

气相色谱法测定猪肉馅中鸭肉掺杂比例

Determination of duck meat adulteration ratio in pork stuffing

费英敏¹ 潘雷² 倪雪² 张根生^{1,2}

FEI Ying-min¹ PAN Lei² NI Xue² ZHANG Gen-sheng^{1,2}

(1. 黑龙江民族职业学院, 黑龙江 哈尔滨 150066; 2. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150028)

(1. Heilongjiang National Vocational College, Harbin, Heilongjiang 150066, China;

2. College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin, Heilongjiang 150028, China)

摘要:目的:有效打击市场上猪肉馅掺杂行为。方法:基于气相色谱法分析不同肉类中的特征脂肪酸种类以及含量,手动建立猪肉、鸭肉的标准指纹图谱,分析猪肉馅中掺入10%,30%,50%,70%的鸭肉掺杂样品色谱图;对掺杂试验进行模拟,建立掺杂量0%,10%,30%,40%,50%,60%,70%,80%,90%,100%与掺杂肉样的特征脂肪酸的预测回归模型,并对不同掺杂量的肉馅进行验证实验。结果:试验回归预测模型的 R^2 值 >0.99 ,在验证实验过程中,掺杂样品的最低检出限为0.5%。结论:试验建立的掺杂预测模型有很好的精确度和准确度。

关键词:肉馅掺杂;脂肪酸;气相色谱;定量分析

Abstract: **Objective:** This study aimed to determine the proportion of duck adulteration in pork stuffing by gas chromatography. **Methods:** Based on the analysis of characteristic fatty acid types as well as contents in different meats by gas chromatography, the standard fingerprint profiles of pork and duck were established manually, and the chromatograms of duck adulteration samples with 10%, 30%, 50% and 70% adulteration in pork stuffing were analyzed. The characteristic fatty acids of duck-pork were finally selected as lauric acid, stearic acid, trans Behenic acid, and linoleic acid. The adulteration experiment was simulated to establish the prediction regression models of 0%, 10%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% and 100% of adulterated meat samples with the characteristic fatty acids, and the adulteration experiment was verified for meat fillings with different adulteration amounts. **Results:** The R^2 value of the regression prediction model of this experiment was greater than 0.99, and during the adulteration ex-

periment verification, the actual minimum detection limit of the adulterated samples was 0.5% when comparing the content of characteristic fatty acids with the results in the regression prediction model. **Conclusion:** The adulteration prediction model of this study has good precision and accuracy.

Keywords: meat adulteration; fatty acids; gas chromatography; quantitative analysis

有关肉糜的掺杂鉴定,方法已有许多,其中基于不同肉样中所含的蛋白质、挥发性物质、DNA组成不同进行鉴定的方法较为普遍,通常借助光谱、色谱等化学仪器进行分析鉴定^[1-3]。Vasso等^[4]研究发现基于双链聚合酶链式反应(PCR)—酶联寡核苷酸测定法,在猪肉与牛肉或鸡肉混合时,可以轻易地检测到0.5%~1.5%的猪肉。Zheng等^[5]通过近红外光谱仪分析肉制品中掺杂鸭肉的情况,研究建立的最优模型在一定的样本范围内具有一定的适用性。Bilge等^[6]通过激光诱导击穿光谱法对掺杂肉样进行鉴定,依据不同肉种之间的特异性组成元素进行分析,通过主成分分析法对猪肉中掺杂的牛肉进行定性分析。Juan等^[7]研究的聚合酶链式反应结合毛细管凝胶电泳(PCR-CGE-LIF)方法对于检测热处理肉混合物中的鸡肉、火鸡肉和猪肉具有可重复性和灵敏性。Wang等^[8]通过电子鼻与气相色谱—质谱联用技术对羊肉中掺杂鸭肉进行定性和定量分析,该分析方法操作时间短、准确度高。Pavlidis等^[9]运用液相微萃取与气相色谱—质谱联用技术,对掺入牛肉中的猪肉进行掺杂鉴定。PCR技术由于在肉类产品中的高灵敏度^[10]、特异性和特殊用途而被广泛用于肉类样品的判别^[11],而且检测成本较低,对加工肉制品中的物种识别更准确^[12-15]。但是PCR技术在实际应用中也存在PCR条件优化困难、效率低等缺点。光谱学是一种快速、无损的肉样鉴定技术^[16-17],其鉴定过程需要消耗大量时间且特异性低^[18-19]。激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种能够对食品样品进行快速多元分析的光学

基金项目:黑龙江省“百千万”工程科技重大专项(编号:2019ZX07B03-3)

作者简介:费英敏,女,黑龙江民族职业学院副教授,硕士。

通信作者:张根生(1964—),男,哈尔滨商业大学教授,硕士。

E-mail: zhanggsh@163.com

收稿日期:2022-08-15 **改回日期:**2022-11-04

技术,但其在样品制备、矩阵效应、光谱预处理、模型校准和仪器开发等方面仍存在挑战^[20-22]。肉类分析常用的色谱分析有气相色谱(GC)^[23]和高效液相色谱(HPLC),色谱法能够识别几乎任何类型的分子,适合混合样品的分析,对于气相色谱来说,样品需要高度挥发性^[24-25]。

