

核磁共振法同时测定桔子原汁中 主要糖类和柠檬酸

阎政礼¹, 杨明生^{2,*}

(1. 湖南师范大学医学院, 湖南长沙 410006;

2. 湖南师范大学化学化工学院, 湖南长沙 410081)

摘要: 采用核磁共振波谱分析技术, 确定桔子原汁中葡萄糖、果糖、蔗糖及柠檬酸在重水中的各种构型, 对桔子原汁中葡萄糖、果糖、蔗糖及柠檬酸进行指纹归属。运用模拟谱证实了桔子原汁中存在葡萄糖、果糖、蔗糖和柠檬酸。以邻苯二甲酸氢钾作内标, 利用质子核磁共振谱的主要特征峰同时对桔子原汁中葡萄糖、果糖、蔗糖及柠檬酸进行定量分析。葡萄糖、果糖、蔗糖和柠檬酸测定结果的 RSD ($n=6$) 分别为 3.61%、3.24%、2.19%、4.6%; 葡萄糖、果糖、蔗糖和柠檬酸的回收率分别为 99.4%、98.8%、97.8%、95.7%。该方法取样量少、简单、快速、准确, 可以同时测定桔子原汁中葡萄糖、果糖、蔗糖和柠檬酸含量。

关键词: 桔子原汁, 葡萄糖, 果糖, 蔗糖, 柠檬酸, NMR

Determination of major sugars and citric acid in raw orange juice were by Nuclear Magnetic Resonance at the same time

YAN Zheng-li¹, YANG Ming-sheng^{2,*}

(1. College of Medicine, Hunan Normal University, Changsha 410006, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

Abstract: Various configurations of glucose, fructose, sucrose and citric acid in raw orange juice were determined by NMR when dissolved in heavy water. Glucose, fructose, sucrose and citric acid were attributed by fingerprint. Simulated spectra confirmed glucose, fructose and sucrose citric acid's existence in raw orange juice. Potassium biphthalate was selected as an internal standard, ^1H -NMR spectra was used to determine the content of glucose, fructose and sucrose citric acid at the same time. RSD ($n=6$) of glucose, fructose and sucrose citric acid were 3.61%, 3.24%, 2.19% and 4.6% respectively, recovery of them were 99.4%, 98.8%, 97.8% and 95.7%, respectively. This method used only a little sample and was simple, rapid, accurate and suitable for the determination of the contents of glucose, fructose, sucrose and citric acid in raw orange juice at the same time.

Key words: raw orange juice; glucose; fructose; sucrose; citric acid; NMR

中图分类号: TS255.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2010)08-0353-05

桔子果肉和果汁中含有丰富的葡萄糖、果糖、蔗糖、苹果酸、枸橼酸、柠檬酸以及胡萝卜素、硫胺素、核黄素、尼克酸、抗坏血酸等。测总糖含量的方法有盐酸一酚法^[1]、蒽酮比色法^[2]等, 测还原糖含量方法有直接法^[3]、间接法^[4]、3,5-二硝基水杨酸法^[5]等。这些方法只能测出桔子原汁中还原糖和总糖的含量, 若选用传统方法来检测桔子原汁, 不但步骤多、操作复杂, 且偏差较大。高效液相色谱法虽然可对葡萄糖、果糖、蔗糖单个含量进行准确测定, 但涉及的条件多, 操作复杂。柠檬酸的测定有高效液相色谱法^[6]以及衍生化气相色谱法^[7], 衍生化气相色谱法

装置较贵, 操作繁琐, 应用不普遍。目前, 核磁共振技术在有机合成及天然提取的化合物的结构鉴定上应用非常广泛, 也常用于医用药物的定性、定量鉴定。而对桔子原汁混合体系中葡萄糖、果糖、蔗糖及柠檬酸含量采用核磁共振技术进行定性、定量研究尚未见文献报道。本研究旨在利用核磁共振技术, 建立一种快速、准确而又同时测定桔子原汁中葡萄糖、果糖、蔗糖、柠檬酸的含量的方法, 以加快柑桔品质鉴定的检测速度, 在实现与国际检测技术接轨等方面有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

