

# 高剂量辐照猪肉的挥发物、脂氧化和感官特征分析

侯铮迟 孙大宽 秦宗英 金江 朱莲娣 姚思德 盛康龙

(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

**摘要** 经蛋白酶钝化与真空包装的猪里脊肉样品在 $-20^{\circ}\text{C}$ 作最高剂量达 $45\text{kGy}$ 的 $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 射线辐照。观察或测定了辐照猪肉的感官特征变化、挥发物产生和脂氧化。实验结果表明,辐照味与脂氧化无关,而蛋白质辐解产物可能是辐照味的来源。志愿者品尝结果表明,辐照猪肉并无不易接受的感官特征变化。

**关键词** 辐射加工,挥发物,脂氧化,辐照味

中图分类号 O644.2

食源性疾病是国内外都十分关注的人体健康问题。据报道<sup>[1]</sup>,食品载带的致病菌引起的病例,在美国达650万例/年以上,其中死亡超过9000人/年,由此耗费的医疗费用和经济损失估计达53—94亿美元。我国2003年发生的SARS疫情,也有分析表明,其起因与食用未经控制的野生动物有关。去年春,禽流感肆虐于全球各地,禽肉和其他禽产品生产遭到前所未有的打击,并在各国引起了巨大的经济损失。

肉类食品易受微生物污染,对其进行电离辐射辐照处理,是确保其食用安全性的有效途径。一般而言,对大多数的肉类食品进行中低剂量辐照,足可对一些常见致病菌作有效控制(如沙门氏菌、大肠杆菌等),但如需控制肉类食品可能载带的肉毒杆菌等对辐射抗性较强的致病菌,甚或病毒,则应作更高剂量的辐照处理。

肉类食品经中低剂量辐照后的食用安全性,已有大量研究,并得到肯定。然而,关于肉类食品的高剂量辐照后的理化指标变化、营养损失等<sup>[2-4]</sup>,尚需进行更多的研究。作为这一努力的一部分<sup>[5]</sup>,本工作对高剂量辐照猪肉的包括肉色、挥发物、脂氧化、感官特征以及组织力学强度等理化指标作了实验研究。

## 1 材料和方法

### 1.1 样品制备与辐照

新鲜无骨猪里脊肉,拆除筋、腱、膜,制成条

肉、肉糜、香肠等三种样品。实验组样品在 $(72\pm 3)^{\circ}\text{C}$ 烘箱中处理30min,钝化其蛋白酶。冷却至 $4^{\circ}\text{C}$ ,装入复合膜样品袋,真空封口, $-25^{\circ}\text{C}$ 保存待辐照。对照样品则用单层聚乙烯袋包装,搭扣封口,袋内留有空气。

样品辐照(详见文献[5])在本所辐射技术中试研究基地钴源上进行,样品辐照温度 $(-20\pm 5)^{\circ}\text{C}$ ,采用蓄冷器和发泡塑料保温纸板箱保持样品低温。

### 1.2 样品分析

样品辐照后,自然升温至 $4^{\circ}\text{C}$ ,目测观察其肉色变化,嗅觉辨别其辐照味,并用下列方法测定其理化指标变化。

**1.2.1 挥发物测定** 由中国科学院上海有机化学研究所质谱中心(上海质谱中心)测定。仪器:色/质联用谱仪,Varian CP3800/Saturn2000。进样器,Cambial全自动顶空进样器。样品处理:肉糜样品称量装入10mL顶空瓶,加入适量无水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,待测。色谱条件:MP-5MS色谱柱。程序升温,预热5min后,以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $150^{\circ}\text{C}$ ,再以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率升温至 $250^{\circ}\text{C}$ 。汽化室 $250^{\circ}\text{C}$ 时,柱流为 $1\text{mL}/\text{min}$ ,分流比100:1,进样量 $300\mu\text{L}$ 。顶空条件: $120^{\circ}\text{C}$ 加热样品45min。质谱条件:离子阱温度 $150^{\circ}\text{C}$ ,质量扫描范围33—500。所得结果由质谱检索定性,并用峰面积归一法定量。

