

气相色谱-嗅闻-质谱联用分析牦牛肉的“膻味”成分

吕玉¹, 史智佳², 曲超², 贡慧¹, 乔晓玲^{1,*}

(1.中国肉类食品综合研究中心, 北京 100068; 2.肉类加工技术北京市重点实验室, 北京 100068)

摘要: 采用同时蒸馏提取制样, 通过气相色谱-嗅闻-质谱联用对熟牦牛肉的挥发性风味物质进行分析, 共检测出72种化合物, 其中酯类4种、羰基化合物31种、醇类6种、烃类13种、醚类1种、酚类2种、杂环化合物7种, 含硫化物6种、未知化合物2种。通过嗅闻仪检测表明: 异丁酸、丁酸、1-戊烯-3-酮、2,3-戊二酮4种化合物具有强烈的刺激性气味, 对牦牛肉腥膻味的形成影响较大。

关键词: 牦牛肉; 膻味; 气相色谱-质谱-嗅闻联用

Analysis of Odor-Active Compounds of Yak Meat by GC-O-MS

LÜ Yu¹, SHI Zhi-jia², QU Chao², GONG Hui¹, QIAO Xiao-ling^{1,*}

(1. China Meat Research Centre, Beijing 100068, China; 2. Beijing Key Laboratory of Meat Processing Technology, Beijing 100068, China)

Abstract: The flavor compounds of cooked yak meat were investigated by gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS) and simultaneous distillation extraction (SDE). A total of 72 flavor compounds were identified including 4 esters, 31 carbonyl compounds, 6 alcohols, 13 hydrocarbon compounds, 1 ether, 2 phenolic compounds, 7 heterocyclic compounds, 6 sulfur-containing compounds and 2 unknown compounds. Meanwhile, 2-butanolic acid, butanoic acid, 1-penten-3-one and 2,3-pentanedione were identified by olfactometry to have a strong pungent odor, which made a great contribution to the formation of the disgusting odor of yak meat.

Key words: yak meat; disgusting odor; gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS)

中图分类号: TS251

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 02-0209-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201402040

牦牛是适应高原恶劣环境的特有物种, 被誉为“高原之舟”。在当今世界环境污染和环境破坏日趋严重的情况下, 牦牛因生活在污染较少的高原地带, 越来越引起国内外学术界和商业界的兴趣和关注。研究^[1-6]表明: 牦牛肉蛋白含量高、脂肪含量低、维生素含量丰富且安全无污染, 在国际市场上具有明显的竞争优势。但通过调查发现, 一些地区的牦牛肉具有一种特别的“膻味”, 这可能是由于牦牛成长过程中所食牧草、品种、年龄、性别、部位、屠宰后的处理方式等不同造成的。本实验通过气相色谱-嗅闻-质谱 (gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS) 联用技术对牦牛肉的挥发性风味物质进行分析, 以期发现对牦牛肉“腥膻”味形成起重要作用的化合物, 从而为开发优质除膻剂提供技术支持, 为生产过程中提高牦牛肉的风味品质提供理论依据。

收稿日期: 2013-08-13

基金项目: “十二五”农村领域国家科技计划项目 (2012BAD28B01)

作者简介: 吕玉 (1985—), 女, 工程师, 硕士, 研究方向为肉品加工与风味分析。E-mail: lvyu1225@126.com

*通信作者: 乔晓玲 (1964—), 女, 教授级高级工程师, 本科, 研究方向为肉品科学和加工技术。E-mail: cmecsen@126.com

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

牦牛肉 青海一食品公司; 系列烷烃 ($C_6 \sim C_{20}$, 色谱纯)、正戊烷、无水乙醚 北京化学试剂公司。

1.2 仪器与设备

7890A-7000气相色谱-质谱联机 美国Agilent公司; Sniffer9000嗅闻仪 瑞士Brechtbühler公司; DB-WAX毛细管柱 美国J&W Scientific公司; 氮吹仪 上海乔跃电子有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品前处理

生鲜牦牛肉整体气味较淡, 青草味、焦甜味比较突出, 无突出的膻味。通过对生牦牛肉的挥发性物质进行分析验证发现: 生牦牛肉整体挥发性成分含量较低, 已

醛（青草味）、糠醛（焦糖、甜味）含量较高，无明显异味存在。

但通过预实验发现，牦牛肉煮制后，在不添加香辛料的情况下，整体膻味强烈。因此，为了更好的分析牦牛肉的挥发性膻味成分，将生鲜牦牛肉按通常的加工工艺，按肉:水=1:1.5的比例加水，添加4%食盐（以肉质量计），大火煮制30 min，小火煮制30 min后留样待测。

