



# 香港酱牛肉挥发性风味化合物的研究

臧明伍, 王宇, 韩凯, 乔晓玲  
(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气相色谱 - 质谱法 (HS-SPME-GC-MS) 法, 分析检测了香港酱牛肉的挥发性风味成分, 共鉴定出 78 种风味化合物, 包括醛类 (15 种)、酮类 (4 种)、烃类 (17 种)、酯类 (10 种)、醚类 (2 种)、醇类 (12 种) 以及含氮含硫及杂环化合物 (18 种)。所鉴定的化合物主要是脂肪氧化降解产物和香辛料挥发成分, 醛类物质、萜烯类物质、醚类物质、含氮含硫及杂环化合物可能是构成香港酱牛肉的重要挥发性物质。

**关键词:** 酱牛肉; 挥发性风味; 固相微萃取; 气相色谱 - 质谱法

## Study on Volatile Flavor Compounds of Hongkong Braised Beef with Soy Sauce

ZANG Mingwu, WANG Yu, HAN Kai, QIAO Xiaoling  
(China Meat Research Center, Beijing 100068, China)

**Abstract:** Volatile flavor compounds of traditional Chinese Hongkong braised beef with soy sauce were analyzed by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) combined with GC-MS. Results indicated that total 78 volatile flavor compounds were identified including aldehydes (15 kinds), ketones (4 kinds), hydrocarbons (17 kinds), esters (10 kinds), ethers (2 kinds), alcohols (12 kinds), nitrogenous compounds, sulfurated compounds and heterocyclic compounds (18 kinds). The major volatiles identified were degradation products of fatty acids and volatile compounds from spice. Results showed that the important flavor compounds contributed to Hongkong braised beef with soy sauce were possibly some aldehydes, terpenes, ethers, nitrogenous compounds, sulfurated compounds and heterocyclic compounds.

**Key words:** braised beef with soy sauce; volatile flavor; SPME; GC-MS

中图分类号: TS201.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-8123(2009)06-0046-04

固相微萃取 (Solid Phase Microextraction, SPME) 是一种比较新颖的风味分析技术, 它集采样、萃取、浓缩、进样于一体, 已经广泛应用于肉

制品挥发性风味化合物的分析检测, 在国内外的研究中都有大量报道<sup>[1-6]</sup>。酱牛肉是我国具有代表性的传统肉制品, 其特色是重用黄酱和香辛料, 原

收稿日期: 2009-05-25

基金项目: 国家科技部“十一五”科技支撑计划项目 (2008BAD91B01)

作者简介: 臧明伍 (1981-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事肉品科学和加工技术等方面的研究。13810354655

通讯作者: 乔晓玲 (1964-), 女, 高级工程师, 研究方向为肉品加工技术。E-mail: cmrcsen@126.com

料肉经预煮后再用香辛料和调味料加水煮制。酱牛肉产品酥软,风味浓郁,具有代表性的产品主要有:北京酱牛肉、北京清真酱牛肉、香港酱牛肉、天津酱牛肉、天津南味酱牛肉、上海酱牛肉和赤峰酱牛肉<sup>[7]</sup>。其中,香港酱牛肉是南方口味酱牛肉的典型。目前国内针对酱牛肉风味的研究较少。本文采用顶空固相微萃取(HS-SPME)技术和GC-MS提取检测香港酱牛肉的挥发性香气成分,分析鉴定了挥发性风味化合物,为稳定产品风味、改进生产工艺提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 原料肉

市售福成牛肩肉,五丰福成食品有限公司。

#### 1.1.2 辅料

食盐、酱油、白酒、味精、冰糖(以上均为市售优质品)、香辛料、水等。

### 1.2 试验仪器

电子天平、夹层锅、低温冷藏柜、真空包装机等。

手动SPME进样器,75 μm CAR/PDMS萃取头,美国Supelco公司;QP2010型GC-MS气相色谱-质谱联用仪,日本岛津公司。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 香港酱牛肉制备工艺

