

不同组合香辛料对猪肉汤挥发性风味物质的影响

刘芮嘉, 田子龙, 孙杰*, 陈海涛, 张宁, 王书奇

(北京工商大学 轻工科学技术学院, 北京市食品风味化学重点实验室, 北京 100048)

摘要: 将不同质量分数的八角、月桂叶、桂皮、香葱、生姜和猪五花肉进行煮制, 采用感官评价、电子鼻及气相色谱-质谱联用技术, 探究不同组合香辛料质量分数对猪肉汤风味轮廓及风味物质的影响。结果表明, 最优组合香辛料质量分数分别为 0.130%八角、0.050%月桂叶、0.027%桂皮、0.800%香葱和 0.130%生姜, 且组合香辛料质量分数对猪肉汤风味轮廓影响较大。在 4 个不同质量分数组合香辛料的猪肉汤中共鉴定出 56 种挥发性物质。组合香辛料为猪肉汤引入了肉桂醛、茴香脑等物质。随着香辛料质量分数的增加, 正己醛、(2E,4E)-癸二烯醛的相对含量逐渐增大, 而 1-辛烯-3-醇、3-羟基-2-丁酮及 2-正戊基呋喃含量变化明显, 表明香辛料中某些成分可能对脂肪氧化降解及美拉德反应有影响。

关键词: 组合香辛料; 猪肉汤; 挥发性风味物质; 感官评价; 气相色谱-质谱联用; 香料与香精

中图分类号: TS251.1; O657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 07-1488-09

Effect of different spice combinations on volatile flavor compounds in pork broth

LIU Ruijia, TIAN Zilong, SUN Jie*, CHEN Haitao, ZHANG Ning, WANG Shuqi

(Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, School of Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Five aromatic spices (star anise, cinnamon, bay leaf, shallot and ginger) with different mass fraction were cooked with pork pancetta, and the effects of aromatic spices with different mass fraction combinations on the flavor substances and profile of pork soup were analyzed by sensory evaluation, electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry coupling technique. The results showed that the optimal spice combination in mass fraction were star anise 0.130%, bay leaf 0.050%, cinnamon 0.027%, shallot 0.800% and ginger 0.130%, with the spice mass fraction exhibiting great influence on the flavor profile of pork broth. A total of 56 volatiles were identified in the pork broth treated with four different spice combinations. And the combined spices introduced cinnamaldehyde, aniseed brain and other substances to the pork broth. The relative content of *n*-hexanal and (2E,4E)-decadienal gradually increased with the increase of mass fraction of spices, while 1-octen-3-ol, 3-hydroxy-2-butanone and 2-pentylfuran changed significantly, suggesting that some components of the spices might affect the oxidative degradation of fats as well as the Maillard reaction.

Key words: combination of spices; pork broth; volatile aroma compounds; sensory evaluation; gas chromatography-mass spectrometry; perfumes and essences

猪肉是世界上最受欢迎的肉类之一, 也是人类膳食的重要组成部分。炖煮是猪肉最营养的食用方式之一, 同时也可以在最大程度上保留猪肉的特征风味, 引起消费者的食欲。生猪肉只带有血腥的异

味, 在经过热处理后, 生肉中的香味前体物质发生降解、氧化、美拉德反应等一系列复杂的化学反应, 形成了熟肉的香味^[1-3]。香辛料是天然的调味品, 具有香、辛、麻、辣、苦和甜等多种气味^[4-5]。香辛料

收稿日期: 2023-02-13; 定用日期: 2023-05-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230093

基金项目: 国家自然科学基金 (32072347)

作者简介: 刘芮嘉 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: lrj990806@163.com. 联系人: 孙杰 (1988—), 女, 讲师, E-mail: sunjie@btbu.edu.cn.

的添加不仅能够抑制或矫正肉汤本身的不良风味,还能增强其特有的醇厚香味,提升感官品质^[6]。

李云龙^[7]发现,在牛肉汤中加入肉桂后,其挥发性化合物的含量与纯牛肉汤相比显著提高,且主要为醛类化合物,这可能与脂肪酸的降解与氧化有关,最终增强了牛肉汤的风味。针对肉汤自身的风味属性,香辛料的筛选与复配会对最终风味产生重要影响。姬云云等^[9]借助BP神经网络结合遗传算法研究了不同香辛料组合对羊肉汤风味的影响,得到了添加质量分数分别为0.54%百里香、0.48%生姜、0.16%花椒这一香辛料组合的最优配比,其能很好地祛除羊肉特有的膻味,并提升了羊肉汤的感官评分。调整并优化大茴香、月桂和丁香的配比,将其加入羊肉汤中进行炖制,对比纯羊肉汤发现,香辛料羊肉汤的化合物种类更为丰富,说明香辛料对羊肉汤风味影响显著,且较好地提升了羊肉汤的风味^[10]。目前,关于八角、月桂叶、桂皮、生姜和香葱的复配对猪肉汤香气影响的研究较少。

