932	C ₆ H ₁₄ O ₂	2.67×10 ⁻² ± 4.51×10 ⁻³	NA	NA	NA	
十一烷	1120-21-4	4.14	780	805	C ₁₁ H ₂₄	9.45×10 ⁻⁴ ± 7.00×10 ⁻⁴	2.21×10 ⁻³ ± 2.32×10 ⁻³	NA	NA	
十二烷	112-40-3	4.06	735	851	C ₁₂ H ₂₆	NA	0.22 ± 0.31	0.23 ± 0.33	NA	
2,6-二甲基十二烷	17301-23-4	5.52	800	869	C ₁₃ H ₂₈	NA	1.64×10 ⁻³ ± 1.28×10 ⁻³	2.67×10 ⁻³ ± 2.37×10 ⁻³	NA	
2,6,11-三甲基十二烷	31295-56-4	6.27	840	865	C ₁₅ H ₃₂	NA	3.43×10 ⁻³ ± 2.92×10 ⁻³	NA	NA	
2,6,10-三甲基十二烷	3891-98-3	3.41	800	882	C ₁₅ H ₃₂	NA	4.84×10 ⁻³ ± 5.11×10 ⁻³	3.37×10 ⁻³ ± 2.79×10 ⁻³	NA	
缬烯炔	4630-07-3	15.06	868	899	C ₁₅ H ₂₄	5.99×10 ⁻³ ± 4.24×10 ⁻³	4.01×10 ⁻³ ± 3.59×10 ⁻³	NA	4.82×10 ⁻³ ± 2.17×10 ⁻³	
芳香双烯	489-39-4	15.03	870	904	C ₁₅ H ₂₄	NA	NA	7.73×10 ⁻³ ± 6.13×10 ⁻³	NA	

注:NA 表示未检出;RT 表示保留时间;SI 表示相似性指数;RSI 表示保留指数

2.3 牦牛酸肉发酵过程中各类挥发性化合物的变化

由图 2 可知,牦牛酸肉在发酵过程中,挥发性化合物的种类分布在不同组之间的差异较大.酯类在整个发酵体系中始终占据优势地位,其相对含量在各组间均保持最高水平.酯类作为牦牛酸肉中的特征挥发性化合物,对风味形成起关键作用.其形成主要是醇类与羧酸在酰基转移酶及酯酶催化作用下发生的酯化反应^[21].Zhao 等人在对猪肉酸肉和鹅肉酸肉挥发性化合物的研究中发现,酯类同样占据主导地位,进一步证实了酯类在发酵酸肉风味形成中的重要作用^[22].醛类的代谢途径具有双重来源:一方面通过脂质氧化降解产生,另一方面则来源于美拉德反应诱导的氨基酸降解途径.具体而言,在脂质氧化过程中,不饱和脂肪酸在热、光或酶的作用下,会生成一系列挥发性和非挥发性化合物,其中醛类是主要的挥发性产物^[23].美拉德反应则是通过 Strecker 降解使氨基酸脱羧和脱氨基形成醛类^[24].醛类普遍具有低阈值特性,其对整体香气轮廓的形成具有显著贡献^[16].在整个牦牛酸肉发酵过程中醛类的相对含量呈先增加后减少的趋势,有助于牦牛酸肉的香气更加浓郁.醇类化合物主要来自肉中醛酮类化合物的还原产物,以及不饱和脂肪酸的氧化,并且阈值较高,对牦牛酸肉香气影响较强^[25].在牦牛酸肉发酵过程中醇类的相对含量呈先增加后降低的趋势.

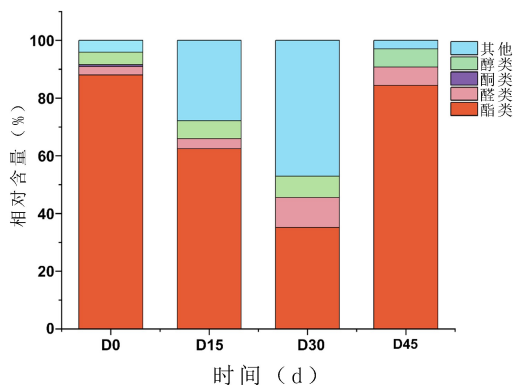


图 2 牦牛酸肉发酵过程中挥发性化合物相对含量堆叠图

Fig.2 Stacked plots of relative content of volatile compounds during fermentation of yak sour meat