葡萄糖、果糖蔗糖、柠檬酸、邻苯二甲酸氢钾均为分析纯; 重水 氘代度: 99.8%; DSS。

收稿日期: 2009-07-08 * 通讯联系人

作者简介: 阎政礼 (1966-), 男, 研究生, 主要从事食品卫生研究。

AVANCE 500MHZ 超导傅立叶变换核磁共振仪
Bruker, 瑞士; Sartorius 电子天平 德国; DS-1 高速组织捣碎机 上海标本模型厂制造; Eppendorf 5804R 冷冻高速离心机 德国; 离心机 湖南仪器仪表总厂。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理 首先将桔子的非可食部分剥去, 称取约 200g 剥好的桔子, 均匀放置在刀片杆两侧, 固定好捣碎机的杯子, 打开电源, 以 10000r/min 捣碎约 5min, 取出均浆, 用纱布滤去渣滓, 再将滤液置于厚质的 50mL 冷冻离心管中, 以 5000r/min, 在冷冻高速离心机中离心 10min, 后用 5mL 移液枪取出上清液, 置上清液于试剂瓶中, 冷藏备用, 离心管中残渣弃去。

1.2.2 样品配制

1.2.2.1 1 号样品 量取约 5mL 上述备用的蜜桔原汁样品冷冻干燥, 除去水, 用 0.6mL 重水溶解, 转移至 5mm 的核磁共振样品管中。用于测定¹H-NMR 谱、H-H COSY 谱、¹³C-NMR 谱、DEPT 谱、HSQC 谱、HMBC 谱。

1.2.2.2 2 号样品 取 0.5g 蜜桔原汁于核磁共振样品管中, 加 10mg 邻苯二甲酸氢钾, 加 0.2mL 重水, 用于精密度测试。

1.2.2.3 3 号样品 取 0.5g 蜜桔原汁于核磁共振样品管中, 加 10mg 邻苯二甲酸氢钾, 加 0.2mL 重水, 测试后分别加入与样品相当量的葡萄糖、果糖、蔗糖、柠檬酸, 用于回收率测试。

1.2.2.4 4、5、6 号样品 分别准确称取约 2g 蜜桔、砂糖桔、赣南橙原汁样品及约 50mg 邻苯二甲酸氢钾于 5mL 的具磨口塞的离心试管中, 加 0.5mL 重水, 摇匀。取约 0.6mL 于 5mm 的核磁共振样品管中, 用于测定¹H-NMR 谱。

以上准确称取的标准和样品都精确到 0.1mg。样品配制好后, 放置 15min, 待溶液稳定后进行测定。每个核磁样品管测量 6 次。

1.2.3 ¹H-NMR 谱测试条件 将制好的样品充分振荡, 待样品及标准品完全溶解, 放置 15min, 待溶液稳

定后进行测定。每次测定都进行调谐、匀场, 测定条件控制在: T: 300K, SF: 500.13MHz, SWH: 5376.344, NS: 64, DS: 2, 每个核磁样品管测量 6 次。谱图处理时以 DSS 确定化学位移零点, 积分时先对谱图峰形和基线进行校正, 后对需积分的每个峰进行基线校正, 保证积分值的准确。

1.2.4 定量依据 利用吸收峰面积与氢质子数成正比, 通过加入标准物作内标, 可以准确求出桔子原汁中葡萄糖、果糖、蔗糖和柠檬酸含量 (mg)。葡萄糖的积分值为 α-D-吡喃葡萄糖及 β-D-吡喃葡萄糖的端基质子积分值之和, 若要计算葡萄糖两种构型比值, 可计算两种构型积分比。果糖积分值为 β-D-吡喃果糖、α-D-呋喃果糖和 β-D-呋喃果糖三种构型积分值之和, 果糖四个峰正好包含了果糖三种构型每种构型两个质子, 因此, 计算果糖含量时应除以二。蔗糖的积分值即为 α-D-吡喃葡萄糖环上 1-H 的积分值。