本研究拟通过感官评价来确定单一香辛料的最优质量分数,进而确定最优香辛料组合。采用溶剂辅助风味蒸发法(SAFE)萃取香辛料猪肉汤的香气化合物,结合气相色谱-质谱联用(GC-MS)对其进行定性及定量分析。本研究对香辛料猪肉汤的香气特征进行阐释,旨在为肉制品风味品质提升及改善提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

本地大约克夏猪五花肉、香葱、生姜、食用盐,北京永辉超市;八角、桂皮、月桂叶均产自四川成都,四川友嘉食品有限公司;正构烷烃($C_6 \sim C_{30}$,色谱纯)、邻二氯苯(色谱纯)、苯甲醇(质量分数 $\geq 99\%$)、2,3-戊二酮(质量分数97%)、苯甲酸苄酯(质量分数 $\geq 99\%$),美国Sigma-Aldrich公司;二氯甲烷、无水硫酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;正己醛(质量分数 $>95\%$)、正庚醛(质量分数 $>95\%$)、(E)-2-庚烯醛(质量分数 $>95\%$)、苯甲醛(质量分数99.5%)、(E)-2-癸烯醛(质量分数 $>93\%$)、(E)-2-辛烯醛(质量分数 $>96\%$)、橙花醛(质量分数 $>96\%$)、邻甲氧基苯甲醛(质量分数 $>98\%$)、3-萜烯(质量分数90%),上海梯希爱化成工业发展有限公司; δ -癸内酯(质量分数 $>97\%$)、1-辛烯-3-醇(质量分数98%)、正壬酸(质量分数98%)、香兰素(质量分数99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;(2E,4E)-癸二烯醛(质量分数 $>95\%$)、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮(质量分数99.02%),安徽泽升科技有限公司;3-羟基-2-丁酮(质量分数

97%)、羟基丙酮(质量分数99%)、肉豆蔻酸(质量分数98%),北京迈瑞达科技有限公司;萘烯(质量分数95%),上海迈瑞尔化学技术有限公司; α -水芹烯(质量分数 $\geq 85\%$)、 β -蒎烯(质量分数98%)、*d*-柠檬烯(质量分数95%)、 γ -松油烯(质量分数95%)、桉叶油醇(质量分数99%)、1-戊醇(质量分数 $\geq 99.5\%$)、3-苯丙醇(质量分数99%),上海麦克林生化科技股份有限公司;正壬醛(质量分数95%)、肉桂醛(质量分数99%)、松油烯(质量分数98%)、 α -蒎烯(质量分数97%)、 β -石竹烯(质量分数90%)、正丁醇(质量分数99.5%)、1-戊烯-3-醇(质量分数98%)、芳樟醇(质量分数98%)、4-萜烯醇(质量分数98%)、糠醇(质量分数98%)、 α -松油醇(质量分数97%)、2-正戊基呋喃(质量分数98%)、二丙基二硫(质量分数99%)、二甲基砜(质量分数99%)、甲基丁香酚(质量分数98%)、4-甲基-5-(β -羟乙基)噻唑(质量分数98%),北京百灵威科技有限公司;月桂烯(质量分数 $\geq 95\%$)、茴香脑(质量分数 $\geq 98\%$)、丁香酚(质量分数 $\geq 98\%$)、(E)-肉桂醇(质量分数 $\geq 98\%$),上海源叶生物科技有限公司;液氮(分析纯)、氮气(高纯),北京诚为信工业气体销售中心;氦气(高纯),北京北氮普分气体工业有限公司。

DZ25YC868型电炖盅,浙江苏泊尔家电制造有限公司;OLS200多功能水浴摇床振荡器,英国固蓝特仪器有限公司;DKB-501A型超级恒温水槽,上海森信实验仪器有限公司;DF-101S恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司;SHB-III循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司;BF2000氮气吹干仪,北京八方世纪科技有限公司;溶剂辅助风味蒸发蝶形玻璃装置、韦氏分馏柱,莘县京兴玻璃器皿有限公司;TRACE1310-ISQQD气相色谱-质谱联用仪,美国Thermo Fisher Scientific公司。

1.2 方法

1.2.1 单一香辛料不同质量分数猪肉汤前处理

将本地大约克夏猪五花肉洗净,切成宽1 cm、长2 cm、厚2 cm的块状,待锅内水沸腾后放入样品焯水2 min后捞出。将八角捣碎,分别称取质量分数(下同,均为汤的质量)为0.04%(X1)、0.11%(X2)、0.22%(X3)、0.40%(X4)和0.80%(X5)备用;将月桂叶掰成小块,分别称取0.04%(Y1)、0.08%(Y2)、0.13%(Y3)、0.17%(Y4)和0.36%(Y5)备用;将桂皮切成小块,分别称取0.01%(Z1)、0.02%(Z2)、0.04%(Z3)、0.20%(Z4)和0.40%(Z5)备用;将香葱切成3 mm左右的小段,分别称取0.40%(R1)、1.30%(R2)、1.78%(R3)、2.67%(R4)和4.40%(R5)备用;将生姜切成1 mm \times 1 mm \times 1 mm