2.3.1 酯类

如图 3 所示,酯类的相对含量在牦牛酸肉发酵过程中呈先降低后增加的趋势,而酯类的种类数却从发酵开始阶段的 17 种增加到了 24 种.原料中未检出的酯

类包括苯乙酸乙酯、乙酸苯乙酯、丙酸乙酯、油酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸己酯、亚油酸乙酯和 γ -壬内酯等.其中乙酯是牦牛酸肉发酵过程中最为丰富酯,这些物质的阈值较低,会赋予牦牛酸肉花香和果香^[26].同样,乙酸己酯会赋予牦牛酸肉令人愉快的果香,是发酵肉制品风味的关键贡献者^[22]. γ -壬内酯可能会赋予牦牛酸肉令人愉悦的味道,类似奶油或椰子香气^[27].

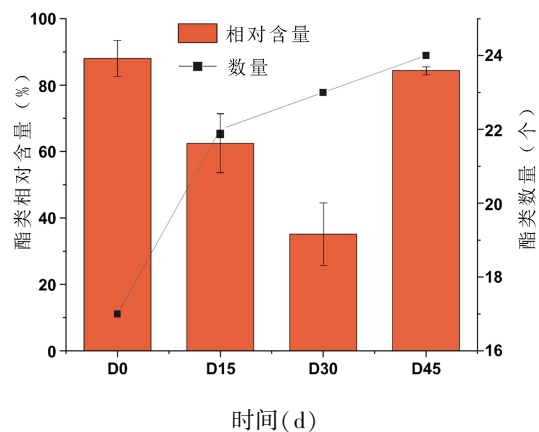


图 3 牦牛酸肉发酵过程中的酯类的变化

Fig.3 Change of esters during yak sour meat fermentation processing

2.3.2 醛类

如图 4 所示,醛类相对含量呈先增加后降低的趋势,但整体来看发酵过程中牦牛酸肉的醛类相对含量是呈增加趋势.在 D30 组最高为 10.40%,D45 组的相对含量为 6.34%.这可能是因为牦牛酸肉发酵 30 d 时,微生物群落处于活跃生长阶段,其代谢活动最为旺盛.微生物通过分泌胞外酶(如脂肪酶、蛋白酶等),促进脂肪和蛋白质的降解,生成醛类等挥发性风味物质^[28].Wang 等人研究表明,葡萄球菌属(*Staphylococcus*)和乳酸杆菌属(*Lactobacillus*)与醛类物质的产生有一定的相关性^[16].原料中未检出的挥发性化合物有苯乙醛、辛醛、1-十六醛和正己醛.醛类会显著影响发酵肉制品的风味,在牦牛酸肉中检出的苯乙醛会赋予其玫瑰香气,辛醛可为牦牛酸肉提供类似柑橘的香气^[15],而已醛通常用作氧化水平的指标,可以赋予水果、青苹果和蔬菜的香气^[28].

2.3.3 醇类

如图 5 所示,醇类的相对含量和种类数在牦牛酸肉发酵过程中呈先增加后降低的趋势,D30 组醇类相对含量最高为 7.44%.醇类的形成主要是通过乳糖发

醇和氨基酸代谢等途径.这些化合物不仅赋予产品独特的风味特征,还显著提升了牦牛酸肉的芳香品质,具体表现为鲜香、果香、植物清香及花香等^[29].