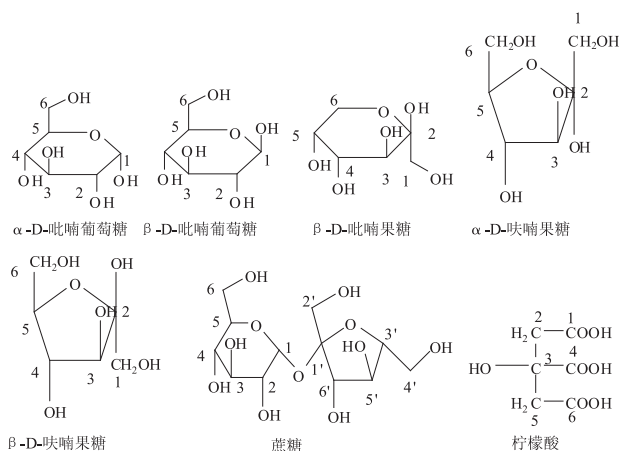


图1 三种主要糖类及柠檬酸在重水中的构型

$$W_s = \frac{A_s/n_s}{A_R/n_R} \cdot \frac{M_s}{M_R} \cdot W_R$$

式中 W_s : 样品质量; A_s : 样品质子吸收峰面积; n_s : 样品吸收峰所包含质子数; W_R : 标准质量; A_R : 标准质子吸收峰面积; n_R : 标准吸收峰所包含质子数; M_s : 样品摩尔质量; M_R : 标准摩尔质量; 其中 S 为葡萄糖、果糖、蔗糖和柠檬酸; R 为邻苯二甲酸氢钾; $M_{葡萄糖}$

表1 蜜桔原汁中三种主糖、柠檬酸的¹H-NMR 归属

碳原子序号	1 1'	2 2'	3 3'	4 4'	5 5'	6 6'
蔗糖	5.392 —	3.529~3.555 3.656	3.725~3.763 3.856~3.891	3.472 3.782~3.804	3.804~3.831 4.030	3.782~3.804 4.628
α-D-吡喃葡萄糖	5.217	3.510~3.536	3.680~3.763	3.978~3.990	3.799~3.831	3.799~3.831 3.680~3.763
β-D-吡喃葡萄糖	4.628	3.228	3.434~3.503	3.363~3.410	3.434~3.503	3.856~3.891 3.680~3.763
α-D-呋喃果糖	3.603~3.606	—	4.089~4.096	3.979~4.002	4.047~4.089	3.782~3.831 3.656~3.703
β-D-呋喃果糖	3.529~3.603	—	4.089~4.096	4.089~4.096	3.799~3.831	3.763~3.799 3.623~3.680
β-D-吡喃果糖	3.536~3.564 3.680~3.703	—	3.763~3.799	3.863~3.891	3.978	3.990~4.013 3.678~3.714
柠檬酸	—	2.756 2.891	—	—	2.756 2.891	—

注: 表中“—”为无质子信号的碳原子。

表2 蜜桔原汁中三种主糖、柠檬酸的¹³C-NMR谱归属

碳原子序号	1 1'	2 2'	3 3'	4 4'	5 5'	6 6'
蔗糖	94.810 106.322	73.707 64.005	75.223 84.002	71.868 65.047	75.030 76.659	62.809 79.066
α-D-吡喃葡萄糖	94.747	74.141	75.440	72.313	74.080	63.294
β-D-吡喃葡萄糖	98.563	76.799	78.410	72.260	78.570	63.437
α-D-呋喃果糖	65.609	107.109	84.620	78.706	84.002	63.787
β-D-呋喃果糖	65.394	104.163	78.083	77.117	83.322	65.047
β-D-吡喃果糖	66.457	100.731	70.243	72.354	71.868	65.934
柠檬酸	177.601	46.425	76.993	181.531	46.425	177.601

