

舍饲与放养饲养方式下藏麻猪肉的挥发性成分对比

孙志昶¹, 韩玲^{1,*}, 李永鹏¹, 杨勤²

(1. 甘肃农业大学食品科学与工程学院, 甘肃 兰州 730070; 2. 甘南州畜牧兽医科学研究所, 甘肃 合作 747000)

摘要: 利用气相色谱质谱联用技术(GC-MS), 研究甘肃甘南藏族自治州舍饲(谷物饲料)与放养(天然草料)6月龄藏麻猪背最长肌中的挥发性风味化合物。两者的差异主要体现在醛类化合物上(舍饲组 38.33%, 放养组 25.19%)。对于来源于美拉德反应的挥发性化合物而言, 甲硫基丙醛(呈肉香)与苯并噻唑(呈肉汤味)在舍饲组的含量分别比放养组多 23% 和 122%。舍饲组脂肪氧化产物总相对含量显著高于放养组($P < 0.05$), 且两组肉样中脂肪氧化产物的种类差异很大。放养组藏麻猪肉中的萜类含量显著高于舍饲组($P < 0.05$)。结果表明, 饲养方式会对藏麻猪肉挥发性化合物产生影响, 进而可能会影响到藏麻猪肉的风味。

关键词: 藏麻猪; 猪肉; 舍饲; 放养; 挥发性化合物; 气相色谱质谱联用技术(GC-MS)

Comparison of Volatile Components in Pork from Feedlot-raised and Pasture-raised Tibetan Miniature Pigs

SUN Zhi-chang¹, HAN Ling^{1,*}, LI Yong-peng¹, YANG Qin²

(1. College of Food Science and Engineering, Gansu Agricultural University, Lanzhou 730070, China;

2. Animal Husbandry Science Research Institute of Gannan Tibet Autonomous Region, Hezuo 747000, China)

Abstract: The volatile compounds in *longissimus dorsi* muscles from 6 month-old Tibetan miniature pigs raised in feedlot with cereal and on natural pasture from Gannan Tibetan Autonomous Prefecture, Gansu province were investigated by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Feedlot-raised and pasture-raised Tibetan miniature pigs mostly varied in their aldehyde contents (38.33% and 25.19%, respectively). Methylthiopropional (meaty flavor) and benzothiazole (gravy flavor) that can be derived from Maillard reaction in feedlot-raised pork were 23% and 122% more than that in pasture-raised pork, respectively. Lipid oxidation products showed a significant increase in feedlot-raised pork as compared with their pasture-raised pork ($P < 0.05$), and a significant difference in the types of lipid oxidation products was also found. Pasture-raised pork exhibited significantly higher terpene content than feedlot-raised pork ($P < 0.05$). From these results, we concluded that raising methods can affect volatile compounds in pork from Tibetan miniature pig and therefore might affect pork flavor.

Key words: Tibetan miniature pig; pork; feedlot; pasture; volatiles; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS251.51

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)14-0257-04

藏麻猪, 又称合作猪、藏香猪, 属于中国高原小型猪的一种, 也是甘肃省的特产畜种之一。藏麻猪肉性好, 肉质鲜美, 营养丰富, 是天然的绿色食品。藏麻猪的传统饲养方式为天然放养, 近年来为减少放养对草原生态环境的破坏, 人们开始尝试通过舍饲方式饲养藏麻猪。

通常不同的饮食条件会对肉制品风味产生影响^[1]。Lu 等^[2]就发现添加了大豆油和亚麻籽油的饮食会影响猪

肉的风味。Elmore 等^[3]也发现在用青贮饲料和谷物饲料喂养的公牛肉中, 主要挥发性化合物存在明显的差异。Elmore 等^[4]甚至发现饮食差异会引起羊肉中不同脂肪酸分解产物的差异。但是, 目前关于不同饲养方式对藏麻猪挥发性风味化合物的影响研究甚少。

