

延边黄牛肉挥发性风味物质

Study on volatile flavor compounds of meat from Yanbian yellow cattle

侯婷婷^{1,2} 南京熙³ 林 墨^{1,2} 许美娜^{1,2}

HOU Ting-ting^{1,2} NAN Jing-xi³ LIN Mo^{1,2} XU Mei-na^{1,2}

刘 田¹ 王 娟^{1,2} 李官浩^{1,2}

LIU Tian¹ WANG Juan^{1,2} LI Guan-hao^{1,2}

(1. 延边大学农学院, 吉林 延吉 133000; 2. 延边大学食品研究中心, 吉林 延吉 133000;

3. 延边出入境检验检疫局, 吉林 延吉 133000)

(1. Agricultural College of Yanbian University, Yanji, Jilin 133000, China;

2. Food Research Center of Yanbian University, Yanji, Jilin 133000, China;

3. Yanbian Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Yanji, Jilin 133000, China)

摘要:利用顶空固相微萃取技术(HS-SPME)和气相色谱—质谱联用(GC-MS)分析延边黄牛肉 3 个部位的挥发性风味物质。通过 65 μm PDMS/DVB、75 μm CAR/PDMS、100 μm PDMS 3 种萃取纤维的对比对萃取纤维进行了优化,表明 65 μm PDMS/DVB 对延边黄牛肉挥发性成分的萃取效果最佳;进一步分析了延边黄牛肉的西冷、后臀、牛腩 3 个部位的挥发性成分,结合主成分分析研究了 3 个部位的挥发性成分差异,结果表明 3 种部位存在差异,挥发性成分的数量、种类及色谱总峰面积均有不同,类别上的分布也无规律,3 个部位共萃取到化合物 155 种,共有化合物为 15 种,包括 6 种醇类、7 种醛类、1 种酮类、1 种其他类化合物。

关键词:延边黄牛;挥发性成分;固相微萃取;萃取纤维;气相色谱—质谱

Abstract: Volatile flavor compounds in three parts of meat from Yanbian yellow cattle were analyzed by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The extraction fibers were optimized by comparison of 65 μm PDMS/DVB, 75 μm CAR/PDMS and 100 μm PDMS. The results showed that 65 μm PDMS/DVB had the best extraction effect on the volatile components of meat from Yanbian yellow cattle. Furthermore, the volatile components in *Longissimus dorsi*, *rump*

and *Sirloin* of Yanbian Yellow Cattle were respectively investigated, and the differences of the volatile components in the three parts were analyzed with principal component analysis. The results showed that there were differences on the amounts and types of volatile components and areas of chromatography peaks among the three parts. There was no regularity in categories of volatile components. 155 compounds were extracted from three parts and 15 compounds were common including 6 alcohols, 7 aldehydes, 1 ketone, and 1 other chemical.

Keywords: Yanbian yellow cattle; volatile components; SPME; extraction fibers; GC-MS

延边黄牛肉,取自中国五大地方良种牛之一的延边黄牛,其不饱和脂肪酸、必需氨基酸及所含风味氨基酸含量均较高^[1]。挥发性风味物质是牛肉香味的来源,不同部位的肉由于脂肪、蛋白质含量或组成的不同呈现出不同的香味,而气味是评价牛肉品质的重要指标之一。目前延边黄牛肉的挥发性风味物质研究还未见报道。

食品中挥发性成分通常采用固相微萃取法(SPME)与气相色谱质谱联用(GC/MS)的方法进行分析^[2-4]。牛肉中挥发性成分的 SPME-GC/MS 分析已见报道,慕艳梅等^[5]采用 65 μm PDMS/DVB、75 μm CAR/PDMS、100 μm PDMS 3 种萃取纤维萃取月盛斋清香牛肉的挥发性成分,经 GC-MS 鉴定分析确定 75 μm CAR/PDMS 萃取纤维对月盛斋清香牛肉的挥发性化合物的萃取较有利;韩云秀^[6]研究发现 75 μm CAR/PDMS 萃取纤维对生、熟皓月品牌牛肉萃取效果最佳。萃取纤维的选择影响牛肉中挥发性成分的萃取结果,应优先进行考虑。原琦等^[7]采用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取

基金项目:吉林省教育厅“十三五”科学技术项目(编号:JJKH20170461KJ)

