

葱青叶对椒麻糊挥发性物质的影响

何莲¹, 易宇文^{1*}, 胡茂芬², 王林¹, 乔明锋¹, 胡金祥¹, 许程剑¹, 邓静¹

(1. 四川旅游学院烹饪科学四川省高等学校重点实验室, 成都 610100;
2. 成都大学食品与生物工程学院, 成都 610100)

摘要: **目的** 探究葱青叶对椒麻糊香气的影响。**方法** 以葱青叶、花椒油和椒麻糊为研究对象, 采用固相微萃取-气相色谱-质谱法(solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS)检测椒麻糊中的挥发性物质, 探究葱青叶对椒麻糊挥发性物质的影响。**结果** 加入葱青叶后, 椒麻糊较花椒油挥发性物质相对百分含量增加, 葱青叶对椒麻糊贡献的挥发性物质主要是 α -侧柏烯、(1*S*,3*R*)-顺式-4-萜烯、 γ -松油烯、罗勒烯、1,5,5-三甲基-1-3-亚甲基-1-环己烯、萜品油烯、邻伞花烃、1-辛醇、 β -松油醇、丙醛、2-乙基丁烯醛、2-己烯醛和胡椒酮等。维恩图分析表明葱青叶为椒麻糊贡献了34种挥发性风味物质, 其中罗勒烯、2-己烯醛是葱青叶贡献的关键化合物, 对椒麻糊香气的形成贡献较大。**结论** 葱青叶贡献给椒麻糊的挥发性物质以烯炔类、醛类为主, 而葱青叶中特有的硫醚类物质对椒麻糊风味几乎无影响。

关键词: 葱青叶; 花椒油; 椒麻糊; 挥发性物质

Effects of scallion green leaves on volatile substances in pepper flavor paste

HE Lian¹, YI Yu-Wen^{1*}, HU Mao-Qin², WANG Lin¹, QIAO Ming-Feng¹,
HU Jin-Xiang¹, XU Cheng-Jian¹, DENG Jing¹

(1. Key Laboratory of Culinary Science, Sichuan University, Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China;
2. College of Food and Bioengineering, Chengdu University, Chengdu 610100, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the effect of scallion on the aroma of pepper flavor paste. **Methods** The green leaves of scallion, pepper oil and pepper flavor paste were used as the research objects, the volatile substances of pepper flavor paste was investigated by solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry (SPME-GC-MS), the effects of scallion green leaves on the volatile substances of pepper flavor paste were explored. **Results** The relative percentages of volatile substances in the pepper flavor paste increased after the addition of scallion green leaves compared with pepper oil. The main volatile substances of scallion green leaves contributed to pepper paste were α -platyene, (1*S*,3*R*)-*cis*-4-carene, γ -terpinene, baseline, 1,5,5-trimethyl-1-3-methylene-1-cyclohexene, terpinene, O-cymene, 1-octanol β -terpineol, propionaldehyde, 2-ethyl butenal, 2-hexenal and piperone, etc. The Venn diagram analysis showed that scallion green leaves contributed 34 kinds of volatile odour substances to the pepper flavor paste, among which basilene and 2-hexenal were the key compounds, which contributed greatly to

基金项目: 四川省科技厅应用基础项目(2019YJ0344)、四川省教育厅资助项目(18TD0043)、川菜发展研究中资助项目(CC21Z07、CC19Z01)、四川旅游学院滚动团队资助项目(21SCTUTG01)、肉类加工四川省重点实验室项目(19-R-20)

Fund: Supported by the Sichuan Science and Technology Department Applied Foundation Project (2019YJ0344), the Sichuan Education Department Grant (18TD0043), the Sichuan Cuisine Development and Research Medium Grant (CC21Z07, CC19Z01), the Sichuan Tourism University Rolling Team Grant (21SCTUTG01), and the Sichuan Province Key Laboratory of Meat Processing Project (19-R-20)

*通信作者: 易宇文, 硕士, 研究员, 主要研究方向为功能性食品与传统调味品产业化研究。E-mail: yolotusung@qq.com

*Corresponding author: YI Yu-Wen, Master, Professor, Key Laboratory of Culinary Science, Sichuan University, Sichuan Tourism University, Chengdu 610100, China. E-mail: yolotusung@qq.com

the formation of pepper paste aroma. **Conclusion** The volatile substances contributed to the pepper flavor paste by scallion are mainly olefins and alcohols, while thioethers, which are unique to shallots, has almost no effect on the odour of pepper paste.

KEY WORDS: scallion green leaves; pepper oil; pepper flavor paste; volatile substances

0 引言

川菜是我国四大菜系之一,因其味型多样,调味层次丰富而具有独特风味,广受消费者喜爱。椒麻味是川菜的基本味型之一,主要调料为椒麻糊、川盐、酱油、冷鸡汤及香油等。椒麻糊是调制椒麻味的基础调料,由花椒末与葱青叶经淋高温热油调制而成,具有花椒和葱的香、辛和麻味。椒麻糊的麻香和葱香源于此^[1]。椒麻糊属于烹饪产品,大多数研究人员并不具备烹饪专业的背景知识,因此研究人员对椒麻糊的关注度很低。本课题组乔明锋等^[2]分析了油温对椒麻糊挥发性物质的影响,指出油温对椒麻糊主要挥发性物质的相对含量和种类影响较小。