的小块,分别称取 0.04% (Q1)、0.11% (Q2)、0.40% (Q3)、0.22% (Q4) 和 0.89% (Q5) 备用。分别取 150 g 本地大约克夏猪五花肉与 225 g 矿泉水加入电炖盅内,并将上述不同质量分数的单一香辛料加入电炖盅内,以营养汤模式 (100 °C, 300 W) 进行 4 h 炖煮。炖煮结束后在每个电炖盅内加入 7 g 食盐,搅拌至溶解,随后进行感官评价。

1.2.2 混合香辛料不同质量分数猪肉汤前处理

利用 1.2.1 节感官评价结果,选取单一香辛料喜爱度最高的质量分数进行复配,即 A1 样品 (均为质量分数,下同): 0.220%八角、0.080%月桂叶、0.040%桂皮、1.300%香葱和 0.220%生姜。随后,减少混合香辛料中单一香辛料的质量分数 (均为湿重),即: A2 样品 (均为质量分数,下同),包括 0.180%八角、0.070%月桂叶、0.036%桂皮、1.100%香葱和 0.180%生姜; A3 样品 (均为质量分数,下同),包括 0.130%八角、0.050%月桂叶、0.027%桂皮、0.800%香葱和 0.130%生姜; A4 样品 (均为质量分数,下同),包括 0.090%八角、0.040%月桂叶、0.018%桂皮、0.500%香葱和 0.090%生姜。按照 1.2.1 节方法,将不同质量分数的上述混合香辛料 (A1、A2、A3 和 A4) 加入本地大约克夏猪五花肉和水中进行 4 h 的炖制。待肉汤温度降至室温后密封备用。

1.2.3 感官评价

感官评价小组由 15 名经过培训的专业评价员组成 (7 男 8 女,年龄在 24~30 岁),对不同质量分数各组合香辛料猪肉汤进行香气描述评价,对描述词进行筛选后再对其打分。打分采用定量描述感官分析法 (10 分制: 0 分=不可感知; 1~3 分=香气弱; 4~6 分=香气中等; 7~9 分=香气强),对不同质量分数各组合香辛料猪肉汤样品香气强度进行比较。

1.2.4 香辛料猪肉汤挥发性物质萃取

称量 200 g 肉汤至锥形瓶内,向其中加入 300 mL 二氯甲烷,每加入 100 mL,摇床振荡 0.5 h,合并萃取液并向其中添加 20 μ L 质量浓度为 0.131 g/L 的邻二氯苯作为内标物。将萃取液置于溶剂辅助风味蒸发装置的滴液漏斗中,超级恒温水槽和水浴均设置为 50 °C,打开循环水,在冷阱中加入液氮,待装置系统压力降至 1×10^{-3} Pa 时,缓慢旋松滴液漏斗旋塞,使液滴缓慢且匀速滴加,萃取时间约 40 min。向萃取液中加入无水硫酸钠置于 -18 °C 冰箱中除水 12 h,后经 Vigreux 柱 (50 cm \times 1 cm) 浓缩至 2~3 mL,氮吹浓缩至 1 mL。密封置于冰箱中冷冻,待后续分析。所有萃取实验重复 3 次。

1.2.5 GC-MS 检测条件

GC 测试条件: TG-Wax (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m) 和 TG-5MS (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),

氦气作为载气,流速 1.0 mL/min; 进样量 2.0 μ L; 分流比 20 : 1; 气相进样口温度为 250 °C。TG-Wax 毛细管柱升温程序: 柱箱温度最初在 40 °C,保持 3 min; 然后以 5 °C/min 的速率升至 110 °C,保持 2 min; 最后以 4 °C/min 的速率升至 230 °C,保持 5 min。对于 TG-5MS 毛细管柱,柱箱初始温度为 40 °C,保持 1 min; 然后以 3 °C/min 的速率升至 100 °C,保持 3 min; 以 2 °C/min 的速率升至 150 °C,保持 2 min; 以 4 °C/min 升至 250 °C,保持 3 min; 最后以 10 °C/min 的速率升温至 280 °C,保持 3 min。

MS 测试条件: 电子能量 70 eV; 离子源温度 250 °C; 电子轰击离子源; 传输线温度 240 °C; 溶剂延迟 8 min; 扫描模式为全扫; 质量扫描范围为 35~400 amu。

1.2.6 电子鼻分析实验

取 4 g 样品于 15 mL 顶空瓶中并用封口膜密封,将封好的样品置于 50 °C 水浴锅中平衡 10 min 等待进样。待传感器时间归零时实验开始,将进样针和补气针同时插入待测样品中,并保证针头不与待测液接触,进行 120 s 测量。测量结束后将针拔出并换掉针头,开始进行洗针,平行样品之间洗针 300 s,不同样品之间洗针 600 s。每个样品进行 5 次平行实验。