原料 解冻 修整 预煮 切块 煮制 收汤 冷却 包装

#### 1.3.2 样品制备

样品制备采用顶空-固相微萃取法,取样品10g置于20ml密封顶空样品瓶。将75 μm CAR/PDMS萃取头插入到样品瓶中,推出萃取头,注意不要使萃取头碰到肉样。在60℃吸附60min,随后抽回纤维头,从样品瓶上拔出萃取头,于250℃解析10min,抽回纤维头后拔出萃取头,同时启动仪器采集数据,重复3次。

#### 1.3.3 色谱条件

色谱柱:DB-5MS石英毛细管柱,30m × 0.25mm × 0.25 μm;

载气:氦气;

柱温:40℃-3min-40℃-5℃/min-150℃-1min-150℃-15℃/min-270℃-6min-270℃;

进样口温度:250℃;

不分流进样:1min后开阀;

流速:1.50ml/min;

分流比:10:1。

#### 1.3.3 质谱条件

离子源温度:230℃;接口温度:250℃;溶剂延迟:1min;扫描方式:SCAN(30-400m/z)。谱库扫描范围为40~450u。

#### 1.3.4 定性定量方法

定性:化合物经计算机检索同时与NIST27和NIST147相匹配。定量:相对百分含量按峰面积归一化法计算。

## 2 结果与分析

### 2.1 香港酱牛肉挥发性风味物质测试结果

用HS-SPME-GC-MS法分析检测香港酱牛肉的挥发性风味物质的总离子流图见图1,挥发性风味组分及其相对含量见表1和图2。由表1和图2可知,在本研究中香港酱牛肉中共检出78种挥发形风味物质,占总峰面积的99.07%。其中醛类15种,占总峰面积的9.17%;酮类4种,占总峰面积的0.66%;烃类17种,占总峰面积的8.04%;酯类10种,占总峰面积的1.45%;醚类2种,占总峰面积的67.31%;醇类12种,占总峰面积的9.21%;含氮含硫及杂环化合物18种,占总峰面积的3.23%。

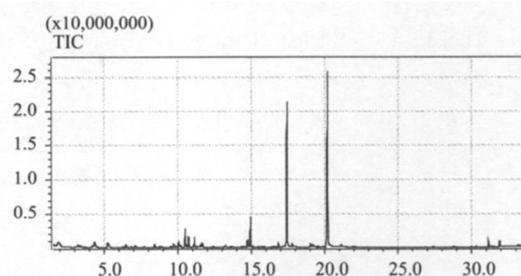


图1 香港酱牛肉挥发性风味物质总离子流图  
Fig.1 Total ion current chromatogram of volatile flavor substances compounds of Hongkong braised beef with soy sauce

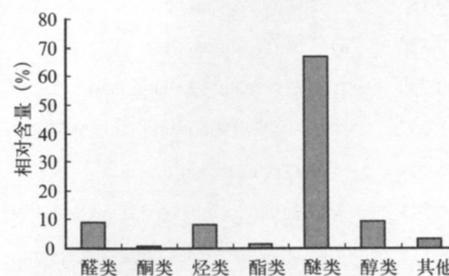


图2 香港酱牛肉挥发性风味物质种类及相对含量  
Fig.2 Volatile flavor substances compounds and their relative contents in Hongkong braised beef with soy sauce

表1 香港酱牛肉挥发性风味物质HS-SPME-GC-MS分析

Table 1 HS-SPME-GC-MS analysis results of volatile flavor substances compounds of Hongkong braised beef with soy sauce