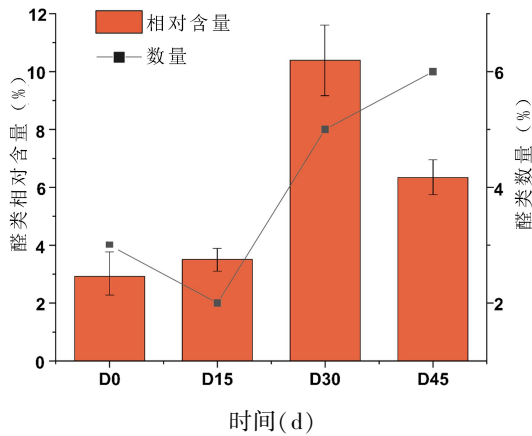


图 4 牦牛酸肉发酵过程中的醛类的变化

Fig.4 Change of aldehydes during yak sour meat fermentation processing

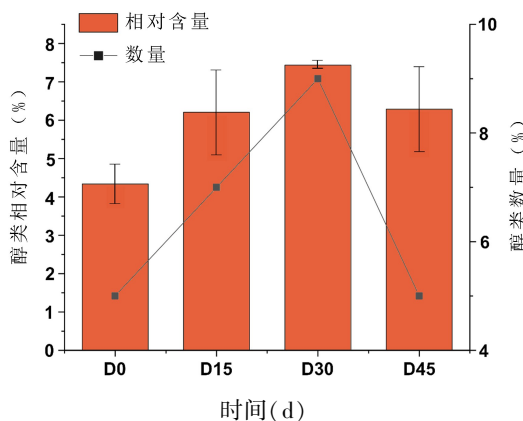


图 5 牦牛酸肉发酵过程中的醇类的变化

Fig.5 Change of alcohols during yak sour meat fermentation processing

2.4 牦牛酸肉发酵过程中挥发性化合物 PLS-DA 模型

如图 6 所示,为进一步探究牦牛酸肉发酵过程中挥发性化合物的变化,建立了 PLS-DA 模型.图 6(a)展示了偏最小二乘判别分析(PLS-DA)模型的得分图,能够有效区分发酵前后的牦牛酸肉.具体而言,发酵 15 d(D15)和 30 d(D30)的牦牛酸肉在挥发性化合物组成上存在部分重叠,而发酵 45 d(D45)的牦牛酸肉与其他三组样品能够明显区分开.

VIP 分数代表 PLS-DA 载荷平方的加权总和,用作评估单个变量对整体分类性能的贡献指标^[30].如图 6(b)的 VIP 得分图所示,确定了 7 种挥发性化合物(VIP>1).这 7 种挥发性化合物是导致 4 组牦牛酸肉风味特征变化的关键挥发性化合物,分别是芳樟醇、辛酸乙酯、四甲基吡嗪、苯乙醇、庚酸乙酯和 2-甲基丁酸乙酯和戊醇.其中,对 D0 组风味贡献最为显著的是戊醇和辛酸乙酯,戊醇的产生可能与氨基酸代谢和脂质氧化有关,具有特殊气味能为牦牛酸肉增添独特的风味,虽然其气味阈值相对较高,但在与其他风味物质协同作用下,可增强发酵肉的整体风味^[31],辛酸乙酯带有类似菠萝的香味^[32];D15 组为庚酸乙酯,庚酸乙酯通常带有果香和酯香,能够为发酵肉制品增添独特的风味这种香气可以掩盖肉类的腥味,共同促成了酸肉的特色香味,能显著增强发酵肉的风味复杂性和独特性^[32];D30 组为四甲基吡嗪,四甲基吡嗪通常被认为是一种关键的香气化合物^[33];D45 组为芳樟醇、苯乙醇和丁酸乙酯,芳樟醇和苯乙醇会赋予牦牛酸肉花香和玫瑰香,在增强酸肉整体香气中起重要作用^[34],2-甲基丁酸乙酯可以为牦牛酸肉提供糖果香味^[35].