**1.2.2 脂氧化测定** 在本所测定。仪器:352型紫外光栅分光光度计(上海第三分析仪器厂), $\lambda=532\text{nm}$ 。检测:肉糜样品10g,置于均质器内,

上海市科学技术委员会项目(023912073)资助

第一作者:侯铮迟,男,1963年出生,1988年在中国科学院上海应用物理研究所获硕士学位,辐射化学专业,现为中国科学院上海应用物理研究所研究员

通讯联系人:盛康龙

收稿日期:初稿 2004-09-10,修回 2004-11-02

加入 7.2% 的 BHT (2, 6 叔丁基-4-甲基苯酚, 抗氧化剂) 250  $\mu$ L, 再加入 45 mL 去离子水。高速均化 30 s。将均化液倒入离心管, 再用 5 mL 去离子水洗涤均质器并倒入离心管。3000 r/min 离心 10 min。取 5 mL 上清液, 加入 20 mmol/L TBA-TCA (硫化巴比妥酸-三氯乙酸) 溶液 5 mL, 涡流处理 2 min。在 85  $^{\circ}$ C 水浴中加热 1 h。水流冷却过滤后用分光光度仪在 532 nm 波长下测定。

**1.2.3 剪切力测定** 由山东农业大学食品科学系测定。仪器: TA-XT2 质构仪 (Stable Micro Systems, UK) 检测: 条肉样品放入 60  $^{\circ}$ C 水浴中 40 min, 取出冷却至室温。顺肌纤维方向在每块样品中取三个截面积为 1  $\text{cm}^2$  的肉条, 用质构仪测量肌纤维的横向剪切力曲线。剪切力值为该曲线面积 (计算机计算), 每个条肉样品的剪切力值为三个测试取样的平均值。

**1.2.4 蒸煮损失测定** 在本所测定。条肉样品称重, 蒸煮 30—60 min, 冷却至室温后再称重。

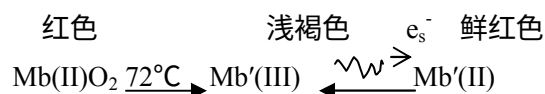
$$\text{蒸煮损失} = \frac{\text{蒸煮前样品重量} - \text{蒸煮后样品重量}}{\text{蒸煮前样品重量}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 肉色、剪切力和蒸煮损失

经 72  $^{\circ}$ C 蛋白酶钝化和高剂量辐照处理, 猪肉样品发生显著的肉色变化。72  $^{\circ}$ C 蛋白酶钝化处理后, 样品肉色呈浅褐色。真空包装猪肉样品辐照处理后, 肉色转为鲜红色, 比新鲜猪肉更为鲜红。保持其真空状态, 该鲜红肉色可长期保持不变 (保色时间均

已逾半年)。对照样品辐照 (包装袋内留有空气) 后仍呈浅褐色。然而, 真空包装的已辐照猪肉样品暴露于空气 15 min 左右, 肉色褪为浅褐色。辐照猪肉的鲜红色的形成与褪色, 可解释为如下的肌红蛋白辐解还原和氧化过程:



其中, Mb'(II) 和 Mb(II)O<sub>2</sub> 分别代表脱氧肌红蛋白 (Deoxymyoglobin) 和氧合肌红蛋白 (Oxymyoglobin), Mb'(III) 代表变性肌红蛋白 (Metmyoglobin, 又称高铁肌红蛋白)。辐解还原反应是水合电子 (溶剂化电子) 与色素反应, 氧化反应则是氧引发的逆反应。

肉类样品的剪切力大小反映了肉类食品嫩度高低。不同包装的猪肉样品辐照后, 肌肉纤维的剪切力测试结果见表 1。其中, 对照组 (未辐照猪肉样品) 的剪切力测量值偏高, 同时, 多数样品的剪切力测量值的偏差较大, 这可能与样品未除尽筋膜有关。然而, 这些测试数据还能表明, 高剂量辐照后, 肌肉纤维的剪切力有所降低。

新鲜猪肉含约 75% 的水, 其存在形式为结合水、准结合水和自由水。在蒸煮过程中, 猪肉基本失去其自由水, 以及部分的准结合水和少量结合水。表 2 为不同包装辐照猪肉的蒸煮损失测量值。两种包装的猪肉样品经高剂量辐照后, 蒸煮损失的变化不大。这表明在本实验所涉的辐照剂量范围内, 猪肉并未发生显著的结构变化而大量损失其结合水与准结合水。