有研究者^[26-29]根据不同植物油脂含有的脂肪酸种类不同建立了不同植物油脂掺杂鉴定以及品质分析的方法,但目前根据脂肪酸的组成成分及含量来鉴定肉类掺杂还未见报道。猪前腿肉的肉质紧实且含有丰富的筋膜,常被用来制作肉馅,为达到利益最大化,一些价格相对低廉的鸭肉常被掺入到猪肉制品中^[2]。研究拟以猪前腿肉为研究对象,参考植物油脂掺杂的鉴定方法,根据不同肉类所含脂肪酸种类以及含量不同,建立一种方便准确、高效快速的基于气相色谱法分析猪肉馅中掺杂鸭肉的定性、定量鉴定方法,为肉类掺杂鉴定提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 材料与试剂

猪肉、鸭肉:猪前腿肉和鸭胸肉分 5 批次购买,市售;

氯化钠、氢氧化钾:分析纯,天津大陆化学试剂厂;

甲醇、正己烷、无水乙醇、无水硫酸钠:分析纯,天津富宇精细化工有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

旋转蒸发仪:RE-52 型,广州天河仪器设备厂;

海尔冰柜:TG350-BQ-1 型,青岛海尔电器厂;

中药粉碎机:500A 型,泰斯特仪器有限公司;

恒温水浴锅:HH511 型,上海跃进医疗器械厂;

电热干燥箱:202 型,余姚市东方电工仪器厂;

气相色谱仪:GC7900 型,上海天美仪器有限公司;

数控超声波清洗器:KQ-500DE 型,昆山市超声仪器有限公司;

电子分析天平:ALC-2100.2 型,塞多利斯贸易有限公司;

台式高速离心机:TG16-WS 型,上海卢湘仪仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 样品制备 将 5 个批次猪前腿肉和鸭胸肉于 -20℃ 冻藏。取不同批次猪前腿肉和鸭胸肉各 100 g,分别切成薄片于 60℃ 烘至恒重,粉碎,装入自封袋,冷藏备用。并取粉碎后的猪肉与鸭肉进行混合,制成掺杂肉样。

1.2.2 甲酯化处理 向经前处理后的猪肉样品中加入 6.8 mL 浓度为 0.4 mol/L 的 KOH-CH₃OH 作为酯化剂,69.5℃ 甲酯化处理 19.6 min。

1.2.3 气相色谱条件 选用 DB-FastFAM 色谱柱(固定相为氰丙基),进样量 1 μL,初始温度 140℃,持续 5 min,

以 5℃/min 升至 220℃,保持 15 min。

1.2.4 精密性、稳定性试验 在 1.2.2 色谱条件下连续进样 5 次获得脂肪酸图谱,记录猪肉中棕榈酸(C_{16:0})、硬脂酸(C_{18:0})、油酸(C_{18:1})的保留时间以及峰面积。

1.2.5 重复性试验 按前处理条件在相同气相色谱条件下对 5 组样品进行气相色谱分析,计算油酸的保留时间以及峰面积的相对标准偏差值(RSD)。

1.2.6 指纹图谱的建立 依据气相色谱图的保留时间定性,对照 37 种脂肪酸标准图谱确定脂肪酸的种类,以面积归一化法定量每种肉样的脂肪酸含量。鉴于肉类脂肪酸指纹图谱匹配和共有峰确定的手动操作,采用手动建立标准指纹图谱时,直接采用峰面积和保留时间作为指标^[30]。以每种样品中比较稳定且峰面积比较大的峰进行定位、匹配和确定共有峰,共有峰的选择依据各肉样的共有峰率来进行选择,以共有峰率≥70%为参考指标。

向 1 g 猪肉样品粉末中加入 6.8 mL NaOH-CH₃OH 溶液(0.4 mol/L)和 10 mL 正己烷,69.5℃ 水浴回流 19.6 min。冷却后加入 15 mL 蒸馏水进行超声波处理(250 W,5 min),3 000 r/min 离心 10 min。再通过人工匹配以及所有峰共有率的考察,确定猪肉脂肪酸组成以及各脂肪酸的含量,建立猪肉标准指纹图谱。并采取同样方法建立鸭肉脂肪酸标准指纹图谱。

1.2.7 猪肉、鸭肉脂肪酸组成显著性差异分析及特征脂肪酸的确定 应用 SPSS 17.0 软件分析两种肉样的脂肪酸含量。

1.2.8 猪肉样品掺杂后气相色谱图的变化及特征脂肪酸的选定 分别检测猪肉中各掺杂 10%,30%,50%,70%的鸭肉,观察掺杂后的气相色谱图,分析掺杂样品的脂肪酸的含量变化及两种肉样的脂肪酸组成,结合 SPSS 17.0 软件分析猪肉区别于鸭肉的特征脂肪酸,根据得到的脂肪酸含量变化趋势,选定猪肉—鸭肉的特征脂肪酸。

1.2.9 掺杂模型的建立及验证 分别向猪肉中掺入 0%,10%,30%,40%,50%,60%,70%,80%,90%,100%的鸭肉,建立掺杂试验模型,观察脂肪酸含量变化,绘制特征脂肪酸含量的变化趋势图,根据掺杂量与特征脂肪酸含量的变化建立回归预测模型,根据气相色谱仪的响应值及信噪比计算检测限。