本研究采用顶空固相微萃取(HS-SPME)方法及气相色谱质谱联用技术(GC-MS)对放养和舍饲两种饲养方式下藏麻猪肉的挥发性化合物进行了分析, 目的在于研究两种

收稿日期: 2010-09-25

作者简介: 孙志昶(1987—), 男, 硕士研究生, 研究方向为营养与食品卫生。E-mail: 371137837@qq.com

* 通信作者: 韩玲(1963—), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品营养与加工。E-mail: hanl@gsau.edu.cn

饲养条件下藏麻猪肉挥发性风味化合物的差异。

1 材料与方法

1.1 实验动物及肉样采集

随机选取甘南藏族自治州舍饲和天然放养的6月龄公藏麻猪各3头,作为实验对象。舍饲组在猪舍中饲养,所用饲料是以谷物为主的混合饲料(25%玉米、18%豆类、57%青稞)。放养组以甘南州当地野生植物为食,尤其是以藏麻草和苜蓿为主。

屠宰前禁食24h,禁水2h,宰后1h内取背最长肌。称取50g肉样,切成1cm³肉丁,置于150mL具塞玻璃瓶中密封并贴标,急冻后于-18℃条件下储藏备用。

1.2 仪器与设备

手动SPME进样器(50/30μm DVB/CAR/PDMS) 美国Supelco公司;AUTOSYSTEM XL- TURBOMASS气相色谱-质谱联用仪(配有电子轰击(EI)离子源及TuborMass 4.1.1数据处理系统) 美国Perkinelmer公司;DS-II电热三用水箱 北京市医疗设备厂。

1.3 挥发性化合物检测方法

1.3.1 顶空固相微萃取(SPME)

肉样解冻后,加入10g NaCl,然后在90℃水浴锅中加热60min充分熟制。然后在60℃恒温条件下,用手动SPME进样器吸附30min,之后进行GC-MS分析。

1.3.2 气相色谱-质谱联用(GC-MS)检测条件

色谱条件:色谱柱为OV1701色谱柱(50m×0.2mm, 0.33μm);升温程序:50℃保持2min,以3℃/min升至225℃,保持1min;载气(He)流速0.8mL/min,不分流进样,20min后打开分流阀;分流比10:1。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源;电子能量70eV;离子源温度200℃;质量扫描范围 m/z 10~400。

1.3.3 数据处理

用TuborMass 4.1.1数据处理系统,对GC-MS结果进行分析,通过对比系统自带的NBS、Nist等数据库进行人工解析,各物质峰所得质谱图与标准数据库进行比对,根据匹配度鉴定各挥发性化合物。并用峰面积归一化法计算出各挥发性成分的相对含量。

2 结果与分析

2.1 舍饲与放养藏麻冷冻猪肉挥发性化合物主体成分分析

在舍饲和放养组中,均鉴定出113种挥发性化合物。这些化合物涵盖了脂肪族烃类、醛类、醇类、酮类、酸类、杂环化合物、芳香族烃类、含硫化合物。表1为两种藏麻猪肉中各类挥发性化合物相对含量的对比。在舍饲和放养藏麻猪肉中,烃类和醛类化合物的

总相对含量都是最高的,舍饲组中烃类和醛类相对含量分别高达39.58%和38.33%;而在放养组中烃类和醛类相对含量分别高达57.09%和25.19%。对两组间8类化合物含量进行单因素方差分析发现:舍饲组中醛类、酸类的相对含量显著高于放养组;而烃类、含硫化合物则显著低于放养组($P < 0.05$)。其他4类化合物差异不显著($P > 0.05$)。

在舍饲组中相对含量较高的化合物是己醛(10.38%)、十四烷(6.77%)、壬醛(6.34%)、十六烷(6.18%)、十一烷(5.75%);放养组中则是十一烷(14.73%)、辛烷(11.53%)、十六醛(6.69%)、植物烷(6.04%)、十六烷(5.66%)。两种藏麻猪肉中都是脂肪族直链醛类和烃类占主导,其中己醛、壬醛的含量在舍饲组中更高(放养组中分别为2.76%和1.58%),十六醛则在放养组中更高(舍饲组中为2.73%)。己醛、壬醛、十六醛是占主导的醛类,而这与Wettasinghe等^[5]的研究结果相似。由于脂肪族直链烃类对肉类风味贡献通常不大,所以两种藏麻猪肉在挥发性风味化合物上的差异主要体现在醛类物质上。

