

GC-O法在肉制品风味分析中的应用

刘 辉 ,高瑞萍 ,阚建全* ,周春红 ,刘方菁
(西南大学食品科学学院 ,重庆 400715)

摘 要:气相色谱-嗅觉测量法(Gas Chromatography-Olfactometry, GC-O)作为肉制品风味物质研究的有力工具,能够确定单一风味组分对整体风味的贡献大小,弥补了MS在这一领域研究的不足之处,正受到越来越多的重视。简述了GC-O的原理和分析方法,重点介绍了GC-O在肉制品风味分析中的应用,以使人们对GC-O有所了解,为相关领域的研究提供一些帮助。

关键词:气相色谱-嗅觉测量法,风味分析,应用,肉制品

Applications of gas chromatography-olfactometry(GC-O) in meat flavor analysis

LIU Hui ,GAO Rui-ping ,KAN Jian-quan* ,ZHOU Chun-hong ,LIU Fang-jing

(College of Food Science ,Southwest University ,Chongqing 400715 ,China)

Abstract: Gas chromatography - olfactometry method (GC - O) as a powerful tool ,it could identify a single component of flavor' s contribution to the overall flavor and make up the research of MS in this area. Researchers concerned more and more about this method. The principle and analytical method of GC-O were introduced ,its application in meat flavor analysis also introduced emphatically ,to make people understand this technology better , and provide some help for later relative research.

Key words: gas chromatography-olfactometry(GC-O) ; flavor analysis; application; meat products

中图分类号:TS251.1

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2011)12-0577-04

对于肉类食品而言,风味是其整体可接受性中一个非常重要的指标。在当前,对肉制品风味物质的研究中,GC-MS法是最常用的分析手段。但在大量的挥发性化合物中,往往只是一小部分阈值和含量都很低的物质对食品风味有贡献,并非所有成分都有贡献,使用GC-MS往往不能对这些低含量的有效风味物质加以鉴定。同时,GC-MS也无法确定单一风味活性物质对整体风味贡献的大小。气相色谱-嗅觉测量法(GC-O)的引入,使风味物质研究有了新的突破。因为人的鼻子通常比任何物理检测器都更敏感,人类鼻子能感知到食品中挥发物其挥发性的强弱与挥发性化合物释放的相关程度。从肉制品大量的挥发性物质中有效的区分出风味活性物质(或关键风味物质)已成为肉制品风味分析的一项重要任务,GC-O法为该领域的研究提供了一个有力的工具^[1-5]。

1 GC-O的原理

气相色谱-嗅觉测量法(Gas Chromatography -

Olfactometry, GC-O)是将气味检测仪(或使用人的鼻子作检测器来分析气流中的气味活性物质)与气相色谱仪相结合的一种感官检测技术^[6],是一种能够从复杂的混合物中选择和评价气味活性物质的有效方法。其原理是在气相色谱柱末端安装分流口,把处理好的样品经GC分离,并将得到的流出组分经分流阀分为两路,一路进入到检测器[如氢火焰离子检测器(FID)或质谱(MS)],另一路通过专用的传输线进入嗅探口。嗅探口通常是圆锥形的,由玻璃或者聚四氟乙烯制成。嗅闻人员就在嗅探口处对所闻到的气味进行描述和记录^[2],其结构如图1所示。

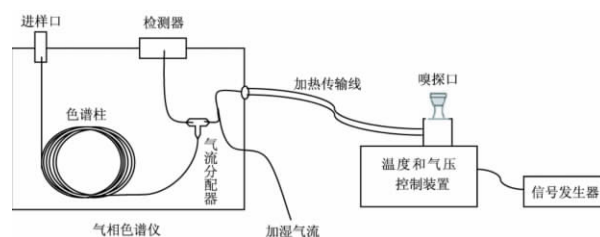


图1 气相色谱-嗅觉检测仪结构示意图

2 GC-O的分析方法

随着感官评定培训的专业化,评审人员的嗅觉变得更加敏锐,使得一些通常只用于传统感官评定的分析方法也开始应用于GC-O数据的收集和处

收稿日期:2010-10-29 * 通讯联系人

作者简介:刘辉(1984-)男,硕士研究生,研究方向:食品安全与质量控制。

理,并以此来评价单个风味活性组分对物质整体感官的贡献大小^[7]。这些方法又称为气味测量技术 (sniffing),通常分为四类:稀释法 (dilution)、频率检测法 (detection frequency)、时间-强度法 (time-intensity) 和峰后强度法 (posterior intensity)^[8-10]。