制备猪肉—鸭肉掺杂肉样验证组,掺杂肉样比例分别为 4%,8%,16%,32%,64%,按照超声波辅助提取结合优化的碱法甲酯化方法,在同一气相色谱条件下分别测定不同比例的掺杂肉样,根据气相色谱图得到特征脂肪酸的含量,并与回归方程中的结果进行比较,计算 RSD 值以及回收率,验证预测模型的准确度以及精密性。

2 结果与分析

2.1 精密性及稳定性试验结果

由表 1 和表 2 可知,猪肉样品中棕榈酸(C_{16:0})、硬脂

酸(C_{18:0})及油酸(C_{18:1})保留时间的 RSD 分别为 0.158%, 0.124%, 0.119%, 符合指纹图谱保留时间的要求 (RSD<1%); 其峰面积的 RSD 分别为 1.446%, 1.944%, 3.021%, 符合指纹图谱峰面积的要求 (RSD<5%), 表明气相色谱仪的精密性及稳定性均符合试验要求。

2.2 重复性试验结果

由表 3、表 4 可知,猪肉样品中棕榈酸(C_{16:0})、硬脂酸(C_{18:0})及油酸(C_{18:1})保留时间的 RSD 分别为 0.062%, 0.090%, 0.079%, 符合指纹图谱保留时间的要求 (RSD<1%); 其峰面积的 RSD 分别为 2.983%, 2.670%, 1.522%, 符合指纹图谱峰面积的要求 (RSD<5%), 表明试验重复性符合要求。

表 1 精密性及稳定性试验结果(脂肪酸的保留时间)

Table 1 Precision and stability of test results (retention time of FA)

试验数	保留时间/min		
	棕榈酸	硬脂酸	油酸
1	14.176	17.383	17.975
2	14.168	17.375	17.926
3	14.132	17.386	17.931
4	14.129	17.385	17.931
5	14.134	17.335	17.923
RSD/%	0.158	0.124	0.119

表 2 精密性及稳定性试验结果(脂肪酸的峰面积)

Table 2 Precision and stability of test results (peak area of FA)

试验数	峰面积		
	棕榈酸	硬脂酸	油酸
1	6 517	33 027	103 582
2	6 587	34 378	108 673
3	6 638	33 865	100 388
4	6 773	32 758	106 837
5	6 585	33 673	104 677
RSD/%	1.446	1.944	3.021

表 3 重复性试验结果(脂肪酸的保留时间)

Table 3 Repeatability test results (retention time of FA)

肉样批次	保留时间/min		
	棕榈酸	硬脂酸	油酸
1	14.089	17.263	17.843
2	14.084	17.253	17.832
3	14.081	17.236	17.807
4	14.070	17.255	17.838
5	14.069	17.225	17.835
RSD/%	0.062	0.090	0.079

表 4 重复性试验结果(峰面积)

Table 4 Repeatability test results (peak area of FA)

肉样批次	峰面积		
	棕榈酸	硬脂酸	油酸
1	3 207	19 176	58 024
2	3 217	19 355	58 429
3	3 405	19 549	58 573
4	3 386	18 743	56 387
5	3 328	18 286	57 563
RSD/%	2.983	2.670	1.522

2.3 猪肉脂肪酸标准指纹图谱的建立

猪肉气相色谱标准指纹图见图 1, 脂肪酸种类及相对含量见表 5。

2.4 鸭肉脂肪酸标准指纹图谱的建立

鸭肉气相色谱标准指纹图见图 2, 脂肪酸种类及相对

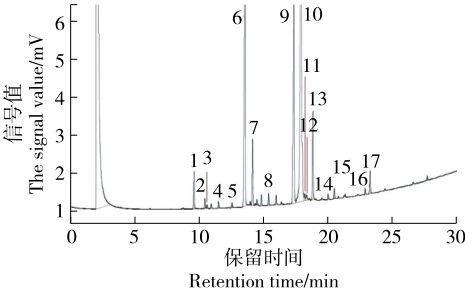


图 1 猪肉脂肪酸气相色谱图

Figure 1 GC chromatograms of pork fatty acid

表 5 猪肉脂肪酸种类及相对含量

Table 5 Types and relative contents of fatty acids in pork

峰序	脂肪酸	保留时间/min	峰面积	相对含量/%
1	月桂酸(C _{12:0})	9.626	3 597	1.645
2	十三烷酸(C _{13:0})	10.472	924	0.422
3	肉豆蔻酸(C _{14:0})	10.633	322	0.148
4	肉豆蔻烯酸(C _{14:1})	11.536	637	0.291
5	十五烷酸(C _{15:0})	12.576	482	0.220
6	棕榈酸(C _{16:0})	13.586	49 030	22.433
7	棕榈油酸(C _{16:1})	14.176	6 517	2.982
8	十七烷酸(C _{17:0})	15.418	1 256	0.576
9	硬脂酸(C _{18:0})	17.383	33 027	15.111
10	油酸(C _{18:1})	17.975	103 582	47.395
11	反油酸(C _{18:1T})	18.127	828	0.378
12	亚油酸(C _{18:2})	18.359	922	0.422
13	反亚油酸(C _{18:2TT})	18.853	8 831	4.040
14	花生酸(C _{20:0})	20.033	542	0.249
15	二十碳二烯酸(C _{20:2})	21.349	199	0.091
16	顺 8, 11, 14 二十碳三烯酸(C _{20:3})	22.911	573	0.262
17	花生四烯酸(C _{20:4})	23.289	2 303	1.054

