

猪肉的性气味及其检测技术的研究进展

杨 峰 张智勇

猪是世界上饲养量最大的畜种，也是最大的食用肉源。1988年，猪肉产量占全世界肉产量的33%，在我国则高达83%（中国商业年鉴1983）。猪肉的质地细腻，营养丰富，脂肪含量较高，深受广大消费者所喜食。因此改善猪肉的品质与风味，抑制、去除异味，是很有实际意义的。

猪肉异味并不象牛羊肉异味那样普遍，其中性气味是猪肉中最常见的一种异味。早在1936年Lerche就发现公猪肉中有一种与汗臭气、洋葱味、尿臊气相似的异味，他称之为“公猪味”（boar odor）。以后的研究者又发现不仅在公猪中，而且其他如去势猪、小猪、母猪等的肉中也会出现性气味，于是就改称这种气味为性气味（Swine Sex Odor，简称SSO）。

研究表明，性气味与猪肉中的 $C_{19}-\Delta^{16}$ 不饱和甾体化合物及吲哚类的杂环化合物等有关。 $C_{19}-\Delta^{16}$ 甾族雄激素是在公猪睾丸的间质细胞中产生，经血液输送到脂肪组织中贮存，在性冲动期间，被释放到循环系统及唾液腺中（Brooks等1989，郑亦辉1985），吲哚和粪臭素（即3-甲基吲哚）是猪体内的氨基酸代谢产物（Judge等1983）。猪肉的性气味与猪的性别、年龄等条件密切相关。一般说来，老猪比小猪性气味大，公猪比母猪大，未去势猪比去势猪大（Lerche1936）。有些母猪肉中带有性气味的原因是生猪中存在不正常的性状，导致了雌雄同体的存在，使一些母猪具有部分公猪的特征（Bishop 1969）。

为减少性气味，以往常在断乳前阉割小公猪。但是国外的研究者普遍认为去势猪的生长速度及瘦肉率下降，造成脂肪堆积，肉质下降，饲料利用率降低（Asghar等1988，

Singh等1988）。当然，国内目前存在着与此相反的看法（柴明达1988，韩陆奇1982）。在我国，有的养猪者不愿阉猪，所以晚阉或不阉。加上国内屠宰场、肉联厂、农贸市场等处的卫检监督人员在鉴别公猪及晚阉猪时往往仅凭感官检查，而不做其他试验，这样就可能造成漏检或误判。有些屠宰场甚至还没有这一检验项目。这样会导致公猪肉等混入消费领域（柴明达1988）。这种肉含有各种性气味物质，对热较为敏感，在低温时不易察觉，一经加热烹饪就会闻到明显的臊臭气，以致无法食用（Pearson等1969，Craig等1962，东北农学院等1987）。因此，如何及时准确地检出公猪肉及晚阉猪肉是一个重要的现实问题，迫切需要有一套简便快速而又准确的检验方法。同时，由于不同学科的互相渗透，一些先进的分析检测技术被引入这个领域，又促进了对猪肉性气味的研究的深入发展。

传统的检验方法有直接感官鉴别与加热法两种。近年来，国外又发展了仪器分析和生化标记等新方法。下面就猪肉的性气味的检测技术的研究进展作一简介。

一、直接感官鉴别法

这是一种最基本的方法，简便易行。

在屠宰场可以对猪的皮肤、脂肪、肌肉、生殖器及性气味等进行普查。在实验室检验或作市场调查时，对肉或肉制品的性气味的感官检验是一个主要项目。

Ciplef等（1981）用均为90公斤重的小母猪26头，阉猪26头（产后14天阉割）及快速育肥与慢速育肥的未阉公猪各25头，作性气味与猪排骨的其他指标的关系的研究发现，与小母猪及阉猪相比，公猪背脂及腹脂的性气味较大，碘值也较高。阉猪的排骨的

风味比小母猪及公猪的要好，风味最差的是快速育肥的公猪肉。

Desmoulin(1982)作消费市场调查时发现，公猪脂肪中雄甾酮的含量 $\leq 0.5\mu\text{g/g}$ ，而用公猪肉制作的干肠、火腿的含量为 \leq

