

分析测试技术和方法

## 固相微萃取和气相色谱-质谱法测定北京酱牛肉中的挥发性成分

宋永青 乔晓玲 王宇 杨君娜

(中国肉类食品综合研究中心 北京 100068)

**摘要** 采用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱法(Head Space Solid Phase Microextraction Gas Chromatography-Mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS)对北京传统酱牛肉中的挥发性香气物质进行了测定,总共检测出68种风味化合物,其中包括醛类49.12%、酮类0.84%、醇类4.85%、烃类13.29%、酯类2.61%、酚醚类11.33%和含硫含氮及杂环化合物6.55%,另外还有11.41%的其它类物质,其中醛、酮和含硫含氮及杂环化合物中含有北京传统酱牛肉的主要香味成分。

**关键词** 酱牛肉;挥发性成分;固相微萃取;气相色谱-质谱

中图分类号 O657

### Analysis of Odors from Beijing Spiced Beef by Solid Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry

Song Yongqing, Qiao Xiaoling, Wang Yu, Yang Junna  
(China Meat Research Center, Beijing, 100068)

**Abstract** In this paper, a method for the determination of odors from Beijing spiced beef using solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS) was presented. The sixty-eight components were detected. The results showed that the content of the aldehyde components accounts for 49.12%, the content of the ketone components accounts for 0.84%, the content of the alcohol components accounts for 4.85%, the content of the hydrocarbon components accounts for 13.29%, the content of the ester components accounts for 2.61%, the content of the phenol and ether components accounts for 11.33%, the content of the containing nitrogen and sulfur and heterocyclic compound components accounts for 6.55%, the content of the other components accounts for 11.41%. Among these compounds, aldehydes, ketones, containing nitrogen and sulfur and heterocyclic compounds are the main source of flavor of Beijing spiced beef.

**Key words** Spiced Beef; Aroma components; SPME; GC-MS

固相微萃取(SPME)是一种先进的风味分析技术,集采样、萃取、浓缩、进样为一体,具有简便、快速、无溶剂、选择性好,高灵敏度等特点,广泛用于食品挥发性风味成分的分析检测。酱牛肉是深受北京市民喜爱的肉制品,传统的工艺保证了北京酱牛肉具有独特的风味,但对其风味成分的研究,文献还不是很多,因此本研究采用固相微萃取和气相色谱-质谱法,对北京酱牛肉中的挥发性成分进行了分析。

### 1 试验部分

#### 1.1 试验材料和仪器

试验材料:酱牛肉(市售)。

仪器:岛津GCMS-2010气相色谱-质谱联用仪;

手动SAMP进样器,50/30  $\mu\text{m}$  DVB/CAR/PDMS萃取头,美国Supelco公司制造。

#### 1.2 仪器工作条件

##### 1.2.1 气相色谱条件

DB-1701(30m  $\times$  0.32mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ )石英毛细管柱或相当者;氦气:纯度 $\geq 99.999\%$ ;流速:1.50mL/min;进样口温度:250 $^{\circ}\text{C}$ ;进样方式:无分流(保持1min)进样;柱温程序:初始40 $^{\circ}\text{C}$ ,保持3min,以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升至150 $^{\circ}\text{C}$ ,保持1min,再以15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升至270 $^{\circ}\text{C}$ ,保持1min。

##### 1.2.2 质谱条件

EI源:70eV;离子源温度:230 $^{\circ}\text{C}$ ;接口温度:250 $^{\circ}\text{C}$ ;溶剂延迟:1.5min;检测器电压:1.20kV;扫描质量范围:30~400m/z。

收稿日期:2009-02-10

资金资助:国家科技部“十一五”科技支撑计划项目(2006BAD05A15)

作者简介:宋永青,高级工程师,主要从事肉类食品的GC/MS和LC/MS/MS仪器的研究工作

### 1.3 样品制备

将酱牛肉切碎,取10g放入20mL样品瓶中,密封,60℃下恒温1h。将经过老化的50/30 μm DVB/CAR/PDMS萃取头插入到样品瓶中,推出纤维头,注意不要使萃取头碰到肉样。在60℃下吸附30min,随后抽回纤维头,从样品瓶上拔出萃取头,将萃取头插入气相色谱仪,推出纤维头,250℃下解吸10min,抽回纤维头后拔出萃取头,同时启动仪器采集数据。