含量见表 6。

2.5 猪肉、鸭肉脂肪酸组成的显著性差异分析

猪肉、鸭肉脂肪酸组成显著性差异分析见表 7。

2.6 猪肉掺杂后各脂肪酸的变化及特征脂肪酸的确定

由图 1、图 2 及表 8 可知,猪肉中掺入鸭肉后,脂肪酸的种类及含量均发生了很大变化。猪肉样品中的主要脂肪酸为 $C_{18:1}$ 、 $C_{18:0}$ 、 $C_{16:0}$ 、 $C_{16:1}$ 、 $C_{18:2TT}$ 和 $C_{12:0}$,其中油酸含量最高。鸭肉中的主要脂肪酸为 $C_{18:1}$ 、 $C_{16:0}$ 、 $C_{18:0}$ 、 $C_{18:2TT}$,与任志伟^[31]的研究结果相似。猪肉中的多数脂肪酸含量均高于鸭肉,而鸭肉中的 $C_{18:2TT}$ 含量明显高于猪肉, $C_{16:0}$ 含量略高于猪肉。当猪肉中掺入鸭肉时, $C_{12:0}$ 和 $C_{18:0}$ 含量随掺杂量的增加逐渐减少, $C_{18:2TT}$ 含量随掺杂量的增加而增加, $C_{22:0}$ 为鸭肉中特有的脂肪酸,而猪肉中不含有。为确保试验结论的可靠性,在猪肉中掺杂鸡

肉后发现, $C_{22:1}$ 为鸡肉中特有的脂肪酸,且鸡肉特征脂肪酸中不含有 $C_{22:0}$ 。此外,牛肉^[32]和羊肉^[33]的特征脂肪酸中也不含有 $C_{22:0}$,因此可以根据猪肉馅掺杂样品中是否含有 $C_{22:0}$ 来判定是否掺杂了鸭肉。综上,选定 $C_{12:0}$ 、 $C_{18:0}$ 、 $C_{18:2TT}$ 和 $C_{22:0}$ 作为猪肉—鸭肉的特征脂肪酸进行后续研究。

2.7 掺杂猪肉馅脂肪酸组成的变化趋势及回归预测模型建立

由图 3 可知,随着鸭肉掺入量的增加,掺杂肉样中月桂酸、硬脂酸含量逐渐下降,反亚油酸、山嵛酸含量逐渐上升。由表 7 可知,猪肉中月桂酸、硬脂酸含量分别为 1.648%,15.13%,鸭肉中月桂酸、硬脂酸含量分别为 0.841%,12.959%,猪肉中两种脂肪酸含量均高于鸭肉中的,随着鸭肉掺入量的增加,猪肉在掺杂肉样中的比例逐渐减少,月桂酸、硬脂酸含量逐渐下降,猪肉中反亚油酸含量为 4.041%,鸭肉中反亚油酸含量为 12.525%,鸭肉中的反亚油酸含量明显高于猪肉中的。随着鸭肉掺入量的增加,样品中反亚油酸含量逐渐升高,山嵛酸作为鸭肉中特有的脂肪酸,未在猪肉中检测到,因此可以根据掺杂

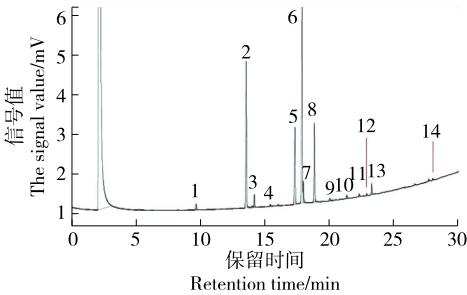


图 2 鸭肉脂肪酸 GC 色谱图

Figure 2 GC chromatograms of fatty acids in duck meat

表 6 鸭肉脂肪酸种类以及相对含量

Table 6 Types and relative contents of fatty acids in duck meat

峰序	脂肪酸	保留时间峰面积/min	峰面积	脂肪酸含量/%
1	月桂酸($C_{12:0}$)	9.673	519	0.841
2	棕榈酸($C_{16:0}$)	13.581	14 618	23.812
3	棕榈油酸($C_{16:1}$)	14.205	1 182	1.919
4	十七烷酸($C_{17:0}$)	15.446	125	0.199
5	硬脂酸($C_{18:0}$)	17.367	7 992	12.965
6	油酸($C_{18:1}$)	17.931	25 138	40.776
7	反油酸($C_{18:1T}$)	18.191	1 955	3.171
8	反亚油酸($C_{18:2TT}$)	18.893	7 720	12.523
9	花生酸($C_{20:0}$)	20.083	203	0.330
10	二十碳二烯酸($C_{20:2}$)	21.405	320	0.517
11	山嵛酸($C_{22:0}$)	22.397	272	0.505
12	顺 8, 11, 14 二十碳三烯酸($C_{20:3}$)	22.965	156	0.255
13	花生四烯酸($C_{20:4}$)	23.341	1 138	1.844
14	二十二碳六烯酸($C_{22:6}$)	28.093	125	0.206