$1\mu\text{g/g}$ 时感觉不出性气味，但雄甾酮一旦超过了这一限量，消费者就难于接受了。迄今为止，对性气味的质的阈值的研究结果见表1。有趣的是，人的性别对猪肉性气味的敏感性有很大差别（见表2）。

表1. 猪性气味的化合物及其气味阈值

| 化 合 物 名 称 | 气 味 阈 值 | 取 样 部 位 | 作 者 |
|---|----------------------------|------------------|-----------------------|
| 粪臭素 (3-甲基吲哚) | 0.24ppm | 脂 肪 | Mortensen 等 (1984) |
| | 0.2 ppm | | Singh 等 (1988) |
| 雄甾酮 | 1 $\mu\text{g/g}$ (对男性) | 脂 肪 | Desmoulin 等 (1981) |
| | 0.5 $\mu\text{g/g}$ | 脂 肪 | Desmoulin 等 (1982) |
| 5 α -雄甾-16-烯-3-酮 (简称5 α -An) | 0.4 $\mu\text{g/g}$ | 脂 肪 | Shenoy 等 (1982) |
| | 1 $\mu\text{g/g}$ | 合成纯品 (溶于棉子油中) | Brooks 等 (1989) |
| 5 α -雄甾-16-烯-3 α -醇 | 1 $\mu\text{g/g}$ | 同 上 | 同 上 |
| 5 α -雄甾-16-烯-3 β -醇 | 1 $\mu\text{g/g}$ | 同 上 | 同 上 |
| 5,16-雄甾-二烯-3 β -醇 | 10 $\mu\text{g/g}$ | 同 上 | 同 上 |
| 4,16-雄甾-二烯-3-酮 | 10 $\mu\text{g/g}$ | 同 上 | 同 上 |

表2. 性别对性气味物质雄甾酮的感性实验结果

| 受试者 性别人数 | 能闻到性气味的 比率 (%) | 作 者 |
|-------------|-------------------|----------------|
| 男女各100名 | 男54, 女76 | Klock (1961) |
| 男女各50名 | 男56, 女92 | Griffiths 1970 |

因此感官鉴定小组必须由一定数量不同性别的训练有素的人员组成。

二、加热鉴定法

目前，通常用的有四种，即煮沸法、炸煎法、烧烙法与脂肪融化法。仅靠感官检查生肉的性气味是不够的，因为猪肉性气味物质是水不溶性、醚溶性和不可皂化的，主要存在于猪肉脂肪中，且含碳数较高，其挥发

性较低，仅凭感官而不做加热试验，可能导致漏检或误判。因此有必要用加热法来补充直接感官法的不足 (Graig等1962, 吴信法1985, 纪晔等1987)。

三、比色法

1984年, Mortenson 等报导了一种用于屠宰线上检查大批猪胴体的半自动的比色法。该方法是从猪背脂肪中提取粪臭素，样品的滤液经过与Ehrlich (4-甲胺基苯甲醛) 反应，于580nm测定其显色产物的浓度，从而判断粪臭素的含量。

可是，该方法有明显的不足之处，即所用试剂可与许多一、二级胺、吲哚类衍生物及生物碱反应，所以特异性差，会造成大量的假阳性结果 (Garcla—Reguelro 等 1986,

Singh等1988)。

四、色谱与质谱法

1. 液相色谱法 (HPLC)

Garcla—Reguelro等(1986)和 Judge等(1988)分别报导了不需要衍生化的定量分析粪臭素与吲哚的HPLC法,其主要条件与结果见图1。尽管这两个同系物的吸收光谱相近,由于经过HPLC完全分离了两者,所以解决了比色法中两者相互干扰的问题。

高压液相色谱主要条件:

色谱柱Lichrosorb Rp—18 (4.6×250 mm)

流动相 甲醇与水(3:2)

检测器 紫外(225或280nm)

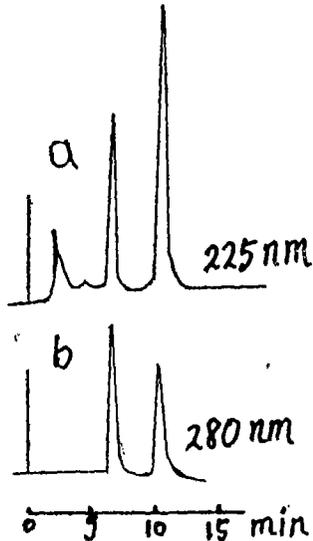


图1. 猪背脂肪样品的高压液相色谱分析峰1吲哚 峰2粪臭素

a图0.16AUFS b图0.08AUFS

2. 气相色谱与质谱联用法 (GC/MS, GC)