= 180, M_{果糖} = 180.13, M_{蔗糖} = 342.3, M_{邻苯二甲酸氢钾} = 204.23, M_{柠檬酸} = 192.13。

2 结果与讨论

2.1 蜜桔原汁中主要糖类及柠檬酸的¹H-NMR谱和¹³C-NMR谱的归属

根据冷冻干燥的蜜桔原汁、葡萄糖标准、果糖标准、蔗糖标准、柠檬酸标准的¹H-NMR谱、H-H COSY谱、¹³C-NMR谱、DEPT谱、HSQC谱、HMBC谱,确定桔子原汁存在葡萄糖、果糖、蔗糖和柠檬酸,其中,葡萄糖以α-D-吡喃葡萄糖和β-D-吡喃葡萄糖两种主要构型存在。果糖主要以β-D-吡喃果糖、α-D-呋喃果糖和β-D-呋喃果糖三种主要构型存在,在三种构型中,β-D-吡喃果糖含量最高,其次为β-D-呋喃果糖,α-D-呋喃果糖含量最低。蔗糖及柠檬酸在重水中只有一种构型。根据图2和图3对桔子原汁中葡萄糖、果糖、蔗糖、柠檬酸进行了指纹归属,归属顺序如图1,具体归属如表1及表2。¹H-NMR谱中,δ:5.217为α-D-吡喃葡萄糖1-H,受2-H的偶合而裂分为双峰,偶合常数³J_{H-H} = 3.5Hz; δ: 4.628为β-D-吡喃葡萄糖1-H,受2-H的偶合而裂分为双峰,偶合常数³J_{H-H} = 8.0Hz。δ:5.392为蔗糖1-H,受蔗糖2-H的偶合而裂分为双峰,偶合常数³J_{H-H} = 3.5Hz; δ:4.198归属为蔗糖6'-H,受蔗糖5'-H的偶合而裂分为双峰,偶合常数³J_{H-H} = 9.0Hz。δ: 2.891, δ:2.756为柠檬酸的两个亚甲基吸收峰。由于两个CH₂与手性碳原子相连,导致两个CH₂上的2个质子磁不等价,产生同碳偶合,具有不同的化学位移值,偶合常数²J_{H-H} = 15Hz。

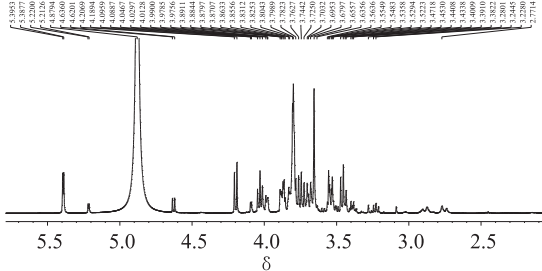


图2 冷冻干燥的蜜桔原汁¹H-NMR谱

冷冻干燥的蜜桔原汁的¹³C-NMR谱如图3所示,给出18个果糖碳信号,其中,δ:107.109为α-D-呋喃果糖的2-C, δ:104.163为β-D-呋喃果糖的2-C, δ:100.731为β-D-吡喃果糖2-C。在冷冻干燥的蜜桔原汁的¹³C-NMR谱中,给出12个葡萄糖碳信

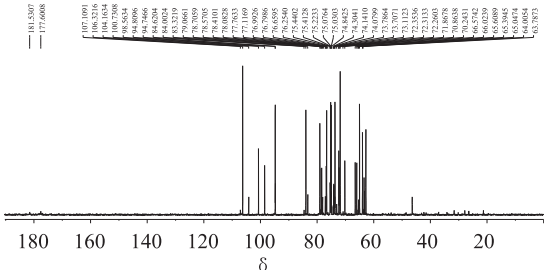


图3 冷冻干燥的蜜桔原汁¹³C-NMR谱

号,其中,δ:94.747为α-D-吡喃葡萄糖的1-C,δ:98.563为β-D-吡喃葡萄糖的1-C。图3还给出了12个蔗糖碳信号,δ:94.810为1-C,δ:106.322为1'-C。冷冻干燥的蜜桔原汁¹³C-NMR谱中,给出6个柠檬酸碳信号,其中,δ: 177.601为1-C和6-C的羧基碳,δ:181.531为4-C的羧基碳,δ:46.425为2-C和5-C的亚甲基碳。

通过以上谱图,可以对冷冻干燥的蜜桔原汁中葡萄糖的二种构型、果糖的三种构型、蔗糖、柠檬酸进行指纹归属,葡萄糖与果糖在重水中的构型及相对含量与资料报道相符^[8]。

2.2 蜜桔原汁样品冷冻干燥谱与模拟谱的比较

从图4和图5可以看出,冷冻干燥的蜜桔原汁中葡萄糖、果糖、蔗糖、柠檬酸与葡萄糖、果糖、蔗糖、柠檬酸模拟谱中¹H-NMR谱和¹³C-NMR谱的峰型和位置基本一致,蔗糖在蜜桔原汁含量较高,而柠檬酸在桔子原汁含量较低,这一点从蜜桔原汁¹H-NMR和¹³C-NMR谱可以看出。