表 7 猪肉、鸭肉脂肪酸组成显著性差异分析[†]

Table 7 Significant difference analysis of fatty acid composition of pig and duck meat ($n=3$)

脂肪酸	猪肉	鸭肉
月桂酸($C_{12:0}$)	1.648±0.003 ^a	0.841±0.004 ^b
十三烷酸($C_{13:0}$)	0.422	—
肉豆蔻酸($C_{14:0}$)	0.148	—
肉豆蔻烯酸($C_{14:1}$)	0.291	—
十五烷酸($C_{15:0}$)	0.220	—
棕榈酸($C_{16:0}$)	22.411±0.049 ^a	23.778±0.031 ^b
棕榈油酸($C_{16:1}$)	2.940±0.050 ^a	1.180±0.013 ^b
十七烷酸($C_{17:0}$)	0.576	0.199
硬脂酸($C_{18:0}$)	15.130±0.025 ^a	12.959±0.008 ^b
油酸($C_{18:1}$)	47.400±0.018 ^a	40.734±0.047 ^b
反油酸($C_{18:1T}$)	0.375±0.011 ^a	3.171±0.004 ^b
亚油酸($C_{18:2}$)	0.422	—
反亚油酸($C_{18:2TT}$)	4.041±0.004 ^a	12.525±0.008 ^b
花生酸($C_{20:0}$)	0.248±0.006 ^a	0.318±0.026 ^b
二十碳二烯酸($C_{20:2}$)	0.093±0.008 ^a	0.520±0.007 ^b
山嵛酸($C_{22:0}$)	—	0.505
芥酸($C_{22:1}$)	—	—
顺 8, 11, 14 二十碳三烯酸($C_{20:3}$)	0.262±0.006 ^a	0.252±0.004 ^b
花生四烯酸($C_{20:4}$)	1.058±0.011 ^a	1.834±0.010 ^b
顺-4, 7, 10, 13, 16, 19-二十碳六烯酸($C_{22:6}$)	—	0.206

[†] “—”表示未检出,字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

表 8 掺入不同比例鸭肉后猪肉脂肪酸种类及其相对含量

Table 8 Fatty acid types and relative contents of pork after mixing different proportions of duck meat

峰序	脂肪酸	10%鸭肉			30%鸭肉			50%鸭肉			70%鸭肉		
		保留时 间/min	峰面 积	相对含 量/%	保留时 间/min	峰面 积	相对含 量/%	保留时 间/min	峰面 积	相对含 量/%	保留时 间/min	峰面 积	相对含 量/%
1	月桂酸(C _{12:0})	9.461	2 541	1.569	9.525	5 321	1.444	9.461	2 449	1.305	9.489	2 542	1.131
2	十三烷酸(C _{13:0})	10.306	596	0.367	10.365	1 376	0.414	10.307	445	0.238	10.488	123	0.053
3	肉豆蔻烯酸(C _{14:1})	11.348	403	0.250	11.412	1 070	0.321	11.353	333	0.177	11.377	301	0.131
4	十五烷酸(C _{15:0})	12.374	293	0.180	12.441	686	0.206	12.381	206	0.111	12.408	175	0.076
5	棕榈酸(C _{16:0})	13.363	38 077	23.509	13.446	74 220	23.451	13.376	44 238	23.564	13.418	54 772	23.738
6	棕榈油酸(C _{16:1})	13.961	4 384	2.706	14.041	10 017	3.009	13.965	4 388	2.338	13.997	5 012	2.172
7	十七烷酸(C _{17:0})	15.189	832	0.513	15.261	1 861	0.559	15.194	729	3.879	15.226	765	0.332
8	硬脂酸(C _{18:0})	17.120	22 858	14.112	17.237	48 184	13.802	17.135	25 116	13.377	17.175	30 167	13.060
9	油酸(C _{18:1})	17.703	68 992	42.596	17.841	153 250	46.033	17.725	77 929	41.509	17.769	97 271	42.156
10	反油酸(C _{18:1T})	17.775	3 463	2.138	18.067	1 245	0.374	17.797	4 295	2.288	17.838	5 570	2.413
11	亚油酸(C _{18:2})	18.111	479	0.296	18.193	1 586	0.477	18.118	558	0.298	18.118	596	0.079
12	反亚油酸(C _{18:2TT})	18.611	9 535	5.673	18.693	13 681	6.706	18.637	15 341	8.172	18.637	21 407	9.678
13	花生酸(C _{20:0})	19.789	458	0.282	19.859	815	0.245	19.802	569	0.302	19.802	737	0.319
14	二十碳二烯酸(C _{20:2})	21.084	474	0.294	21.153	463	0.139	21.102	680	0.363	21.102	888	0.385
15	山萘酸(C _{22:0})	22.062	224	0.126	22.101	106	0.171	22.078	430	0.229	22.103	636	0.276
16	顺 8,11,14-二十碳三烯酸 (C _{20:3})	23.025	1847	1.139	23.093	3 177	0.955	23.041	2 515	1.339	23.041	3 252	1.410