保留时间 (min)	成分	面积	相对含量 (%)
<b>醛类(aldehydes)</b>			
1.792	3-甲基丁醛(Butanal, 3-methyl-)	7327707	2.88
5.217	正己醛(Hexanal)	4976158	1.95
8.400	庚醛(Heptanal)	1653096	0.65
11.317	苯甲醛(Benzaldehyde)	382667	0.15
11.633	辛醛(Octanal)	1689334	0.66
14.333	苯乙醛(Benzeneacetaldehyde)	163495	0.06
14.717	壬醛(Nonanal)	2778539	1.09
17.625	癸醛(Decanal)	403808	0.16
19.008	2-异-丙基苯甲醛(2-Isopropylbenzaldehyde)	2061144	0.81
19.875	(E)-2-癸烯醛(2-Decenal, (E)-)	80822	0.03
21.108	4-甲氧基苯甲醛(Benzaldehyde, 4-methoxy-)	1227403	0.48
22.508	(Z)-14-甲基-8-十六烯醛(8-Hexadecenal, 14-methyl-, (Z)-)	63300	0.02
26.900	十三醛(Tridecanal)	119371	0.05
30.025	十四醛(Tetradecanal)	398645	0.16
28.967	十五醛(Pentadecanal-)	59938	0.02
<b>酮类(ketones)</b>			
3.358	羟基丙酮(2-Propanone, 1-hydroxy-)	696146	0.27
11.525	E-茄酮(6,8-Nonadien-2-one, 8-methyl-5-(1-methylethyl)-, (E)-)	825638	0.32
24.417	(E)-6,10-二甲基-5,9-十一烷二烯-2-酮(5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-)	88746	0.03
24.633	对甲氧基苯基丙酮(2-Propanone, 1-(4-methoxyphenyl)-)	110060	0.04
<b>烃类(hydrocarbons)</b>			
3.017	辛烷(Octane)	404561	0.16
6.242	邻二甲苯(o-Xylene)	312097	0.12
7.075	$\alpha$ -蒎烯(alpha.-Pinene)	1250228	0.49
8.700	$\beta$ -蒎烯(beta.-Pinene)	174699	0.07
9.492	$\beta$ -月桂烯(beta.-Myrcene)	906753	0.36
9.692	3-萜烯(3-Carene)	1966155	0.77
10.183	4-萜烯((+)-4-Carene)	576997	0.23
10.475	D-苧烯(D-Limonene)	8643154	3.39
10.700	$\beta$ -水芹烯(beta.-Phellandrene)	4584534	1.80
11.067	邻-异丙基苯(Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-)	490053	0.19
12.008	十一烷(Undecane)	63911	0.03
12.383	萘品油烯(Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-)	323071	0.13
14.117	4,4-二丙基庚烷(4,4-Dipropylheptane)	19058	0.01
21.875	反式石竹烯(Bicyclo[7.2.0]undec-4-ene,4,11,11-trimethyl-8-methylene-)	141274	0.06
22.883	5-丙基-癸烷(Decane, 5-propyl-)	167549	0.07
25.233	3-甲基-5-丙基壬烷(Nonane, 3-methyl-5-propyl-)	148175	0.06
27.425	十八烷(Octadecane)	244239	0.10

续表 1

酯类(esters)			
6.442	(S)-2-羟基-丙酸乙酯(Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester, (S)-)	1653734	0.65
12.117	苯甲酸 2-甲氧基-4,6-二甲氧基-8,8-二甲氧基-2-辛基酯(Benzoic acid, 2-formyl-4,6-dimethoxy-, 8,8-dimethoxyoct-2-yl ester)	52568	0.02
22.100	(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇乙酸酯(2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate,(Z)-)	67145	0.03
23.275	丁酸丁酯(Butanoic acid, butyl ester)	30544	0.01
26.542	邻苯二甲酸二甲酯(Dimethyl phthalate)	47236	0.02
27.575	环戊烷羧基癸基酯(Cyclopentanecarboxylic acid, decyl ester)	66024	0.03
28.658	邻苯二甲酸二乙酯(Diethyl Phthalate)	21845	0.01
29.067	苯甲酸乙基己酯(Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester)	88817	0.03
31.175	邻苯二甲酸二异丁酯(1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester)	1587132	0.62
31.417	苯甲酸(2,6-三甲基硅氧基)-三甲基硅烷基酯(Benzoic acid, 2,6-bis[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester)	78447	0.03
醚类(ethers)			
17.425	对烯丙基茴香醚(Anisole, p-allyl-)	73084850	28.70
20.200	茴香脑(Benzene, 1-methoxy-4-(1-propenyl)-)	98272969	38.61
醇类(alcohols)			
4.317	3-甲基-1-丁醇(1-Butanol, 3-methyl-)	4470741	1.76
11.108	桉树醇(Eucalyptol)	3687799	1.45
13.150	2-乙基-1-己醇(1-Hexanol, 2-ethyl-)	156205	0.06
13.892	反-1-甲基-4-(1-甲基乙基)-2-环己烯-1-醇(2-Cyclohexen-1-ol, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, cis-)	49845	0.02
14.492	正辛醇(1-Octanol)	152144	0.06
14.917	芳樟醇(Linalool)	11495994	4.51
15.450	脱氢芳樟醇(Dehydrolinalool)	182717	0.07
16.592	2-十三烯醇(2-Tridecen-1-ol, (E)-)	40868	0.02
16.817	4-甲基-1-(1-甲基乙基)-3-环己烯-1-醇(3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-)	1940751	0.76
17.167	苯乙醇(Phenylethyl Alcohol)	390892	0.10
17.775	$\alpha$ -松脂醇(3-Cyclohexene-1-methanol, $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$ -4-trimethyl-)	975066	0.38
24.883	十一醇(1-Undecanol)	38708	0.02
	含氮含硫及杂环化合物(containing nitrogen and sulfur and heterocyclic compounds)		
3.208	二甲基二硫化物(Disulfide, dimethyl)	1706465	0.67
6.783	三甲基甲硅烷基氟化物(Trimethylsilyl fluoride)	513636	0.20
9.925	2-戊基-呋喃(Furan, 2-pentyl-)	151836	0.06
10.042	二甲基三硫化物(Dimethyl trisulfide)	2719175	1.07
13.217	甲氧基-苯基-肟(Oxime-, methoxy-phenyl-)	405785	0.16
13.567	硅氧烷(Siloxanes)	58863	0.02