1.3.2 同时蒸馏法提取挥发性风味成分

将煮制后的牦牛肉样取250 g放入1 000 mL圆底烧瓶中，加入沸石和500 mL蒸馏水后，放在电热套上固定，然后接上同时蒸馏提取装置，加热至沸腾；在100 mL圆底烧瓶中放入40 mL正戊烷与20 mL无水乙醚，于40 ℃水浴锅中加热，用同时蒸馏提取器提取3 h；合并提取液。提取液首先用无水Na₂SO₄除去水分，然后过滤得到无水的提取液，最后将提取液用氮吹仪在37 ℃水浴条件下浓缩至1 mL，供GC-O-MS分析鉴定。

1.3.3 GC-O-MS检测分析

样品进样后，通过气相毛细管柱进行分离，然后按1:1的比例分流后分别进入质谱检测器及嗅闻检测仪。

本实验采用DB-WAX（30 m×250 μm，0.25 μm）毛细管柱来分离熟牦牛肉的挥发性成分；采用高纯氮气作载气（恒流模式，流速1.2 mL/min）；进样口温度250 ℃；分流比5:1；气相色谱程序升温：起始40 ℃，保持3 min，以5 ℃/min升到200 ℃，维持0 min，再以10 ℃/min升到230 ℃保持3 min。

质谱离子化方式：电子电离；电子能量：70 eV；离子源温度：230 ℃；四极杆温度：150 ℃；溶剂延迟：4 min；质谱质量扫描范围40~600 u。化合物的质谱鉴定在谱库NIST 05a中进行。连接嗅闻检测仪的传输线温度为280 ℃。

1.4 数据处理方法

挥发性风味物质是由质谱结果、化合物保留指数（retention index，RI）比对和嗅闻气味描述3个方法共同确定的。质谱结果通过NIST 05a检索得到；根据待测化合物RI值及气味描述通过专门的香味分析数据库及相关文献^[7-15]报道比对得到嗅闻所检测的化合物。

通过化合物与相同条件下系列正构烷烃的保留时间计算RI值的计算公式如下：

$$RI=100N+100n(t_{Ra}-t_{RN})/(t_{R(N+n)}-t_{RN})$$

式中：N为烷烃的碳原子数；n为两个烷烃碳原子数的差值；t_{Ra}、t_{RN}和t_{R(N+n)}分别为待测化合物的保留时间、低碳原子数烷烃的保留时间和高碳原子数烷烃的保留时间。

2 结果与分析

通过同时蒸馏法提取熟牦牛肉的挥发性风味物质，GC-O-MS结合进行分析，所得检测结果见表1。

表1 GC-O-MS结合分析所得熟牦牛肉的挥发性风味物质
Table 1 Analysis results of flavor compounds in cooked yak meat by GC-O-MS