### 1.4 定性定量方法

1.4.1 定性:化合物经计算机检索,与NIST27和NIST147匹配,鉴定其化合物结构。

1.4.2 定量:相对百分含量采用面积归一法计算。

## 2 结果与讨论

采用固相微萃取和气相色谱-质谱法得到的北京酱牛肉60℃恒温下提取的挥发性香气成分总离子流图见图1,挥发性风味组分及其百分含量见表1。

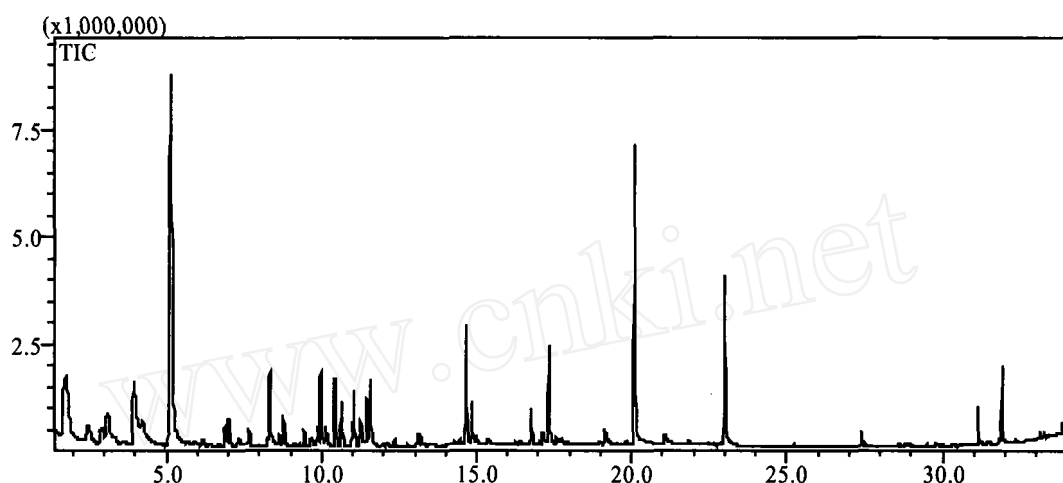


图1 酱牛肉60℃恒温下提取的挥发性组分总离子流图

表1:酱牛肉挥发性组分

保留时间 (min)	化合物	分子式	分子量	百分含量 (%)
醛类(aldehydes)				
1.790	2-甲基丁醛(Butanal, 2-methyl-)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	8.22
2.517	戊醛(Pentanal)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	1.59
5.150	己醛(Hexanal)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	27.60
8.340	庚醛(Heptanal)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	3.77
11.258	苯甲醛(Benzaldehyde)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106	1.32
11.583	辛醛(Octanal)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128	1.98
14.067	(E)-2-辛烯醛[2-Octenal, (E)-]	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126	0.07
14.675	壬醛(Nonanal)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	3.93
17.583	癸醛(Decanal)	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156	0.09
21.075	4-甲氧基苯甲醛 Benzaldehyde, 4-methoxy--	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	136	0.41
22.475	2-十一烯醛(2-Undecenal)	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O	168	0.06
26.858	三癸醛(Tridecanal)	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O	198	0.03
30.017	十六碳醛(Hexadecanal)	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	240	0.05
酮类(ketones)				
8.251	2-庚酮(2-Heptanone)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	0.32
14.525	2-壬酮(2-Nonanone)	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	0.05

保留时间 (min)	化合物	分子式	分子量	百分含量 (%)
酮类(ketones)				
15.000	[1S-(1 $\alpha$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ )]-4-甲基-1-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]己烷-3-酮 Bicyclo[3.1.0]hexan-3-one, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha.,4.beta.,5.alpha.)]-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.24
15.358	守酮(Thujone)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	0.17
29.792	1-(2-羟基-4,6-二甲氧基)-苯乙酮 Ethanone,1-(2-hydroxy-4,6-dimethoxyphenyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	196	0.06
醇类(alcohols)				
11.483	(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,5 $\alpha$ )-2-甲基-5-(1-甲基乙基)-二环[3.1.0]己烷-2-醇 Bicyclo[3.1.0]hexan-2-ol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-, (1.alpha.,2.alpha.,5.alpha.)-	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1.41
13.100	异辛醇(1-Hexanol, 2-ethyl-)	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	0.31
14.442	正辛醇(1-Octanol)	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	130	0.12
14.875	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1.16
16.775	(R)-4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇 3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, (R)-	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1.10
17.125	苯乙醇(Phenylethyl Alcohol)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	122	0.47
17.742	$\alpha$ -松油醇(p-menth-1-en-8-ol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.19
19.833	2-十二烯醛醇(2-Dodecenal)	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	182	0.09
烃类(hydrocarbons)				
2.933	辛烷(Octane)	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	0.90
5.932	乙基苯(Ethylbenzene)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	0.23
6.182	1,3-二甲苯(Benzene, 1,3-dimethyl-)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	106	0.34
7.025	$\alpha$ -蒎烯(.alpha.-Pinene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.36
7.325	苯乙烯(Styrene)	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104	0.37
7.667	蒎烯(Camphene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.82
8.652	$\beta$ -蒎烯(.beta.-Pinene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.48
8.779	4-甲基-1-异丙基-双环[3.1.0]己烷 4-methylene-1-(1-methylethyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.46
9.108	1-乙基-3-甲基苯 Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	120	0.08
9.445	$\beta$ -月桂烯(.beta.-Myrcene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.61
9.680	2-甲基-5-异丙基-双环[3.1.0]己-2-烯 Bicyclo[3.1.0]hex-2-ene, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.63
10.150	1-甲基-4-(1-甲基乙基)-1,3-己二烯 1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.56
10.442	D-柠檬烯(D-Limonene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	2.67
10.658	$\beta$ -水芹烯(.beta.-Phellandrene)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.41
10.995	1-甲基-2-(1-甲基乙基)苯 Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	0.80
12.354	3,7,7-三甲基-双环[4.1.0]庚-2-烯 Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene, 3,7,7-trimethyl-	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.23
20.375	十四烷(Tetradecane)	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	0.04
21.842	4,11,11-三甲基-8-甲氧基-双环[7.2.0]-十一碳-4-烯 Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene, 4,11,11-trimethyl-8-methylene-	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.10