作者简介:侯婷婷,女,延边大学农学院在读硕士研究生。

通信作者:王娟(1981—),女,延边大学讲师,博士。

E-mail: wangjuan@ybu.edu.cn

李官浩(1973—),男,延边大学教授,博士。

E-mail: ghli@ybu.edu.cn

收稿日期:2018-03-25

纤维对奶公犊不同部位小白牛肉(牛腩、牛柳、牛霖)的挥发性物质进行萃取,指出同一类化合物在不同部位所占比例不同,且不同部位挥发性风味物质种类及占总风味含量的比例也不同。因此,部位不同牛肉中的挥发性成分可能存在差异。

本研究在优化延边黄牛肉挥发性成分的萃取纤维的前提下,进一步以延边黄牛西冷、后臀、牛腩 3 种部位为研究对象,利用顶空固相微萃取技术(HS-SPME)和气相色谱-质谱(GC-MS)联用分析 3 个部位挥发性风味物质组成,结合主成分分析探讨不同部位牛肉挥发性成分的差异和挥发性风味物质的特征。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

延边黄牛肉:取自延边大学农学院牧场;
萃取纤维:100 μm PDMS 型、65 μm PDMS/DVB 型、75 μm CAR/PDMS 型,美国 Supelco 公司;
电子分析天平:BSM 220.3 型,上海卓精电子科技有限公司;
毛细管色谱柱:DB-5MS 型,美国 Supelco 公司;
气相-质谱联用仪:QP2010 Plus 型,日本岛津公司。

1.2 试验方法

1.2.1 萃取纤维的活化 初次使用固相微萃取纤维需在气相色谱进样口进行老化,100 μm PDMS 型、65 μm PDMS/DVB 型萃取纤维老化温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,75 μm CAR/PDMS 型萃取纤维老化温度为 300 $^{\circ}\text{C}$,老化时间均为 0.5 h。

1.2.2 GC-MS 分析条件

(1) 色谱条件:DB-5MS 毛细管色谱柱,长 30.0 m,内径 0.25 mm,膜厚 0.25 μm ;进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,进样方式为不分流,载气为氦气(He),柱流速 1 mL/min,吹扫流量 3.0 mL/min,分流比 50:1;升温程序:起始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 10 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$,再以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min。

(2) 质谱条件:离子源(EI)温度 200 $^{\circ}\text{C}$,接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$,溶剂延迟时间 2 min,电子能量 70 eV,扫描质量范围 m/z 40~550。

1.2.3 固相微萃取法制备样品 取绞碎样品 3.0 g 置于 25 mL 的样品瓶内,密封后在 60 $^{\circ}\text{C}$ 沙浴中恒温 15 min,采用手动 SPME 进样器在 60 $^{\circ}\text{C}$ 沙浴中吸附 60 min,按照 1.2.2 条件进行 GC-MS 分析。

1.2.4 数据分析 通过 NIST08 和 NIST08s 谱库进行检索,对化合物进行定性分析^[8-9]。定性匹配度>80 的化合物。按峰面积归一法计算各化合物相对含量^[10]。

2 结果与分析

2.1 SPME 萃取纤维的选择

选用 65 μm PDMS/DVB、75 μm CAR/PDMS、100 μm PDMS 3 种挥发性成分常用纤维对延边黄牛西冷部位挥发性成分进行萃取,分别鉴定出挥发性化合物 90(总峰面积为 8.45×10^7),12(总峰面积为 4.53×10^7),76(总峰面积为

4.03×10^7)种(图 1)。3 种纤维共鉴定出 141 种化合物,其中仅仅 4 种化合物为 3 种萃取纤维共同鉴定出。SPME 中纤维涂层是关键因素^[11]。不同类型纤维的涂层不同,萃取到的累积挥发性物质峰面积越大则表明萃取纤维的灵敏度越高^[12]。与其他 2 种型号萃取纤维相比,65 μm PDMS/DVB 型萃取纤维对延边黄牛肉所萃取到的挥发性风味物质总峰面积最大、挥发性物质数量最多,萃取效果最佳。因此,后续对延边黄牛肉不同部位的研究均采用该纤维进行挥发性成分萃取。本试验萃取纤维的选择结果不同于月盛斋清香牛肉和皓月品牌牛肉选择 75 μm CAR/PDMS 萃取纤维^[5-6]。