(1) 检测甾体激素

Beery等(1971)用两种前处理方法来收集猪肉性气味成分,即从猪脂肪中提取皂化组分(见图2),又于150℃用乙醚回流提取1~2天,再用液氮冷阱收集。用嗅觉与GC对照分析得到的三种浓缩的收集物(非羰基、含羰基组分及醚溶性挥发物)。

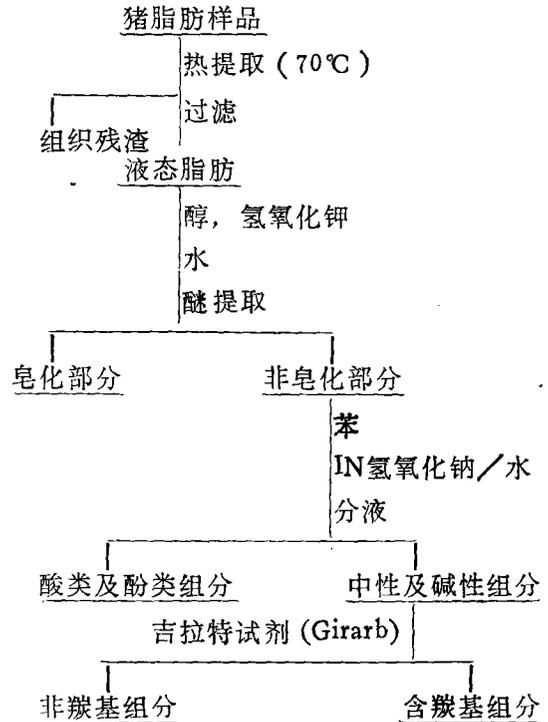


图2. 分离猪脂肪中非皂化组分的流程

Thompson (1977) 又用氘代对照的SIMGC/WS(单离子检测的色质联用法)定量分析了雄甾酮。此方法的优点是氘代物可作为用内标及载体,因用氘代与未氘代的雄甾酮的比例保持不变,所以自动检查了在分离分析时造成的化学损失与操作损失。两者的质谱图见图3。

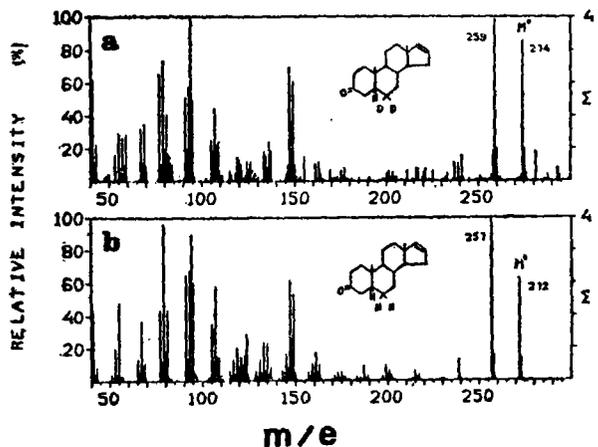


图3 氘代的(a图)与未氘代的(b图)的雄甾酮的质谱图

(2) 检测吲哚类化合物

Hanson (1980) 建立了测定猪肉脂肪中的吲哚与粪臭素的气相色谱方法。与测雄甾酮的方法相比, 测吲哚类化合物的结果与猪肉性气味的感官鉴定更符合。Peleraan (1985) 用选择性溶剂提取, 用灵敏的氮磷选择性检测器改进了原来的用水蒸汽蒸馏, 用火焰离子检测器的老方法, 克服了需样多、费时长、提取率低而不稳、仅能粗略估计等众多的缺点。其分析结果见图4。

