

14 种常见香辛料对典型川卤卤汁风味的贡献

王泽亮^{1,2}, 范智义¹, 张敏³, 张星灿¹, 陈相杰¹, 宋小焱³,

邓维琴¹, 张其圣^{1,4}, 李恒^{1,2,4,5*}

¹四川省食品发酵工业研究设计院有限公司 成都 611130

²四川振兴产业技术研究院有限公司 成都 610023

³成都圣恩生物科技股份有限公司 成都 611130

⁴四川东坡中国泡菜产业技术研究院 四川眉山 620030

⁵江南大学 江苏无锡 214000)

摘要 为明确香辛料对川卤卤汁风味的作用,通过构建川卤香辛料风味贡献分析模型,结合缺失实验、感官评价、差异性分析、香气活度值解析卤汁中关键香辛料及其风味贡献。结果表明:从川卤卤汁中共检出挥发性成分 93 种,相对含量在 0.01~70.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间;卤汁中重要香气化合物有 36 种,包括萜类 21 种、醛酮类 5 种、醇类 1 种、酯类 2 种、烷烃类 2 种、酚类 3 种。川卤卤汁风味形成卤汁中主体风味化合物、关键风味化合物及风味修饰化合物共同作用的结果。感官评定及挥发性成分分析表明,八角、小茴香、陈皮、灵草、肉蔻、川砂仁对卤汁中部分重要香气化合物具有较为突出贡献,为川卤卤汁关键香辛料成分。其中,八角对卤汁中茴香烯、桃金娘烯醇、水杨酸甲酯及苯酚贡献相对突出,小茴香对苯酚贡献作用较为明显,灵草对苯酚、糠醛贡献作用较为突出,陈皮对卤汁中糠醛具备一定贡献作用,肉蔻、川砂仁对卤汁中多种物质均有贡献作用。本研究可为川卤卤汁标准化发展提供数据参考。

关键词 川卤卤汁;挥发性风味成分;香辛料;风味贡献

文章编号 1009-7848(2023)10-0284-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.10.028

香辛料作为一种天然的食品添加剂,有改善食品风味、掩盖不良气味的作用^[1-3],是川卤卤汁挥发性风味的重要来源^[4]。解析其在卤汁中的风味贡献作用,对实现川卤标准化有着重要意义。当前,川卤卤汁中的香辛料种类达 20 余种,多种香辛料及原辅料的共同作用使得川卤卤汁风味体系相对复杂,而对卤汁中单一香辛料的风味贡献机理尚不明确,这在一定程度上阻碍了川卤卤汁及川卤制品标准化的进程。

目前,尹乐斌等^[5]和伍涛等^[6]分别对卤汁中挥发性成分进行了研究,初步解析了卤水挥发性成分构成及其在卤制过程中的变化规律。贺文杰^[6]通过 3 种常用香辛料主效成分对卤鸭腿品质的影响研究,确定辣椒、花椒、八角可有效增强卤鸭腿风味,改善产品品质。蔡玉洁^[7]解析了辣椒、花椒等 6 种香辛料主效成分在卤制过程中的变化规律。张圳等^[8]和孙灵霞等^[9]对卤制食品风味的研究发现,

卤制食品中的挥发性风味成分大多来源于卤汁,而卤汁中香辛料的添加量对卤汁及卤制食品中挥发性风味物质含量有着重要影响。上述研究多集中于卤汁风味构成与香辛料主效成分解析等方面,对卤汁复杂条件下单一香辛料风味的贡献作用研究较少。

本文基于川卤香辛料风味贡献分析模型,开展缺失实验及差异性分析,解析川卤卤汁风味形成关键香辛料及其风味的贡献作用,以期为川卤卤汁标准化发展提供数据参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

4-甲基-2-戊醇(色谱纯),阿法埃莎(中国)化学有限公司;八角、小茴香、桂皮、香茅、排草、灵草、陈皮、肉蔻、川砂仁、山奈、丁香、红花椒、干朝天椒、香通由成都圣恩生物科技股份有限公司提供;植物油购自成都市当地市场。

1.2 设备与仪器

DZKW-4 型电子恒温水浴锅,北京中兴伟业

收稿日期: 2022-10-04

基金项目: 四川省区域创新合作项目(22QYCX0159)

第一作者: 王泽亮,男,硕士,助理工程师

通信作者: 李恒 E-mail: liheng622@163.com

仪器有限公司;FW-400A 粉碎机,青岛聚创嘉恒分析仪器有限公司;TQ8040 三重四极杆气质联用仪,岛津(上海)实验器材有限公司;固相微萃取装置,美国 Supelco 公司;DB-WAXms (60 m×0.25 μm×2.5 mm) 色谱柱,美国安捷伦公司;50/30 μmDVB/CAR/PDMS 固相萃取纤维,Supelco 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 川卤香辛料风味贡献分析模型及卤汁样品制备 川卤香辛料风味贡献分析模型建立:参考典型川式卤汁制备工艺,经工艺简化及辅料去除后进行构建,其具体制备步骤为:将香辛料粉碎后按表 1 的比例混合,并将质量比为 1:5 的混合香辛料粉和植物油混合均匀,加热至 200 °C 后持续搅拌 5 min,自然冷却至常温,加入料液比为 1:18 (香辛料:水)的水煮沸,保持 95 °C 以上加热 30 min,取滤液-20 °C 冷藏备用。

卤汁样品制备:以风味贡献分析模型制得卤汁为对照组,香辛料缺失后制得卤汁为试验组,共 15 组。在此基础上,通过对照组与试验组间差异性分析确定不同种类香辛料对川卤卤汁的风味贡献作用。