Table 1 Transverse shearing strength of pork loin samples irradiated in different conditions

| Irradiation dose / kGy                   |                 | 0              | 15              | 30              |
|------------------------------------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| Transverse shearing / g $\text{cm}^{-2}$ | Vacuum packaged | 3836 $\pm$ 4.2 | 3664 $\pm$ 16.2 | 2498 $\pm$ 19.2 |
|                                          | Air packaged    | 5311 $\pm$ 6.3 | 3783 $\pm$ 5.3  | 3636 $\pm$ 11.8 |

Table 2 Weight loss of steamed pork loin samples irradiated in different conditions

| Irradiation dose / kGy |                 | 0              | 15             | 30             |
|------------------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| Weight loss / %        | Vacuum packaged | 39.0 $\pm$ 3.4 | 32.3 $\pm$ 0.9 | 37.1 $\pm$ 4.6 |
|                        | Air packaged    | 38.5 $\pm$ 3.1 | 34.0 $\pm$ 2.2 | 38.5 $\pm$ 3.1 |

### 2.2 辐照味、挥发物和脂氧化

两种包装的猪肉样品辐照后均带有辐照味。不同辐照剂量 (7、15、30 kGy) 的样品间的嗅觉差异

不太明显, 但不同辐照工艺 (真空包装与非真空包装) 的样品间, 则有明显差异。真空包装辐照猪肉的辐照味程度较轻, 嗅觉类似于金属味; 空气包装辐照猪肉则有较重异味, 且带有相当程度的焦味。

辐照味产生的机理尚未完全明了，但很可能与其蛋白质辐解产物和脂氧化有关<sup>[6-9]</sup>。

表 3 给出了不同包装辐照猪肉在冷冻保存 5d 后进行的挥发物测定结果（色/质联用谱仪）。该色谱仪尚无挥发物纯化分离与冷阱捕集装置，测量给出的是以不同挥发物占挥发物总量的百分比表示的半定量结果。然而表 3 所示数据足可反映不同样品（辐照与未辐照，以及不同辐照工艺）的挥发物含量的差异。未辐照猪肉的挥发物主要为酸酐（近 90%），还有少量异丁烷。而辐照后的猪肉样品——无论是隔氧辐照（真空包装）或有氧辐照（非真空包装）——都产生了大量的醇类、醛类或其他挥发

物。而且，这些辐照产生的挥发物中，烷类、醇类和醛类含量基本随剂量增加而增大。比较两种辐照工艺的辐照猪肉样品，真空包装辐照猪肉的辐照所致挥发物总量少于非真空包装辐照猪肉样品。这在低剂量辐照时（7kGy）尤为明显，但是，随着辐照剂量的加大，两者差异缩小。就具体的挥发物而言，30kGy 辐照非真空包装猪肉的己醛、庚醛、2-壬烯-1-醇、环辛基醇、2-戊醇、2-甲基 2-庚烷基硫醇、环丙基甲基甲醇和戊烷等，明显高于真空包装。但是，我们尚无足够的实验证据表明，两组样品的这些挥发物含量差异和它们的辐照味差异有必然的联系。

**Table 3 Percentage contents of volatile organic compounds from vacuum packaged and air packaged pork loin samples 5 days after being irradiated to different doses, as compared with the control (without irradiation)**