食品风味由挥发性风味和滋味组成。挥发性风味物质常用的检测方法包括感官评价、电子鼻、气相色谱-离子迁移谱法、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)等。感官评价的客观性欠佳,电子鼻仅能从整体气味轮廓进行分析,无法分析样品具体物质的差异;气相色谱-离子迁移谱法是一种新型的挥发性气味物质检测仪器,但与该技术配套的数据库并不完善,检测到的物质数量有限;GC-MS能够对样品进行定性定量分析,且与之匹配的数据库收录较为完善,是研究挥发性风味物质的主要技术方法^[3]。高夏洁等^[1]采用顶空固相微萃取结合GC-MS分析17种不同产地红花椒,发现水芹烯、罗勒烯、芳樟醇、桉叶油醇、乙酸芳樟酯、(-)- β -蒎烯、*P*-伞花烃及月桂烯是花椒油关键性差异气味物质。李锦等^[4]采用大豆油热浸法制得花椒风味油,对其气味物质进行检测后发现,花椒风味油中主要是烯烃类和醇类。田震等^[5]的研究表明香葱的主要气味物质为甲基丙基二硫醚、二甲基二硫醚、硫代乙酸丙酯、顺式-3,5-二乙基-1,2,4-三硫杂环戊烷等,这为本研究中挥发性物质的定性提供了参考。为探究葱对椒麻挥发性物质的具体贡献,本研究对葱青叶、花椒油及椒麻糊的挥发性物质进行对比分析,旨在探究葱青叶对椒麻糊气味品质的影响,为葱类调味品的研发及品质控制提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料

大葱购于成都市龙泉驿永辉超市,产地为成都彭州市。大红袍花椒(四川友嘉食品有限公司);金龙鱼特香菜籽油(5 L,浙江益海嘉里食品工业有限公司)。

1.2 仪器与设备

PC-420D 专用磁力加热搅拌装置、75 μm CAR/PDMS 手动萃取头(美国 Supelco 公司);Clarus 680 气相色谱仪、Clarus SQ8T 质谱仪、Elite-5MS 色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm)、20 mL 顶空瓶(美国 Perkin Elmer 公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 椒麻糊的制作方法

椒麻糊参考《中国烹调工艺学》^[6]并结合大厨经验适当改进,配方为葱青叶 250 g、花椒 30 g、菜籽油 200 g。整颗葱去掉葱白部分,留葱青叶备用。选择新鲜碧绿的大葱,洗净沥干备用;选择符合 GB/T 30391—2013《花椒》标准的红花椒,去除椒梗和籽粒。

葱青叶末(A)制备:取葱青叶 50 g,切成细末(约 0.1 cm \times 0.1 cm \times 0.1 cm),备用。

花椒油(B)制备:取 30 g 花椒切碎,剁成茸状,然后加入 180 $^{\circ}\text{C}$ 的菜籽油 200 g,花椒油静置 2 h 后,备用。

椒麻糊(C)制备:取 30 g 花椒切末(约 0.1 cm \times 0.1 cm \times 0.1 cm),250 g 葱青叶切细成末,将两者一同反复铡成茸状;将混合椒葱末(280 g)置于瓷碗内,加入 180 $^{\circ}\text{C}$ 的菜籽油 200 g 调制均匀糊状即可;椒麻糊静置 2 h 后,搅匀,备用。

每个样品取 2.0 g 装入 GC-MS 检测专用瓶(20 mL),并加入聚四氟乙烯搅拌子密封,待测。椒麻糊、花椒油制作完成后应用保鲜膜包裹严实,避免香味物质外泄。椒麻糊需现配现用,不能隔夜使用。

1.3.2 萃取及 GC-MS 检测条件

固相微萃取:磁力搅拌装置加热温度 70 $^{\circ}\text{C}$,转速 1 r/s,平衡 600 s,然后将已老化(250 $^{\circ}\text{C}$, 600 s)的萃取针扎入样品瓶,并伸出萃取头,萃取吸附 1200 s,随后插入 GC-MS 进样口,解析 600 s。色谱条件:Elite-5MS 色谱柱(30 m \times 0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:起始温度 40 $^{\circ}\text{C}$,保留 10 min,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,保留 6 min。载气(99.999% He)流速 1.0 mL/min。质谱条件:电子轰击(electron impact, EI)离子源,电子轰击能量为 70 eV,离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$,电子倍增电压 1450 V;质量扫描范围:45~400 m/z ;扫描延迟 70 s;标准调谐文件。

定性、定量方法:选取正反匹配度均大于 700,参考 NIST 2011 谱库,同时参考文献[1,4-5]对物质进行定性。以相对峰面积确定相对含量。

1.4 数据统计分析

采用 Excel 2019 处理数据, 使用软件 Origin 2018J 进行数据分析及作图。

2 结果与分析

2.1 挥发性物质的鉴定

由表 1 可知, 各样品共鉴定出 108 种挥发性风味物质, 包括烯烃类、醇类、醛类、酮类、酯类、硫醚类、苯环类、烷烃类及其他类(呋喃及含氮类化合物)。不同样品中的化合物种类数量见图 1, 挥发性风味物质分类及其含量见图 2。

表 1 各样品挥发性风味物质相对含量(%)

Table 1 Relative content of volatile flavor substances in each sample (%)