续表 1

13.642	顺- $\alpha,\alpha$ -5-三甲基-5-乙烯基四氢呋喃-2-甲醇(2-Furanmethanol, 5-ethenyltetrahydro-.alpha.,.alpha.,5-trimethyl-, cis-)	119068	0.05
14.225	反- $\alpha,\alpha$ -5-三甲基-5-乙烯基四氢呋喃-2-呋喃甲醇(2-Furanmethanol, 5-ethenyltetrahydro-.alpha.,.alpha.,5-trimethyl-, trans-)	30829	0.01
16.458	DL-樟脑(Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl-, (1R)-)	44019	0.02
18.017	二甲基四硫化物(Tetrasulfide, dimethyl)	63050	0.02
19.192	苯并噻唑(Benzothiazole)	1909304	0.75
24.108	硅氧烷(Siloxanes)	56117	0.02
28.608	2-(2-乙基己基)环己醇(Cyclohexanol, 2-(2-ethylhexyl)-)	43790	0.02
28.800	1-(3-甲基-2-丁烯基氧基)-4-(1-丙烯基)苯 (1-(3-Methyl-2-butenoxy)-4-(1-propenyl)benzene)	197262	0.08
29.383	[R-[R@,R@-(E)]]- 3,7,11,15-四甲基-2-十六烯(2-Hexadecene, 3,7,11,15-tetramethyl-, [R-[R@,R@-(E)]]-)	31937	0.01
30.317	硅氧烷(Siloxanes)	80741	0.03
30.667	环十二烷甲醇(Cyclododecanemethanol)	19248	0.01
30.900	1-甲基-4-(2-甲基环氧乙烷基)-7-氧杂双环[4.1.0]庚烷 (7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 1-methyl-4-(2-methyloxiranyl)-)	85733	0.03

由测试结果可以看出,在香港酱牛肉挥发性风味物质中鉴定出来的主要是脂质氧化和降解产物如醛类、酮类、烃类、酯类、醇类和呋喃类化合物,以及香辛料的挥发成分如萜烯类香料和醚类化合物。

## 2.2 挥发性风味物质分析鉴定

肉类风味的主要前体物质主要可以分为两大类:水溶性成份(氨基酸、肽类、碳水化合物、核苷酸、硫酸素等)和脂质。产生挥发性风味物质的主要反应是氨基酸和还原糖之间的美拉德反应和脂质的热降解<sup>[8]</sup>。