2.2 延边黄牛 3 个部位的挥发性成分

采用 65 μm PDMS/DVB 萃取纤维对延边黄牛西冷、牛腩、后臀部位挥发性成分进行萃取。图 2 对延边黄牛西冷、牛腩、后臀部位挥发性成分的数量、总峰面积和类别进行了比较。结果表明,西冷部位共鉴定出挥发性化合物 90 种(色

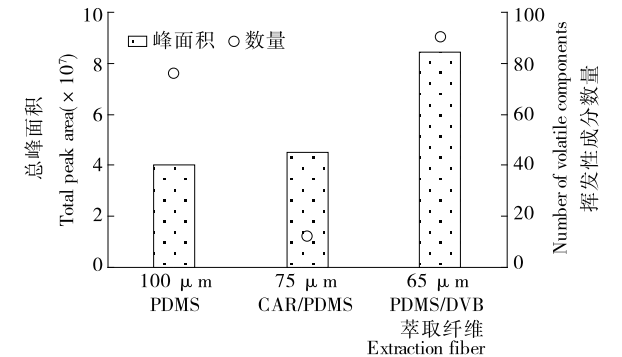
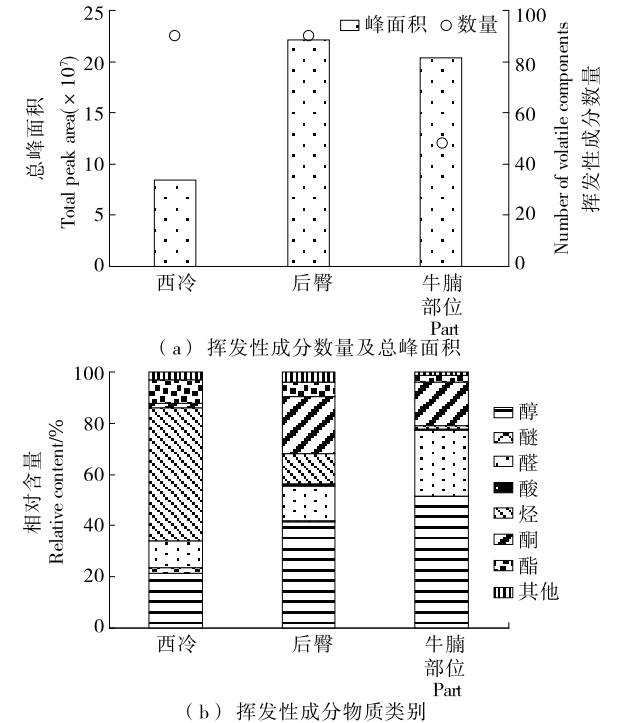


图 1 萃取纤维的比较

Figure 1 The comparison of extraction fibers



(b) 挥发性成分物质类别

图 2 延边黄牛 3 个部位挥发性成分的比较

Figure 2 The comparison of volatile components in three parts from Yanbian yellow cattle

谱总峰面积为 8.45×10^7), 检出了较多的烃类(相对峰面积 52.12%)和醇类(相对峰面积 21.28%)化合物;后臀部位同样鉴定出 90 种(色谱总峰面积为 2.21×10^8)挥发性成分,其中检出的醇类(相对峰面积 41.55%)和酮类(相对峰面积 22.29%)含量较高;而牛腩部位鉴定出挥发性化合物 48 种(色谱总峰面积 2.04×10^8),含量较高的为醇类和醛类化合物。不同部位所检出的挥发性成分在数量、总峰面积和类别 3 个方面均有差别,且在类别的分布上没有发现规律性。

图 3 为延边黄牛肉 3 个部位挥发性成分的主成分分析示意图,通过主成分分析可得到 2 个主成分,主成分 1、2 对延边黄牛肉中的挥发性成分特征具有很好的代表性,因此从 3 个部位与主成分 1、2 的关系来看可进一步说明 3 个部位在挥发性成分上是存在差异的。