序号	名称	分子式	相对含量		
			A	B	C
烯烃类					
1	α -侧柏烯	C ₁₀ H ₁₆	0.14	-	1.1
2	4-甲基-2-己炔	C ₇ H ₁₂	0.1	-	-
3	<i>p</i> -薄荷三烯	C ₁₀ H ₁₄	0.09	-	0.02
4	顺-3-辛烯	C ₈ H ₁₆	-	0.63	-
5	反-3-辛烯	C ₈ H ₁₆	-	0.33	-
6	3-乙基-1,4-己二烯	C ₈ H ₁₄	0.05	-	-
7	1-乙基-1,4-环己二烯	C ₈ H ₁₂	-	0.18	-
8	(1 <i>S</i> ,3 <i>R</i>)-顺式-4-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	0.13	-	0.17
9	伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	-	0.62	-
10	榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	-	0.61	0.04
11	γ -松油烯	C ₁₀ H ₁₆	1.27	-	2.72
12	松油烯	C ₁₀ H ₁₆	-	-	1.76
13	2-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.06	0.43	1.23
14	β -石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	0.29	-	0.06
15	β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.17	1.17	17.14
16	3-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	0.06	-	-
17	2,4-辛二烯	C ₈ H ₁₄	0.12	0.41	0.15
18	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	0.99	-	4.15
19	(<i>Z</i>)-石竹烯	C ₁₅ H ₂₄	-	-	0.05
20	1,5,5-三甲基-1,3-亚甲基-1-环己烯	C ₁₀ H ₁₆	0.71	-	0.31
21	(<i>Z</i>)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	C ₁₀ H ₁₆	0.53	-	-
22	(<i>E</i>)- β -罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	-	-	6.07
23	4-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	0.74	-	-

表 1(续)

序号	名称	分子式	相对含量		
			A	B	C
24	假性柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	0.08	-	0.04
25	2-萜烯	C ₁₀ H ₁₆	-	-	0.79
26	β -月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	-	3.15	-
27	(\pm)-BETA-水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	-	-	4.85
28	萜品油烯	C ₁₀ H ₁₆	0.38	-	1.02
29	<i>d</i> -柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	5.78	20.16	26.93
30	β -榄香烯	C ₁₅ H ₂₄	0.27	-	-
31	邻伞花烃	C ₁₀ H ₁₄	0.66	-	1.2
32	1-乙氧基丙烯	C ₅ H ₁₀ O	0.07	-	-
33	β -罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	-	0.97	0.19
34	α -水芹烯	C ₁₀ H ₁₆	0.37	1.36	1.43
35	1,3,5,5-四甲基-1,3-环己二烯	C ₁₀ H ₁₆	-	-	0.44
	小计		13.06	30.02	71.86
醇类					
36	(<i>E</i>)-2-对-薄荷烯-1-醇	C ₁₀ H ₁₈ O	8.24	-	-
37	紫苏醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.11	-	-
38	萜品醇	-	-	4.04	-
39	1-辛醇	C ₈ H ₁₈ O	0.17	-	0.13
40	4-侧柏醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.91	0.84	1.59
41	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	-	1.79	3.37
42	顺式-4-丁炔醇	C ₄ H ₆ O	-	3.23	-
43	2-甲基环戊醇	C ₆ H ₁₂ O	-	-	0.03
44	反式-2-己烯-1-醇	C ₆ H ₁₂ O	2.02	-	-
45	1-戊醇	C ₅ H ₁₂ O	-	-	0.05
46	桃金娘醇	C ₁₀ H ₁₈ O	-	0.48	-
47	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	4.58	15.24	2.06
48	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	2.96	0.51	1.42
49	β -松油醇	C ₁₀ H ₁₆	0.5	-	0.18
50	1-戊烯-3-醇	C ₅ H ₁₀ O	-	1.29	-
51	新异戊醇	C ₁₀ H ₁₈ O	-	-	0.07
52	桉叶油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.08	8.16	4.47
53	葱紫红素	C ₁₀ H ₁₄ O	-	-	0.1
	小计		21.57	35.58	13.47
醛类					
54	(<i>E,E</i>)-2,4-庚二烯醛	C ₇ H ₁₀ O	-	0.64	0.39
55	香茅醛	C ₁₀ H ₁₈ O	0.18	0.13	0.1
56	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	-	0.67	-
57	天竺葵醛	C ₉ H ₁₈ O	-	0.38	-

表 1(续)

序号	名称	分子式	相对含量		
			A	B	C
58	枯茗醛	C ₁₀ H ₁₂ O	-	-	0.07
59	柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.57	-
60	丙醛	C ₃ H ₆ O	0.31	-	0.29
61	反式-2-戊烯醛	C ₅ H ₈ O	0.04	0.39	0.04
62	反式-2,4-癸二烯醛	C ₁₀ H ₁₆ O	-	-	0.16
63	2-乙基丁烯醛	C ₆ H ₁₀ O	2.37	-	0.34
64	2-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	3.21	-	1.14
65	(Z)-2-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	-	1.67	1.02
66	正己醛	C ₆ H ₁₂ O	0.15	4.21	0.26
67	顺式-3-己烯醛	C ₆ H ₁₀ O	0.05	-	-
68	羟基乙醛二甲 基缩醛	C ₄ H ₁₀ O ₃	-	0.91	-
69	反式-2-癸烯醛	C ₁₀ H ₁₈ O	-	-	0.05
70	(E)-2-庚烯醛	C ₇ H ₁₂ O	-	-	0.02
71	(E,E)-2,4-己 二烯醛	C ₆ H ₈ O	-	-	0.19
72	异戊醛	C ₅ H ₁₀ O	-	2.06	-
	小计		6.31	11.63	4.07
	酮类				
73	4-异丙基环己酮	C ₉ H ₁₆ O	0.37	-	-
74	侧柏酮	C ₁₀ H ₁₆ O	-	0.87	-
75	1-戊烯-3-酮	C ₅ H ₈ O	0.11	-	0.03
76	胡椒酮	C ₁₀ H ₁₆ O	5.41	-	3.27
77	松香芹酮	C ₁₀ H ₁₄ O	-	0.91	-
78	香芹酮	C ₁₀ H ₁₄ O	0.23	0.49	0.07
79	4-异丙基环己-2- 烯-1-酮	C ₉ H ₁₄ O	0.64	-	0.5
	小计		6.76	2.27	3.87
	酯类				
80	甲酸香茅酯	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	-	-	0.04
81	醋酸辛酯	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0.08	-	0.14
82	乙酸芳樟酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	-	2.01	-
83	乙酸熏衣草酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	-	-	0.04
84	乙酸松油酯	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	2.7	-	-
85	乙酸香茅酯	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	0.15	-	-
86	甲酸【草(之上)+ 伯】酯	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	0.13	-	-
	小计		3.06	2.01	0.22
	硫醚类				
87	甲基丙基二硫醚	C ₄ H ₁₀ S ₂	0.63	-	-