表 1 川卤卤汁香辛料用量(以 250 mL 计)

Table 1 Spice dosage in the Sichuan seasoning stew (calculated as 250 mL)

香辛料名称	添加量/g	香辛料名称	添加量/g
八角	1.6	肉蔻	3.2
茴香	0.4	川砂仁	0.4
桂皮	0.8	丁香	0.4
香茅	0.32	山奈	0.4
排草	0.16	红花椒	0.4
灵草	0.8	干朝天椒	2.4
陈皮	1.6	香通	1.2

1.3.2 感官评价 以未缺失卤汁样品为参考样,选取 15 位受过“偏好检测”和“三点检验”培训和考核的感官品评员,参考标准《Sensory analysis-Methodology-Triangle test》(ISO-4120-2021)^[10]以嗅闻的方式对样品进行差异性感官评价,其具体步骤为:于 30 °C 恒温条件下放置 3 个带标签的受试样品(包含对照组卤汁和 1 组试验组卤汁),在告知感官评价人员受试样品中存在 1 个差异样品

的前提下,受试者以嗅闻的方式对样品进行感官评价并选出存在差异的样品,试验人员通过统计受试人员回答正确次数进行样品间显著性差异判别。

1.3.3 卤汁样品挥发性成分测定 参考范智义等^[11]、邓维琴等^[12]方法略作修改后进行卤汁样品中挥发性成分测定,具体步骤如下:取 2 mL 卤汁注入固相微萃取瓶中,加入 10 μL 5 μg/mL 4-甲基-2-戊醇甲醇溶液作为内标,密封萃取瓶,混合均匀后于 60 °C 水浴平衡 20 min,然后置入固相微萃取纤维,60 °C 萃取 30 min。萃取完成后,将固相微萃取纤维插入 GC 气化室中进行分析。

1.3.3.1 色谱条件 升温程序:初始温度 40 °C,保持 1 min,10 °C/min 升温至 90 °C,保持 0.5 min,2 °C/min 升温至 120 °C,保持 0.5 min,10 °C/min 升温至 140 °C,2 °C/min 升温至 202 °C,7.6 °C/min 升温至 250 °C,保持 2 min。

1.3.3.2 质谱条件 气相色谱分析以高纯氦气为载气,质谱离子源温度:230 °C,定性采用 Q3 Scan 扫描模式,质荷比扫描范围为 30~500 *m/z*。电子轰击能量 70 eV,检测电压 0.1 kV。挥发性化物的鉴定利用 NIST17、FFNSC1 谱库检索结果(相似度大于 80%)和人工图谱解析共同确定。

1.3.3.3 挥发性物质相对含量及 OAV (Odor activity value, OAV) 计算 相对含量计算公式如式 1 所示。

$$RC = \frac{A_1 \times c \times V}{A_2 \times m} \quad (1)$$

式中,RC——挥发性成分相当于内标当量的相对含量(μg/kg); A_1 ——目的物质的峰面积; c ——内标质量浓度(μg/mL); V ——内标添加的体积(μL); A_2 ——内标峰面积; m ——卤汁的取样质量(g)。

挥发性成分 OAV 值计算

OAV 计算公式如式 2 所示^[13]。

$$OAV = \frac{RC}{OT} \quad (2)$$

式中,RC——挥发性物质的相对含量(mg/kg);OT——化合物的水中嗅觉阈值(mg/kg)。

1.4 数据处理

采用 Origin 2021 绘制 heatmap 图;采用

SIMCA 进行 PLS-DA 分析 (Partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)。

2 结果与分析

2.1 感官评价差异性分析

三点检验适用于对 1 种或多种官感官指标是否存在差别的判定^[4],该方法可通过统计学的方法对两个样品间是否存在显著性差异做出判别。表 2 为香辛料缺失卤汁样品感官评价结果,同对照组相比,八角、小茴香、陈皮、肉蔻、川砂仁及灵草缺失后卤汁样品与对照组样品的感官存在显著差异($P<0.05$),说明上述 6 种香辛料缺失后将卤汁风味造成较大影响,其余香辛料缺失后并未导致卤汁显著感官差异。因此,八角、小茴香等 6 种香辛料为川卤卤汁风味形成的关键香辛料成分。

2.2 川卤卤汁挥发性成分解析

对对照组卤汁及 6 种关键香辛料缺失后卤汁进行挥发性成分测定,共检测出卤汁样品中挥发性物质 93 种,相对含量在 0.01~70.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 之间,包括萜类 47 种、醛酮类 12 种、醇类 10 种、酯类 7 种、烷烃类 6 种、酚类 7 种及其它类别化合物 3 种。对照组卤汁中,萜类物质含量最高,达 114.82 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其次依次为烷烃类、酚类化合物,其含量分别为 74.94 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 和 34.17 $\mu\text{g}/\text{kg}$,其余种类挥发性化合物含量相对较低($<20 \mu\text{g}/\text{kg}$),同尹乐斌等^[5]研究结果一致。

试验组中挥发性物质含量(90.56~185.37 $\mu\text{g}/\text{kg}$)较对照组(258.98 $\mu\text{g}/\text{kg}$)出现明显下降(图 1),各试验组间存在一定差异。其中,八角、小茴香缺失后卤汁烷烃类物质含量明显降低。肉蔻、川砂仁缺失后卤汁中萜类及烷烃类物质含量均出现明显降低,灵草、陈皮中萜类、烷烃类物质含量出现一定程度下降。张根生等^[15]研究认为,不同种类香辛料所含活性成分存在一定差异,对卤制品中风味物质的贡献作用也有所不同。本研究中,试验组中挥发性成分含量较对照组出现不同程度降低,表明各关键香辛料对卤汁中挥发性成分种类及含量的贡献作用存在差异,与张根生等^[15]研究结果一致。