此外,Tikk等^[6]发现熟猪肉中的己醛和壬醛与“过热味”有关,因此藏麻猪舍饲很可能比放养更易导致“过热味”的产生。

表1 舍饲和放养藏麻猪肉中各类挥发性化合物相对含量比较

Table 1 Comparisons of relative contents of volatile compound groups in feedlot-raised and pasture-raised pork

物质种类	相对含量 %		P 值
	舍饲	放养	
烃类	39.58 ± 1.28	57.09 ± 1.06	0.00005*
醇类	5.79 ± 0.55	4.81 ± 0.58	0.10
醛类	38.33 ± 0.90	25.19 ± 1.65	0.0003*
酮类	3.47 ± 0.09	3.15 ± 0.40	0.25
酸类	8.49 ± 0.90	4.24 ± 0.72	0.003*
杂环类	1.44 ± 0.20	1.96 ± 0.26	0.05
芳香族	1.56 ± 0.10	1.82 ± 0.30	0.23
含硫化合物	1.34 ± 0.13	1.73 ± 0.15	0.03*

注:*.差异显著, $P < 0.05$ 。下同。

2.2 来自美拉德反应的挥发性化合物

根据Calkins的综述中所描述的肉品中美拉德反应的主要途径及主要产物^[7],在本实验中共发现8种美拉德反应产物(表2)。其中甲硫基丙醛在舍饲组中的含量比放养组多23%,苯并噻唑比放养组多122%。甲硫基丙醛具有肉香及肉汤风味^[7],而苯并噻唑具有炖肉味、肉汤味及烧烤味^[8]。这两种含硫化合物的含量虽然不高,但其极低的阈值仍然会引起肉香风味的明显差异。其他几种美拉德产物除乙醛外差异均不显著($P > 0.05$)。

表2 舍饲和放养藏麻猪肉中美拉德反应产物的比较

Table 2 Comparisons of relative contents of volatile compounds that can be derived from Maillard reaction in feedlot-raised and pasture-raised pork

化合物	相对含量 %		P 值
	舍饲	放养	
丁二酮	0.16 ± 0.01	0.18 ± 0.02	0.17
3-羟基-2-丁酮	0.60 ± 0.04	0.64 ± 0.02	0.30
2,5-二甲基吡嗪	0.50 ± 0.06	0.50 ± 0.09	0.97
2-乙基-5-甲基吡嗪	0.30 ± 0.05	0.32 ± 0.06	0.74
甲硫基丙醛	0.29 ± 0.02	0.24 ± 0.02	0.028*
苯并噻唑	0.54 ± 0.08	0.24 ± 0.05	0.0064*
乙醛	0.32 ± 0.08	1.34 ± 0.31	0.0052*
异戊醛	0.32 ± 0.08	0.17 ± 0.04	0.051

2.3 来自脂质氧化过氧化分解反应的挥发性化合物

依据 Calkins 的综述中所描述的肉类挥发性化合物中脂肪氧化产物所具有的结构特点和官能团(如直链的饱和及不饱和醛、羟基和双键处于碳链某一端的烯醇、甲基酮等)^[7]以及 Wood^[1]综述中所描述的肉品中主要的脂肪氧化产物,本研究中发现了 34 种脂质氧化产物(表 3),舍饲和放养藏麻猪肉中的总相对含量分别为 33.65% 和 13.89%,这包括 19 种醛类化合物、7 种烯醇、8 种甲基酮。烯醇类和醛类在舍饲藏麻猪肉中的含量显著高于放养藏麻猪肉($P < 0.05$),甲基酮在两种藏麻猪肉间差异不显著($P > 0.05$)。其中己醛、壬醛、辛醛、庚醛的相对含量较高,这 4 种物质都是在舍饲组中含量显著更高($P < 0.05$)。