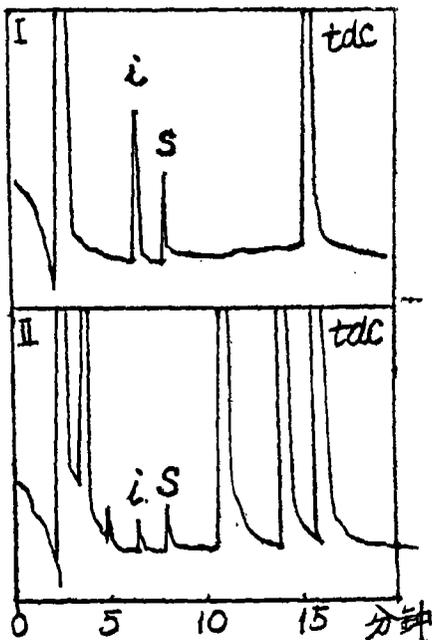


图4、标准品与公猪背脂肪样品的气相色谱

I、标准品吲哚(i)与粪臭素(S), 进样量均为1.5ng。

II、含吲哚类化合物的猪背脂肪的提取物, tdc, 为正十三烷基环己烷(内标)

同时, Peleraan (1985) 还用GC/MS和SIM MS进行了验证。得到的这两种吲哚类化合物的质谱特征见表3。

五、生化免疫标记法

近几十年来, 免疫标记的生化测定方法又从医药卫生研究方面引入到这个领域。Andrsen (1974) 用RI(放射免疫标记法) 测定了5 α -An。1988年Asghar等与Singh等又报导了更灵敏、操作简便的ELISA(酶联免疫标记法)。

现将Asghar的间接ELISA测猪脂肪中5 α -An的方法简介如下:

1、准备工作

(1) 合成抗原(5 α -An-胍-卵清蛋白)。因为甾体激素是生物小分子, 没有抗原性, 要与蛋白等大分子联接而获得抗原性。

(2) 接种BALBC母鼠, 产生抗5 α -An-胍-牛血清蛋白的单克隆抗体。

(3) 从猪脂肪中按Thompson(1977)及Slover(1983)法提取5 α -An。

2、间接竞争性ELISA法测定5 α -An, 操作流程如下:(见13页)

表3、吲哚类的质谱特征碎片及丰度

| 吲 哚 | | | 粪臭素(3-甲基吲哚) | | |
|-----|-----|--|-------------|-----|--|
| M/Z | 丰度 | 碎 片 | M/Z | 丰度 | 碎 片 |
| 117 | 100 | [M] ⁺ | 131 | 55 | [M] ⁺ |
| 90 | 46 | [C ₆ H ₅ -CH ₂] ⁺ | 130 | 100 | [C ₉ H ₉ N] ⁺ |
| 89 | 36 | ? | 103 | 10 | [C ₅ H ₅ -C=CH ₂] ⁺ |

该法当甾酮在0~5ng/ml范围内时最灵敏。抗体可稀释到2.5pg/孔或0.05ng/g脂肪。

也有一些学者经过比较粪臭素及5 α -An与猪肉性气味的关系, 认为测定粪臭素比测定5 α -An更具有适于反应猪肉品质的代表性

96个微孔的塑料板, 包被5 α -An脂—卵清蛋白, 于4 $^{\circ}$ C过夜

用PBS洗4次, 加1%卵清蛋白
于37 $^{\circ}$ C放置三十分钟

用PBS洗四次(同前)
加入提取样品(对照孔用游离的5 α -An)
加入抗体

于37 $^{\circ}$ C放置1小时

洗四次(同前)
加入羊抗鼠抗体—过氧化酶

于37 $^{\circ}$ C放置三十分钟

洗四次(同前)
加ABTS底物

显色

加终止剂
光度测定(405nm)

判断: 游离的5 α -An浓度越高光密度越低。

(Lunbatroem等1984, Mortensen等1986, Singh等(1988)用直接竞争性ELISA定量测定猪血清中的粪臭素, 并与脂肪样品进行了比较, 发现猪血清中粪臭素的量的个体变化大, 所以测猪背脂肪中的粪臭素能更好地反映猪的性气味。