2.1 稀释法

稀释法是通过将香气提取物进行连续稀释,直至达到评审人员的嗅觉感受阈值的测量技术。该法的应用最为广泛,主要包括 CHARM 法 (combined hedonic aroma response method)^[8] 和 AEDA 分析法 (aroma extraction dilution analysis)^[11]。

2.1.1 CHARM 法 CHARM 法是 Acree 在 1984 年提出的,该法对挥发性成分采取逐步稀释的方法,然后随机抽取稀释样品进行 GC-O 分析,这样可以在一定程度上避免评审员主观偏见的干扰。Charm 值可以通过方程 $c = d^{n-1}$ 来计算,其中: c 代表 Charm 值, d 代表稀释值, n 是评审小组对某成分具有一致反应的人数^[8]。

2.1.2 AEDA 分析 AEDA 分析法由 Ullrich 和 Grosch 最先提出,是对样品进行一系列的梯度稀释,然后分别对各梯度稀释的样品进行 GC-O 分析并评价,直至检测不到呈味物质的存在为止^[11]。通过 AEDA 可以确定呈味化合物的稀释因子值 (Dilution Factor value, FD 值),即呈味化合物的初始浓度和最大稀释后浓度的比值。一般而言,FD 值越大表明其气味强度越大,对整体风味的贡献愈大。AEDA 分析时,一般采用蒸馏法制样,近年来有人将静态顶空提取、动态顶空提取以及 SPME 法同 AEDA 分析相结合^[6]。

2.2 频率检测法

频率检测法最早是由 Linssen 等于 1993 年提出的,该法由大量非专业的评审人员 (通常为 6 至 12 人) 对 GC 分离物同时评定。每位评审员的检测频率为 $1/n$ (n 为嗅闻到该气味的评审员人数), n 值越大表明嗅闻到的人数越多,检测频率就越高^[12]。该法简便易行,一次实验即可完成评定,对评审人员要求较低,且具有较高的统计学意义。因此,其应用广泛。

2.3 时间-强度法

时间-强度法是测试者在嗅闻到气味后,立即记下该气味成分的强度和持续时间,并对其进行描述。气味强度通过一次实验获得,对嗅闻人员要求较高。但该法不需对样品进行稀释,并易与其它提取技术结合使用。代表性方法有: OSME 法和指距法 (Finger Span)^[3]。

2.3.1 OSME 法 OSME 法是由 McDaniel 等在 1990 年^[13] 提出的,该方法中评审人员通过手动可调电阻来确定气味成分的强度。与此电阻连接的电脑会将不同的强度信号同步的以图谱的形式显示出来。图谱以保留时间为横坐标,以风味强度为纵坐标,峰高表示风味强度,峰宽表示持续时间^[5]。

2.3.2 指距法 指距法 (Finger Span) 是利用指距与跨通道匹配相结合的方法对气味强度进行评价的。

它使得拇指与其他手指间的距离得以精确测量。两手指间的距离和气味强度成正相关,手指滑动的时间和气味的持续时间相对应^[14]。

2.4 峰后强度法

峰后强度法即在 GC 分析出峰后的一定时间内跟踪记录气味强度变化的方法。它将感受到的气味强度以标度进行描述,常见的有 5~9 点标度法。各标度均代表相应的强度,以 5 点标度法为例: 1-极弱; 2-弱; 3-中等; 4-强; 5-极强。该法对于感官评价员而言属于中等难度,在使用标度时可能会因评价员的不同而有较大的差异^[15]。