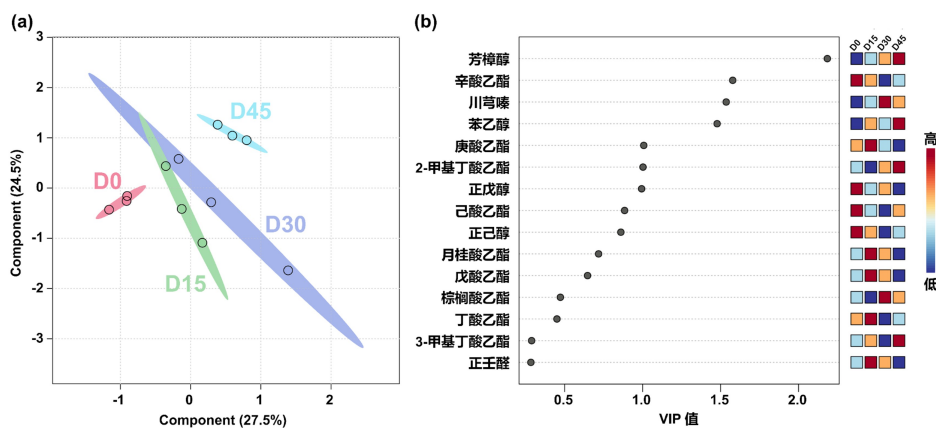


图 6 牦牛酸肉在发酵过程中挥发性化合物的 PLS-DA 模型

Fig.6 PLS-DA modeling of volatile compounds in yak sour meat during fermentation

3 结论

本研究系统分析了牦牛酸肉发酵过程中挥发性化合物的动态变化.通过 GC-MS 检测,共鉴定出 72 种挥发性化合物,主要分为酯类、醛类、醇类、酮类及其他.发酵时间会影响挥发性化合物的种类和相对含量,在整个发酵过程中酯类始终占据主导地位,其相对含量随发酵时间延长而增加.D30 组挥发性化合物种类最为丰富,表明发酵 30 d 是风味前体物质积累的关键阶段.PLS-DA 分析表明,D45 组样品与其他发酵阶段(D0、D15、D30)具有明显区分度.基于 VIP>1 的筛选标准,最终确定 7 种关键挥发性化合物对牦牛酸肉香气特征的形成具有决定性作用.

参考文献

- [1] LV J, XU W H, JI C F, et al. Relationships between the bacterial diversity and metabolites of a Chinese fermented pork product, sour meat[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2021, 56(6): 2742-2750.
- [2] MI R F, CHEN X, XIONG S Y, et al. Predominant yeasts in Chinese Dong fermented pork (Nanx Wudl) and their aroma-producing properties in fermented sausage condition[J]. *Food Science and Human Wellness*, 2021, 10(2): 231-240.
- [3] 高慢慢, 焦新雅, 张志胜, 等. 侗族传统发酵酸肉中乳酸菌的筛选、发酵特性及安全性分析[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(12): 94-99+105.
- [4] 杜斌, 韦曾传, 汪肖, 等. 侗族传统酸鱼中降亚硝酸盐乳酸菌的筛选、鉴定及其在发酵香肠中的应用[J]. *食品科技*, 2020, 45(1): 23-28.
- [5] 胡雪吟, 纪芯玥, 丁捷, 等. 中国传统酸肉制品研究现状及展望[J]. *食品与发酵科技*, 2018, 54(5): 67-70.
- [6] 王琳琳, 陈炼红. 麦洼牦牛肉和高山牦牛肉品质差异性的比较分析[J]. *西南民族大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(5): 449-457.
- [7] WANG G H, WANG G P, LI X P, et al. Detection of *Giardia duodenalis* assemblage E infections at the Tibetan Plateau Area; Yaks are suitable hosts[J]. *Acta Tropica*, 2017, 169: 157-162.
- [8] HUANG Q, DONG K, WANG Q, et al. Changes in volatile flavor of yak meat during oxidation based on multi-omics[J]. *Food Chemistry*, 2022, 371: 131103.
- [9] 蔡雨静, 张振宇, 王彩玲, 等. 电子鼻、电子舌结合 SPME-GC-MS 对青海玉树牦牛肉挥发性化合物分析[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(16): 348-357.
- [10] 张浩, 易宇文, 朱开宪, 等. 牦牛肉烤制过程中游离氨基酸对风味物质的影响[J]. *中国食品学报*, 2024, 24(9): 457-472.
- [11] 李昶甫, 邓静, 王天杨, 等. 干式熟成时间对牦牛肉品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2024, 45(15): 66-75.
- [12] WANG Z L, WANG Z X, JI L L, et al. A review: Microbial diversity and function of fermented meat products in China[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2021, 12: 645435.
- [13] MIAO J Y, ZHOU J L, LIU G, et al. Membrane disruption and DNA binding of *Staphylococcus aureus* cell induced by a novel antimicrobial peptide produced by *Lactobacillus paracasei* subsp. *tolerans* FX-6[J]. *Food Control*, 2016, 59: 609-613.
- [14] 李武峰, 邱丽霞, 关家伟, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和 OPLS-DA 模型探究不同嫩度驴肉的关键挥发性物质成分差异[J]. *畜牧兽医学报*, 2022, 53(12): 4258-4270.
- [15] CHENG L J, WANG Q, LI X F, et al. Exploring the influence and mechanism of different frying methods on the flavor quality of low-salt sour meat[J]. *Food Chemistry: X*, 2024, 23: 101591.
- [16] WANG Q, LI X F, XUE B, et al. Low-salt fermentation improves flavor and quality of sour meat: Microbiology and metabolomics[J]. *LWT*, 2022, 171: 114157.
- [17] ZHONG AA, CHEN W, DUAN Y F, et al. The potential correlation between microbial communities and flavors in traditional fermented sour meat[J]. *LWT*, 2021, 149: 111873.
- [18] 周秉德, 王晨烁, 马玉言, 等. 浸泡温度对维吾尔调和茶抗氧化能力和香气成分的影响[J]. *西南民族大学学报(自然科学版)*, 2024, 50(5): 482-491.
- [19] 刘夏磊, 刘芯如, 王雨恬, 等. 鲈鱼干加工过程中热处理及内源酶对风味形成的影响[J]. *食品科学*, 2022, 43(8): 220-226.
- [20] 韦友兵, 吴香, 周辉, 等. 萨拉米香肠发酵成熟过程中蛋白质水解及脂质氧化规律[J]. *食品科学*, 2019, 40(20): 67-73.
- [21] ZHONG AA, CHEN W, HU L, et al. Characterisation of key volatile compounds in fermented sour meat after fungi growth inhibition[J]. *LWT*, 2022, 165: 113662.
- [22] ZHAO X, FENG J Y, LAGHI L, et al. Characterization of flavor profile of "nanx wudl" sour meat fermented from goose and pork using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) combined with electronic nose and tongue[J]. *Foods*, 2023, 12(11): 2194.
- [23] 周琪, 张佳敏, 王博, 等. 肉制品风味形成机制及加工方式对风味影响的研究进展[J]. *西华大学学报(自然科学版)*, 2024, 43(4): 74-84.
- [24] HAO M, WANG W, ZHANG J M, et al. Flavour characteristics of fermented meat products in China: A review[J]. *Fermentation*, 2023, 9(9): 830.
- [25] 刘雅娜, 齐风敏, 王定云, 等. 宰后成熟过程对新疆鹅肉挥发性风味化合物的影响[J]. *食品科技*, 2018, 43(5): 138-144.
- [26] HU Y Y, WANG H, KONG B H, et al. The succession and correlation of the bacterial community and flavour characteristics of Harbin dry sau-