当然ELISA方法也有其短处, 如塑料板吸附不均一, 蛋白的特异吸附以及抗体不纯净都会影响方法的特异性, 还会出现交叉反应等情况。但由于该法灵敏(比感官及仪器分析高一千倍)、简便(无需精密仪器)、省时(可于一小时内完成), 适于大规模检测(可以同时测几十甚至上百个样品), 具有相对特异性, 所以仍不失为检测猪肉性气味的一种较好方法, 有较宽的应用推广前景。

结束语

任何事物都不是绝对的, 人们对气味化

合物的感受也有量的界限。对某种物质的感觉是一个量变到质变的发展过程。以吡啶化合物为例, 当浓度非常稀薄时, 人闻不到气味, 量极少时有香味, 是香气组成成分(李玉振等1989, Ho等1983), 但当浓度超过一定界限时, 则导致了质变, 成为本文所讨论的猪肉性气味中的一种异味成分。

直到目前对猪肉性气味的研究也还没有完善。近几年又发现喂高脂肪低纤维饲料的猪, 因摄入的高脂肪抑制了猪体内作为色氨酸降解产物的粪臭素的产生, 尽管猪背脂肪中5 α -An的含量较高, 但其性气味却比预料的低。这预示着5 α -An要与粪臭素等化合物协同作用, 才能产生较高的性气味(Judge等1988)。Hansson等(1980)的试验也表明, 约50%的猪性气味的变化与雄甾酮和粪臭素的协同作用有关。Singh等(1988)推测粪臭素是由雄甾酮等疏水分子从血液转移到脂肪中, 两者存在一个化学平衡。

因此, 检测某一种化合物作为特征指标或采用复杂的多指标评分来判断与研究猪肉的性气味尚有待进一步探索。

Swine Sex Odor (SSO) and Developmente Detecting Techniques for SSO

Yang Zheng Zhang Zhi-yong
(Meat Research Center of China, Beijing 100075)

Swine Sex odor (SSO) is one of the important off-flavor factors for the quality of pork. Its producing mechanism, the main compounds responsible for SSO and their odor thresholds, inhibiting and detecting methods are the active areas for the specialists of meat quality. In this paper, development of SSO, research, especially the detecting techniques, will be introduced.

BASIC RESEARCH

- Tender Order of 13 different Pork Muscles
Liu Jia-Zhong et al..... (2)
- Purification and Characteristics of Creatinase in Porcine
Skeletal Muscle (Part B) Zeng Shi-yuan et al (4)
- Swine Sex-odour and Development of Its detecting Techniques
Yang Zheng et al..... (9)

PRACTICAL RESEARCH

- Application of Hemoglobin in Food
Li Guo-xuan (14)
- Sterilization and Fresh keeping of Nan An Pressed Duck (Ban Ya)
With Micro-wave Technology Zhou Yong-Chang et al..... (19)
- An Instance of HACCP Hygienic Management
Liu Ai-Pin et al..... (22)

PROCESSING TECHNOLOGY

- Nutrient Food for Baby—Liver Paste
Li Jing et al..... (24)
- Theory Basis of Process Technology for Dry meat Fillet
Qian Hua-min..... (26)
- Technology of “Nine Dragon” Pressed Duck (Ban Ya)
Zhen He..... (28)
- Process of salted Duck Egg With Chinese Prickly-ash
wang Zhao-liang (30)
- Modified Process of Red Sausage Smoking
Jia kun-ren et al (31)

QUALITY CONTROL

- Phys-chemical and Microbiological Features of Chinese Pressed
Duck (Ban Ya) wang wei (32)
- Varying Quality of Carcass and Meat Cuts in Cold storage
Zhu Yao..... (33)
- Hygienic Control of Raw Meat for Cooked Meat Products
Jiang kai-lian..... (40)
- Determination for volatile Basic Nitrogen of Retail Fresh Meat
Zhang kun-shen- (42)

SPECIAL TOPICS

- Laying out and Hygienic Management of Packing Room for Cooked
Meat Products Zhan Cun-lai (44)
- Effect of Pig Starvation on Meat Quality
Zhou cheng-wen (46)
- Cooking Meat in Vacuum and Low Temperature
Guo Hong (48)
- Freezer Burn of Meat
Yang Chuan-shun..... (49)

WINDOW ON THE WORLD

- Management Regulation of Slaughter Houses and Facilities In Canada
(Part Five) Zhang Xiao-ruo (51)