本实验中,舍饲组的壬醛含量更高;而 Lorenz 等^[9]却发现草场放养的牛肉中壬醛含量高于圈养牛的,这一点与本实验的结果不同。但牛是反刍动物,而猪不是,因此除了饮食成分外,动物自身的消化方式也可能对肉类风味产生影响。舍饲组的辛醛含量显著高于放养组,而 Lu 等^[12]研究发现在猪的饲料中添加亚麻籽会提高猪肉挥发性成分中的辛醛含量,这似乎暗示出谷物混合饲料可能有和亚麻籽油相似的成分。此外,Elmore 等^[3]还发现以谷物饲料喂养的牛肉中己醛、辛醛、庚醛含量明显高于以青贮饲料喂养的,本实验中舍饲组与放养组藏麻猪肉间的差异也与之类似。

1-辛烯-3-醇也是舍饲组与放养组藏麻猪肉中差异较大的脂肪氧化产物。这种物质在肉制品的挥发性化合物中很常见,甚至在未经加热的生猪肉中都被检出过^[10],O'Sullivan 等^[11]发现 1-辛烯-3-醇可以用作熟猪肉的氧化程度的指标,其含量高低往往和肉制品中的“过热味”强度相关。舍饲藏麻猪肉中这种物质含量更高,这可能和相应的脂肪氧化强度差异有关;也可能是因为放养藏麻猪所食用的青绿草料中含有更多的天然抗氧化成分,从而抑制了其肉中脂质氧化。

Elmore 等^[12]研究了饲料中的脂肪酸与肉的挥发性化合物的关系,根据其研究成果,本实验的脂肪氧化产物中戊醛、己醛、庚醛、2-庚烯醛、反-2-辛烯醛、反-2-壬烯醛、2,4-癸二烯醛、1-辛烯-3-醇、顺-2-辛烯-1-醇、反-2-辛烯-1-醇、2-庚酮来自亚油酸氧化分

表3 舍饲和放养藏麻猪肉中脂肪氧化产物的比较

Table 3 Comparisons of relative contents of volatile compounds as lipid oxidation products in feedlot-raised and pasture-raised pork

挥发性化合物	相对含量 %		P 值	挥发性化合物	相对含量 %		P 值
	舍饲	放养			舍饲	放养	
总计	30.53 ± 0.55	11.95 ± 1.07	0.00001*	总计	2.04 ± 0.43	0.64 ± 0.13	0.006*
戊醛	0.90 ± 0.18	0.28 ± 0.08	0.005*	3-辛烯-2-醇	—	0.03 ± 0.01	
2-戊烯醛	—	0.48 ± 0.11		1-辛烯-3-醇	1.07 ± 0.25	0.41 ± 0.14	0.02*
己醛	10.38 ± 1.23	2.76 ± 0.73	0.0008*	顺-2-辛烯-1-醇	0.29 ± 0.08	0.02 ± 0.00	0.004*
2-己烯醛	0.08 ± 0.02	0.48 ± 0.11	0.003*	反-2-辛烯-1-醇	0.19 ± 0.05	0.03 ± 0.01	0.003*
庚醛	2.88 ± 0.69	0.92 ± 0.16	0.009*	2-癸烯-1-醇	0.10 ± 0.02	0.01 ± 0.00	0.003*
顺-4-庚烯醛	0.07 ± 0.01	0.33 ± 0.11	0.01*	1-戊烯-3-醇	0.02 ± 0.00	0.15 ± 0.02	0.0005*
2-庚烯醛	0.46 ± 0.10	0.16 ± 0.04	0.01*	2-十一烯-1-醇	0.37 ± 0.10	—	
辛醛	3.11 ± 0.52	0.55 ± 0.15	0.001*	总计	1.08 ± 0.13	1.29 ± 0.12	0.11
2,4-庚二烯醛	0.02 ± 0.00	0.15 ± 0.03	0.002*	2-戊酮	—	0.28 ± 0.10	
反-2-辛烯醛	0.53 ± 0.09	0.10 ± 0.01	0.001*	2-庚酮	0.29 ± 0.05	0.11 ± 0.02	0.004*
壬醛	6.34 ± 1.36	1.58 ± 0.38	0.004*	2-辛酮	0.35 ± 0.08	0.02 ± 0.00	0.001*
反-2-壬烯醛	0.83 ± 0.08	0.30 ± 0.05	0.0006*	2-壬酮	0.00 ± 0.00	0.16 ± 0.05	0.006*
顺-4-癸烯醛	0.06 ± 0.03	0.08 ± 0.02	0.42	2-癸酮	0.02 ± 0.00	0.04 ± 0.03	0.32
癸醛,羊蜡醛	0.63 ± 0.11	0.18 ± 0.04	0.002*	2-十一酮	0.03 ± 0.01	0.20 ± 0.06	0.005*
顺-2-癸烯醛	0.29 ± 0.05	0.09 ± 0.02	0.003*	2-十二酮	—	0.29 ± 0.05	
反-2-癸烯醛	1.56 ± 0.35	0.36 ± 0.12	0.005*	2-十三酮	0.39 ± 0.11	0.18 ± 0.04	0.03*
2,4-壬二烯醛	0.37 ± 0.09	0.12 ± 0.03	0.009*				
2,4-癸二烯醛	0.63 ± 0.15	0.14 ± 0.03	0.005*				
苯甲醛	1.37 ± 0.24	2.88 ± 0.37	0.004*				