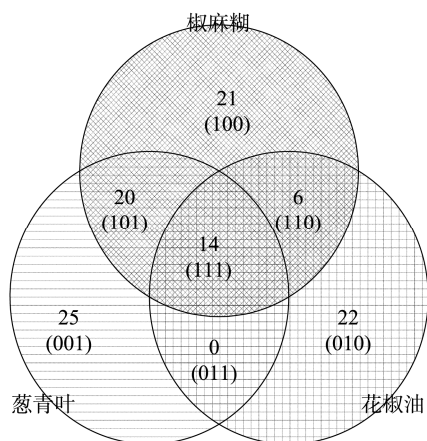
表 1(续)

序号	名称	分子式	相对含量		
			A	B	C
88	二甲基三硫醚	C ₂ H ₆ S ₃	0.07	-	-
89	甲基丙基二硫醚	C ₄ H ₈ S ₂	0.69	-	-
90	二丙基三硫醚	C ₆ H ₁₄ S ₃	1.03	-	-
91	丙硫醇	C ₃ H ₈ S	0.69	-	-
92	二甲基二硫醚	C ₂ H ₆ S ₂	0.07	-	-
93	2,4-二甲基噻吩	C ₆ H ₈ S	0.12	-	-
94	二硫化碳	CS ₂	0.18	-	0.04
95	3,5-二乙基-1,2,4-三硫 杂环戊烷	C ₆ H ₁₂ S ₃	0.66	-	-
96	二丙基二硫醚	C ₆ H ₁₄ S ₂	9.24	-	-
	小计		13.38	0	0.04
	苯环类				
97	2-异丙基苯基甲苯	C ₁₀ H ₁₂	0.06	-	-
98	1-甲基-4-(1-甲基乙 基)苯	C ₁₀ H ₁₂	-	-	0.1
99	邻二甲苯	C ₈ H ₁₀	-	0.34	-
100	4-乙基-1,2- 二甲苯	C ₁₀ H ₁₂	-	-	0.09
101	叔丁基对苯醌	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	-	0.36	0.07
	小计		0.06	0.7	0.26
	烷烃类				
102	正己烷	C ₆ H ₁₄	-	0.38	-
103	癸烷	C ₁₀ H ₂₂	-	0.38	-
104	二甲氧基乙烷	C ₄ H ₁₀ O ₂	-	0.45	-
	小计		0	1.21	0
	其他类				
105	N,1-二甲基己胺	C ₈ H ₁₉ N	-	2.47	-
106	2,3-二氢呋喃	C ₄ H ₆ O	0.04	0.3	0.08
107	2,3-二氢-4-甲基呋喃	C ₅ H ₈ O	-	-	0.03
108	尿素	CH ₄ N ₂ O	-	-	0.03
	小计		0.04	2.77	0.14
	总计		64.24	86.19	93.93

注: -表示该物质未检测到。

结合表 1 和 Venn 图可知, 葱青叶、花椒油和椒麻糊共鉴定出 108 种气味物质, 3 个样品分别含有 59 种、42 种和 61 种挥发性物质, 共有挥发性物质 14 种, 其中, *d*-柠檬烯、芳樟醇、 β -蒎烯和桉叶油醇等化合物含量较高。葱青叶、花椒油和椒麻糊特有挥发性物质分别有 25 种、22 种

和 21 种, 占椒麻糊挥发性物质种类的 33%。除共有挥发性物质外, 葱青叶中二丙基二硫醚、(E)-2-对-薄荷烯-1-醇、乙酸松油酯、反式-2-己烯-1-醇含量较高; 花椒油中萜品醇、顺式-4-丁烯醇、β-月桂烯、N,1-二甲基己胺含量较高; 椒麻糊中(E)-β-罗勒烯、(±)-BETA-水芹烯、松油烯、α-侧柏烯含量较高的物质。各挥发性物质的 ROAV 值见表 2, 二丙基二硫醚、乙酸松油酯为葱青叶的关键性挥发性物质; d-柠檬烯、4-萜烯醇、庚醛、(Z)-2-庚烯醛、正己醛、异戊醛、乙酸芳樟酯为花椒油关键性挥发性物质; β-蒎烯、罗勒烯、(E)-β-罗勒烯、d-柠檬烯、4-萜烯醇、2-己烯醛、(Z)-2-庚烯醛、正己醛、反式-2-癸烯醛、1-戊烯-3-酮为椒麻糊关键性挥发性物质。