保留时间 (min)	化合物	分子式	分子量	百分含量 (%)
烃类(hydrocarbons)				
22.875	十五烷(Pentadecane)	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212	0.10
25.233	十七烷(Heptadecane)	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240	0.07
28.800	十八烷(Octadecane)	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	0.03
酯类(esters)				
9.292	3-甲基-1-丁醇硝酸酯 1-Butanol, 3-methyl-, nitrate	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	133	0.11
14.167	2,6,6-三甲基-二环[3.1.1]庚-2-烯-4-醇乙酸酯 Bicyclo[3.1.1]hept-2-en-4-ol, 2,6,6-trimethyl-, acetate	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	194	0.05
26.400	邻苯二甲酸二甲酯(Dimethyl phthalate)	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	194	0.04
27.400	丁香酚乙酸酯 Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	206	0.46
28.633	邻苯二甲酸二乙酯(Diethyl Phthalate)	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	222	0.04
28.867	β-叔丁基二甲基硅氧基-苯丙酸叔丁基二甲基硅基酯 Benzenepropanoic acid, .beta.-[(tert-butyl)dimethylsilyloxy]-, tert-butyl)dimethylsilyl ester	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	394	0.05
29.058	2-乙基苯甲酸己酯 Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	234	0.04
31.158	邻苯二甲酸二异丁酯1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	0.58
31.917	邻苯二甲酸二丁酯(Dibutyl phthalate)	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	1.24
酚类和醚类(phenols and ethers)				
11.058	桉树脑(Eucalyptol)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1.98
17.350	对-烯丙基茴香醚(Anisole, p-allyl-)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	3.10
23.017	丁香酚(Eugenol)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	164	6.25
含氮含硫及杂环化合物(containing nitrogen and sulfue and heterocyclic compounds)				
3.133	二甲基二硫(Disulfide, dimethyl)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	94	2.02
9.875	2-戊基呋喃(Furan, 2-pentyl-)	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	0.67
9.983	二甲基三硫(Dimethyl trisulfide)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> S <sub>3</sub>	126	2.74
13.183	甲氧基-苯基肟(Oxime-, methoxy-phenyl-)	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	151	0.29
14.292	1-硝基己烷(Hexane, 1-nitro-)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	131	0.12
19.150	苯并噻唑(Benzothiazole)	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS	135	0.71
其它类(Others)				
6.900	三甲基硅氟(Trimethylsilyl fluoride)	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> FSi	92	0.81
20.117	1-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯 Benzene, 1-methoxy-4-(1-propenyl)-	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	148	10.58
28.950	十六基环氧乙烷(Oxirane, hexadecyl-)	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	268	0.02

由表1可以看到,酱牛肉风味共检出68种化合物,其中醛类13种、酮类5种、醇类8种、烃类21种、酯类9种、酚醚类3种、含硫含氮及杂环化合物6种,另外还有3种其它类物质。