表 3 为对照组中重要香气化合物(OAV>1)筛

表 2 香辛料缺失卤汁样品感官评价结果

Table 2 Sensory evaluation results of missing spices and seasoning stew samples

香辛料缺失	评价次数/次	正确次数/次	正确次数 临界值 ($P<0.05$)	差异性 判断
八角缺失	15	13	9	是
小茴香缺失	15	12	9	是
陈皮缺失	15	11	9	是
肉蔻缺失	15	11	9	是
川砂仁缺失	15	10	9	是
灵草缺失	15	9	9	是
香茅缺失	15	8	9	否
排草缺失	15	7	9	否
山奈缺失	15	7	9	否
桂皮缺失	15	6	9	否
丁香缺失	15	6	9	否
香通缺失	15	6	9	否
红花椒缺失	15	5	9	否
干朝天椒缺失	15	5	9	否

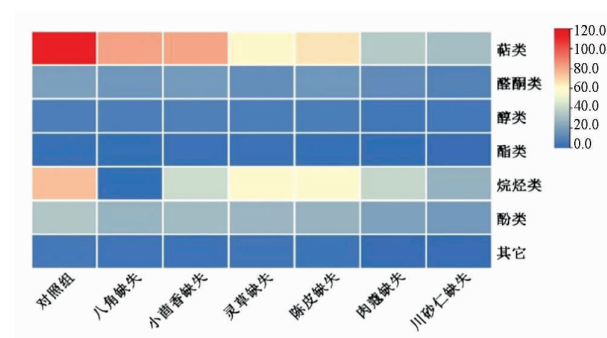


图 1 卤汁样品中挥发性物质含量热图

Fig.1 Heatmap of volatile compound contents in seasoning stew

选结果。OAV 反映了化合物对于物质总体香气的贡献程度,一般认为 OAV 大于 1 便对物质总体风味形成具有贡献作用,且 OAV 越大贡献作用就越明显^[16-17]。本研究重点解析卤汁中重要香气化合物 36 种,包括萜类物质 21 种(83.31 $\mu\text{g}/\text{kg}$),醛酮类物质 5 种(5.21 $\mu\text{g}/\text{kg}$),醇类 1 种(4.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$),酯类 2 种(0.73 $\mu\text{g}/\text{kg}$),烷烃类 2 种(72.60 $\mu\text{g}/\text{kg}$),酚类 3 种(0.99 $\mu\text{g}/\text{kg}$)和其它类别化合物 2 种(4.68 $\mu\text{g}/\text{kg}$)。其中,萜类和烷烃类物总量达 155.91 $\mu\text{g}/\text{kg}$,占卤汁重要香气化合物总量的 90%以上,是卤