注: 圆括号中数字表示不同分组的包含关系, 1 表示包含, 0 表示不包含, 第 1 位代表葱青叶, 第 2 位代表花椒油, 第 3 位代表椒麻糊。例如, 001 表示葱青叶, 100 表示椒麻糊, 101 表示葱青叶和椒麻糊的共有物质。

图 1 不同样品中挥发性化合物数量 Venn 图

Fig.1 Venn diagram of the amount of volatile compounds in different samples

由图 2 可知, 3 种样品有效挥发性物质相对含量表现为葱青叶(62.24%)<花椒油(86.19%)<椒麻糊(93.93%)。葱青叶、花椒油和椒麻糊中相对含量均较高的挥发性物质为烯烴类、醇类和醛类。研究表明, 烯烴类和醇类是花椒油的主要挥发性成分, 其含量直接影响花椒油的醇厚度^[3]。

2.2 主要挥发性物质分析

烯烴类物质是椒麻糊中含量最高的挥发性物质, 烴类物质主要由脂肪酸的烴氧自由基断裂产生, 烴类物质阈值总体较高, 对挥发性风味的贡献较小。花椒油仅含有少量的烴类物质, 但是烯烴类物质可以作为醛、酮类物质的挥发性风味前体物, 对椒麻糊具有潜在的气味影响^[20]。烯烴类物质在葱青叶和花椒油中含量分别为 13.06%、30.02%,

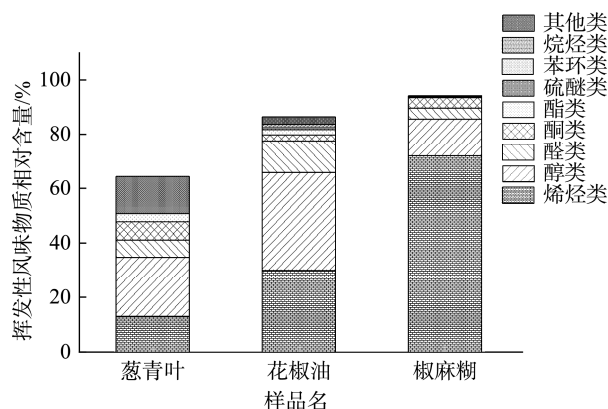


图 2 不同样品中挥发性风味物质相对百分含量

Fig.2 Relative percentage of volatile flavor substances in different samples

表 2 各组分香气阈值及 ROAV 值

Table 2 Aroma threshold and ROAV value of each component

序号	名称	阈值/ (μg/kg)	ROAV		
			A	B	C
1	罗勒烯	34 ^[7]	0.04		4.53
2	(E)-β-罗勒烯	34 ^[7]			6.63
3	正己醛	4.5 ^[7]	0.05	46.4	2.15
4	1-戊醇	4000 ^[8]			0
5	庚醛	3 ^[8]		11.08	
6	3-萜烯	44 ^[9]	0		
7	癸烷	870 ^[10]		0.02	
8	异戊醛	9 ^[10]		11.35	
9	β-蒎烯	140 ^[11]	0	0.41	4.55
10	丙硫醇	3.1 ^[12]	0.31		
11	d-柠檬烯	10 ^[13]	0.81	100	100
12	4-萜烯醇	40 ^[14]		2.22	3.13
13	乙酸芳樟酯	36 ^[15]		2.77	
14	萜品醇	500 ^[16]		0.4	
15	α-松油醇	330 ^[17]	0.01	0.08	0.16
16	2-己烯醛	17 ^[17]	0.27		2.49
17	(E)-2-庚烯醛	13 ^[17]			0.06
18	(Z)-2-庚烯醛	13 ^[17]		6.37	2.91
19	1-戊烯-3-酮	1 ^[17]	0.16		1.11
20	1-戊烯-3-醇	400 ^[17]		0.17	
21	乙酸松油酯	2.55 ^[18]	1.49		
22	二甲基三硫醚	0.165 ^[18]	0.6		
23	二丙基二硫醚	0.13 ^[18]	100		
24	萜品油烯	40 ^[18]	0.01		0.95
25	二甲基二硫醚	0.45 ^[18]	0.22		
26	反式-2-癸烯醛	0.4 ^[18]			4.64

注: 0 表示 ROAV<0.01; ROAV>1 的为关键挥发性物质, 1>ROAV≥0.1 的为重要修饰性化合物^[19]。

而其在椒麻糊中的含量高达 71.86%，推测可能是葱青叶中的物质经高温热油冲烫后发生反应，产生了大量的烯炔类物质。3 个样品中均含有的挥发性风味物质为 *d*-柠檬烯、 α -水芹烯、 β -蒎烯、2-蒎烯、2,4-辛二烯，其中 *d*-柠檬烯是椒麻糊中含量最高的挥发性物质，达 26.93%，*d*-柠檬烯具有新鲜橙子和柠檬香气，且阈值较低^[21-22]。结合表 2 可知，*d*-柠檬烯、罗勒烯、 β -蒎烯、(*E*)- β -罗勒烯是椒麻糊中烯炔类物质的关键性挥发性物质。罗勒烯具有青香、木香及蔬菜气息^[23]。 β -蒎烯在椒麻糊中含量也较高，具有松脂及干木香气息^[3]，并且能够抑制青霉、白色念珠菌及大肠杆菌生长，具有一定的抑菌保鲜作用^[24]，但是 β -蒎烯具有不饱和烯炔的不稳定特点，在高温条件下不稳定^[25]。添加葱青叶后，椒麻糊新增加了 α -侧柏烯、*p*-薄荷三烯、(1*S*,3*R*)-顺式-4-萜烯、 γ -松油烯、 β -石竹烯、罗勒烯、1,5,5-三甲基 1-3-亚甲基-1-环己烯、假性柠檬烯、蒎油烯、邻伞花炔等烯炔类物质，其中含量相对较高的 γ -松油烯(2.72%)具有柑橘香味^[26]。从这些物质的来源推测，其应该是葱青叶对椒麻糊贡献的物质，可能对椒麻糊香气有修饰作用。