在13种醛类物质中,以2-甲基丁醛、壬醛、庚醛、己醛含量较大,它们都来源于脂肪的氧化,阈值很低,具有脂肪香味,这种高含量的低分子量醛类物

质与牛肉的风味强度很有关系。酱牛肉风味中只检测出5种酮类物质,况且含量很低,它们是脂肪氧化的另一类产物。

本次实验中碳氢化合物检出最多,共有烃类21种,碳氢化合物主要来源于脂肪酸烷基的均裂。虽然烃、酯、醇、酚、醚类含量占到32.08%,但其香味阈值很高,对牛肉香气贡献不大,然而有一些化

(下接76页)

表13 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/CO<sub>2</sub>气体标准物质重量配制的相对扩展不确定度

气体标称值 (mol/mol)	称量法配制 不确定度% k=2	标准气体量值在有效期 内变化的不确定度% k=2	相对扩展不确定度 (U)% k=2
10 × 10 <sup>-6</sup>	0.60	1.2	1.4
100 × 10 <sup>-6</sup>	0.58	1.2	1.4

的不确定度合成<sup>[11]</sup>,合成结果见表13。

从表中的实验结果可以看出:本项研究成果的定值方法及定值不确定度均达到了国际、国内同类气体标准物质的先进水平。该项研究成果是我国气体分量值溯源体系的重要补充,对提高我国气体计量水平的国际地位、实现我国该组分气体量值的可比与互认、保证我国食品计量的准确一致做出了贡献。目前该成果已实际应用于我国食品级二氧化碳生产厂家和日常该项产品的质量评价,取得了显著的经济效益和社会效益。该项研究所建立的食品添加剂二氧化碳乙醇组分检测技术、检测方法以及测量溯源体系,对提高我国食品法制计量、实现国内外资源的互认及共享做出了努力。

(上接66页)

合物是形成杂环化合物的重要中间体,因此对形成肉香具有不可忽视的基底作用,提高肉品整体香味效果。

含硫含氮及杂环化合物阈值较低,是肉品最重要的风味呈味物,它们来源于氨基酸和还原糖之间的美拉德反应、氨基酸的热解及硫胺素的热解。这次只检出6种含硫含氮及杂环化合物,并且含量很低,但它们对于酱牛肉的特种风味起到举足轻重的作用。

含硫直链化合物是葱属植物的特征嗅感物,本次检出的二甲基二硫、二甲基三硫属于含硫直链化合物,含硫化合物是由含硫氨基酸热降解产生的,如二甲基三硫是由蛋氨酸降解产生的,它们气味阈值低,具有硫磺香气、洋葱似的香气,有时具有肉香。

## 参考文献

- [1] 李春瑛,吴梦一等.关于食品添加剂二氧化碳产品质量的监控与溯源传递体系的研究.现代科学仪器,2009,No2.P 135~138
- [2] 李春瑛.我国食品添加剂液体二氧化碳标准气体的研究现状.计量与测试技术,2006.33 NO.9 P 48~49
- [3] 李春瑛.食品添加剂二氧化碳国家计量检测标准亟须完善.中国计量,2006. NO. 9 P 20~22
- [4] GB 10621—2006 食品添加剂 液体二氧化碳国家标准,中国标准出版社
- [5] 于亚东,韩永志等.标准物质应用指南,中国计量出版社,2009
- [6] 全浩,韩永志.标准物质及其应用技术,第二版.中国计量出版社,2003
- [7] 韩永志.标准物质手册.中国计量出版社,1998
- [8] ISO 6142—2001 Gas analysis—Preparation of calibration gas mixture—Weighing methods,International Organization for Standardization,International Organization for Standardization
- [9] GB/T15000.3—2008/ISO Guide 35:2006 标准样品导则(3)标准样品 定值的一般原则和统计方法
- [10] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM),International Organization for Standardization,1993
- [11] 李春瑛.重量法配制C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH / CO<sub>2</sub>气体标准物的研究.中国计量科学研究院,研究报告 2009.6

## 3 结论

采用固相微萃取和气相色谱-质谱法对北京酱牛肉中的挥发性物质进行了测定,共检出68种化合物,并根据香味组成和含量对其风味产生机理做了基础研究,初步确定其中的醛、酮、含硫含氮及杂环化合物含有北京酱牛肉的主要香味成分。

## 参考文献

- [1] 王存堂,蒋玉梅,李鹏,韩玲.天祝白牦牛肉挥发性风味成分的SPME/GC/MS测定.甘肃农业大学学报,2006,41(6),118-121
- [2] 吴昊,许时樱.牛肉风味料的香气成分,无锡轻工大学学报.2001,20(2),158-163
- [3] 祖道海,宋焕禄等.金华火腿重要香味化合物的分离鉴定及其生成机理初探.食品科学,2004,25(12),139-142
- [4] 丁耐克.食品风味化学[M].北京:中国轻工业出版社,1996