3 GC-O 在肉制品风味物质分析中的应用

随着 GC-O 在乳制品^[16]、咖啡^[7]、茶叶^[17]、水果^[18]、蔬菜^[19] 等食品风味研究中展现出的优越性, GC-O 也被引入到了肉制品风味分析领域,并受到国内外学者越来越多的重视。

3.1 GC-O 在畜肉制品风味分析中的应用

Machiels 等^[20] 使用频率检测法对爱尔兰市售的传统饲喂法生产的牛肉和有机牛肉的挥发性风味物质进行了强度分析和描述,结合 GC-MS 共鉴定出 81 种风味物质 (传统牛肉 72 种,有机牛肉 62 种),包括 14 种醛类、12 种杂环化合物、11 种酮类、10 种醇类、10 种酸、7 种烷烃、6 种腈类、5 种氨基化合物、3 种脂类、3 种硫化物和 1 种内酰胺类物质。气味活性物质方面,传统牛肉确认出 11 种,有机牛肉 14 种; 共同的风味物质 10 种,分别为甲硫醇、二甲基硫醚、2-丁酮、乙酸乙酯、2-甲基丁醇、3-甲基丁醇、2-辛酮、正癸醛、苯并噻唑和一种未知化合物; 两种牛肉在挥发性风味物质和风味特征方面存在很大差异。

何洁等^[21] 运用动态顶空制样和气相色谱-嗅闻结合气-质联用对宣威火腿的挥发性物质进行了分析,共鉴定出 42 种香味活性物质,包括 15 种醛类、5 种酮类、1 种酸类、3 种醇类、2 种酯类、7 种硫化物、6 种含氮化合物、4 种芳烃以及 2 种萜类化合物。并将 3-甲基丁醛 (黑巧克力味)、己醛 (青草味)、3-甲硫基丙醛 (土豆味)、1-辛烯-3-酮 (蘑菇味)、辛醛 (清香、甜香) 确认为宣威火腿重要的香味活性物质。

宋焕禄^[22] 和田怀香等^[23] 分别通过 GC-O 实验对金华火腿中的风味活性物质进行了研究,检测出 56 种气味化合物,确定了 42 种,并认为丁二酮、己醛、1-辛烯-3-酮、甲基丙醛、3-甲基丁醛、丙酸乙酯、庚醛、己酸乙酯、顺-4-庚烯醛、2-乙酰基-1-吡咯啉、蛋硫醛和反-2-壬烯醛这十二种物质为金华火腿的关键风味物质。田怀香等人用自制的 Sniffing 装置,通过 GC-O 分析,有效地将风味物质由 88 种精简到较重要的 22 种,包括 9 种醛类化合物 (2-甲基丙醛、3-甲基丁醛、2-甲基丁醛、己醛、庚醛、3-甲硫基丙醛、辛醛、苯乙醛、壬醛)、4 种含硫化合物 (甲硫醇、二甲基二硫化物、3-甲硫基丙醛、二甲基三硫化物) 和 3 种杂环化合物 (甲基-吡嗪、2,6-二甲基吡嗪、2-戊基呋喃),并认为它们对金华火腿的整体风味贡献很大。

Carrapiso 等^[24]采用频率检测法对正常和腐败的 Iberian 火腿中的风味活性物质进行了研究,并首次鉴定出腐败的 Iberian 火腿中臭味物质为丁酸乙酯、二甲基二硫醚、苯乙醛、醋酸、丙酸、丁酸、3-甲基丙酸和戊酸。正常火腿中乙醛的检测频率值(DF, detection frequency values)最大,2-甲基丙醛、乙酸-2-甲基丙酯、乙酸-2-甲基丁酯、苯乙醛和3-甲硫基丙醛的DF值最低,这些呈味物质在腐败火腿中的DF值则表现出显著的差异。

