

牦牛肉成熟过程中主要挥发性成分的变化^{*}

师希雄 余群力 田甲春

(甘肃农业大学食品科学与工程学院,兰州 730070)

【摘要】 采用固相微萃取与气质联用,对成熟0、3、8 d的牦牛肉中挥发性风味成分进行测定,分析了牦牛肉成熟过程中不同来源挥发性成分相对含量的变化。结果表明:在牦牛肉成熟的0、3、8 d分别检测到54、58、63种挥发性的风味成分;牦牛肉成熟过程中美拉德反应产物相对含量总体增加,其中,经过8 d的成熟,3-羟基-2-丁酮、2-甲基-3-呋喃硫醇、2-甲基-丁醛分别比成熟0 d时增加了183.17%、128.40%、190.10%,增强了牦牛肉的香味;脂质来源挥发性化合物相对含量总体降低,其中,醛类相对含量总体降低,减弱了牦牛肉的脂肪味;饲料来源挥发性风味成分相对含量降低了20.30%,来自于饲料的气味有所降低。

关键词: 牦牛肉 挥发性风味成分 固相微萃取 GC/MS 分析

中图分类号: O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2011)11-0144-04

Changes in Main Volatile Compounds during Aging Process of Yak Meat

Shi Xixiong Yu Qunli Tian Jiachun

(College of Food Science and Engineering, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China)

Abstract

Changes in volatile compounds during aging process of yak meat were determined by HS-SPME and GC/MS. The results showed that 54, 58, 63 kinds of volatile compounds were detected 0 d, 3 d, 8 d during aging process respectively. Volatiles from the Maillard reaction, which enhanced characteristic flavor of yak meat, increased during aging process, among them content of 3-hydroxyl-2-butanone, 2-methyl-3-furanthiol and 2-methylbutanal after 8 d of aging markedly increased by 183.17%, 128.40% and 190.10% respectively compared to those at 0 d of aging. While volatile components formed through lipid oxidation which reduced fatty flavor of yak meat such as aldehydes decreased during aging process; meanwhile volatile compounds from herbage decreased by 20.30%.

Key words Yak meat, Volatile aromatic compounds, Solid-phase micro-extraction, GC/MS analysis

引言

甘南黑牦牛肉营养丰富,具有高蛋白、低脂肪、肉色深红等特点,并且具有良好的加工特性^[1]。目前,国内对甘南牦牛肉的研究主要集中在食用品质和营养品质方面^[1~2],关于甘南牦牛肉宰后成熟期间挥发性风味成分的变化鲜有报道。常用于肉

品香味分析的萃取技术有:同时蒸馏萃取、固相微萃取、吹扫捕集等,固相微萃取技术具有廉价、容易操作、灵敏度高、具有选择性、萃取条件温和等特点^[3]。

本文采用顶空固相微萃取和GC/MS联用检测甘南牦牛肉成熟期间挥发性成分含量的变化,以便为甘南牦牛肉加工提供科学依据。

收稿日期: 2011-06-19 修回日期: 2011-07-22

^{*} 国家自然科学基金资助项目(31060221)和国家现代农业(肉牛牦牛)产业技术体系资助项目(nyeytx-38)

作者简介: 师希雄,讲师,博士,主要从事畜产品加工研究,E-mail: sxix77@163.com

通讯作者: 余群力,教授,主要从事畜产品加工研究,E-mail: yuqunlihl@sina.com

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料

牦牛选自甘南藏族自治州夏河县,随机选取自然放牧条件下,年龄 3 岁的健康无病黑牦牛 6 头,进行屠宰试验。

1.1.2 仪器

气相色谱-质谱联用仪:Agilent 6890 GC-5973 MSD,美国 Agilent 公司;色谱柱:OV1701 60 m × 0.25 mm(i.d) × 0.5 μm,中国科学院兰州化物所;固相微萃取器(SPME):50/30 μm DVB/CAR/PDMS,美国 SUPELCO 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品处理