1.3 数据处理

1.3.1 定性分析

使用 Xcalibur 软件对 GC-MS 数据进行分析, NIST 14 谱库用于识别鉴定所有挥发性化合物。计算正构烷烃 (C₆~C₃₀) 在 TG-Wax 上的线性保留指数 (RI),与文献 RI 对比,以进一步确认每种化合物,RI 按式 (1) 进行计算:

$$RI = 100 \times \left[n + \frac{\lg t'_i - \lg t'_n}{\lg t'_{n+1} - \lg t'_n} \right] \quad (1)$$

式中: n 为正构烷烃对应的碳原子数; t'_n 为 n 个碳原子所对应的正构烷烃保留时间, min; t'_{n+1} 为 $n+1$ 个碳原子所对应的正构烷烃的保留时间, min; t'_i 为待测组分的保留时间, min, 且 $t'_n < t'_i < t'_{n+1}$ 。

并在相同的色谱条件下,对比样品中某一具体化合物及其标准品的保留时间来辅助定性。

1.3.2 定量分析

选用邻二氯苯作内标物,通过其质量浓度、峰面积、体积与挥发性化合物峰面积之间的关系,按式 (2) 对炖煮猪肉汤中挥发性风味物质的相对含量进行计算:

$$C_i = \frac{S_i \times C_x}{S_x} \times \frac{V_x}{V_i} \quad (2)$$

式中: C_i 为未知化合物的相对含量, ng/g; C_x 为内标物的质量浓度, ng/g; S_i 为未知化合物的峰面积;

S_x 为内标物的峰面积; V_x 为内标物体积, mL; V_i 为萃取液体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 感官评价结果分析

通过对香辛料猪肉汤香气评价, 共筛选出 9 个香气描述词作为定量描述感官分析的依据, 分别为: 肉香、腥臭、油脂、咸香、甜香、酸香、辛香和奶香。感官小组成员分别对不同质量分数单一香辛料的猪肉汤 (X1~X5、Y1~Y5、Z1~Z5、R1~R5、Q1~Q5) 进行感官评价, 根据感官评价小组对样品喜爱度的评分最终确定 5 种单一香辛料最优质量分数为: 八角 0.22% (X3)、月桂叶 0.08% (Y2)、桂皮 0.04% (Z3)、香葱 1.30% (R2) 和生姜 0.22% (Q4)。

感官小组随后对不同质量分数的组合香辛料猪肉汤进行评价, 其感官评价结果如图 1 所示。

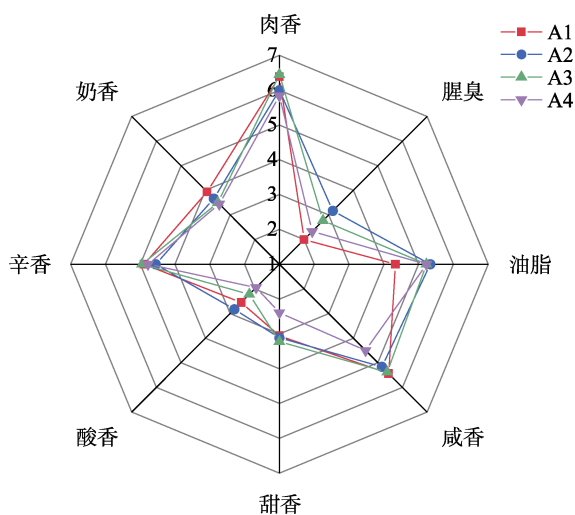


图 1 不同质量分数的组合香辛料猪肉汤感官评价雷达图
Fig. 1 Radar chart of sensory evaluation of pork broth with different mass fraction of combined spices

4 个样品都具有较强的肉香或者辛香香气。其中, A3 样品在肉香和甜香的香气属性上得分最高, 酸香和腥臭的特征较弱, 整体香气轮廓更为和谐, 更被感官小组接受。A1 样品表现出较强的辛香和咸香香气, 最弱的腥臭或者油脂香气。这可能是由于香辛料质量分数过大, 导致其在掩盖了猪肉汤腥臭异味特征的同时, 影响了猪肉汤原有的油脂香气, 使整体风味不均衡。A2 样品在腥臭、酸香和油脂的属性上较为突出, 其整体异味感偏重, 感官较差。A4 样品的香气属性整体偏弱, 可能是由于单一香辛料的质量分数少, 使辛香和肉香香气没有很好地挥发出来, 因而导致该样品风味不足。

2.2 电子鼻结果分析

电子鼻技术是近年来发展的一种风味分析新技

术, 用于挥发性物质的分析、识别和检测。电子鼻在检测样品时, 无需对风味物质进行分离, 即可快速得到样品风味成分的整体信息^[11-12]。该技术已在酱卤肉香辛料质量分数的鉴别方面得到应用^[13]。气味主成分分析结果如图 2 所示。分析中主成分的累计贡献率越大, 则主成分越能清楚反映各个指标的信息^[14]。