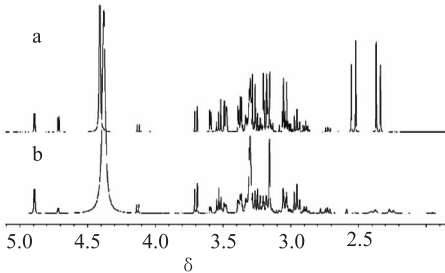


图4 蜜桔原汁¹H-NMR谱(a)与模拟的¹H-NMR谱(b)比较

2.3 蜜桔原汁中三种主糖、柠檬酸和内标的质子特征峰的确定

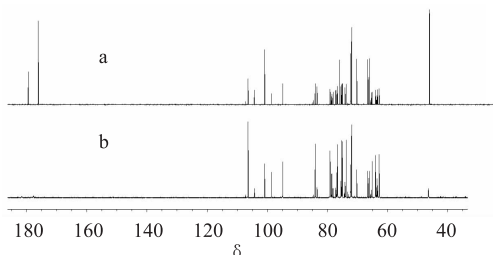
蜜桔原汁的¹H-NMR谱中,如图6,δ:5.394为蔗糖1-H,与其它峰不重叠,利用它作为质子特征峰对蔗糖进行定量。δ:5.217为α-D-吡喃葡萄糖的1-H,

表3 精密度实验结果

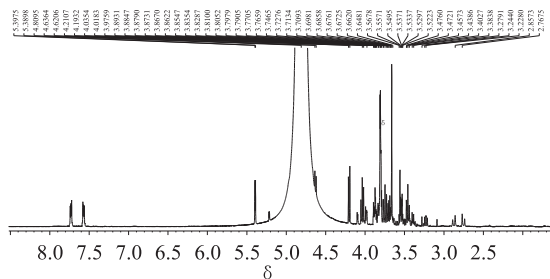
名称	六次测定结果(%)						平均值(%)	标准偏差(%)	相对标准偏差(%)
葡萄糖	0.64	0.66	0.65	0.62	0.67	0.61	0.64	0.023	3.61
果糖	0.79	0.76	0.78	0.74	0.81	0.76	0.77	0.025	3.24
蔗糖	2.37	2.48	2.46	2.39	2.51	2.44	2.44	0.053	2.19
柠檬酸	0.31	0.33	0.32	0.33	0.34	0.30	0.32	0.015	4.6

表4 回收率实验结果

名称	六次测定结果(mg)						添加前量(mg)	添加量(mg)	回收率(%)
葡萄糖	6.94	6.89	7.01	6.86	6.95	6.92	3.25	3.7	99.4
果糖	8.15	8.21	7.98	7.84	8.23	7.89	3.9	4.2	98.8
蔗糖	26.3	26.5	25.6	26.6	26.1	25.4	12.3	14.1	97.8
柠檬酸	3.79	3.76	3.67	3.84	3.81	3.64	1.55	2.3	95.7