宰后分别取胸腰结合处背最长肌 50 g,切成 1 cm³肉丁,装入具塞玻璃瓶中,加盖密封,在 4℃ 条件下冷藏 0、3、8 d 进行挥发性风味成分测定。

1.2.2 固相微萃取

在肉样中加入 10 g NaCl,放在 90℃ 水浴中恒温 60 min。将老化后的萃取头插入 100 mL 玻璃瓶中,推出纤维头 1 cm,降温至 60℃,在 60℃ 下恒温吸附 40 min,收回已完成吸附萃取的纤维头,迅速插入 GC/MS 仪器进样口,推出纤维头,解析 15 min,抽回纤维头后拔出萃取头,同时启动仪器采集数据。

1.2.3 GC/MS 检测条件

GC 条件:进样口温度 250℃,不分流;载气为 He 气;柱流速 1 mL/min;初温 50℃,保持 1 min,3.5℃/min 升温至 220℃,保持 20 min。

MS 条件:离子源温度 230℃,四级杆温度 150℃,电子轰击能 70 eV,扫描范围为质荷比 15 ~ 550,辅助温度 280℃。

2 结果与分析

不同成熟期牦牛肉中挥发性风味成分的总离子流色谱图如图 1 所示,对肉品风味起主要贡献作用的化合物根据来源分为:美拉德反应产物、脂质来源化合物、美拉德-脂质交互反应产物、饲料来源的成分^[4-6]。在成熟 0、3、8 d 的牦牛肉中分别检测到 54、58、63 种挥发性化合物,将这些化合物按照来源分类,如表 1 所示。随着成熟时间的延长,美拉德反应产物的相对含量不断增加,成熟 3 d 比成熟 0 d 增加了 33.54%,成熟 8 d 比成熟 3 d 增加了 65.23%;但是,随着成熟时间的延长,脂质来源挥发性成分相对含量不断降低,成熟 3 d 比成熟 0 d 降低了 8.20%,成熟 8 d 比成熟 3 d 降低了 21.89%;经过

8 d 成熟,饲料来源挥发性成分降低了 20.30%;美拉德-脂质交互反应产物相对含量几乎没有变化,说明宰后成熟过程对交互反应产物影响不大。

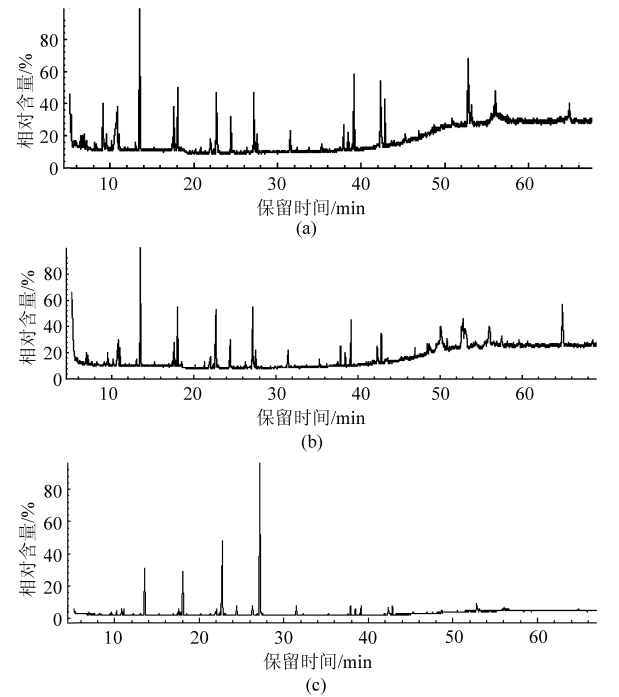


图 1 牦牛肉 GC/MS 色谱总离子图
Fig.1 Ion chromatogram of yak meat by GC/MS
(a)成熟 0 d (b)成熟 3 d (c)成熟 8 d

表 1 成熟过程中不同来源挥发性成分的相对含量

挥发性成分来源	成熟时间/d		
	0	3	8
美拉德反应	6.44	8.60	14.21
脂质来源	39.41	36.18	28.26
美拉德-脂质交互反应	0.61	0.65	0.63
饲料来源	1.97	1.86	1.57

2.1 美拉德反应产物相对含量的变化

美拉德反应是食品加热产生风味最重要的途径之一^[7]。根据反应途径美拉德反应的产物可分为 3 类:含硫化物;Strecker 氨基酸反应产物;糖胺分解的羰基化合物^[4]。