序号	化合物	RI	文献相应化合物RI	香气描述	鉴定方法
酯类					
1	丁酸丁酯 ^d	1 854			MS
2	γ-辛内酯 ^d	1 897			MS
3	邻苯二甲酸二甲酯 ^d	2 274			MS
4	邻苯二甲酸二丁酯 ^d	2 673			MS
羰基化合物					
5	戊醛 ^a	936	941	葱香、肉香M ^e	MS, RI, aroma
6	己醛 ^c	1 075	1 083		MS, RI
7	庚醛 ^a	1 160	1 160	爆米花、醛味M ^e	MS, RI, aroma
8	辛醛 ^a	1 287	1 290	硫味、肉香M/W ^e	MS, RI, aroma
9	2-十一烯醛 ^d	1 375			MS
10	壬醛 ^a	1 393	1 390	甜、焦味、肉香M ^e	MS, RI, aroma
11	(E)-2-辛烯醛 ^a	1 404	1 408	肉香、烧饼S ^c	MS, RI, aroma
12	糠醛 ^a	1 436	1 444	甜、烤地瓜S ^c	MS, RI, aroma
13	(E,E)-2,4-庚二烯醛 ^a	1 462	1 468	烤、油腻W ^e	MS, RI, aroma
14	癸醛 ^a	1 487	1 488	甜味W ^e	MS, RI, aroma
15	苯甲醛 ^a	1 495	1 499	杏仁、坚果味W ^e	MS, RI, aroma
16	(Z)-2-壬烯醛 ^a	1 519	1 520	烤味W ^e	MS, RI, aroma
17	(E,Z)-2,6-壬二烯醛 ^b	1 575	1 582	黄瓜、清香W ^e	RI, aroma
18	苯乙醛 ^d	1 624			MS
19	(E,E)-2,4-壬二烯醛 ^a	1 682	1 685	烤味M ^e	MS, RI, aroma
20	4-乙基苯甲醛	1 690			MS
21	(E)-2-十三碳烯醛 ^a	1 741	1 740	花生香、烤香S/M ^e	MS, RI, aroma
22	(E,E)-2,4-癸二烯醛 ^a	1 800	1 803	油炸方便面S/M ^e	MS, RI, aroma
23	1-戊烯-3-酮 ^b	1 021	1 015	烤香、橡胶、胶皮M/W ^e	RI, aroma
24	2,3-戊二酮 ^b	1 030	1 040	焦味、橡胶M/W ^e	RI, aroma
25	2-壬酮 ^d	1 379			MS
26	4-羟基-4-甲基环己酮 ^d	1 676			MS
27	乙酸 ^a	1 427	1 427	酸M ^e	MS, RI, aroma
28	丁酸 ^a	1 621	1 623	刺激、橡胶、焦糊M/W ^e	MS, RI, aroma
29	异丁酸 ^a	1 786	1 791	农药、刺激M ^e	RI, aroma
30	己酸 ^d	1 815			MS
31	辛酸 ^d	2 044			MS
32	正癸酸 ^d	2 253			MS
33	月桂酸 ^d	2 464			MS
34	N-棕榈酸 ^d	2 888			MS
35	棕榈油酸 ^d	2 950			MS
醇类					
36	正己醇 ^d	1 347			MS
37	2-乙基-1-己醇 ^d	1 482			MS
38	芳樟醇 ^a	1 527	1 530	甜味、果香味W ^e	MS, RI, aroma
39	1-辛醇 ^d	1 550			MS
40	α-松油醇 ^a	1 706	1 706	牙膏、清新W ^e	MS, RI, aroma
41	1-癸醇 ^d	1 753			MS
烃类					
42	乙苯 ^d	1 117			MS
43	邻二甲苯 ^d	1 124			MS
44	β-蒎烯 ^a	1 127	1 120	烤香、焦味M/W ^e	MS, RI, aroma
45	对二甲苯 ^d	1 130			MS
46	β-月桂烯 ^d	1 140			MS
47	D-柠檬烯 ^d	1 187			MS
48	苯乙烯 ^d	1 244			MS
49	(E)-2-十四碳烯 ^d	1 335			MS
50	2-乙基-1,4-二甲苯-苯 ^d	1 341			MS
51	1-十四碳烯 ^d	1 601			MS

续表1

序号	化合物	RI	文献相应化合物RI	香气描述	鉴定方法
52	8-十七碳烯 ^d	1 658			MS
53	萘 ^d	1 722			MS
54	2-甲基萘 ^d	1 833			MS
醚类化合物					
55	茴香脑 ^d	1 810			MS
酚类化合物					
56	苯酚 ^d	1 987			MS
57	对甲酚 ^d	2 063			MS
杂环化合物					
58	2-戊基呋喃 ^a	1 219	1 222	葱香、烧饼、维生素M ^c	MS, RI, aroma
59	2,6-二甲基吡嗪 ^a	1 320	1 329	烧饼、烤坚果S/M ^c	MS, RI, aroma
60	2-巯基-4-苯基噻唑 ^d	1 491			MS
61	5-甲基-2-呋喃甲醛 ^a	1 568	1 565	坚果、烤W ^c	MS, RI, aroma
62	2-乙酰基噻唑 ^a	1 638	1 635	烤香、烧饼M/W ^c	MS, RI, aroma
63	2-呋喃甲醇 ^a	1 649	1 655	甜味W ^c	MS, RI, aroma
64	2-(2-噻吩基)呋喃 ^b	1 820	1 825	油脂、肉香、硫M ^c	RI, aroma
含硫化合物					
65	甲基丙基二硫醚 ^d	1 165			MS
66	二乙基二硫醚 ^c	1 201	1 208		MS, RI
67	二(1-甲基乙基)二硫醚 ^d	1 241			MS
68	2-甲基-3-呋喃硫醇 ^b	1 314	1 310	肉香、烤味M/W ^c	RI, aroma
69	巯基丙酮 ^b	1 338	1 335	葱香、烤香、肉香S/M ^c	R, aroma
70	二甲基三硫化物 ^a	1 362	1 366	肉香、蔬菜香、锈味M ^c	MS, RI, aroma
未知化合物					
71	未知 ^b	996		葱香、VB ₁ 、肉香M/W ^c	RI, aroma
72	未知 ^b	1 713		芝麻盐、烤香W ^c	RI, aroma