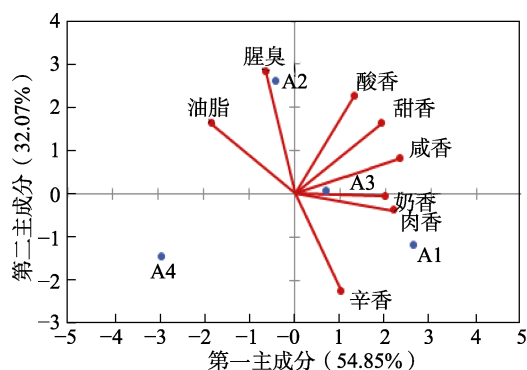


图 2 不同质量分数的组合香辛料猪肉汤气味主成分分析图

Fig. 2 Principal component analysis of odor of pork broth with different mass fraction of combined spices

由图 2 可见, 第一主成分和第二主成分的总贡献率为 86.92%, 表明其可以代表肉汤气味的主要特征。各样品在坐标轴上的分离程度较大, 说明不同质量分数组合香辛料猪肉汤之间的气味差异较大。A1 样品与辛香具有较高相关度, 这可能是该样品中单一香辛料质量分数过高导致, A2 样品则与腥臭和油脂香气的相关度较高, 这一结果与感官评价结果一致。A3 样品位于第一主成分和第二主成分的正半轴上, 与甜香、咸香和酸香的香气属性相关度较高, 且与其他 3 个样品可以很好地进行区分。

2.3 GC-MS 结果分析

采用 SAFE 结合 GC-MS 对 4 个不同质量分数的香辛料猪肉汤挥发性成分进行分析, 其总离子流图如图 3 所示, 种类及相对含量如表 1 所示。

由图 3 和表 1 可知, 在所有样品中共同鉴定出 56 种挥发性化合物, 包括 10 种萜烯类、12 种醛类、12 种醇类、4 种酮类、4 种酯类、2 种醚类、2 种酚类、2 种酸类、5 种含硫类、3 种杂环类。已有研究表明, 正己醛、正庚醛、正壬醛、(E)-2-庚烯醛、(2E,4E)-癸二烯醛、1-戊烯-3-醇、2-辛烯-3-醇、3-羟基-2-丁酮、羟基丙酮和 2-正戊基咪唑等物质在清炖猪肉汤中被检出, 且被证明是关键性香气化合物^[15-17]。添加组合香辛料后, 肉汤中增加了如肉桂醛、柠檬烯、桉叶油醇、芳樟醇和茴香脑等香辛料特有的植物成分^[18-20]。随着组合香辛料质量分数的升高, 样品中所含挥发性物质的总相对含量逐渐提高。

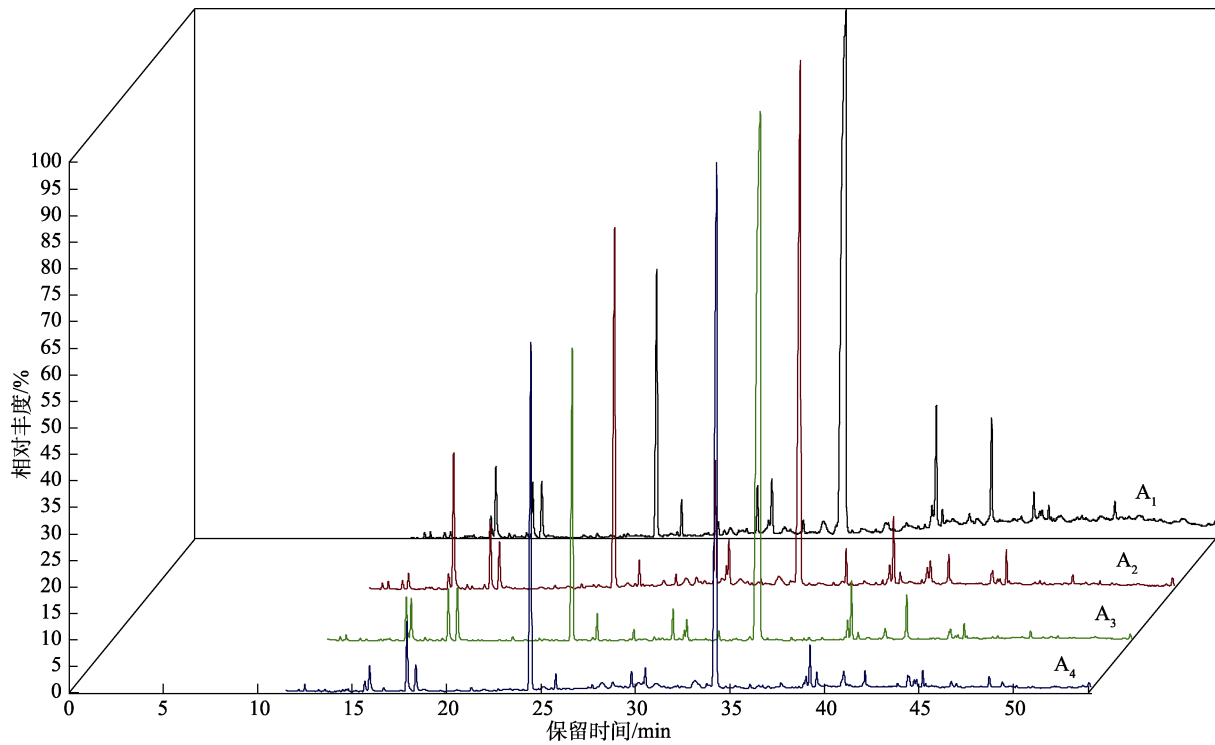


图 3 不同质量分数的组合香辛料猪肉汤挥发性风味物质的总离子流图

Fig. 3 Total ion flow diagram of volatile flavors in pork broth with different mass fraction of combined spices