Strecker 氨基酸反应产物包括 Strecker 醛以及由两分子 α-氨基酮缩合形成的烷基吡嗪等^[4]。由表 2 可见,在本试验中检测到两种 Strecker 醛及一种烷基吡嗪。其中,在成熟过程中相对含量变化较大的是 3-甲基丁醛与 2-甲基丁醛,它们分别是由亮氨酸与异亮氨酸的 Strecker 降解产生的^[8]。2-甲基丁醛增加的程度最大(190.10%),它具有甜味和果香味^[9],这可能与成熟过程中释放的异亮氨酸的含量增加有关^[10]。因此,成熟可能增强了牦牛肉的果香味与甜味。

表 2 成熟过程中美拉德反应产物相对含量
Tab.2 Contents of Maillard reaction products
in yak meat during aging %

化合物名称		成熟时间/d		
		0	3	8
Strecker 氨基酸 反应产物	3-甲基-丁醛	0.528	0.658	0.772
	2-甲基-丁醛	0.293	0.350	0.850
	2,6-二甲基吡嗪	0.268	0.249	0.237
含硫化合物	二硫化碳	0.506	0	0
	噻唑	0	0	0.073
	2-噻吩酸庚酯	0	0.410	1.995
	2-甲基-3-呋喃硫醇	0.081	0.100	0.185
羰基化合物	2,3-二丁酮	0.544	0.937	0.273
	2-丁酮	1.227	1.035	2.401
	2-戊酮	0.330	0.981	0
	2-壬酮	0.658	0.849	0.924
	3-羟基-2-丁酮	2.008	2.316	5.686
	8-羟基-2-辛酮	0	0.716	0.815

由表 2 可见,牦牛肉成熟过程中共检测到 4 种含硫化合物,经过 8 d 的成熟,含硫化合物的相对含量从 0.59% 增加到 2.25%,其中,2-甲基-3-呋喃硫醇在 3 个时间点均检测到,经过 8 d 成熟增加了 128.40%。它的香气阈值为 2×10^{-8} mg/kg,它是由半胱氨酸与核糖通过美拉德反应产生的,为牛肉香气的重要成分^[4]。说明成熟可能加强了牦牛肉的肉香味。成熟 8 d 后,含硫化合物的相对含量总体增加,这可能是由成熟过程中释放的含硫氨基酸含量增加造成的^[10]。

在牦牛肉成熟 0、3、8 d 时羰基化合物的相对含量分别是 4.77%、6.83%、10.10%,随着成熟时间的延长,羰基化合物的相对含量不断增加,在这些羰基化合物中增加程度最大的是 3-羟基-2-丁酮,经过 8d 的成熟增加了 183.17%。它具有奶香味和回味感^[11],因此,经过成熟可能使牦牛肉的奶香味与回味感增强。

2.2 脂质来源挥发性成分相对含量的变化

脂质来源挥发性成分包括脂质过氧化产物与脂质高温反应产物,脂质过氧化产物分为饱和脂肪醛、单不饱和脂肪醛、多不饱和脂肪醛、烯醇、甲基酮、内酯及脂肪酸,脂质高温反应产物主要为芳香烃^[12]。从表 3 可以看出,在牦牛肉成熟的过程当中,饱和醛与单不饱和醛的相对含量明显降低,经过 8 d 的成熟,分别降低了 40.87%、34.5%,醛类物质主要代表了牛肉中的脂肪味^[11],说明成熟可能使牦牛肉的脂肪味减弱。但是,烯醇、甲基酮、内酯及脂肪酸相

对含量变化不大。因此,成熟过程对牦牛肉烯醇、甲基酮、内酯及脂肪酸影响不大。芳香烃的相对含量在成熟的过程中有所增加,但是,该类物质阈值较大^[12],因此对牦牛肉总体风味影响不大。

表 3 成熟过程中脂质来源挥发性成分相对含量
Tab.3 Content of volatile components formed
through lipid in yak meat during aging %

化合物名称	成熟时间/d		
	0	3	8
饱和脂肪醛	26.13	22.99	15.45
单不饱和脂肪醛	6.00	5.00	3.93
多不饱和脂肪醛	1.21	1.15	1.17
烯醇	0.70	0.87	0.95
甲基酮	1.76	1.24	1.42
内酯	1.02	1.28	1.26
脂肪酸	0.97	1.04	0.91
芳香烃	1.62	2.61	3.17