表3 卤汁样品中重要香气化合物
Table 3 Important aroma compounds in seasoning stew

序号	化合物名称	气味描述	相对含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$											OAV		
			对照 组	八角 缺失	小茴香 缺失	八角 缺失	对照组	八角缺失	小茴香 缺失	灵草缺失	陈皮缺失	肉蔻缺失	川砂仁 缺失			
C1	反式-2,4-癸二烯醛	脂肪、鸡肉味	2.65	2.09	2.06	1.79	1.92	1.43	0.92	34.469.14	27.200.12	26.787.29	23.184.46	24.972.94	18.528.49	11.948.15
C2	芳樟醇	柑橘、柠檬味	5.95	4.26	5.05	4.76	4.50	3.80	3.70	27.041.42	19.345.97	22.962.54	21.637.92	20.467.71	17.275.24	16.820.21
C3	草蒿脑	甜香、甘草味	10.12	4.69	3.51	6.52	6.10	2.41	1.71	14.456.94	6.701.05	5.012.40	9.308.23	8.710.57	3.441.93	2.446.88
C4	对伞花烃	霉味、木头味	3.12	1.86	1.77	1.05	1.02	0.11	0.29	10.386.92	6.194.64	5.899.76	3.487.70	3.395.86	360.19	970.17
C5	反式-2-壬烯醛	脂肪、青草味	0.28	0.27	0.22	0.16	0.21	0.09	0.08	1.475.21	1.415.99	1.139.74	827.85	1.105.17	485.38	405.87
C6	茴香烯	甜香、甘草香气	72.57	0.00	39.85	57.44	56.77	38.60	26.19	4.838.28	0.00	2.656.41	3.829.27	3.784.58	2.573.13	1746.00
C7	黄樟素	甜香、辛辣味	13.49	10.45	10.89	11.76	10.47	6.11	4.28	1.348.94	1.044.57	1.089.14	1.175.75	1.046.91	611.12	428.47
C8	壬醛	蜡味、玫瑰、脂肪	0.92	0.69	0.73	0.41	0.47	0.34	0.29	833.07	627.20	661.40	369.68	430.88	305.20	267.37
C9	D-柠檬烯	新鲜柑橘香气	20.49	12.73	11.42	7.62	7.52	0.33	1.25	204.92	127.30	114.24	76.23	75.15	3.30	12.54
C10	辛醛	柑橘香气	0.11	0.10	0.05	0.00	0.05	0.00	0.00	141.63	128.15	68.12	0.00	61.89	0.00	0.00
C11	反式-2-癸烯醛	油脂、鸡肉味	2.86	2.09	1.93	1.88	1.79	1.00	0.76	136.03	99.40	91.94	89.46	85.02	47.85	36.17
C12	反式-2-辛醛	黄瓜、脂肪味	0.28	0.28	0.27	0.15	0.20	0.11	0.10	94.96	93.57	91.09	50.06	66.29	37.44	32.36
C13	γ -松油烯	柑橘香、甜香	5.95	3.85	3.55	2.38	2.36	0.20	0.43	91.54	59.20	54.59	36.56	36.37	3.12	6.54
C14	肉豆蔻醛	辛辣味、草本味	4.62	3.22	3.21	4.11	3.55	1.12	0.82	52.45	36.58	36.42	46.66	40.28	12.69	9.34
C15	桃金娘烯醇	草本味、薄荷味	0.29	0.00	0.16	0.26	0.12	0.00	0.00	41.73	0.00	23.38	37.38	17.59	0.00	0.00
C16	反式-2,4-庚二烯醛	脂肪、蔬菜味	0.62	0.46	0.57	0.37	0.42	0.24	0.20	40.48	29.59	37.11	23.79	27.36	15.47	12.73
C17	α -水芹烯	柑橘、胡椒味	0.88	0.58	0.40	0.00	0.00	0.00	0.10	22.00	14.43	9.94	0.00	0.00	0.00	2.50
C18	α -松油烯	柑橘、草本味	1.74	1.71	1.36	0.45	1.10	0.00	0.00	20.94	20.62	16.42	5.44	13.29	0.00	0.00
C19	反式-2-庚醛	辛辣、脂肪味	0.80	0.77	0.71	0.36	0.50	0.30	0.28	20.06	19.25	17.63	8.99	12.42	7.54	6.96
C20	L-龙脑	樟脑味	1.29	1.19	1.25	1.18	1.11	1.05	0.60	16.16	14.89	15.62	14.80	13.93	13.17	7.45
C21	香芹酮	薄荷、甘草味	0.29	0.22	0.24	0.14	0.20	0.18	0.00	10.61	8.25	8.81	5.14	7.57	6.68	0.00
C22	樟脑	樟脑味	4.49	4.56	4.56	3.85	4.03	3.55	3.34	8.32	8.45	8.44	7.12	7.46	6.57	6.18
C23	3-乙基-3,6-二甲基-吡嗪	土豆、坚果味	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	6.86	3.28	0.00	0.00	0.00	0.00	6.86
C24	桉烯	本头、柑橘味	5.62	0.88	1.94	1.38	1.64	0.13	0.13	5.74	0.90	1.98	1.41	1.67	0.13	0.14
C25	4-乙基-愈创木酚	辛辣、烟熏、丁香味	0.47	0.28	0.26	0.27	0.17	0.10	0.14	5.26	3.13	2.91	3.05	1.93	1.15	1.53
C26	乙酸香叶酯	玫瑰、青草味	0.68	0.38	0.56	0.63	0.53	0.00	0.00	4.55	2.51	3.73	4.17	3.55	0.00	0.00

(续表 3)

序号	化合物名称	气味描述	相对含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$														
			OAV											川砂仁 缺失			
			对照 组	八角 缺失	小茴香 缺失	灵草 缺失	陈皮 缺失	肉蔻 缺失	川砂仁 缺失	对照 组	八角 缺失	小茴香 缺失	灵草 缺失		陈皮 缺失	肉蔻 缺失	
C27	糠醛	甜香、木质香	1.24	1.32	1.02	0.72	0.72	0.72	0.67	0.80	4.41	4.69	3.63	2.54	2.55	2.36	2.82
C28	苯酚	塑料、橡胶味	0.13	0.00	0.00	0.06	0.05	0.12	0.11	4.20	4.20	0.00	1.94	1.69	3.75	3.65	
C29	异丁香酚	甜辣、花香	0.39	0.32	0.31	0.33	0.28	0.16	0.12	3.94	3.94	3.21	3.05	2.76	1.63	1.22	
C30	肉桂酸乙酯	甜辣、果香	0.59	0.29	0.91	0.48	0.46	0.32	0.20	3.59	3.59	1.75	5.52	2.80	1.95	1.21	
C31	水杨酸甲酯	薄荷味	0.14	0.00	0.06	0.07	0.05	0.00	0.00	3.57	3.57	0.00	1.51	1.14	0.00	0.00	
C32	α -松油醇	草木、柑橘香	4.09	3.54	3.67	4.11	3.64	3.12	2.77	3.41	3.41	2.95	3.06	3.42	3.03	2.60	2.31
C33	反式芳樟醇氧化物	樟脑、霉味	0.18	0.14	0.24	0.09	0.12	0.12	0.20	3.03	3.03	2.31	3.96	1.51	2.05	1.93	3.35
C34	桉树脑	草本、樟脑味	4.55	4.67	4.64	2.67	3.49	2.00	2.70	3.03	3.03	3.11	3.10	1.78	2.33	1.34	1.80
C35	反式-2-辛烯-1-醇	柑橘、草木香	0.03	0.05	0.06	0.03	0.05	0.02	0.04	1.45	1.45	2.71	2.75	1.65	2.56	0.86	1.96
C36	百里香酚	草本、樟脑味	0.07	0.06	0.06	0.00	0.04	0.03	0.00	1.42	1.42	1.20	1.15	0.00	0.82	0.69	0.00