表 1 组合香辛料猪肉汤 A1、A2、A3 和 A4 样品的 GC-MS 结果

Table 1 GC-MS results of combined spice pork broth A1, A2, A3 and A4 samples

序号	名称	相对含量/(ng/g)				RI	定性方法
		A1	A2	A3	A4	文献值/计算值	
萜烯类							
1	茨烯	43.100 ± 1.957	35.871 ± 2.900	30.095 ± 2.307	12.355 ± 1.196	1080/1105	RI、MS、S
2	β-蒎烯	48.459 ± 1.308	57.988 ± 4.979	17.640 ± 1.084	11.216 ± 1.088	1097/1132	RI、MS、S
3	α-水芹烯	51.259 ± 1.273	89.505 ± 3.729	13.707 ± 0.719	15.310 ± 1.206	1162/1139	RI、MS、S
4	3-蒎烯	19.384 ± 0.755	6.148 ± 0.344	13.939 ± 0.647	6.882 ± 0.662	1162/1168	RI、MS、S
5	月桂烯	13.726 ± 1.728	6.323 ± 0.604	2.512 ± 0.128	3.559 ± 0.145	1181/1178	RI、MS、S
6	松油烯	22.284 ± 2.988	14.717 ± 1.468	6.420 ± 0.804	8.367 ± 0.153	1187/1199	RI、MS、S
7	d-柠檬烯	261.163 ± 24.534	202.086 ± 4.278	105.879 ± 9.791	66.193 ± 5.321	—/1215	MS、S
8	γ-松油烯	23.956 ± 1.030	19.562 ± 2.296	12.771 ± 0.501	2.611 ± 0.457	1260/1258	RI、MS、S
9	α-蒎烯	14.674 ± 0.855	8.024 ± 0.195	5.540 ± 0.799	4.364 ± 0.163	1493/1513	RI、MS、S
10	β-石竹烯	49.974 ± 5.284	11.527 ± 1.051	0.177 ± 0.021	0.141 ± 0.018	1579/1610	RI、MS、S
合计		547.979	451.751	208.680	130.998		
醛类							
11	正己醛	43.570 ± 0.936	39.136 ± 3.770	35.790 ± 2.379	35.470 ± 2.895	1097/1113	RI、MS、S
12	正庚醛	10.317 ± 0.556	9.427 ± 0.401	7.334 ± 0.825	7.182 ± 0.223	1197/1199	RI、MS、S
13	(E)-2-庚烯醛	7.674 ± 0.570	8.321 ± 0.567	5.38 ± 0.473	3.470 ± 0.280	1334/1331	RI、MS、S
14	正壬醛	38.252 ± 1.720	23.398 ± 2.032	34.091 ± 3.244	25.090 ± 2.249	1390/1400	RI、MS、S
15	(E)-2-辛烯醛	9.643 ± 0.655	7.604 ± 0.512	7.102 ± 0.485	4.747 ± 0.358	1434/1436	RI、MS、S
16	苯甲醛	32.130 ± 0.839	17.406 ± 1.113	25.713 ± 1.334	10.858 ± 0.846	1508/1525	RI、MS、S
17	(E)-2-癸烯醛	33.621 ± 3.634	7.969 ± 0.420	13.717 ± 0.875	5.524 ± 0.172	1630/1637	RI、MS、S
18	橙花醛	20.549 ± 2.042	20.513 ± 1.321	16.880 ± 0.713	12.298 ± 0.295	—/1733	MS、S
19	(2E,4E)-癸二烯醛	48.831 ± 6.762	39.798 ± 0.400	39.682 ± 2.923	37.599 ± 6.419	1815/1813	RI、MS、S
20	邻甲氧基苯甲醛	38.311 ± 2.247	26.633 ± 8.311	26.391 ± 1.864	20.334 ± 1.768	1941/1962	RI、MS、S