醇类物质是椒麻糊中含量仅次于烯炔类的挥发性物质，具有令人愉快的芳香，与脂肪的氧化有关，并且和其他挥发性风味成分具有相乘作用^[27]。葱青叶、花椒油和椒麻糊共有的醇类物质有芳樟醇、 α -松油醇、4-侧柏醇、桉叶油醇，这些醇类赋予了椒麻糊甜香、木香和辛香，此外葱青叶为椒麻糊新增了少量的 1-辛醇和 β -松油醇。芳樟醇在 3 者中含量均较高，其在花椒油中含量最高，达 15.24%，具有辛香、木香、柑橘香和玫瑰香，是花椒油的特征性有效成分^[23]， α -松油醇具有紫丁香的清香^[21]，4-侧柏醇则具有木香和膏香，桉叶油醇则具有清凉的草药味道和樟脑气味。葱青叶中含量较高的(*E*)-2-对-薄荷烯-1-醇(8.24%)、反式-2-己烯-1-醇(2.02%)，在椒麻糊中未检测出，这可能是这些物质在高温油作用下分解或者与花椒中的物质发生反应生成了其他物质。葱青叶和花椒油中的醇类物质总含量均高于椒麻糊中的醇类物质，这可能是因为有新物质的生成导致其有所消耗。有研究表明，部分醇类物质及醇类前体物质可以发生脱水或者除去氧而成烯炔类物质^[28-29]。其机理需要进一步研究。

醛类物质主要来源于脂质的氧化及氨基酸降解，具有极低的阈值，一般具有坚果香、果香、糖果香，对椒麻糊的挥发性风味有重要的影响^[30]。葱青叶、花椒油和椒麻糊样品中均含有的挥发性风味物质为反式-2-戊烯醛、香茅醛、正己醛，添加葱青叶后，从椒麻糊中新检出丙醛、2-乙基丁烯醛、2-己烯醛。2-己烯醛、正己醛为椒麻糊中关键性挥发性物质。正己醛主要来自 ω -6 不饱和脂肪酸，是油酸氧化的产物^[26]，具有强烈的青草香、蔬菜香、肉香、水果香气^[26]，对椒麻糊的香味形成具有较大贡献。

除以上 3 类物质外，葱青叶中相对含量较高的还有硫醚类物质，葱青叶中检出的 10 种硫醚类物质，仅有二硫化碳在椒麻糊中有检出。硫醚类物质是鲜葱中主要的挥发性物质之一^[31]，含量达 13.38%，其中相对含量最高的硫醚类物质为二丙基二硫醚(9.24%)，这与 TIAN 等^[32]、汪潇等^[33]对鲜葱中的挥发性风味物质检测结果一致，二丙基二硫醚具有蒜味和葱香味，是常见的硫醚类香料，对葱的风味具有较大的贡献。而硫醚类物质仅存在葱青叶中，在椒麻糊中几乎没有，推测可能是因硫醚类物质沸点较低^[34]，经高温处理后发生的化学反应后分解所致。硫醚类物质的大量降低，表明传统工艺可能存在缺陷。另外，葱青叶、花椒油和椒麻糊样品还鉴定出了酯类、酮类、烷烃类、苯环类及其他类挥发性物质，但相对含量较低。值得注意的是，胡椒酮具有樟脑气息，其在葱青叶及椒麻糊中相对含量均较高，且花椒油中未含有，说明在本研究中椒麻糊的胡椒酮主要由葱青叶引入。但是在耿秋月等^[35]对椒麻鸡的挥发性风味研究中，其制备的花椒油含有一定量的胡椒酮，这可能是由花椒油的制备方式不同或者花椒品种差异造成的。

3 结论

本研究采用固相微萃取结合 GC-MS 对葱青叶、花椒油和椒麻糊的挥发性风味物质进行了提取与鉴定，共鉴定出 108 种挥发性风味物质。其中烯炔类 35 种、醇类 18 种、醛类 19 种、酮类 7 种、酯类 7 种、硫醚类 10 种、苯环类 5 种、烷烃 3 种、其他物质 4 种。椒麻糊中的主要挥发性物质烯炔类(71.86%)，烯炔类物质来源于葱青叶、花椒及醇类物质的演变。 α -侧柏烯、(1*S*,3*R*)-顺式-4-萜烯、 γ -松油烯、罗勒烯、1,5,5-三甲基 1-3-亚甲基-1-环己烯、蒎油烯、邻伞花炔、1-辛醇、 β -松油醇、丙醛、2-乙基丁烯醛、2-己烯醛和胡椒酮等物质在葱青叶和椒麻糊中均有检出，而在花椒油中未检出，可以认为这些物质是葱青叶对椒麻糊的气味贡献。葱青叶中烯炔类物质主要为椒麻糊提供了水果和花香；醇类物质提供了木香以及一些刺激性的气味物质；醛类物质提供了一些比较柔和的如青草、水果和肉香。葱青叶中检测到的 10 种硫醚类物质，仅有二硫化碳在椒麻糊中有检出。葱青叶中贡献给椒麻糊的挥发性物质主要以烯炔类、醇类物质为主。而葱青叶中的特有硫醚类物质对椒麻糊风味几乎没有影响。传统的椒麻糊制作工艺可能存在缺陷。下一步实验可考虑将葱青末直接加入花椒油中，可能会使椒麻糊的香味更加饱满、浓郁。本研究为葱青叶对椒麻糊挥发性风味物质的影响提供了参考，丰富了葱在复合调味品中的气味贡献研究，对于促进中式烹饪菜肴的气味研究具有积极的意义。