3.2 GC-O 在水产品风味分析中的应用

Niimi 等^[25]采用指距法对新西兰南部和北部所产的球海胆卵的气味活性成分进行了研究,评审人员嗅闻到81种气味活性成分,经MS鉴定出包括8种中短链游离脂肪酸、4种醇类、4种芳香环类化合物和两种萜类化合物在内的18种主要气味活性成分;并认为上述物质对球海胆卵的风味起到了较大的贡献作用。

赵庆喜等^[26]用气相色谱-质谱-嗅觉检测器联用技术对微波蒸馏(MD)-固相微萃取(SPME)提取的鳙鱼鱼肉挥发性成分进行了分析鉴别,共确定出以C6~C9 羰基化合物和挥发性醇类为主的53种风味物质。实验结论认为,己醛、1,5-辛二烯-3-酮、2-己烯醛、2,5-辛二酮、2-壬烯醛、1-戊烯-3-醇、2,4-庚二烯醛、2-辛烯-1-醇、1-辛烯-3-醇、1-辛醇、3,6-壬二烯醇、1,10-二甲基-9-萘醇等挥发性物质的协同作用构成了鳙鱼鱼肉特殊的鱼腥味和泥腥味。

陈德慰^[27]在对熟制大闸蟹的风味研究中,使用了HS-SPME-GC-MS结合GC-O技术,认为三甲胺、甲硫醚、3-甲硫基丙醛、1-辛烯-3-酮、二甲基三硫、1-辛烯-3-醇、苯甲醛和2-乙酰基噻唑为熟制蟹肉主要的风味化合物,对其“鱼腥、蟹肉”、“土豆”、“青甜、鸡蛋”以及“硫臭”、“泥土”等气味的形成具有重要作用。

张青等^[28]采用SDE-GC-O结合GC-MS技术对鲢鱼肉中的挥发性气味活性物质进行了特征评价和定性分析。得到的31种挥发性风味物质中有11种具有气味活性,主要体现为鱼腥、青味、油脂和蘑菇等气味。通过稀释法发现(E)-2-辛烯醛和3-甲硫基丙醛对鲢鱼肉的腥味有很大贡献,并认为SDE-GC-O法能有效地筛选出鲢鱼肉中的气味活性物质,同时确定了各物质对鱼肉风味的贡献大小。

4 展望

GC-O在肉制品风味物质研究领域的应用展示了其强大的功能,然而任何技术或多或少的都会存在不足之处。鼻子的灵敏度会因人而异甚至因时而异,每位嗅闻人员对不同气味敏感度也有所差异。嗅闻人员的参与,就决定了该方法在一定程度上会受到主观因素的制约。通过对评审人员进行专业的嗅闻培训,并将评审人员的描述进行比较从而确认结果的可靠性,可以解决个人主观因素造成的困扰。萃取方法的不同也会影响到GC-O的分析结果,如果想对待测物风味化合物组成进行较全面的

研究,充分的富集萃取方法就显得十分重要。

GC-O解决了MS在风味研究中的难题,但不能完全取代MS的地位,因此通过MS来获取化合物的结构信息仍是不可或缺的。若将GC-O与MS结合使用,使其相互取长补短,集成两者的优点,会使其在肉制品风味研究的领域中发挥更大的作用。