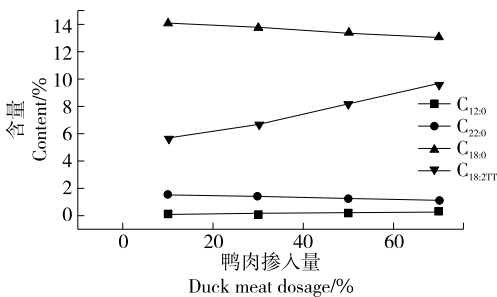


图 3 掺杂肉样中脂肪酸组成随鸭肉掺入量的变化

Figure 3 Changes of fatty acid composition in adulterated meat samples with the dosage of duck meat

肉样中是否含有山萘酸来判断猪肉中是否掺入了鸭肉,且随着鸭肉掺入量的增加,山萘酸含量逐渐增加。

根据鸭肉掺入量对猪肉脂肪酸组成影响趋势不同,以及是否可以检测出山萘酸,选定月桂酸、硬脂酸、反亚油酸、山萘酸作为特征脂肪酸用于鉴定猪肉中掺杂鸭肉。经回归分析,建立如表 9 所示的回归预测模型,定量分析猪肉中鸭肉的掺入量。

由表 9 可知,4 个回归方程的 R^2 值均 >0.99 ,表明掺杂肉样中所选定的 4 种特征脂肪酸含量与鸭肉掺入量具有良好的线性关系,与应美蓉等^[34]的研究结果类似。根

表 9 鸭肉掺入量与掺杂肉样脂肪酸含量的回归预测模型

Table 9 Regression prediction model of duck meat incorporation and fatty acid content of adulterated meats

组别	回归方程	R^2
1	$Y_{\text{月桂酸}} = -0.007\ 1x + 1.642\ 6$	0.998\ 5
2	$Y_{\text{硬脂酸}} = -0.017\ 2x + 14.274$	0.997\ 6
3	$Y_{\text{反亚油酸}} = 0.069\ 1x + 4.837$	0.996\ 8
4	$Y_{\text{山萘酸}} = 0.002\ 7x + 0.093\ 3$	0.997\ 7

据气相色谱仪的响应值及信噪比,猪肉中掺杂鸭肉检出限为 0.5%,具有较高的灵敏度。

2.8 模拟掺杂肉样的结果验证

猪肉中掺杂鸭肉的预测值以及回收率见表 10。

由表 10 可知,当鸭肉掺入量为 4%,8%,16%,32%,64%时,鸭肉掺入量预测值的相对标准偏差(RSD)为 1.31%~9.52%,RSD 值均 $<10\%$,回收率为 101.00%~104.25%,表明鸭肉掺入量 $\geq 4\%$ 时,根据选定的月桂酸、硬脂酸、反亚油酸、山萘酸 4 种特征脂肪酸所建立的回归预测模型有很好的准确度和精密度。

3 结论

对基于气相色谱法检测在猪肉馅中掺杂鸭肉的鉴定

表 10 鸭肉掺入量预测值以及回收率

Table 10 Predicted value and recovery rate of duck meat %

鸭肉掺入量	预测值						回收率
	组 1	组 2	组 3	组 4	平均值	RSD	
4	3.61	4.13	4.73	4.22	4.17	9.52	104.25
8	7.80	7.97	8.51	8.03	8.08	3.26	101.00
16	16.28	16.80	16.28	16.55	16.48	1.31	103.00
32	33.18	31.86	32.21	33.22	32.62	1.83	101.94
64	65.86	63.31	64.27	65.44	64.72	1.55	101.12

方法进行了研究。结果发现月桂酸、硬脂酸、反亚油酸和山嵛酸可作为猪肉—鸭肉混合掺杂肉馅的特征脂肪酸,不同掺入量的掺杂肉馅的特征脂肪酸的预测回归模型的 R^2 值均 >0.99 ,掺杂肉样的最低检出限为 0.5% ,说明通过此方法建立的掺杂预测模型有很好的准确度和精密度。后续可对其他种类的掺杂肉样进行研究,并对试验方法进一步优化,以期降低掺杂肉样的最低检出限。