| No                       | Volatile organic compounds  | RT/min | 0kGy  | Vacuum packaged / kGy |       |       | Air packaged / kGy |       |       |
|--------------------------|-----------------------------|--------|-------|-----------------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|
|                          |                             |        |       | 7                     | 15    | 30    | 7                  | 15    | 30    |
| 1                        | Acetic acid, anhydride      | 1.49   | 88.48 | 51.82                 | 22.83 | 22.95 | 21.33              | 26.66 | 17.42 |
| 2                        | Isobutane                   | 1.63   | 11.52 | 7.10                  | 13.60 | 10.01 | 12.93              | 8.51  | 11.55 |
|                          | Subtotal                    | —      | 100   | 58.92                 | 36.43 | 32.96 | 34.26              | 35.17 | 28.97 |
| 3                        | Carbamic acid, methyl ester | 1.78   | —     | 3.82                  | 2.94  | 2.16  | 2.78               | 1.67  | 2.09  |
|                          | Subtotal                    | —      | —     | 3.82                  | 2.94  | 2.16  | 2.78               | 1.67  | 2.09  |
| 4                        | Pentane                     | 1.90   | —     | 5.11                  | 3.72  | 4.48  | —                  | 3.79  | 5.56  |
| 5                        | Hexane, 3-methyl            | 2.60   | —     | —                     | 11.93 | 11.74 | 7.70               | 8.95  | 9.30  |
|                          | Subtotal                    | —      | —     | 5.11                  | 15.65 | 16.22 | 7.70               | 12.74 | 14.86 |
| 6                        | 2-butanol,3-methyl          | 2.43   | —     | 3.27                  | 2.59  | 2.01  | 1.96               | 1.72  | 1.44  |
| 7                        | Cyclopropyl methyl carbinol | 2.24   | —     | 4.52                  | 3.93  | 3.46  | 4.66               | 3.60  | 4.84  |
| 8                        | 2-heptanethiol,2-methyl     | 2.32   | —     | —                     | 2.68  | 1.67  | 2.57               | —     | 2.09  |
| 9                        | 2-Pentanol                  | 2.70   | —     | 2.50                  | —     | —     | 1.38               | —     | 3.65  |
| 10                       | 2-Octanol,(R)               | 9.41   | —     | —                     | 1.81  | 2.13  | 3.92               | —     | —     |
| 11                       | Cyclooctyl alcohol          | 9.50   | —     | —                     | 4.40  | 5.96  | 5.94               | 7.36  | 6.36  |
| 12                       | 2-Nonen-1-ol,(E)            | 11.44  | —     | 2.60                  | 3.02  | 6.19  | 7.07               | 9.50  | 7.66  |
|                          | Subtotal                    | —      | —     | 12.89                 | 18.43 | 19.42 | 27.50              | 22.18 | 26.04 |
| 13                       | Hexanal                     | 4.26   | —     | 10.07                 | 19.21 | 18.03 | 12.75              | 18.11 | 19.71 |
| 14                       | Heptanal                    | 7.10   | —     | 4.22                  | 3.79  | 2.00  | 3.60               | 4.56  | 4.24  |
| 15                       | 2-Heptanal,(Z)              | 8.45   | —     | —                     | —     | 1.83  | —                  | —     | —     |
| 16                       | 2,4-Nonadienal,(E-E)        | 9.23   | —     | —                     | 2.29  | 3.83  | 3.37               | 3.69  | 3.34  |
|                          | Subtotal                    | —      | —     | 14.29                 | 25.29 | 25.69 | 18.72              | 26.36 | 27.29 |
| Other volatile compounds |                             |        | 0     | 4.97                  | 1.26  | 3.55  | 9.04               | 1.88  | 0.75  |

辐照味究竟与哪些辐照所致挥发物有关？这仍是一个众说纷纭的问题<sup>[6-9]</sup>。有的认为辐照味由硫化物引起，有的则将其归因于挥发胺，也有的发现辐照味来自一些醛类化合物。这些结论都有可信的实验证据，然而，如此众多的实验证据均无法解释肉类食品辐照味的下述现象，即辐照味随不同肉类食品对辐射的敏感性而变化，但肉类样品组分改变时辐照味并不改变。

新鲜肉类辐照异味产生的另一个成因可能是脂氧化。脂氧化过程较为复杂，但只要肉类食品辐照时有氧存在，它就能通过自由基反应与不饱和脂肪

酸作用，使脂肪氧化生成醛类化合物。脂氧化产物中有丙二醛（Malondialdehyde, MDA），MDA 可与硫代巴比妥酸（2-thiobarbituric acid, TBA）发生络合反应。在加热状态下，MDA-TBA 络合物呈红色，可用分光光度计、荧光仪或高压液相色谱进行测定。

表 4 为用紫外光栅分光光度仪测定的两种不同包装辐照猪肉样品的脂氧化 TBA 值。该测定结果表明，在现有测量灵敏度条件下，-20℃ 辐照 45kGy 的真空包装猪肉样品中未检出脂氧化产物，也即脂氧化与辐照味无关。就防止肉类食品的辐照脂氧化效应而言，真空包装辐照工艺明显优于非真空包装。