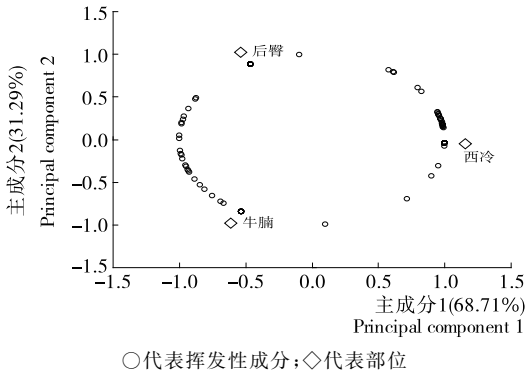


图 3 延边黄牛肉 3 个部位挥发性成分的主成分分析
Figure 3 The principal component analysis of volatile components in three parts from Yanbian yellow cattle

2.3 延边黄牛肉 3 个部位主要挥发性风味物质的分析

延边黄牛西冷、后臀、牛腩 3 种部位中共检测到 155 种化合物,其中仅有 15 种化合物为 3 个部位共有(表 1)。不同部位挥发性成分的种类有所不同,其风味也可能不同。延边黄牛 3 种部位共有的醇类化合物共 5 种,醇类化合物大部分来自于脂肪的氧化降解,如不饱和醇 1-辛烯-3-醇具有蘑菇味和青草香^[13],延边黄牛肉 3 个部位中 1-辛烯-3-醇相对含量均最高,1-辛烯-3-醇的香气阈值低(阈值为 1)^[14],是延边黄牛肉 3 个部位的主要挥发性风味物质;其他醇类共有成分的相对含量也较高,庚醇、戊醇等醇类也都具有清香味,因此醇类物质对黄牛肉总体风味的贡献不容忽视。醛类化合物一般由脂肪氧化产生,阈值较低,具有较强的挥发性和脂肪香味,有研究^[15]证实醛类化合物对牛肉香味的构成起到不可替代的作用。延边黄牛 3 个部位中所共有的醛类化合物有 7 种,其中壬醛具有清草味和脂肪味,在各部位中的相对含量也较高,仅次于 1-辛烯-3-醇,其香气阈值也为 1^[14],因此也是延边黄牛肉 3 个部位的主要挥发性风味物质之一;其他醛类的相对含量也较高,辛醛、十二醛^[15]、十四醛等醛类都可呈现令人愉悦的香味,对黄牛肉总体风味的贡献大。酮类化合物是一类重要的香气物质,后臀部位所检测的酮类含量最高,3 种部位共同检索到的酮类只有 2-庚酮,酮类物质主要呈现桉叶味、脂肪味和焦燃味,酮类香气阈值总体低,且在后

臀、牛腩部位含量相对较高,可能会对延边黄牛个体香气贡献较大。检测出的烃类化合物的数量相对较多,但对牛肉的香气贡献不大^[16],其中在西冷、后臀部位也有苯类化合物被检测出来。酯类化合物形成较为复杂,除含硫酯以外的酯阈值较高,对肉品风味贡献不大。酸类化合物阈值很高且含量很少,对牛肉总体风味贡献不大。含硫化合物苯并噻唑具有炖肉味、肉汤味及烧烤味^[17]。有文献^[18]表明动物在饲养条件下肌肉中挥发性风味物质有一定的差异,因此,不同养殖环境下的延边黄牛其肉质中的挥发性风味物质可能会产生一些变化。

表 1 延边黄牛肉 3 个部位的共有挥发性成分

Table 1 Common volatile components in three parts from Yanbian yellow cattle

保留时间/min	化合物名称	相对含量/%		
		西冷	后臀	牛腩
4.776	戊醇	0.92	1.69	1.89
12.211	2-庚酮	0.43	0.79	0.20
16.946	庚醇	1.32	1.48	1.57
17.408	1-辛烯-3-醇	8.15	17.39	29.56
18.460	辛醛	0.57	0.77	1.75
21.151	反-2-辛烯-1-醇	1.63	5.47	7.58
21.323	辛醇	2.90	4.10	4.14
22.608	壬醛	1.70	3.46	7.67
24.572	反-2-壬醛	0.21	0.52	0.83
26.742	苯并噻唑	1.77	1.66	1.45
28.057	2-乙基-1-己醇	0.23	0.82	1.04
32.248	十二醛	1.33	0.63	0.66
34.983	十三醛	1.66	1.58	0.20
39.301	十四醛	2.94	0.80	1.65
39.997	十五醛	0.49	0.15	0.25