汁风味形成的最主要来源。

其中,反式-2,4-癸二烯醛、芳樟醇、草蒿脑、黄樟素、对伞花烃、茴香烯及反式-2-壬烯 OAV 极高(OAV>1 000),对卤汁主体风味形成具有重要贡献作用,是卤汁风味形成的主体风味化合物;壬醛、D-柠檬烯、辛醛、反式-2-癸烯醛及反式-2-辛醛等物质 OAV 相对较高(100<OAV<1 000),且多具有柑橘香气和脂肪香气,可增强卤汁中部分挥发性风味成分的香气强度,使得卤汁风味更为浓郁,为卤汁风味形成的关键风味化合物;其余挥发性物质(C12~C36)OAV 相对较低(OAV<100),然而其香气类型较为丰富,可丰富卤汁风味体系并对卤汁整体风味形成起一定的修饰及调节作用,为卤汁风味修饰化合物。因此,川卤汁风味形成是卤汁中主体风味化合物、关键风味化合物及风味修饰化合物共同作用的结果。

主体风味化合物中,茴香烯作为八角特有^[18]且卤汁中含量最高的主体风味化合物,具有强烈的甜香气及甘草香气^[19],是卤汁甜香气的主要来源。八角缺失后卤汁样品中茴香烯含量为0,表明八角对卤汁

甜香主体香气形成具有直接的贡献作用。其余辛香料缺失后卤汁样品中主体风味化合物含量及 OAV 出现不同程度降低,然而未出现主体风味物质未检出的情况。研究表明,在卤汁制备过程中,随着熬煮时间的延长,香辛料中的风味物质将逐渐向卤水迁移^[20],而在多种香辛料共存的川式卤汁中,从各香辛料中溶出的风味物质之间将发生风味增强、掩盖或协同等相互作用^[21]。因此,川式卤汁各主体风味化合物中,除茴香烯外,其余主体风味物质的形成可能为八角、小茴香等6种香辛料协同作用所致。

关键风味化合物中,辛醛在灵草、陈皮及肉蔻缺失后直接缺失,其余种类关键风味化合物主要表现为含量及 OAV 的降低。同时,结合主体风味物质及风味修饰化合物可看出,相比于其余样品,灵草、陈皮、肉蔻3种香辛料缺失后,卤汁中醛类物质相对含量均出现明显降低。研究表明,部分香辛料中的植物化学物可与食品中醛类化合物相结合形成新型加和物^[22-24]或减少不饱和挥发性醛释放^[23,25],进而降低其在食品中的风味贡献作用。本研究中,灵草、陈皮及肉蔻缺失后卤汁中

醛类物质含量均出现明显下降,说明,3 种香辛料的共同作用将抑制或消耗卤汁中醛类物质抑制物,进而增加卤汁中醛类物质含量,丰富卤汁香气。

风味修饰化合物中,桃金娘烯醇、 α -水芹烯、 α -松油烯、香芹酮、3-乙基-3,6-二甲基-吡嗪、乙酸香叶酯、苯酚、水杨酸甲酯及百里香酚在部分香辛料缺失后未检出,将对卤汁风味丰富度造成一定影响。其中,除香芹酮和百里香酚是由川砂仁直接贡献外,其余风味修饰化合物均由两种或以上香辛料协同产生,其具体形成机制还需进一步研究。

2.3 关键差异性香气成分鉴定

PLS-DA 是一种监督性的差异分析^[26],可对各组差异性进行判别,各组在得分图上间距越大,表明组间差异越大。选取关键香辛料缺失后卤汁与未缺失卤汁样品中重要香气化合物(OAV>1)进行 PLS-DA 分析,以明确各试验组间差异性成分,结果如图 2 所示。可看出,各关键香辛料缺失后卤汁样品与未缺失卤汁样品间存在较明显差异 ($P < 0.05$),表明各香辛料缺失后将导致卤汁中重要香气化合物出现较大变化,进而对卤汁风味造成较大影响。

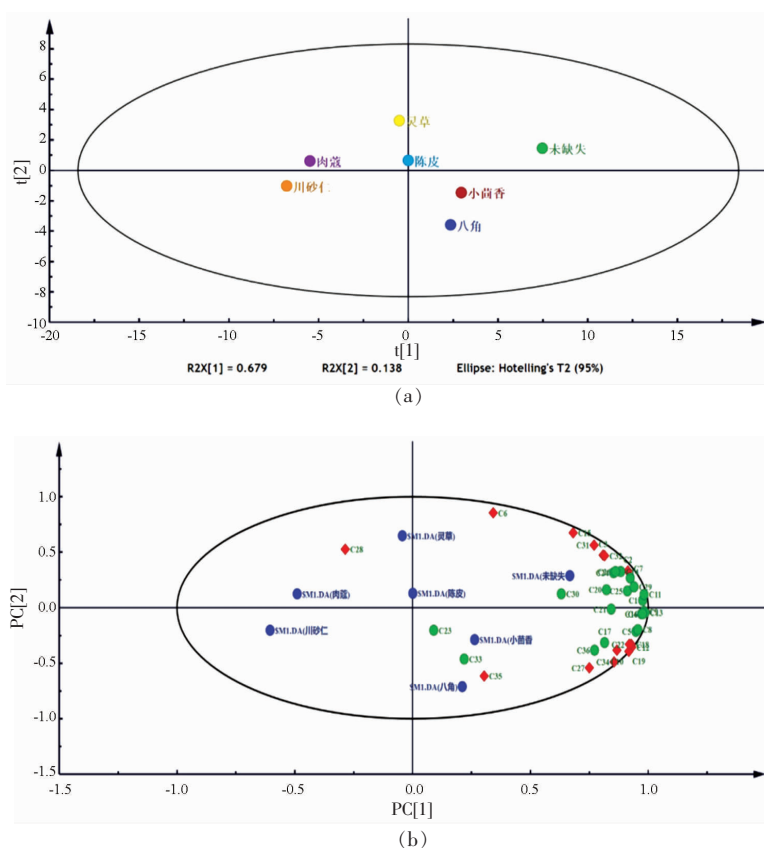


图 2 关键香辛料缺失卤汁与未缺失卤汁差异性分析

Fig.2 Difference analysis of key spices in seasoning stew with missing and complete recipes