续表 1

序号	名称	相对含量/(ng/g)				RI 文献值/计算值	定性方法
		A1	A2	A3	A4		
醛类							
21	肉桂醛	122.374 ± 3.613	72.411 ± 3.588	55.447 ± 4.331	88.746 ± 6.011	2033/2038	RI、MS、S
22	香兰素	23.272 ± 2.504	15.147 ± 1.299	8.235 ± 0.503	8.891 ± 0.484	2540/2572	RI、MS、S
合计		428.544	287.763	275.762	260.209		
醇类							
23	正丁醇	1.622 ± 0.170	1.051 ± 0.009	1.606 ± 0.010	1.210 ± 0.125	1166/1148	RI、MS、S
24	1-戊烯-3-醇	3.250 ± 0.176	5.702 ± 0.308	5.002 ± 0.184	3.472 ± 0.331	1158/1163	RI、MS、S
25	桉叶油醇	596.770 ± 7.436	885.563 ± 77.870	327.007 ± 21.647	163.333 ± 12.795	1199/1224	RI、MS、S
26	1-戊醇	34.417 ± 0.229	30.529 ± 1.147	29.033 ± 1.518	23.948 ± 2.340	1252/1248	RI、MS、S
27	1-辛烯-3-醇	27.526 ± 0.113	30.126 ± 1.905	22.335 ± 1.702	13.321 ± 0.866	1451/1443	RI、MS、S
28	芳樟醇	281.800 ± 2.863	160.626 ± 11.915	205.688 ± 15.606	92.123 ± 6.361	1534/1542	RI、MS、S
29	4-萜烯醇	189.156 ± 2.953	72.028 ± 5.850	85.997 ± 6.059	24.164 ± 1.648	1572/1600	MS、S
30	糠醇	20.151 ± 1.021	21.062 ± 0.168	22.123 ± 1.343	12.857 ± 1.014	1635/1644	RI、MS、S
31	α -松油醇	39.200 ± 0.762	28.273 ± 1.541	73.720 ± 5.670	9.177 ± 0.360	1680/1689	RI、MS、S
32	苯甲醇	14.824 ± 0.217	14.101 ± 0.069	13.885 ± 0.765	13.418 ± 0.724	1844/1868	RI、MS、S
33	3-苯丙醇	2.168 ± 0.441	2.851 ± 0.474	0.290 ± 0.040	0.211 ± 0.001	2022/2033	MS、S
34	(E)-肉桂醇	75.827 ± 4.728	34.036 ± 1.367	31.299 ± 1.957	48.223 ± 4.380	2290/2289	MS、S
合计		1286.711	1285.948	817.985	398.044		
酮类							
35	2,3-戊二酮	2.400 ± 0.177	1.453 ± 0.123	2.243 ± 0.443	2.647 ± 0.301	1083/1095	RI、MS、S
36	3-羟基-2-丁酮	463.718 ± 10.138	403.724 ± 27.524	424.346 ± 29.024	452.938 ± 0.651	1287/1290	RI、MS、S
37	羟基丙酮	516.672 ± 5.601	306.056 ± 15.98	467.078 ± 36.62	182.125 ± 3.565	1290/1294	RI、MS、S
38	6-甲基-5-庚烯-2-酮	9.962 ± 0.346	4.287 ± 0.300	7.003 ± 0.471	2.892 ± 0.146	1336/2340	RI、MS
合计		992.752	715.520	900.670	640.602		
酯类							
39	乙酸龙脑酯	30.980 ± 0.686	12.818 ± 0.163	6.955 ± 0.189	1.632 ± 0.178	1545/1583	RI、MS
40	γ -丁内酯	39.459 ± 0.854	51.822 ± 2.854	30.476 ± 2.975	40.295 ± 4.852	1600/1631	RI、MS
41	δ -癸内酯	2.994 ± 0.012	2.376 ± 0.043	3.666 ± 0.939	1.959 ± 0.133	2209/2206	RI、MS、S
42	苯甲酸苄酯	4.092 ± 0.147	6.076 ± 0.816	3.427 ± 0.269	6.280 ± 0.513	2636/2647	RI、MS、S
合计		77.525	73.092	44.524	50.166		
醚类							
43	4-烯丙基苯甲醚	375.626 ± 2.723	747.925 ± 56.299	243.419 ± 18.899	101.138 ± 8.054	1661/1666	RI、MS
44	茴香脑	13562.029 ± 41.377	12405.633 ± 4.038	11936.264 ± 8.500	4252.754 ± 28.106	1815/1830	RI、MS、S
合计		13937.655	13153.558	12179.683	4353.892		
酚类							
45	甲基丁香酚	33.096 ± 4.463	28.447 ± 2.061	7.932 ± 0.770	8.781 ± 0.233	2030/2002	RI、MS、S
46	丁香酚	16.418 ± 0.865	12.133 ± 4.547	1.819 ± 0.425	3.623 ± 0.482	2167/2162	RI、MS、S
合计		49.514	40.580	9.751	12.404		
酸类							
47	正壬酸	5.589 ± 0.453	167.216 ± 16.432	1.389 ± 0.162	13.908 ± 1.402	2144/2150	RI、MS、S
48	肉豆蔻酸	19.84 ± 1.866	14.008 ± 1.428	7.647 ± 0.630	11.274 ± 1.834	2674/2703	RI、MS、S
合计		25.429	181.224	9.036	25.182		
含硫类							
49	二丙基二硫	10.695 ± 0.535	5.069 ± 0.341	6.230 ± 0.483	3.941 ± 0.340	1365/1388	RI、MS、S
50	二甲基砒	26.446 ± 1.193	19.690 ± 1.248	25.999 ± 2.109	24.513 ± 1.655	1912/1899	RI、MS、S
51	4-甲基-5-(β -羟乙基)噻唑	21.240 ± 0.583	15.992 ± 4.695	20.294 ± 1.307	14.212 ± 0.992	—/2313	MS、S