(1)醛类:肉类风味中的醛主要来源于脂质氧化和降解,斯特雷克尔氨基酸反应也是其重要来源之一。醛的阈值一般很低,具有脂肪香味,是肉品香味的主要构成部分。几种斯特雷克尔氨基酸反应醛是已知的熟牛肉的香味成分,如乙醛(来自丙氨酸)、甲基丙醛(来自缬氨酸)、2-甲基丁醛(来自异亮氨酸)、3-甲基丁醛(来自亮氨酸)、苯乙醛(来自苯丙氨酸)和甲硫醛,他们很容易分解为甲基硫醇、二甲基硫、二甲基二硫和丙烯醛(来自蛋氨酸)。高含量的低分子量醛类物质与牛肉的风味强度有关,特别是带支链的醛类。本研究中共检测出 15 种醛类物质,其中值得注意的是 3-甲基丁醛、正己醛和癸醛。具有支链的 3-甲基丁醛来自亮氨酸的斯特雷克尔氨基酸反应;正己醛具有清香青草气味,来自  $\omega$ -6 不饱和脂肪酸<sup>[9-10]</sup>;癸醛具

有甜橙和橘子香气<sup>[11]</sup>。

(2)酮类:脂质氧化和降解的另一主要产物是酮。羰基化合物对形成肉风味也极为重要,许多学者指出不同风味间的差异主要来自羰基化合物的定性定量差异<sup>[12]</sup>。本研究中共检测出 4 种酮类物质,其中轻基丙酮含量较多。这种化合物也有可能是美拉德反应第二阶段中二羰基和轻基羰基碎裂作用的产物<sup>[8]</sup>。

(3)烃类、酯类和醇类:烃类(除萜烯类化合物)来源于脂肪酸烷氧自由基的均裂,如辛烷、乙苯和邻二甲苯等。醇类来源于脂肪的氧化降解,醇和脂肪酸缩合形成酯。一般认为,除内酯和硫酯以外的酯阈值较高,酯类以油香气息占主导。烃类(除萜烯类化合物)、醇类和酯类等香味阈值较高,对牛肉香气贡献不大,但有一些化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<sup>[12]</sup>。

(4)萜烯类:萜烯类化合物可用于仿制天然精油或配制香精,是合成含氧萜类化合物的重要原料,在香料工业上占有很重要的地位。本研究检测出的萜烯类化合物如  $\alpha$ -蒎烯,  $\beta$ -蒎烯,  $\alpha$ -月桂烯, 3-蒎烯, 4-蒎烯, D-蒎烯,  $\alpha$ -水芹烯, 反式石竹烯等,是酱牛肉加工过程中添加的辅料如大料、生姜、桂皮和大葱等的挥发性成分。大料挥发性成分含  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、 $\alpha$ -水芹烯、D-蒎烯等,大料是酱牛肉的主要香辛料;桂皮(月桂)

挥发性成分含有 - 蒎烯、 - 蒎烯, - 月桂烯, 3- 萜烯, 4- 萜烯和反式石竹烯等。酱牛肉加工讲究重用香辛料, 我们认为, 这些萜烯类化合物是香港酱牛肉具有其特征风味的主要原因所在。

(5) 醚类: 醚类化合物在风味物质中也相当重要, 特别是含有苯环的醚, 大多具有强烈而愉快的香气<sup>[13]</sup>。本研究中检出的醚类相对含量较高, 主要成份是对烯丙基茴香醚和茴香脑。茴香脑是大料的主要成分, 果油茴香脑含量高达 85-95% 以上<sup>[14]</sup>, 是产生酱香的主要物质。本研究中大量茴香脑的检出与香港酱牛肉的加工工艺有关, 收汤工艺使产品入味较好, 形成了浓郁的特征风味。茴香脑是构成香港酱牛肉的重要特征挥发性风味化合物。

(6) 其他: 含氮含硫及杂环化合物阈值较低, 是肉品最重要的风味呈味物<sup>[15]</sup>。它们来源于氨基酸和还原糖之间的美拉德反应、氨基酸(如脯氨酸)的热解及硫胺素的热解, 多数具有肉香味。本研究在香港酱牛肉中检出的含氮含硫及杂环化合物共 18 种。其中二甲基二硫化物、2- 戊基呋喃、二甲基三硫化物为主要成分。含硫化合物是含硫氨基酸热降解产生的, 如二甲基二硫化物是由半胱氨酸降解产生的, 二甲基三硫化物是由蛋氨酸降解产生的, 这些含硫直链化合物是葱属植物的特征嗅感物。