注: a. 化合物由3种方法共同鉴定确认的, 3种方法分别是质谱检测、相同色谱柱上保留指数的比对和气味描述; b. 该化合物质谱信号太弱难以判断, 化合物仅根据保留指数和化合物的气味描述进行判断; c. 该化合物在嗅闻口未检测到其气味, 仅根据质谱检测结果和保留指数进行判断; d. 查阅相关文献, 该化合物未找到相匹配的保留指数, 嗅闻口也未感觉到气味, 仅被质谱检测到; e. 香气描述后所标W表示气味较弱, M表示气味中等强度, S表示气味很重, S/M、M/W表示气味强度在两者之间, 无法严格界定。

由表1可看出, GC-O-MS联用分析熟牦牛肉, 共检测出72种化合物。其中酯类4种、羧基化合物31种(其中醛类、酮类、酸类化合物分别有18、4、9种)、醇类6种、烃类13种、醚类1种、酚类2种、杂环化合物7种, 含硫化合物6种, 未知化合物2种。72种化合物中由质谱检测结果、匹配保留指数、气味描述3种方法共同检测出的有24种; 仅通过匹配保留指数和气味描述检测出的化合物9种; 通过质谱和匹配保留指数共同检测的化合物有2种; 剩余37种化合物仅由质谱检测到。

煮制后的牦牛肉, 通过感官评价, 整体是肉香味中伴着膻味。牦牛肉的整体风味是多种化合物相互协同作用形成的, 并不是由某一种或几种化合物单独形成的。通过嗅闻仪对所检化合物的气味描述, 异丁酸(农药、刺激)、丁酸(刺激、橡胶、焦糊)、1-戊烯-3-酮(烤香、橡胶、胶皮)、2,3-戊二酮(焦味、橡胶)4种化合物具有强烈的刺激性气味, 对牦牛肉膻味的形成影响较大。丁酸、异丁酸一般具有持久、刺鼻、酸败的奶油气

息; 而1-戊烯-3-酮具有香辣、胡椒、大蒜、洋葱的气味, 并有鱼香、醚香; 2,3-戊二酮则具有奶油、焦糖香气^[16], 但由于4种化合物的香味阈值较低, 煮熟的牦牛肉中其整体气味比较浓烈, 呈现出不易被人接受的不良气味, 影响了牦牛肉的整个风味体系。

对甲酚这种酚来源于牧草中的木质素, 其含量可以说明动物的放养程度^[17], 有文献^[18]称该化合物与反刍动物的“膻味”有关; Schreurs等^[19]指出这类来自牧草中特殊成分的挥发性化合物会使得肉品风味更不易被消费者所接受; 李永鹏等^[20]研究发现, 牦牛屠宰后, 肉的宰后成熟过程可减少对甲酚等牧草中特殊成分对牦牛肉风味的不良影响, 有利于牦牛肉风味的改善。本实验也检测到了对甲酚, 但是仅由质谱检测到, 并未有实验员通过嗅闻仪感受到其气味, 这可能是由于样品提取方法不一致造成的, 也可能是由于原料肉的品种、部位、饲养方式、年龄、屠宰加工方式不同等^[20-23]可能的因素引起的。

目前, 针对羊肉中的膻味成分研究比较多。当前研究多认为羊肉膻味是由很多因素共同作用的结果, 挥发性的短链脂肪酸, 尤其4-甲基辛酸、4-甲基壬酸等支链脂肪酸对羊肉膻味的形成非常重要, 除此之外, 如烷基酚类、含硫酚类、硫化氢、吡啶和吡嗪等对羊肉膻味的形成也具有一定作用^[24-25]。分析牦牛肉膻味的过程中, 共检测到9种酸, 但未检测到羊肉中所含有4-甲基辛酸、4-甲基壬酸, 这也说明两种肉的“膻味”组成成分并不相同。

3 结 论

通过GC-O-MS联用对熟牦牛肉的挥发性风味物质进行分析, 共检测出72种化合物, 其中酯类4种、羧基化合物31种、醇类6种、烃类13种、醚类1种、酚类2种、杂环化合物7种、含硫化合物6种、未知化合物2种。异丁酸、丁酸、1-戊烯-3-酮、2,3-戊二酮4种化合物具有强烈的刺激性气味, 对牦牛肉腥膻味的形成影响较大。