注:—,未检出。下同。

解;而2-戊烯醛、2-己烯醛、顺-4-庚烯醛、2,4-庚二烯醛、苯甲醛、1-戊烯-3-醇则来自亚麻酸氧化降解。舍饲组中亚油酸分解产物的含量普遍比放养组高,而放养组中亚麻酸分解产物的含量普遍比舍饲组高。Wood等^[1]指出亚麻酸是青绿牧草中最主要的脂肪酸,Campo等^[13]也提到谷物饲料富含亚油酸。可见不同饲养方式会对蕨麻猪肉挥发性化合物中脂肪氧化产物的种类有影响,这很可能与饲料的脂肪酸组成有关。

2.4 萜类化合物

表4 舍饲和放养蕨麻猪肉中萜类化合物的比较

Table 4 Comparisons of relative contents of terpenes in feedlot-raised and pasture-raised pork

化合物	相对含量/%		P 值
	舍饲	放养	
柠檬烯	0.04 ± 0.01	0.10 ± 0.03	0.026*
植物-1-烯	0.21 ± 0.04	3.34 ± 0.83	0.0028*
植物-2-烯	0.33 ± 0.09	3.58 ± 0.67	0.0011*
植物烷	2.89 ± 0.70	6.04 ± 0.84	0.0075*
金合欢烯	0.13 ± 0.03	0.55 ± 0.14	0.0069*
愈创木酚	—	0.19 ± 0.05	—
植物-2-醇	1.81 ± 0.26	2.46 ± 0.36	0.065

两种蕨麻猪肉中共发现了7种萜类化合物(表4)。舍饲组与放养组中萜类含量分别为5.40%和16.25%,放养组约是舍饲组的3倍。而愈创木酚仅在放养组中被检出。除植物-2-醇差异不显著外,其他萜类在放养组中的含量均显著高于舍饲组($P < 0.05$)。

植物-1-烯与植物-2-烯在放养组中的含量甚至是舍饲组的10倍以上。Elmore等^[3]发现如果用青贮饲料喂牛,牛肉中植物-1-烯含量要比谷物饲料喂养的高,这与本实验蕨麻猪肉中的结果一致。萜类几乎全部由植物界来合成,如果用青绿草料喂养动物,在其肉制品的挥发性化合物中通常可以检出萜类化合物^[14]。因而放养组萜类含量更高与其以天然草料为主的饮食有关。Schreurs等^[15]指出这些来自天然草料的挥发性化合物会使得肉品具有一种草样的风味(放牧风味或田园风味),而这种风味会使得肉品更不易被消费者所接受。因而放养蕨麻猪肉很可能更易受到草样风味的不良影响。