3 结论

通过 3 种萃取纤维对延边黄牛肉挥发性成分萃取效果的比较,发现 65 μm PDMS/DVB 型萃取纤维效果最佳。采用该纤维对 3 个部位萃取到的挥发性成分进行比较,得 3 个部位挥发性成分的数量、种类和相对含量均有所不同,在类别上的分布也未表现出规律性。西冷部位萃取到挥发性成分为 90 种,以烃类和醇类化合物含量最高;后臀部位同样萃取到 90 种,以醇类和酮类化合物为主;牛腩部位仅检测到 48 种,以醇类和醛类含量较高。检索到的 155 种挥发性成分中仅 15 种为 3 个部位的共有成分,且对延边黄牛肉的风味贡献较大,其中醇类、醛类化合物相对含量较高,是延边黄牛肉中主要挥发性风味物质,对其风味贡献较大。

参考文献

[1] 严昌国,王勇,朴圣哲,等. 延边黄牛牛肉品质特性的研究[J]. 黄牛杂志, 2004(3): 5-7.

rus disease on white button mushroom (*Agaricus bisporus*) in Ankara, Turkey[J]. International Journal of Agriculture & Biology, 2010, 12(4): 597-600.

[10] 李亚鹏. 海藻糖、甘露醇在草菇耐低温中的作用[D]. 上海: 上海海洋大学, 2014.

[11] 姜威. 低温胁迫下草菇抗氧化应答反应中关键酶的表达量变化及活性研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2014.

[12] LONG Jian-gang, WANG Xue-min, GAO Hong-xiang, et al. Malonaldehyde acts as a mitochondrial toxin: inhibitory effects on respiratory function and enzyme activities in isolated rat liver mitochondria[J]. Life Sciences. 2006, 79 (15): 1 466-1 472.

[13] 阎瑞香, 李宁, 朱志强, 等. 不同保鲜膜对双孢菇采后褐变及相关酶活性的影响[J]. 北方园艺, 2010(13): 196-198.

[14] 吴国虹, 谢宝贵, 江玉姬, 等. 不同包装方式对 1-MCP 处理草菇的保鲜效应[J]. 食用菌学报, 2014, 21(3): 60-65.

[15] 逯连静, 陈明杰, 邢增涛, 等. 打孔膜包装对草菇品质及生理生化影响[J]. 食用菌学报, 2013, 20(1): 56-61.

[16] 祝子坪, 李娜, 唐雪明. 草菇 V23 子实体耐低温性能改良的初步研究[J]. 核农学报, 2016, 30(12): 2 312-2 317.

[17] 张娟琴, 邢增涛, 白冰, 等. 电子束辐照对双孢菇采后品质的影响[J]. 核农学报, 2011, 25(1): 88-92.

[18] 乔勇进, 张娜娜, 戚文元, 等. 食用菌采后生理及保鲜技术与展望[J]. 上海农业学报, 2015, 31(6): 145-149.

[19] 巫光宏, 詹福建, 钱春梅, 等. 不同温度处理对草菇、真姬菇蛋白酶活性变化的影响[J]. 华南农业大学学报, 2004(2): 71-74.

[20] 谢雯君, 王则金. 蘑菇采后生理及保鲜技术研究进展[J]. 食品与机械, 2005(3): 69-72.

[21] 叶蕙, 陈建勋, 余让才, 等. γ 辐照对草菇保鲜及其生理机制的研究[J]. 核农学报, 2000(1): 24-28.

[22] 谢福泉, 谢宝贵, 林远崇, 等. $^{60}\text{Co}-\gamma$ 辐照对草菇生理生化指标及保鲜效果的影响[J]. 食用菌学报, 2005(2): 41-46.

[23] 伍国明. 微波处理与涂膜对草菇控温贮藏保鲜的影响研究[J]. 食用菌学报, 2009, 16(2): 45-50.

[24] 侯立娟, 林金盛, 方东路, 等. 脱氢醋酸钠对草菇外观品质和保护酶活性的影响[J]. 江苏农业学报, 2014, 30(6): 1 484-1 489.

[25] 张革苹, 李喜宏, 杨莉杰, 等. 生鲜罗汉果适宜贮藏温度及特性研究[J]. 食品科技, 2017, 42(10): 44-48.

[26] 周拥军, 郜海燕, 陈杭君, 等. 减压贮藏对杏鲍菇采后活性氧代谢的影响[J]. 核农学报, 2015, 29(6): 1 108-1 113.