Table 4 Hotospectrometer analysis results on radiation-induced lipid oxidation in pork loin samples in vacuum-packaged and air packaged plastic bags

| Pork loin samples                   | Vacuum packaged |    | Air packaged |      |
|-------------------------------------|-----------------|----|--------------|------|
| Doses delivered / kGy               | 0               | 45 | 0            | 45   |
| TBA value / MDA mg kg <sup>-1</sup> | 0               | 0  | 0            | 0.20 |

为验证冷冻辐照真空包装猪肉食用口味，我们作了猪里脊肉的三种样品（条肉、肉糜和香肠）蒸煮和品尝试验，试验在本所辐射技术中试研究基地的志愿者中进行。经志愿者嗅觉测定，蒸煮过程中，各辐照剂量组的猪肉样品与对照组（未辐照新鲜猪里脊肉）散发的肉香味无差异。蒸煮后猪肉样品（盲样）由志愿者凭其味觉给予品尝分。品尝分为 1—7，依次为：1) 不可接受口味，2) 很不喜欢，3) 不喜欢，4) 略喜欢，5) 较喜欢，6) 喜欢，7) 很喜欢。品尝者对辐照猪肉给出的品尝分的统计值为 4.75 分，同时，志愿者中无人觉得其品尝的猪肉样品有不可接受的口味。

### 3 结论

综上所述，采用蛋白质热钝化、真空包装和冷冻辐照等工艺，可在一定程度上减少其辐照味、挥发物和脂氧化。辐照猪肉的剪切力有所下降，这表明辐照肉变得更嫩些，但蒸煮损失测定表明辐照肉的组织结构并未发生导致结合水损失的变化。辐照剂量高达 45kGy 的猪肉，其感官性质变化可被消费者接受。文献[5]研究了高剂量辐照猪肉的营养损失，用上述工艺处理的猪肉的蛋白质结构略有变化，氨基酸基本无变化，水溶性维生素损失较多，但与热加工法的损失可比拟。高剂量辐照处理可杀灭其

可能载带的所有的微生物，有持久的货架期和绝对的食用安全性，在一定条件下，高剂量辐照是保障肉类食品卫生的一种可行的选择。

### 参考文献

- 1 Buzby J C, Roberts T. Food Review CPP. 1995, **18**(1): 37-42
- 2 Ahn D U, Jo C, Olson D G. Meat Science, 2000, **54**(3): 209-215
- 3 Lacroix M L, Smoragiewicz W, Jobin M, *et al.* Radia Phys Chem, 2002, **63**(3-6): 317-322
- 4 Ahn D U, Olson D G, Jo C, *et al.* Meat Sci, 1998, **47**(1): 37-39
- 5 侯铮迟, 孙大宽, 秦宗英, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 2004, **22**(6): 326-328  
HOU Zhengchi, SUN Dakuan, QIN Zongying, *et al.* J Radiat Res Radiat Process, 2004, **22**(6): 326-328
- 6 Lefebvre N, Thibanlt C, Charbinneau R, *et al.* Meat Sci, 1994, **36**(5): 371-380
- 7 Patterson R L S, Stevenson M H. British Poultry Sci, 1995, **36**(6): 425-441
- 8 Hashion I B, Resurrecion A V, MacWatters K H. J Food Sci, 1995, **60**(9): 664-666
- 9 Hampson J W, Fox J B Jr, Lakritz L, *et al.* Meat Sci, 1996, **42**(4): 271-276

## Analysis of volatile organic compounds and sensory characteristics of pork loin samples irradiated to high doses

HOU Zhengchi SUN Dakuan QIN Zongying JIN Jiang ZHU Liandi  
YAO Side SHENG Kanglong

*(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)*

**ABSTRACT** Fresh pork loin samples, protein enzyme inactivated at  $(72 \pm 3)^{\circ}\text{C}$  and vacuum packaged, were irradiated to up to 45kGy at  $-20^{\circ}\text{C}$  by  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ -rays. The irradiated samples were examined by various kinds of method to study high dose irradiation effects of sensory changes (meat color and off-odor), transverse shearing strength, weight loss in steam cooking, volatile organic compounds, and lipid oxidation. The results showed that the high dose irradiation produced no serious effects to the pork loin samples, and volunteer responses showed fine acceptability to the irradiated meat.

**KEYWORDS** Radiation processing, Volatile organic compounds, Lipid oxidation, Irradiation off-odor

**CLC** O644.2