3 结 论

通过对舍饲及放养蕨麻猪肉中挥发性化合物的GC-MS分析,可以发现两种蕨麻猪肉之间挥发性化合物的主要差异存在于脂肪族直链烃类和脂肪族直链醛类,如果考虑到挥发性化合物对肉类风味的贡献,最主要的差异就是醛类物质,而差异最大的化合物就是己醛、壬醛等占主导的醛类。

舍饲和放养蕨麻猪肉中,挥发性风味化合物的具体差异:1)来自美拉德反应的含硫化合物,甲硫基丙醛(肉

香味)与苯并噻唑(肉汤味),在舍饲组中的含量显著高于放养组;2)脂肪氧化产物主要差异表现在脂肪族直链醛类,其中己醛、壬醛、辛醛、庚醛以及1-辛烯-3-醇是差异较大脂肪氧化产物,且两组肉样中脂肪氧化产物的种类差异很大。脂肪氧化产物存在巨大差异很可能与饲料中的脂肪酸组成或相应脂肪氧化强度差异有关;也可能是因为放养组饮食中的青绿草料含有更多的天然抗氧化成分,可以抑制肉中的脂质氧化;3)放养组的萜类含量显著高于舍饲组,因而放养的饲养方式可能会使蕨麻猪肉更易受到牧草的不良影响。

参考文献:

- WOOD J D, ENSER M, FISHER A V, et al. Fat deposition, fatty acid composition and meat quality: A review[J]. Meat Science, 2008, 78(4): 343-358.
- LU Ping, ZHANG L Y, YIN J D, et al. Effects of soybean oil and linseed oil on fatty acid compositions of muscle lipids and cooked pork flavour [J]. Meat Science, 2008, 80(3): 910-918.
- ELMORE J S, WARREN H E, MOTTRAM D S, et al. A comparison of the aroma volatiles and fatty acid compositions of grilled beef muscle from Aberdeen Angus and Holstein-Friesian steers fed diets based on silage or concentrates[J]. Meat Science, 2004, 68(1): 27-33.
- ELMORE J S, COOPER S L, ENSER M, et al. Dietary manipulation of fatty acid composition in lamb meat and its effect on the volatile aroma compounds of grilled lamb[J]. Meat Science, 2005, 69(2): 233-242.
- WETTASINGHE M, VASANTHAN T, TEMELLI F, et al. Vlatile flavour composition of cooked by-product blends of chicken, beef and pork: a quantitative GC-MS investigation[J]. Food Research International, 2001, 34(2): 149-158.
- TIKK K, HAUGEN J E, ANDERSEN H J, et al. Monitoring of warmed-over flavour in pork using the electronic nose-correlation to sensory attributes and secondary lipid oxidation products[J]. Meat Science, 2008, 80(4): 1254-1263.
- CALKINS C R, HODGEN J M. A fresh look at meat flavor[J]. Meat Science, 2007, 77(1): 63-80.
- XIE Jianchun, SUN Baoguo, ZHENG Fuping, et al. Volatile flavor constituents in roasted pork of Mini-pig[J]. Food Chemistry, 2008, 109 (3): 506-514.
- LORENZ S, BUETTNER A, ENDER K, et al. Influence of keeping system on the fatty acid composition in the longissimus muscle of bulls and odorants formed after pressure-cooking[J]. European Food Research and Technology, 2002, 214(2): 112-118.
- 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(5): 436-439.
- O'SULLIVAN M G, BYRNE D V, JENSEN M T, et al. A comparison of warmed-over flavour in pork by sensory analysis, GC/MS and the electronic nose[J]. Meat Science, 2003, 65(3): 1125-1138.
- ELMORE J S, CAMPO M, ENSER M, et al. The effect of lipid composition on meat-like model systems containing cysteine, ribose and polyunsaturated fatty acids[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(5): 1126-1132.
- CAMPO M M, NUTE G R, HUGHES S I, et al. Flavour perception of oxidation in beef[J]. Meat Science, 2006, 72(2): 303-311.
- PRIOLO V. Ruminant fat volatiles as affected by diet: A review[J]. Meat Science, 2006, 73(2): 218-228.
- 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.