参考文献

- [1] VELIOGLU H M, SEZER B, BILGE G, et al. Identification of offal adulteration in beef by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Meat Science, 2018, 138: 28-33.
- [2] 倪雪, 张根生, 谢春丽, 等. 肉糜产品中掺杂低档肉类检验技术研究进展[J]. 食品与机械, 2019, 35(11): 211-216.
NI X, ZHANG G S, XIE C L, et al. Research progress of inspection technology of adulterated low-grade meat in minced meat products[J]. Food & Machinery, 2019, 35(11): 211-216.
- [3] KAMRUZZAMAN M, MAKINO Y, OSHITA S. Non-invasive analytical technology for the detection of contamination, adulteration and authenticity of meat, poultry, and fish: A review[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 853: 19-29.
- [4] VASSO S, HERBERT T, JÖRG R, et al. Duplex PCR-ELONA for the detection of pork adulteration in meat products[J]. Food Chemistry, 2019, 287: 51-57.
- [5] ZHENG X, LI Y, WEI W, et al. Detection of adulteration with duck meat in minced lamb meat by using visible near-infrared hyperspectral imaging[J]. Meat Science, 2019, 149: 55-62.
- [6] BILGE G, VELIOGLU H M, SEZER B, et al. Identification of meat species by using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Meat Science, 2016, 119: 118-122.
- [7] JUAN F, HERNÁNDEZ C, AARÓN F, et al. Development of a polymerase chain reaction and capillary gelelectrophoresis method for the detection of chicken or turkey meat in heat-treated pork meat mixtures[J]. Analytica Chimica Acta, 2011, 708(1/2): 149-154.
- [8] WANG Q, LI L, DING W, et al. Adulterant identification in mutton by electronic nose and gas chromatography-mass spectrometer[J]. Food Control, 2018, 98: 431-438.
- [9] PAVLIDIS D E, MALLOUCHOS A, ERCOLINI D, et al. A volatiles approach for off-line discrimination of minced beef and pork meat and their admixture using HS-SPME GC/MS in tandem with multivariate data analysis[J]. Meat Science, 2019, 151: 43-53.
- [10] 韩镌竹, 李欣南, 苏崑艺, 等. 利用多重 PCR-RFLP 同时检测羊肉及掺杂其中的肉类[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(14): 87-90.
HAN J Z, LI X N, SU W Y, et al. Simultaneous detection of lamb and adulterated meat using multiplex PCR-RFLP [J]. Food Research and Development, 2014, 35(14): 87-90.
- [11] 陈晨. 微滴式数字 PCR 技术用于牛羊肉掺假定量检测方法的研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2018: 38-40.
CHEN C. Study on microbial digital PCR quantitative detection techniques of adulteration of beef and sheep[D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2018: 38-40.
- [12] SONG K Y, HWANG H J, KIM J H. Ultra-fast DNA-based multiplex convection PCR method for meat species identification with possible on-site applications [J]. Food Chemistry, 2017, 229: 341-346.
- [13] NAVEENA B M, JAGADEESH D S, JAGADEESH B A, et al. Offgel electrophoresis and tandem mass spectrometry approach compared with DNA-based PCR method for authentication of meat species from raw and cooked ground meat mixtures containing cattle meat, water buffalo meat and sheep meat[J]. Food Chemistry, 2017, 233: 311-320.
- [14] HOLZHAUSER T, RÖDER M. Polymerase chain reaction (PCR) methods for detecting allergens in foods[J]. Handbook of Food Allergen Detection & Control, 2015, 26(2): 245-263.
- [15] YIN R H, BAI W L, WANG J M, et al. Development of an assay for rapid identification of meat from yak and cattle using polymerase chain reaction technique[J]. Meat Science, 2009, 83(1): 38-44.
- [16] 张玉华, 孟一, 姜沛宏, 等. 近红外技术对不同动物来源肉掺假的检测[J]. 食品工业科技, 2015, 36(3): 316-319, 334.
ZHANG Y H, MENG Y, JIANG P H, et al. Detection of adulteration of meat from different animal sources by near-infrared technique[J]. Food Industry Science and Technology, 2015, 36(3): 316-319, 334.
- [17] 白宗秀, 朱荣光, 王世昌, 等. 高光谱图像结合特征变量筛选定量检测羊肉中狐狸肉掺假[J]. 农业工程学报, 2021, 37(17): 276-284.
BAI Z X, ZHU R G, WANG S C, et al. Quantitative detection of fox meat adulteration in lamb byhyperspectral image combined with feature variable screening[J]. Journal of Agricultural Engi-