参考文献

- [1]夏玲君,宋焕禄.香味检测技术-GC/O的应用[J].食品与发酵工业,2006,32(1):83-87.
- [2]张青,王锡昌,刘源.GC-O法在食品风味分析中的应用[J].食品科学,2009,30(3):284-287.
- [3]Friedrich J E, Acree T E. Gas chromatography olfactometry (GC/O) of dairy products[J]. International Dairy Journal, 1998, 8(3):235-241.
- [4]Van Ruth S M. Methods for gas chromatography-olfactometry: a review [J]. Biomolecular Engineering, 2001, 17(4-5):121-128.
- [5]Plutowska B, Wardencki W. Application of gas chromatography-olfactometry (GC-O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages: a review [J]. Food Chemistry, 2008, 107(1):449-463.
- [6]刘敬科. 鲢鱼风味特征及热历史对鲢鱼风味的影响[D]. 华中农业大学, 2009.
- [7]Dacampora Z B, Dugo P, Dugo G, et al. Gas chromatography-olfactometry in food flavour analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1186(1-2):123-143.
- [8]Acree T E, Barnard J, Cunningham D G. A procedure for the sensory analysis of gas chromatographic effluents [J]. Food Chemistry, 1984, 14(4):273-286.
- [9]Falcao L D, De Revel G, Rosier J P, et al. Aroma impact components of brazilian cabernet sauvignon wines using detection frequency analysis (GC-olfactometry) [J]. Food Chemistry, 2008, 107(1):497-505.
- [10]Delahunty C M, Evers G, Dufour J P. Gas chromatography-olfactometry [J]. Journal of Separation Science, 2006, 29(14):2107-2125.
- [11]Grosch W. Determination of potent odourants in foods by aroma extract dilution analysis (AEDA) and calculation of odour activity values (OAVs) [J]. Flavour and Fragrance Journal, 1994, 9(4):147-158.
- [12]Linssen J P H, Janssens J L G M, Roozen J P, et al. Combine gas chromatography and sniffing port analysis of volatile compounds of mineral water packed in polyethylene laminated packages [J]. Food Chemistry, 1993, 46(4):367-371.
- [13]Sanchez N B, Lederer C L, Nickerson G B, et al. Food science and human nutrition [M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1992:403-426.
- [14]Etievant P X, Callement G, Langlois D, et al. Odor intensity evaluation in gas chromatography-olfactometry by finger span method [J]. Agric Food Chem, 1999, 47:1673-1680.
- [15]Dacampora Z B, Lo Presii M, Soares Barafa L E, et al. Evaluation of leaf-derived extracts as an environment ally

sustainable source of essential oils by using gas chromatography-mass spectrometry and enantioselective gas chromatography-olfactometry [J]. Anal Chem 2006, 78: 883-890.

[16] Frank C O, Owen C M, Patterson J. Solid phase microextraction(SPME) combined with gas chromatography and olfactometry-mass spectrometry for characterization of cheese aroma compounds [J]. Lebensm Wiss U Technol, 2004, 37: 139-154.

[17] 窦宏亮, 李春美, 顾海峰, 等. 采用 HS-SPME/GC-MS/GC-Olfactometry/RI 对绿茶和绿茶鲜汁饮料香气的比较分析[J]. 茶叶科学 2007, 27(1): 51-60.

[18] Guillot S, Deylavi L, Bureau S, et al. Aroma characterization of various apricot varieties using headspace-solid phase micro extraction combined with gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry [J]. Food Chemistry 2006, 96: 147-155.

[19] Van Ruth S, Boscaini E, Mayr D, et al. 干辣椒风味物质气相色谱及质谱方法的研究[J]. 辣椒杂志 2007(1): 41-47.

[20] Machiels D, Van R S M, Posthumus M A, et al. Gas chromatography-olfactometry analysis of the volatile compounds of two commercial Irish beef meats [J]. Talanta, 2003, 60(4): 755-764.

[21] 何洁, 宋焕禄, 陈耿俊, 等. 宣威火腿中香味活性化合物的分析[J]. 食品科技 2008(10): 78-81.

[22] 宋焕禄. 金华火腿关键香味化合物的鉴定及其形成途径初探[J]. 中国食品学报 2006, 6(1): 48-51.

[23] 田怀香, 王璋, 许时婴. GC-O 法鉴别金华火腿中的风味活性物质[J]. 食品与发酵工业 2004(12): 117-123.

[24] Carrapisoapiso A I, Martin L, Jurado A, et al. Characterisation of the most odour-active compounds of bone tainted dry-cured Iberian ham [J]. Meat Science 2010, 85: 54-58.

[25] Niimi J, Leus M, Silcock P, et al. Characterisation of odour active volatile compounds of New Zealand sea urchin(*Evechinus chloroticus*) roe using gas chromatography-olfactometry-finger span cross modality(GC-O-FSCM) method [J]. Food Chemistry, 2010, 121: 601-607.