图 3 为卤汁样品 PLS-DA 分析变量重要性因子 VIP 值。本次共筛选出各组间重要差异性化合物(VIP 值>1)15 种,分别为茴香烯、桃金娘烯醇、水杨酸甲酯、糠醛、反式-2-辛烯-1-醇、桉树脑、草蒿脑、 α -松油醇、反式-2-庚醛、反式-2-辛醛、辛醛、苯酚、 α -松油烯、樟脑及芳樟醇。

图 4 为卤汁中重要差异性化合物含量热图。

与未缺失卤汁样品相比,八角缺失后卤汁中茴香烯、水杨酸甲酯、桃金娘烯醇及苯酚含量出现明显降低,表明八角对卤汁中上述 4 种挥发性成分贡献作用相对突出;同理可得,小茴香对苯酚贡献作用较为明显,灵草对苯酚、糠醛贡献作用较为突出,陈皮对卤汁中糠醛具备一定贡献作用,肉蔻、川砂仁对卤汁中多种物质均有贡献作用。

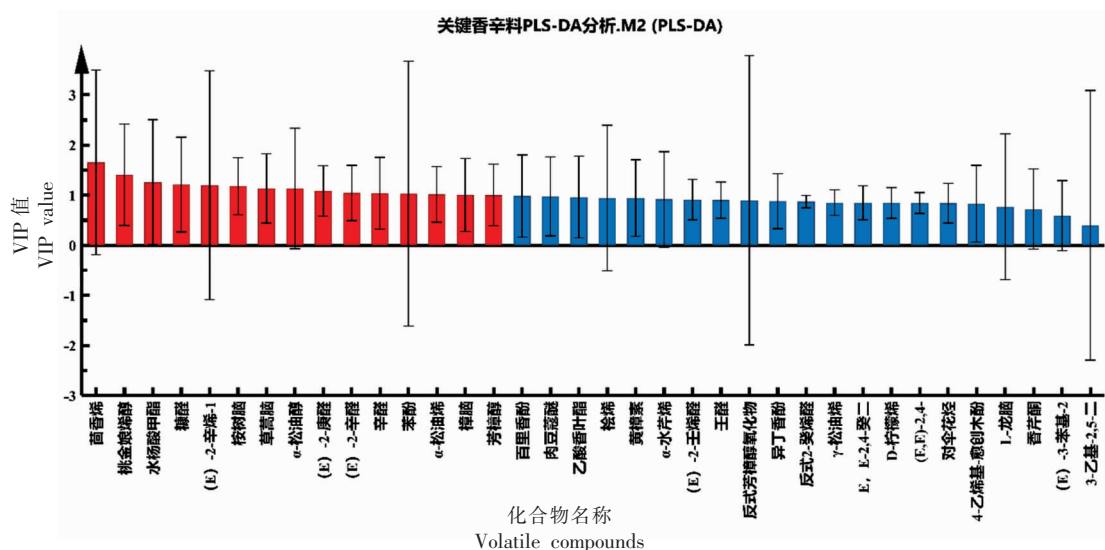


图3 卤汁样品 PLS-DA 分析变量重要性因子 (VIP 值)

Fig.3 Significance factor of the PLS-DA analysis variables in the seasoning stew (VIP value)

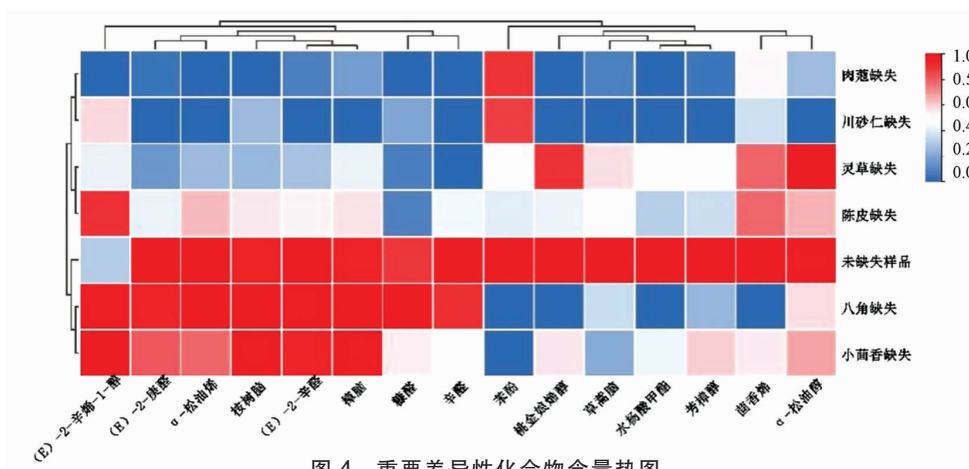


图4 重要差异性化合物含量热图

Fig.4 Heatmap of important differential compounds

3 结论

川卤卤汁风味形成是卤汁中主体风味化合物、关键风味化合物及风味修饰化合物共同作用的结果,反式-2,4-癸二烯醛、芳樟醇、草蒿脑、黄樟素、对伞花烃、茴香烯及反式-2-壬烯醛为川卤卤汁的主体风味来源。