肉制品的嗅感风味, 既不是由嗅感物质的组百分含量, 也不是由其阈值大小所单一决定的。根据参考文献, 结合相关研究结果, 初步确定构成香港酱牛肉的重要挥发性风味物质可能是: 3- 甲基丁醛, 正己醛, 癸醛, - 蒎烯, - 蒎烯, - 月桂烯, 3- 萜烯, 4- 萜烯, D- 苧烯, - 水芹烯, 反式石竹烯, 茴香脑, 二甲基二硫化物, 2- 戊基- 呋喃, 二甲基三硫化物。

### 3 结 论

(1) 采用 HS-SPME-GC-MS 在香港酱牛肉中共鉴定出 78 种风味化合物, 其中醛类 15 种、酮类 4 种、烃类 17 种、酯类 10 种、醚类 2 种、醇类 12 种、含氮含硫及杂环化合物 18 种。

(2) 脂肪氧化降解产物和香辛料挥发成分在香港酱牛肉中鉴定出的主要挥发性风味化合物, 可能对其特征风味贡献巨大。

(3) 综合参考文献, 结合各组分含量及阈值大小, 确定构成香港酱牛肉的重要挥发性风味物质可能是: 3- 甲基丁醛, 正己醛, 癸醛, - 蒎烯, - 蒎烯, - 月桂烯, 3- 萜烯, 4- 萜烯, D- 苧

烯, - 水芹烯, 反式石竹烯, 茴香脑, 二甲基二硫化物, 2- 戊基- 呋喃, 二甲基三硫化物。

### 参考文献

- [1] 刘源, 徐幸莲, 周光宏. 南京酱牛肉风味研究初报[J]. 江苏农业科学, 2004, 5:101-104.
- [2] 刘源, 等. 南京盐水鸭挥发性风味化合物的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(01):166-171.
- [3] 李宗军. 侗族发酵酸肉(Nanx wudl)的微生物菌系及其挥发性风味成分研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2002.
- [4] Brunton N P, et al. The effects of temperature and pressure on the performance of Carboxen/PDMS fibres during solid phase microextraction (SPME) of headspace volatiles from cooked and raw turkey breast[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2001, 16(4):294-302.
- [5] Ruiz J, Ventanas J, Cava R. New device for direct extraction of volatiles in solid samples using SPME[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 49(11):5115-5121.
- [6] Guillen M D, Salmerony J, Casas C. Volatile and less volatile components in Spanish smoked sausage studied by spme and GC/MS. role of the casing in the smoking process[A]. In: 48th ICoMST-Rome, 2002, (2):812-813.
- [7] 石永福, 张才林, 黄德志, 等编. 肉制品配方 1800 例[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.4
- [8] (加)夏海迪(Shahidi, F.)著; 李洁, 朱国斌译. 肉制品与水产品的风味[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.8.
- [9] Elmore J S, et al. Effect of the polyunsaturated fatty acid composition of beef muscle on the profile of aroma volatiles[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47:1619-1625
- [10] Gasser U, Grosch W. Identification of volatile flavor compounds with high aroma values from cooked beef[J]. Z Lebensm. Unters Forsch, 1988, 186:489-494.
- [11] 易封萍, 毛海舫. 合成香料工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.8.
- [12] 吴昊, 许时婴. 牛肉风味料的香气成分[J]. 无锡轻工大学学报, 2000, 20(2):158-163.
- [13] 张纯, 等. 动态顶空进样法分析月盛斋的挥发性风味组分[J]. 食品与发酵工业, 1994, 4:47-53.
- [14] 林进能等编著. 天然食用香料生产与应用[M]. 中国轻工业出版社, 1991.8.
- [15] 李建军, 等. 烘烤鸡肉挥发性风味物的微捕集和 GC-MS 分析[J]. 分析测试学报, 2003, 22(01):58-61.