参考文献:

- [1] 余群力, 蒋玉梅, 王存堂, 等. 白牦牛肉成分分析及评价[J]. 中国食品学报, 2005, 5(4): 125-126.
- [2] 冶成君. 优质牦牛肉肉质的综合评价[J]. 青海畜牧兽医杂志, 2004, 34(4): 18-19.
- [3] XIE Rongqing, YANG Pinggui. Meat quality test and analysis for different-age yak[C]//Proceeding of the fourth International Congress on Yak. Sichuan: Sichuan Publishing House Science and Technology, 2004: 37-41.
- [4] 焦小鹿, 刘海珍, 范涛. 青海牦牛肉的营养品质分析[J]. 畜产品, 2005, 25(3): 57-58.
- [5] 谢荣清, 罗光荣, 杨平贵, 等. 不同年龄牦牛肉肉质测试与分析[J]. 草食家畜, 2005(4): 33-36.
- [6] 郭宪, 阎萍, 曾玉峰, 等. 中国牦牛遗传资源现状分析[J]. 中国畜禽种业, 2008(1): 60-62.

- [7] 夏玲君. 反应型牛肉香精的研制及其香成分的GC-O分析[D]. 北京: 北京工商大学, 2007.
- [8] 何洁. 宣威火腿香味活性化合物的分析[D]. 北京: 中国农业大学, 2008.
- [9] 陈耿俊. 全聚德烤鸭香味活性化合物分析及其气相色谱指纹图谱研究[D]. 北京: 北京工商大学, 2009.
- [10] WU C M, LIOU S E. Volatile components of water-boiled duck meat and Cantonese style roasted duck[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 1992, 40: 38-41.
- [11] LESIMPLE S, TORRES L, MTTJAVILA S, et al. Volatile compounds in processed duck fillet[J]. Journal of Food Science, 1995, 60: 615-618.
- [12] SONCIN S, CHIESA L M, CANTONI C, et al. Preliminary study of the volatile fraction in the raw meat of pork, duck and goose[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2007, 20: 436-439.
- [13] GROSCH W. Evaluation of the key odorants of foods by dilution experiments, aroma models and omission[J]. Chemistry Sensor, 2001, 26: 533-554.
- [14] LIU Yuan, XU Xinglian, ZHOU Guanghong, et al. Changes in volatile compounds of traditional Chinese Nanjing water-boiled salted duck during processing[J]. Journal of Food Science, 2006, 71: 371-377.
- [15] KERLER J, GROSCH W. Character impact odorants of boiled chicken: changes during refrigerated storage and reheating[J]. Zeitschrift für Lebensmittel Untersuchung und Forschung, 1997, 205: 232-238.
- [16] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [17] VASTA V, PRIOLO A. Ruminant fat volatiles as affected by diet: a review[J]. Meat Science, 2006, 73(2): 218-228.
- [18] SHAHIDI F. 肉制品与水产风味[M]. 2版. 李洁, 朱国斌, 译. 北京: 中国轻工业出版社, 2001: 1-10.
- [19] SCHREURS N M, LANE G A, TAVENDALE M H, et al. Pastoral flavour in meat products from ruminants fed fresh forages and its amelioration by forage condensed tannins[J]. Animal Feed Science and Technology, 2008, 146(3): 193-221.
- [20] 李永鹏, 余群力. 宰后成熟过程对牦牛肉中挥发性风味化合物的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(5): 1-5.
- [21] 党欣, 何晓林, 保善科, 等. 不同年龄牦牛肝中挥发性物质的测定及分析[J]. 甘肃农业大学学报, 2013, 48(1): 140-144.
- [22] 李海涛, 姚开, 贾冬英. 料酒祛羊肉膻味和增香的机理分析[J]. 农业技术与装备, 2010(12): 9-11.
- [23] 杨冬弟. 复合脱膻剂对绵羊肉脱膻效果的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2010.
- [24] 张雪梅, 杨勇, 刘书亮, 等. 羊肉膻味组成及脱膻技术研究进展[J]. 肉类研究, 2008, 22(9): 19-23.
- [25] 娜仁托娅, 郑晓燕. 羊肉的脂肪酸组成分分析及脱膻技术研究[J]. 肉类研究, 2007, 21(10): 15-19.