结合感官评定及 OAV 分析认为,八角、小茴香、陈皮、灵草、川砂仁及肉蔻对卤汁中部分重要香气化合物具有较为突出的贡献作用,为川卤卤汁的关键香辛料成分。其中,八角对卤汁中茴香烯、桃金娘烯醇、水杨酸甲酯及苯酚贡献相对突出,小茴香对苯酚贡献作用较为明显,灵草对苯

酚、糠醛贡献作用较为突出,陈皮对卤汁中糠醛具备一定贡献作用,肉蔻、川砂仁对卤汁中多种物质均有贡献作用。本研究可为川卤卤汁标准化、定量化发展提供一定数据参考。

参 考 文 献

- [1] 伍涛, 彭希林, 赵良忠, 等. 湘派豆干及卤汁在卤制过程中的变化规律[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(19): 146-154.
WU T, PENG X L, ZHAO L Z, et al. Variation law of Xiangpai dried tofu and brine during mari-

- nating process[J]. Journal of Food and Fermentation Industry, 2021, 47(19): 146-154.
- [2] CHENG Y Q, YAO M J, ZHU Z S, et al. Content, causes and analysis of heterocyclic amines in Chinese traditional braised chicken[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2019, 36(7): 1032-1041.
- [3] 王海帆, 郭梦嫣, 王玉洁, 等. 辣椒、花椒等辛辣香辛料对肉制品风味影响的研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(15): 389-395.
- WANG H F, GUO M Y, WANG Y J, et al. Research on effects of pungent spices including chili and prickly ash on flavors of meat products[J]. Food Science, 2022, 43(15): 389-395.
- [4] PADMASHREE A, ROOPA N, SEMWAL A D, et al. Star-anise (*Illicium verum*) and black caraway (*Carum nigrum*) as natural antioxidants [J]. Food Chemistry, 2007, 104(1): 59-66.
- [5] 尹乐斌, 杨莹, 陈浩, 等. 固相微萃取-气质联用法测定湘派豆干老卤挥发性风味物质变化[J]. 中国调味品, 2021, 46(8): 147-154.
- YIN L B, YANG Y, CHEN H, et al. Determination of volatile flavor compounds in Xiangpai dried tofu brine by solid-phase microextraction and mass spectrometry [J]. China Condiment, 2021, 46(8): 147-154.
- [6] 贺文杰. 三种常用香辛料的主效成分对卤鸭腿品质影响及机理研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2021.
- HE W J. Study on the effect and mechanism of main ingredients of three common spices on the quality of braised duck legs[D]. Wuhan: Wuhan University of Light Industry, 2021.
- [7] 蔡玉洁. 六种香辛料提取液储藏与卤制过程中主效成份变化规律研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2018.
- CAI Y J. Study on the variation law of main effective components of six spices extracts during storage and halogenation[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2018.
- [8] 孙圳, 韩东, 张春晖, 等. 定量卤制鸡肉挥发性风味物质剖面分析[J]. 中国农业科学, 2016, 49(15): 3030-3045.
- SUN Z, HAN D, ZHANG C H, et al. Quantitative analysis of volatile flavor profiles of marinated chicken [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2016, 49(15): 3030-3045.
- [9] 孙灵霞, 赵改名, 李苗云, 等. 八角茴香添加量对卤鸡腿挥发性风味的影响[J]. 现代食品科技, 2015, 31(11): 324-331.
- SUN L X, ZHAO G M, LI M Y, et al. Effects of star anise supplementation on volatile flavor of stewed chicken legs[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(11): 324-331.
- [10] International Organization for Standardization. Sensory analysis-Methodology-Triangle test: ISO-4120-2021 [S]. Switzerland: International Organization for Standardization, 2021: 2-5.
- [11] 范智义, 邓维琴, 李恒, 等. 不同品牌郫县豆瓣品质指标分析[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(13): 230-236.
- FAN Z Y, DENG W Q, LI H, et al. Quality index analysis of Pixian douban in different brands [J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(13): 230-236.
- [12] 邓维琴, 陈功, 张其圣, 等. 不同发酵时长郫县豆瓣酱品质对比研究[J]. 中国调味品, 2018, 43(11): 78-84, 88.
- DENG W Q, CHEN G, ZHANG Q S, et al. Comparative study on quality of Pixian broad bean sauce with different fermentation length [J]. China Condiments, 2018, 43(11): 78-84, 88.
- [13] 王喆, 张梦思, 孙细珍, 等. 小曲清香型白酒中关键风味成分分析[J]. 食品科学, 2022, 43(14): 264-271.
- WANG Z, ZHANG M S, SUN X Z, et al. Analysis of key flavor components in xiaoku fresh-flavor liquor[J]. Food Science, 2022, 43(14): 264-271.
- [14] 国家市场监督管理总局检验检疫总局. 感官分析方法 三点检验: GB/T 12311-2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012: 1-2.
- General Administration of Quality Supervision, Administration, Inspection and Quarantine. Three-point test for sensory analysis: GB/T 12311-2012[S]. Beijing: Standards Press of China, 2012: 1-2.
- [15] 张根生, 王军茹, 岳晓霞, 等. 酱卤肉制品加工过程中风味物质形成机理和变化研究进展[J]. 中国调味品, 2021, 46(11): 195-200.
- ZHANG G S, WANG J R, YUE X X, et al. Research progress on the formation mechanism and changes of flavor substances in the processing of braised meat products[J]. China Seasoning, 201, 46(11): 195-200.
- [16] MENG Q W, WAN J M, JIANG S, et al. Characterization of the key aroma compounds in Longjing