- neering, 2021, 37(17): 276-284.
- [18] ALAMPRESE C, AMIGO J M, CASIRAGHI E, et al. Identification and quantification of turkey meat adulteration in fresh, frozen-thawed and cooked minced beef by FT-NIR spectroscopy and chemometrics[J]. Meat Science, 2016, 121: 175-181.
- [19] SCHMUTZLER M, BEGANOVIĆ A, HLER G, et al. Methods for detection of pork adulteration in veal product based on FT-NIR spectroscopy for laboratory, industrial and on-site analysis[J]. Food Control, 2015, 57: 258-267.
- [20] MANDLI J, ELFATIMI I, SEDDAOUI N, et al. Enzyme immunoassay (ELISA/immunosensor) for a sensitive detection of pork adulteration in meat[J]. Food Chemistry, 2018, 255: 380-389.
- [21] KUSWANDI B, ABDUL GANI A, AHMAD M. Immuno strip test for detection of pork adulteration in cooked meatballs[J]. Food Bioscience, 2017, 19: 1-6.
- [22] 林雨青, 田野, 陈倩, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术分析鳕鱼中 8 种元素含量[J]. 食品科学, 2020, 41(14): 247-254.
- LIN Y Q, TIAN Y, CHEN Q, et al. Analysis of eight elements in cod by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Food Science, 2020, 41(14): 247-254.
- [23] 叶永丽, 赫欣睿, 陈士恩, 等. 气相色谱及其联用技术在肉品检测中的应用进展[J]. 食品与机械, 2015, 31(6): 242-245.
- YE Y L, HE X R, CHEN S E, et al. Advances in the application of gas chromatography and its coupling technology in meat detection[J]. Food & Machinery, 2015, 31(6): 242-245.
- [24] LANGEN M, PETERS U, KÖRNER U, et al. Semiquantitative detection of male pork tissue in meat and meat products by PCR[J]. Meat Science, 2010, 86(3): 821-824.
- [25] JONES S J, PATTERSON R L S. Double-antibody ELISA for detection of trace amounts of pig meat in raw meat mixtures[J]. Meat Science, 1985, 15(1): 1-13.
- [26] 何木, 李保国, 郭全友, 等. 气相色谱在食品微生物鉴定中的研究应用[J]. 工业微生物, 2015, 45(5): 29-33.
- HE M, LI B G, GUO Q Y, et al. Research application of gas chromatography in the identification of food microorganisms[J]. Industrial Microbiology, 2015, 45(5): 29-33.
- [27] 赵佳, 邢青斌, 陆颖, 等. 不同肉类食物中脂肪酸组成[J]. 卫生研究, 2018, 47(2): 254-259.
- ZHAO J, XING Q B, LU Y, et al. Fatty acid composition in different meat foods[J]. Health Research, 2018, 47(2): 254-259.
- [28] 于晨, 李双, 袁勇军, 等. 基于脂肪酸指标的调和植物油品质评析[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(6): 2 073-2 079.
- YU C, LI S, YUAN Y J, et al. Quality assessment of blended vegetable oils based on fatty acid index[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2021, 12(6): 2 073-2 079.
- [29] 杨振东, 任雪梅, 王健, 等. 基于特征脂肪酸含量的橄榄油掺假快速鉴定模型的建立[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(16): 5 357-5 362.
- YANG Z D, REN X M, WANG J, et al. Establishment of a rapid identification model for olive oil adulteration based on characteristic fatty acid content[J]. Journal of Food Safety and Quality Inspection, 2019, 10(16): 5 357-5 362.
- [30] 唐芳. 植物油脂肪酸指纹图谱的建立及掺假识别方法的研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2011: 41-45.
- TANG F. Establishment of fatty acid fingerprint profiles of vegetable oils and study of adulteration identification methods[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2011: 41-45.
- [31] 任志伟. 鸭肉熟制品 WOF 异味抑制研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2012: 52-56.
- REN Z W. Study on WOF odor suppression of cooked duck meat products[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2012: 52-56.
- [32] 沙玉柱, 吴建平, 焦婷, 等. 早胜牛牛肉脂肪酸组成研究[J]. 家畜生态学报, 2020, 41(4): 39-42, 51.
- SHA Y Z, WU J P, JIAO T, et al. Study on fatty acid composition of Zaosheng beef[J]. Journal of Livestock Ecology, 2020, 41(4): 39-42, 51.
- [33] 毛红霞, 马桂琳, 刘汉丽, 等. 甘南藏羔羊羊肉氨基酸与脂肪酸成分研究[J]. 畜牧兽医杂志, 2019, 38(4): 28-31.
- MAO H X, MA G L, LIU H L, et al. Study on amino acid and fatty acid composition of Gannan Tibetan lamb[J]. Journal of Animal Husbandry and Veterinary Medicine, 2019, 38(4): 28-31.
- [34] 应美蓉, 杜文凯, 章程, 等. 气相色谱法测定脂肪酸含量判定山茶油纯度[J]. 中国油脂, 2020, 45(1): 132-136.
- YING M R, DU W K, ZHANG C, et al. Determination of the purity of camellia oil by gas chromatography[J]. China Fats and Oils, 2020, 45(1): 132-136.

(上接第 39 页)

- [19] 张丽. 测试条件对食品质构特性的影响[J]. 农产品加工, 2017(10): 54-55, 58.
- ZHANG L. Influence of test conditions on texture characteristics[J]. Farm Products Process, 2017(10): 54-55, 58.
- [20] 李春红, 潘家荣, 张波. 物性测试仪对休闲食品酥脆性的测量[J]. 现代科学仪器, 2008, 25(6): 59-62.
- LI C H, PAN J R, ZHANG B. The crispness measurement of snack food using texture analyzer[J]. Modern Scientific Instruments, 2008, 25(6): 59-62.
- [21] 解伟妮, 陈建杨. 食品脆度的客观表征及其通用测量公式的研究[J]. 食品科学, 2011, 31(3): 150-152.
- XIE W N, CHEN J Y. Objective characterization and general measurement equation of food crispness[J]. Food Science, 2011, 31(3): 150-152.
- [22] 宁诚, 李林贤, 刘正贤, 等. 艾叶/荷叶提取物的抑菌作用及其对肉肉保鲜作用的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(6): 2 028-2 034.
- NING C, LI L X, LIU Z X, et al. Effects of artemisiae argyi/lotus leaf extract on the inhibition of bacteria and the fresh-keeping of sausage[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(6): 2 028-2 034.