图5 蜜桔原汁¹³C-NMR谱(a)与模拟的¹³C-NMR谱(b)比较

δ :4.629 归属为 β -D-吡喃葡萄糖的 1-H, 两者之和即为葡萄糖的总积分值。 δ :4.100~4.092 为 α -D-呋喃果糖 3-H 和 β -D-呋喃果糖 3-H、4-H, δ :4.018~3.993 归属为 β -D-吡喃果糖 6-H 上一个质子两重峰与 α -D-呋喃果糖 4-H 两个峰中一个峰。 δ :3.984~3.976 归属为 β -D-吡喃果糖 5-H 与 α -D-呋喃果糖 4-H 两个峰中另一个峰。这三个区间正好包含了果糖三种构型每种构型两个质子, 而 β -D-吡喃果糖 6-H 上一个质子两重峰中一个峰与蔗糖的 5'-H 上三重峰中一个峰重叠, 因此, 在计算果糖积分值时, 应把 δ :3.984~3.976、 δ :4.053~4.018、 δ :3.993~3.976 这三个区间的积分值相加再减去蔗糖的 1-H δ :5.394 积分值, 即为果糖三种构型每种构型两个质子的积分值, 除以二, 即为果糖的总积分值。 δ :2.873 两重峰和 δ :2.753 两重峰皆为柠檬酸两个质子, 任选一组积分值除以二, 即可对柠檬酸进行定量。 δ :7.561~7.740 为邻苯二甲酸氢钾的两组多重峰, 任选一组峰进行积分都为两个质子。

图6 蜜桔原汁加内标的¹H-NMR谱

2.4 精密度实验

测试时,将样品进行6次平行测定,按照公式计算蜂蜜中葡萄糖、果糖、蔗糖、柠檬酸的百分含量,计算平均值、标准偏差和相对标准偏差,结果如表3。

从表3可以看出:葡萄糖、果糖、蔗糖和柠檬酸

测定结果的相对标准偏差分别为3.61%、3.24%、2.19%、4.6%,多次测定结果接近,相对标准偏差亦在允许范围内,说明定量的精密度令人满意。

2.5 回收率实验

测试时,每个蜜桔原汁样品添加标准前测试6次,添加标准后测试6次,取葡萄糖、果糖、蔗糖和柠檬酸添加前后的量的均值,计算三种主要糖及柠檬酸的回收率,其结果见表4。由表4可以看出:葡萄糖回收率为99.4%,果糖回收率为98.8%,蔗糖的回收率为97.8%,柠檬酸回收率为95.7%,实验达到了回收的目的,这说明核磁共振法测定桔子原汁准确度高,分析测定结果可靠性强。

2.6 样品检测结果

根据实验最佳条件测出蜜桔(1)、砂糖桔(2)、赣南橙(3)中葡萄糖、果糖、蔗糖、柠檬酸百分含量,结果如表5。

表5 桔子原汁检测结果

样品号	葡萄糖(%)	果糖(%)	蔗糖(%)	柠檬酸(%)
1	0.65	0.78	2.46	0.31
2	1.94	5.42	4.28	0.044
3	0.94	2.09	2.81	0.45

由表5可以看出,蜜桔中葡萄糖、果糖、蔗糖、柠檬酸的百分含量分别为0.65%、0.78%、2.46%、0.31%,砂糖桔中葡萄糖、果糖、蔗糖、柠檬酸的百分含量分别为1.94%、5.42%、4.28%、0.044%,赣南橙中葡萄糖、果糖、蔗糖、柠檬酸的百分含量分别为0.94%、2.09%、2.81%、0.45%。砂糖桔中葡萄糖、果糖、蔗糖的百分含量比蜜桔都高了几倍,而砂糖桔中柠檬酸百分含量比蜜桔、赣南橙低了几倍。

3 结论

应用核磁共振法,可以确定桔子原汁中葡萄糖、果糖、蔗糖及柠檬酸在重水中的各种构型,运用模拟谱证实了葡萄糖、果糖、蔗糖和柠檬酸在桔子原汁中的存在。选用邻苯二甲酸氢钾作内标,通过相关质子特征峰的积分值可以直接求出桔子原汁中葡萄糖、果糖、蔗糖、柠檬酸的绝对含量。葡萄糖、果糖、蔗糖和柠檬酸测定结果的RSD(n=6)分别为3.61%、3.24%、2.19%、4.6%,误差在允许范围内;葡萄糖、果糖、蔗糖和柠檬酸的回收率为99.4%、98.8%、97.8%、95.7%,回收率令人满意。样品测定

结果表明:桔子原汁中葡萄糖、果糖、蔗糖、柠檬酸的测定结果接近真实值。本方法具有操作简便、快速、重现性好、准确度高等优点,为蜜桔、砂糖桔和赣南橙等混合体系中葡萄糖、果糖、蔗糖、柠檬酸的测定提供了一种简单、可行的方法。

参考文献

- [1] 王建壮,安洁,吕华冲.植物多糖含量测定的方法学研究[J].海峡药学,2008,20(5):48-50.
- [2] 汤灿辉,彭新君,文礼章,等.蒽酮-硫酸比色法测定三叶虫茶中总糖的含量[J].湖南中医药大学学报,2008,28(5):38-40.