[27] 田红炎, 饶景萍. 二氧化氯处理对机械损伤猕猴桃果实的防腐保鲜效果[J]. 食品科学, 2012, 33(18): 298-302.

[28] 宋姝婧, 王晓拓, 王志东, 等. 5 种植物精油对樱桃番茄常温保鲜效果的影响[J]. 核农学报, 2015, 29(5): 932-939.

[29] JIANG Tian-jia. Effect of alginate coating on physicochemical and sensory qualities of button mushrooms (*Agaricus bisporus*) under a high oxygen modified atmosphere[J]. Post-harvest Biology & Technology, 2013, 76(1): 91-97.

[30] LI Na, CHEN Feng-mei, CUI Feng-ji, et al. Improved post-harvest quality and respiratory activity of straw mushroom (*Volvariella volvacea*) with ultrasound treatment and controlled relative humidity[J]. Scientia Horticulturae, 2017, 225: 56-64.

(上接第 47 页)

[2] 卫春会, 边名鸿, 黄治国, 等. 桑椹酒香气成分的 HS-SPME-GC-MS 分析[J]. 食品与机械, 2013, 29(3): 27-30, 93.

[3] LIEW A G, SULAIMAN N M, AROUA M K, et al. Optimization of headspace sampling using solid-phase microextraction (SPME) for volatile components in starfruit juice [J]. International Journal of Food Engineering, 2013, 9(2): 227-232.

[4] 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, 2006, 20 (5): 436-439.

[5] 綦艳梅, 张宁, 徐晓兰, 等. 不同萃取头萃取月盛斋清香牛肉挥发性成分[J]. 精细化工, 2012, 29(10): 960-964.

[6] 韩云秀. 牛肉风味物质分析及其检测方法研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017: 24-31.

[7] 原琦, 罗爱平, 何光中, 等. 不同部位奶公狍小白牛肉挥发性风味物质分析[J]. 食品与机械, 2015, 31(5): 39-42.

[8] 周恒量, 胡玉娇, 李诚, 等. 风味泡鹅肉挥发性风味物质 GC-MS 检测中的 HS-SPME 萃取工艺优化[J]. 食品与机械, 2016, 32 (3): 82-87, 112.

[9] 潘见, 杨俊杰, 邹英子. 不同涂层 SPME 与 GC-MS 联用比较分析两种猪肉挥发性风味成分[J]. 食品科学, 2012, 33(12): 169-172.

[10] 兰欣, 汪东风, 张莉, 等. HS-SPME 法结合 GC-MS 分析崂山绿茶的香气成分[J]. 食品与机械, 2012, 28(5): 96-101.

[11] MATTIOLO E, LICCIARDELLO F, LOMBARDO G M, et al. Volatile profiling of durum wheat kernels by HS-SPME/GC-MS[J]. European Food Research and Technology, 2017, 243: 147-155.

[12] TAT L, COMUZZO P, STOLFO I, et al. Optimization of wine headspace analysis by solid-phase microextraction capillary gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection[J]. Food Chemistry, 2005, 93(2): 361-369.

[13] 席嘉佩, 詹萍, 田洪磊, 等. 基于 SPME-GC-MS 和 PCA 的不同萃取头对新疆烤羊肉香气成分萃取效果比较[J]. 食品科学, 2018(10): 234-241.

[14] 王学敬, 李聪, 王玉峰, 等. SPME-GC-MS 法分析德州扒鸡挥发性风味成分的条件优化及成分分析[J]. 南京农业大学学报, 2016, 39(3): 495-501.

[15] 张迪雅, 谢丹婷, 李晔. 应用电子鼻和 GC-MS 比较牛肉不同部位的挥发性物质组成[J]. 食品工业科技, 2017, 38(21): 241-246.

[16] 王珺, 贺稚非, 李洪军, 等. 顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱法分析兔肉的挥发性风味物质[J]. 食品科学, 2013, 34 (14): 212-217.

[17] XIE Jian-chun, SUN Bao-guo, ZHENG Fu-ping, et al. Volatile flavorconstituents in roasted pork of Mini-pig[J]. Food Chemistry, 2008, 109(3): 506-514.

[18] 孙志超, 韩玲, 李永鹏, 等. 舍饲与放养饲养方式下藏麻猪肉的挥发性成分对比[J]. 食品科学, 2011, 32(14): 257-260.