参考文献

- [1] 高夏洁, 高海燕, 赵镭, 等. SPME-GC-MS 结合 OAV 分析不同产区花椒炸花椒油的关键香气物质[J]. 食品科学, 2022, 43(4): 208–214.
GAO XJ, GAO HY, ZHAO L, *et al.* SPME-GC-MS combined with OAV was used to analyze the key aroma components of *Zanthoxylum bungeanum* oil from different production areas [J]. Food Sci, 2022, 43(4): 208–214.
- [2] 乔明锋, 胡金祥, 王林, 等. 基于 SPME-GC-MS 分析油温对椒麻糊挥发性物质的影响[J]. 中国调味品, 2022, 47(7): 182–188, 192.
QIAO MF, HU JX, WANG L, *et al.* Analysis of the effect of oil temperature on volatile substances in pepper paste based on SPME-GC-MS [J]. China Cond, 2022, 47(7): 182–188, 192.
- [3] FENG C, XU Q, QIU X, *et al.* Corrigendum to “Comprehensive strategy for analysis of pesticide multi-residues in food by GC–MS/MS and UPLC–Q–Orbitrap” [J]. Food Chem, 2021, 348: 129153.
- [4] 李锦, 刘玉兰, 徐晨辉, 等. 花椒风味油的制取及品质研究[J]. 中国油脂, 2020, 45(2): 24–31.
LI J, LIU YL, XU CH, *et al.* Preparation and quality of *Zanthoxylum bungeanum* flavor oil [J]. China Oils Fats, 2020, 45(2): 24–31.
- [5] 田震, 徐亚元, 李大婧, 等. 基于 SPME-GC-MS 分析不同干燥方式对香葱挥发性成分的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(4): 232–244.
TIAN Z, XU YY, LI DJ, *et al.* Analysis of volatile components in dried chives by SPME-GC-MS [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(4): 232–244.
- [6] 罗长松. 中国烹调工艺学[M]. 北京: 中国商业出版社, 1990.
LUO CS. Chinese cooking technology [M]. Beijing: China Business press, 1990.
- [7] 李海燕. ‘阳光玫瑰’葡萄香气物质积累规律及其调控研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
LI HY. Studies on the accumulation law and regulation of aroma substances of ‘Yangguang Rose’ Grape [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [8] 姚秀香. 桐城风鸭产香菌株的筛选及应用[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2018.
YAO XX. Screening and application of flavor producing strain of Tongcheng wind duck [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2018.
- [9] 毛永强, 李彦虎, 贡建民, 等. 传统陇西腊肉制作过程中挥发性风味物质变化分析[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(4): 144–152.
MAO YQ, LI YH, YUN JM, *et al.* Analysis on changes of volatile flavor substances in traditional Longxi bacon production process [J]. Food Ferment Ind, 2021, 47(4): 144–152.
- [10] 张韵, 李蕙蕙, 周圣弘. 基于 OAV 对 3 种高香种工夫红茶的香气特征分析[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(21): 184–191.
ZHANG Y, LI HH ZHOU SH. Analysis of aroma characteristics of three kinds of high aroma Gongfu black tea based on OAV [J]. Food Res Dev, 2020, 41(21): 184–191.
- [11] 刘雄, 张华, 陈勇, 等. 一种豆花蘸料的制备及其挥发性物质研究[J]. 中国调味品, 2022, 47(1): 157–162.
LIU X, ZHANG H, CHEN Y, *et al.* Preparation of a soybean dip and its volatile compounds [J]. China Cond, 2022, 47(1): 157–162.
- [12] 邢俊超, 王鹏, 韩颖, 等. 基于智能感官和气质联用分析年份料酒[J]. 中国调味品, 2022, 47(2): 160–164, 168.
XING JC, WANG P, HAN Y, *et al.* Rice wine analysis based on intelligent sensory and GC-MS [J]. China Cond, 2022, 47(2): 160–164, 168.
- [13] 苏伟, 王涵钰, 母应春, 等. 不同烹饪方式对于腌火腿理化、感官及风味品质的影响[J]. 肉类研究, 2020, 34(6): 72–79.
SU W, WANG HY, MU YC, *et al.* Effects of different cooking methods on physicochemical, sensory and flavor quality of dry cured ham [J]. Meat Res, 2020, 34(6): 72–79.
- [14] 李多佳, 贡建民, 姚博, 等. 不同加热处理对浆水挥发性成分变化的影响[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(2): 115–121.
LI DJ, YUN JM, YAO B, *et al.* Effect of different heating treatments on the change of volatile components in slurry [J]. Food Ferment Ind, 2017, 43(2): 115–121.
- [15] 白冰, 楚首道, 杨靖, 等. 香紫苏油主成分含量测定及其香气贡献评价[J]. 轻工学报, 2018, 33(1): 7–12.
BAI B, CHU SD, YANG J, *et al.* Determination of the main components of *Perilla* oil and evaluation of its aroma contribution [J]. J Light Ind, 2018, 33(1): 7–12.
- [16] 刘霞. 干加酒花工艺、干加酒花品种及品种组合对啤酒特征的影响[J]. 中外酒业·啤酒科技, 2017, (5): 22–31.
LIU X. The influence of dry hops processing, dry hops varieties and their combinations on beer characteristics [J]. Sino foreign Wine Ind Beer Technol, 2017, (5): 22–31.
- [17] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
SUN BG. Edible flavoring [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [18] HEMERT L. Compilation of compound aroma thresholds [M]. Beijing: Science Press, 2015.
- [19] 刘登勇, 周光宏, 徐幸莲. 确定食品关键风味化合物的一种新方法: “ROAV”法[J]. 食品科学, 2008, (7): 370–374.
LIU DY, ZHOU GH, XU XL. A new method for determining key flavor compounds in food: “ROAV” method [J]. Food Sci, 2008, (7): 370–374.
- [20] DIMA M, ANNE-SYLVIE FT, EMMANUEL P, *et al.* Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of six essential oils from the alliaceae family [J]. Molecules, 2014, 19(12): 20034–20053.
- [21] XU L, YU X, LI M, *et al.* Monitoring oxidative stability and changes in key volatile compounds in edible oils during ambient storage through HS-SPME/GC-MS [J]. Int J Food Prop, 2018, 20: 1–13.
- [22] FAN LH, HUANG YL, ZHAO R, *et al.* Geographical-origin discrimination and volatile oil quantitative analysis of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. with a portable near-infrared spectrometer [J]. Anal Methods, 2019, 11(41): 5301–5310.
- [23] 孙宝国, 刘玉平. 食用香料手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
SUN BG, LIU YP. Edible flavor manual [M]. Beijing: China