- [3] 倪德翱.电位滴定法测定葡萄酒中还原糖含量的研究[J].食品工程,2007(3):61-63.
- [4] 赵阳楠,常继东.苯酚硫酸法和间接碘法测定灵芝多糖含量比较[J].食用菌,2007(3):58-60.
- [5] 赵凯,许鹏举,谷广辉.3,5-二硝基水杨酸比色法测定还原糖含量的研究[J].食品科学,2008,29(8):534-536.
- [6] 郭瑛,肖朝萍,王红.高效液相色谱法测定乌梅有机酸[J].分析化学,2004,32(12):1624-1626.
- [7] 杜曦,周锡兰,余录,等.葡萄及葡萄酒中有机酸测定的衍生化气相色谱法[J].酿酒,2008,25(3):82-84.
- [8] 荣国斌译,朱士正校.波谱数据表—有机化合物的结构解析[M].上海:华东理工大学出版社,2002:152-237.

(上接第73页)

要的风味呈味物^[19]。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。本研究在北京清真酱牛肉中检出的含氮含硫及杂环化合物共18种。其中二甲基二硫化合物、2-戊基呋喃、二甲基三硫化合物为主要成分。含硫化合物是含硫氨基酸热降解产生的,如二甲基二硫化合物是由半胱氨酸降解产生的,二甲基三硫化合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。2-戊基呋喃是亚油酸氧化产物^[16],阈值相对较低(大约为4ppb),具有蔬菜芳香,作为肉品脂质氧化的指标物可能对肉品的整体风味作用巨大。

4 结论

4.1 采用HS-SPME-GC-MS在北京清真酱牛肉中共鉴定出78种风味化合物,其中醛类13种、酮类6种、烃类22种、酯类7种、醚类4种、醇类8种、含氮含硫及杂环化合物18种。

4.2 脂肪氧化降解产物醛类和香辛料挥发成分萜烯类、醚类以及含硫含氮化合物及杂环化合物是北京清真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。其中茴香脑是北京清真酱牛肉具有代表性的特征风味。北京清真酱牛肉中挥发性化合物对成品风味特征的贡献,有待于进一步全面细致的研究。

参考文献

- [1] 石永福,张才林,黄德志,等.肉制品配方1800例[M].北京:中国轻工业出版社,1999.
- [2] 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.
- [3] 刘源,周光宏,徐幸莲,等.南京盐水鸭挥发性风味化合物的研究[J].食品科学,2006,27(1):166-171.
- [4] 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.
- [5] Brunton N P, Cronin D A, Monahan F J. 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.

- [6] 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.
- [7] Guillen M D, Salmeron 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]//48th ICoMST-Rome, 2002(2):812-813.
- [8] Machiels D, Istasse L. Solid phase microextraction for the isolation of volatile flavor compounds in cooked beef meat [C]. 48th ICoMST-Rome, 2002(1):262-263.
- [9] 田怀香,王璋,许时婴.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分离鉴定金华火腿的挥发性风味物质[J].色谱,2006,24(2):177-180.
- [10] 夏海迪(Shahidi, F.) 著.肉制品与水产品的风味[M].李洁,朱国斌译.北京:中国轻工业出版社,2001.
- [11] Mottram D S. Flavor formation in meat and meat products: a review[J]. Food Chemistry, 1998, 62(4):415-424.
- [12] Elmore J S, Mottram D S, Enser M, 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] Forss D A. Odor and flavor compounds from lipids [J]. Progress in the Chemistry of Fats & Other Lipids, 1972, 13(4):181-258.
- [17] 林进能,等.天然食用香料生产与应用[M].中国轻工业出版社,1991.
- [18] 张纯,张智勇,平田孝.动态顶空进样法分析月盛斋酱牛肉等挥发性风味组分[J].食品与发酵工业,1992(4):47-53.
- [19] 李建军,文杰,陈继兰,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(1):58-61.