[26] 赵庆喜, 薛长湖, 徐杰, 等. 微波蒸馏-固相微萃取-气相色谱-质谱-嗅觉检测器联用分析鳙鱼鱼肉中的挥发性成分[J]. 色谱 2007, 25(2): 267-271.

[27] 陈德慰. 熟制大闸蟹风味及冷冻加工技术的研究[D]. 江南大学 2007.

[28] 张青, 王锡昌, 刘源. SDE-GC-Olfactometry 联用研究鲢鱼肉的挥发性气味活性物质[J]. 安徽农业科学 2009, 37(4): 1407-1409.

(上接第 576 页)

[21] Wang MY, Lutfiyya MN, Weidenbacher-Hoper V, et al. Antioxidant activity of noni juice in heavy smokers [J]. Chem Cent J 2009(3): 13.

[22] 许目平, 张春妮. 诺丽作用机制的研究进展[J]. 医学研究生学报 2007, 20(9): 974-977.

[23] Solomon N. The Noni Phenomenon [J]. Utah: Direct Source Publishing, 1999.

[24] Su C, Wang M, Nowicki D, et al. Selective COX-2 inhibition of *Morinda citrifolia* (Noni) in vitro [R]. The 7th Annual Conference 2001: 14-17.

[25] Wang MY, West B, Jensen CJ, et al. *Morinda citrifolia* (Noni): a literature review and recent advances in Noni research [J]. Acta Pharmacol Sin 2002, 23(12): 1127-1141.

[26] Harada S, Hamabe W, Kamiya K, et al. Protective effect of *Morinda citrifolia* on the ischemic neuronal damage [J]. Yakugaku Zasshi 2009, 129(2): 203-207.

[27] Harada S, Hamabe W, Kamiya K, et al. Preventive effect of *Morinda citrifolia* fruit juice on neuronal damage induced by focal ischemia [J]. Biol Pharm Bull 2009, 32(3): 405-409.

[28] 马德禄, 高建华, 刘印忠. 诺丽果汁对左旋精氨酸诱导实验性高血压大鼠降压作用的研究[J]. 中国医学研究与临床, 2008(8): 4-7.

[29] Palu A, Deng S, West B, et al. Xanthine oxidase inhibiting effects of noni(*Morinda citrifolia*) fruit juice [J]. Phytother Res,

2009, 23(12): 1790-1791.

[30] Horsfall AU, Olabiyi O, Aiyegbusi A, et al. *Morinda citrifolia* fruit juice augments insulin action in Sprague-Dawley rats with experimentally induced diabetes [J]. Nig Q J Hosp Med 2008, 18(3): 162-165.

[31] Pu HF, Huang WJ, Tseng WM, et al. Effects of juice from *Morinda citrifolia* (Noni) on gastric emptying in male rats [J]. Chin J Physiol 2004, 47(4): 169-174.

[32] Akihisa T, Seino K, Kaneko E, et al. Melanogenesis inhibitory activities of iridoid-, hemiterpene-, and fatty acid-glycosides from the fruits of *Morinda citrifolia* (Noni) [J]. J Oleo Sci 2010, 59(1): 49-57.

[33] Kim SW, Jo BK, Jeong JH, et al. Induction of extracellular matrix synthesis in normal human fibroblasts by anthraquinone isolated from *Morinda citrifolia* (Noni) fruit [J]. J Med Food 2005, 8(4): 552-555.

[34] Deng S, West BJ, Palu AK, et al. Noni as an anxiolytic and sedative: a mechanism involving its gamma-aminobutyric acidergic effects [J]. Phytomedicine 2007, 14(7-8): 517-522.

[35] 冯丁山, 赵毓梅, 郑定仙, 等. 诺丽果汁的毒性实验研究[J]. 中国热带医学 2006(5): 886-887.

[36] West BJ, Su CX, Jensen CJ. Hepatotoxicity and subchronic toxicity tests of *Morinda citrifolia* (noni) fruit [J]. J Toxicol Sci, 2009, 34(5): 581-585.