- Petrochemical Press, 2004.
- [24] MARIJA K, GJOSE S, IVANA C, *et al.* Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oils of *Pinus peuce* (Pinaceae) growing wild in R. Macedonia [J]. *Nat Prod Commun*, 2014. <https://doi.org/10.1177/1934578X1400901124>
- [25] 黎贵卿, 陆顺忠, 关继华, 等. β -蒎烯裂解制取月桂烯的技术[J]. *广西林业科学*, 2018, 47(3): 345–349.
LI GQ, LU SZ, GUAN JH, *et al.* β -technology of preparing laurene by cracking pinene [J]. *Guangxi Forest Sci*, 2018, 47(3): 345–349.
- [26] ISELI V, POTTERAT O, HAGMANN L, *et al.* Characterization of the pungent principles and the essential oil of *Zanthoxylum schinifolium* Pericarp [J]. *Die Pharm*, 2007, 62(5): 396–400.
- [27] 黄劲松, 陈建兵, 杨小红, 等. 褐变抑制剂对贮藏期间蘑菇的感官指标及挥发性香气的影响[J]. *食品科学*, 2008, (7): 448–451.
HUANG JS, CHEN JB, YANG XH, *et al.* Effects of browning inhibitors on sensory indexes and volatile aroma of mushrooms during storage [J]. *Food Sci*, 2008, (7): 448–451.
- [28] 张和伟. 费托合成制低碳烯烃纳米铁基催化剂研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2020.
ZHANG HW. Research on nano iron based catalyst for Fischer Tropsch synthesis to produce light olefins [D]. Shanghai: East China University of Technology, 2020.
- [29] 姚忠良. 生物质水热处理机制及产物热利用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
YAO ZL. Study on biomass hydrothermal treatment mechanism and product heat utilization [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [30] LIU Y, ZHANG Y, WEI X, *et al.* Effect of radio frequency-assisted hot-air drying on drying kinetics and quality of Sichuan pepper (*Zanthoxylum bungeanum* Maxim.) [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2021, 147(3): 111572.
- [31] BLOCK E, PUTMAN D, ZHAO SH. *Allium* chemistry: GC-MS analysis of thiosulfates and related compounds from onion, leek, scallion, shallot, chive, and Chinese chive [J]. *J Agric Food Chem*, 1992, 40(12): 2431–2438.
- [32] TIAN P, ZHAN P, TIAN H, *et al.* Analysis of volatile compound changes in fried shallot (*Allium cepa* L. var. *Aggregatum*) oil at different frying temperatures by GC-MS, OAV, and multivariate analysis [J]. *Food Chem*, 2021, 345(1–2): 128748.
- [33] 汪潇, 王锡昌. 顶空固相微萃取与气质联用法分析大葱的挥发性风味成分[J]. *现代食品科技*, 2007, (3): 69–71, 68.
WANG X, WANG XC. Analysis of volatile flavor components in Welsh Onion by headspace solid phase microextraction and GC-MS [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2007, (3): 69–71, 68.
- [34] 李新杰. 嘌呤衍生物与硫醚的交叉脱氢偶联反应研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
LI XJ. Study on the cross dehydrogenation coupling reaction of purine derivatives with thioether [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021.
- [35] 耿秋月, 田洪磊, 詹萍, 等. 椒麻鸡赋味汤料制备中主要基料对香气品质的影响[J]. *食品科学*, 2020, 41(2): 230–237.
GENG QY, TIAN HL, ZHAN P, *et al.* Effect of main base materials on aroma quality in the preparation of pepper chicken flavored soup [J]. *Food Sci*, 2020, 41(2): 230–237.

(责任编辑: 郑丽 张晓寒)

作者简介

何 莲, 硕士, 副教授, 主要研究方向为食品营养与食品风味。
E-mail: yolotusung@qq.com

易宇文, 硕士, 研究员, 主要研究方向为功能性食品与传统调味品产业化研究。
E-mail: yolotusung@qq.com