- tea using stir barsorptive extraction (SBSE) combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), gas chromatography-olfactometry (GC-O), odoractivity value (OAV), and aroma recombination[J]. *Food Research International*, 2020(10): 1-11.
- [17] ZHU J C, WANG L Y, XIAO Z B, et al. Characterization of the key aroma compounds in mulberry fruits by application of gas chromatography-olfactometry (GC-O), odor activity value (OAV), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and flame photometric detection (FPD) [J]. *Food Chemistry*, 2017(11): 5-8.
- [18] SHI Y, CHEN G J, CHEN K W, et al. Assessment of fresh star anise (*Illicium verum* Hook.f.) drying methods for influencing drying characteristics, color, flavor, volatile oil and shikimic acid[J]. *Food Chemistry*, 2020, 342(1): 128359.
- [19] JUSTYNA W, IVANA C. Antimicrobial, antioxidant and sensory features of eugenol, carvacrol and trans-anethole in active packaging for organic ready-to-eat iceberg lettuce [J]. *Food Chemistry*, 2018, 259: 251-260.
- [20] 程琦, 蔡玉洁, 王宏勋, 等. 武汉鸭脖产品加工过程中3种香辛料主效成分特性研究[J]. *食品科技*, 2020, 340(2): 324-329.
- CHEN Q, CAI Y J, WANG H X, et al. Characteristics of main effective components of three spices in Wuhan duck neck product processing [J]. *Food Science and Technology*, 2020, 340(2): 324-329.
- [21] 李云龙, 赵月亮, 范大明, 等. 香辛料中植物化学物对肉制品品质及健康功效影响研究进展[J]. *食品科学*, 2021, 42(5): 262-270.
- LI Y L, ZHAO Y L, FAN D M, et al. Effects of phytochemicals from spices on quality attributes and health benefits of meat products: A review[J]. *Food Science*, 2021, 42(5): 262-270.
- [22] AHN J, GRÜN I U, FERNANDO L N. Antioxidant properties of natural plant extracts containing polyphenolic compounds in cooked ground beef [J]. *Journal of Food Science*, 2002, 67(4): 1364-1369.
- [23] ZAMORA R, AGUILAR I, GRANVOGL M, et al. Toxicologically relevant aldehydes produced during the frying process are trapped by food phenolics [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(27): 5583-5589.
- [24] ZHU Q, ZHENG Z P, CHENG K W, et al. Natural polyphenols as direct trapping agents of lipid peroxidation-derived acrolein and 4-hydroxy-trans-2-nonenal [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2009, 22(10): 1721-1727.
- [25] JIANG J, ZHANG X, TRUE A D, et al. Inhibition of lipid oxidation and rancidity in precooked pork patties by radical scavenging licorice (*Glycyrrhiza glabra*) extract [J]. *Journal of Food Science*, 2013, 78(11): C1686-C1694.
- [26] WANG S Y, ZHAO F, WU W X, et al. Comparison of volatiles in different jasmine tea grade samples electronic nose and automatic thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry followed by multivariate statistical analysis [J]. *Molecules*, 2020, 25(2): 16.

Aroma Contribution of 14 Common Spices in Brine for Sichuan Seasoning Stew

Wang Zeliang^{1,2}, Fan Zhiyi¹, Zhang Min³, Zhang Xingcan¹, Chen Xiangjie¹, Song Xiaoyan³,
Deng Weiqin¹, Zhang Qisheng^{1,4}, Li Heng^{1,2,4,5*}

¹Sichuan Food Fermentation Industry Research and Design Institute Co., Ltd., Chengdu 611130

²Sichuan Zhenxing Industrial Technology Research Institute Co., Ltd., Chengdu 610023

³Chengdu Sheng'en Biotechnology Co., Ltd., Chengdu 611130

⁴Sichuan Dongpo Chinese Paocai Industrial Technology Research Institute, Meishan 620030, Sichuan

⁵Jiangnan University, Wuxi 214000, Jiangsu)

Abstract To clarify the contribution of spices to the aroma of brine for Sichuan seasoning stew, key spices and their aroma contribution were analyzed through missing test, ingredient absence test, sensory evaluation, difference analysis and aroma activity value based on aroma contribution analysis model. The results showed that there were 93 volatile sub-

stances in brine of seasoning stew, and their relative contents ranged from 0.01 $\mu\text{g}/\text{kg}$ to 70.57 $\mu\text{g}/\text{kg}$; 36 important aroma compounds were identified, including 21 terpenoids, 5 carbonyl compound, 1 alcohols, 2 esters, 2 alkanes, 3 phenols. The flavor formation of Sichuan seasoning stew was the result of interaction of major flavor compounds, key flavor compounds and flavor refining compounds. Sensory evaluation and volatile analysis showed that star anise, fennel, tangerine peel, Lingcao, nutmeg and shell ginger plays a prominent role in providing certain important aroma compounds for seasoning stew. Among them, trans-anethole, myrtenol, methyl salicylate and phenol attributed to star anise; phenol is related to fennel; Lingcao offered phenol and furfural to overall aroma; tangerine peel influenced the furfural content of seasoning stew; nutmeg and shell ginger have contributed variety of aromas to the seasoning stew. This study provides some reference for the standardization of Sichuan seasoning stew production.

Keywords Sichuan seasoning stew; volatile flavor components; spices; flavor contribution