- sages during fermentation[J].LWT,2021,138:110689.
- [27] LI H Y, WU Q, LIU Q N, et al. Volatile flavor compounds of *Pugionium cornutum* (L.) gaertn. before and after different dehydration treatments [J]. *Frontiers in Nutrition*, 2022, 9: 884086.
- [28] ZHAO S S, YUE J Z, WANG Y, et al. The regulation of volatile flavor compounds in fermented meat products mediated by microorganisms: A review [J]. *Food Bioscience*, 2024, 62: 105180.
- [29] YANG Z H, LI J J, GUO X M. Comparative analysis of characteristic volatile compounds in five types of infant nutrition powders by HS-GC-IMS and GC-MS [J]. *Foods*, 2024, 13(5): 648.
- [30] ZHAO Z H, HAO Y F, LIU Y J, et al. Comprehensive evaluation of aroma and taste properties of different parts from the wampee fruit [J]. *Food Chemistry*: X, 2023, 19: 100835.
- [31] 张鹏, 赵金山, 臧金红, 等. 发酵肉制品中的特征风味与微生物之间的关系研究进展 [J]. *食品工业科技*, 2024, 45(2): 380-391.
- [32] 肖岚, 李燮昕, 鲜丹丹, 等. 入坛发酵对安岳坛子肉脂质代谢以及风味物质形成的影响 [J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(24): 140-147+152.
- [33] GAO X L, YAN S, YANG B, et al. A novel method for beef potentiator preparation and identification of its characteristic aroma compounds [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2014, 94(8): 1648-1656.
- [34] WANG S W, CHEN H T, SUN J, et al. Effects of cooking methods on aroma formation in pork: A comprehensive review [J]. *Food Chemistry*: X, 2023, 20: 100884.
- [35] CHA Y J, KIM J H, SIM J H, et al. Studies on the flavor compounds in traditional salt-fermented fishes [J]. *Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2020, 53(3): 259-272.
- (责任编辑: 和力新, 殷锋, 付强, 张阳, 肖丽; 英文编辑: 周序林, 郑玉才)