2.3 饲料来源挥发性风味成分相对含量的变化

饲料来源挥发性风味成分包括酚类化合物、萜烯化合物等。酚类化合物是植物次级代谢的产物,反刍动物肉中的酚类化合物或者由牧草中直接转移或者由瘤胃微生物合成;柠檬油精可能是从青贮饲料中转移来的;植物烷是由瘤胃微生物分解叶绿素形成的^[6]。在本试验中检测到两种酚类化合物与两种萜烯化合物。由表 4 可知,经过 8 d 的成熟牦牛肉中饲料来源挥发性风味成分相对含量降低了 20.30%。

表 4 成熟过程中饲料来源挥发性风味成分相对含量
Tab.4 Content of volatile components from feed
in yak meat during aging %

化合物名称	成熟时间/d		
	0	3	8
3-甲基苯酚	0.123	0.115	0.107
对甲酚	1.221	1.192	0.952
柠檬油精	0.500	0.436	0.405
植物烷	0.126	0.113	0.106

3 结论

(1) 在牦牛肉成熟的 0、3、8 d 分别检测到 54、58、63 种挥发性的风味化合物。

(2) 牦牛肉成熟 8 d 的过程中,美拉德反应产物相对含量显著增加,脂质来源挥发性成分的相对含量显著降低,饲料来源挥发性风味成分含量降低了 20.30%。

(3) 经过 8 d 的成熟,美拉德反应产物中,3-羟基-2-丁酮、2-甲基-3-呋喃硫醇、2-甲基丁醛分别比成熟 0 d 时增加了 183.17%、128.40%、190.10%,增强了牦牛肉香味;脂质来源挥发性化合物中,醛类物质相对含量总体降低,减弱了牦牛肉脂肪味。

参 考 文 献

1 李鹏,余群力,杨勤,等. 甘南黑牦牛肉品质分析[J]. 甘肃农业大学学报,2006,41(6):114~117.
Li Peng, Yu Qunli, Yang Qin, et al. Meat quality of Gannan black yak [J]. Journal of Gansu Agricultural University, 2006, 41(6):114~117. (in Chinese)

2 李鹏,王存堂,韩玲,等. 甘南牦牛肉质特性和营养成分分析[J]. 食品科学,2010,31(22):414~416.
Li Peng, Wang Cuntang, Han Ling, et al. Analysis of meat quality characteristics and nutrient content in meat of yak from Gannan [J]. Food Science, 2010, 31(22):414~416. (in Chinese)

3 刘源. 鸭肉风味及其在加工过程中的变化研究[D]. 南京:南京农业大学,2006.
Liu Yuan. Studies on the flavor compounds of duck meat & its changes during the processing [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2006. (in Chinese)

4 Calkins C R, Hodgson J M. A fresh look at meat flavor [J]. Meat Science, 2007, 77(1):63~80.

5 Mottram D S. Flavour formation in meat and meat products: a review [J]. Food Chemistry, 1998, 62(4):415~424.

6 Vasta V, Priolo A. Ruminant fat volatiles as affected by diet: a review [J]. Meat Science, 2006, 73(2):218~228.

7 苏扬. 牛肉的风味化学及风味物质的探讨[J]. 四川轻化工学院学报,2000,13(2):71.
Su Yang. Discuss about flavor chemistry and flavors of beef [J]. Journal of Sichuan Institute of Light Industry and Chemical Technology, 2000, 13(2):71. (in Chinese)

8 Whitfield F B. Volatiles from interactions of Maillard reactions and lipids[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 1992, 31(1~2):1~58.

9 MacLeod G, Ames J M. The effect of heat on beef aroma: comparisons of chemical composition and sensory properties [J]. Flavor and Fragrance Journal, 1986, 1(3):91~104.

10 Koutsidis G, Elmore J S, Oruna-Concha M J, et al. Water soluble precursors of beef flavour. part II: effect of post-mortem conditioning [J]. Meat Science, 2008, 79(2):270~277.

11 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.

12 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.
Li Yongpeng, Yu Qunli. Effect of postmortem aging process on volatile flavor components in yak meat [J]. Food Science, 2011, 32(5):1~5. (in Chinese)