续表 1

序号	名称	相对含量/(ng/g)				RI	定性方法
		A1	A2	A3	A4	文献值/计算值	
含硫类							
52	2,3-二氢噻吩	10.032 ± 0.312	9.150 ± 0.927	5.934 ± 0.508	6.579 ± 0.419	—/2336	MS
53	2,5-二氢噻吩	39.206 ± 3.745	23.139 ± 2.387	22.106 ± 1.801	22.225 ± 1.403	—/2387	MS
合计		107.619	73.040	80.563	71.470		
杂环类							
54	2-正戊基呋喃	6.531 ± 0.448	5.819 ± 0.552	7.074 ± 0.398	4.317 ± 0.424	1229/1239	RI、MS、S
55	2-甲基四氢呋喃-3-酮	10.135 ± 1.185	5.074 ± 0.697	6.274 ± 0.619	4.585 ± 0.471	1260/1271	RI、MS
56	4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮	127.034 ± 11.638	132.104 ± 9.749	146.060 ± 14.086	60.242 ± 2.487	2031/2016	RI、MS、S
合计		143.7	142.997	159.408	69.144		
总计		17597.428	16405.473	14686.062	6012.111		

注：“—”表示未检出；定性方法中 RI 为保留指数定性、MS 为质谱定性、S 为标准品定性。

共检测出醛类物质 12 种，是香辛料猪肉汤中种类最丰富的化合物之一。肉桂醛是所有肉汤中相对含量最多的醛类，是桂皮中最主要的挥发性风味物质，呈现出浓郁的甜香、辛香和肉桂香气^[19]。柠檬醛主要由生姜所提供，呈现出柠檬的青甜香气^[20]。两者在肉汤中的相对含量均随着香辛料质量分数的增加而上升，这也是导致 A1 样品呈现较强辛香气属性的原因之一。除添加香辛料直接引入的醛类物质外，脂肪降解及某些氨基酸的 Strecker 降解也是产生醛类物质的关键途径^[21-23]。在 4 个样品中相对含量均较高的物质是正己醛和(2E,4E)-癸二烯醛，这与相关研究的结果基本一致^[24-25]，是亚油酸氧化的主要产物^[26-27]，其相对含量随着香辛料质量分数的增加呈现逐渐上升的趋势，表明香辛料中某些特定的活性成分可能在猪肉炖煮过程中对脂肪氧化产物的生成有影响。醛类物质的气味检测阈值较低，BA 等^[25]的研究证明，其是对熟肉香气有较大贡献的物质。当醛类物质在样品中以高浓度存在时，则会对整体风味轮廓产生消极影响。这可能是造成 A2 样品呈现较强烈油脂香气的原因。而 A3 样品中醛类物质相对含量适中，使其整体香气轮廓更加和谐。

萜烯类物质主要来源于香辛料的直接引入，随着香辛料质量分数的增加，萜烯类物质的相对含量也逐渐增加。郭胜男等^[28]和黎强等^[29]对八角中的挥发性香气物质进行分析表明，茨烯、3-萜烯、月桂烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、 α -水芹烯和松油烯是八角中辛香风味的重要来源。袁华伟等^[30]在生姜和桂皮中也检测出茨烯、 α -蒎烯和 β -蒎烯。TAKAKURA 等^[31]在对月桂叶香气成分的研究中发现， α -蒎烯和 β -蒎烯为月桂叶中的挥发性萜烯。

醇类物质也是香辛料猪肉汤中种类较丰富的物质之一。饱和醇的阈值普遍较高，对香辛料肉汤的

整体风味轮廓影响较小。而不饱和醇，如脂质降解产生的 1-辛烯-3-醇，具有蘑菇和泥土香气，且阈值较低，对风味的形成有较大影响^[32]。CHANG 等^[17]研究发现，添加组合香辛料后 1-辛烯-3-醇的相对含量明显提高，表明香辛料中某些植物化合物可能促进了脂质的降解。由表 1 可知，1-辛烯-3-醇的相对含量在 A2 样品中最高，这可能是造成该样品腥臭气属性最强的原因之一。芳樟醇存在于八角和月桂叶中，4-萜烯醇和 3-苯丙醇存在于八角中，而桉叶油醇和 α -松油醇存在于八角和生姜中。

酯类物质通常具有甜香和果香香气，可由酸和醇通过酯化反应生成。其中，内酯主要由脂肪酸降解产生的羧基酸经过分子内环化生成^[33]。乙酸龙脑酯呈现清凉的青草甜香， γ -丁内酯和 δ -癸内酯则呈现乳脂和奶香香气，在桂皮水煮液中被鉴定出苯甲酸苄酯，其表现为杏仁香气。周慧敏等^[34]在用食用盐腌制的风干猪肉中也检测出 γ -丁内酯。酯类物质在 A1 样品中的相对含量最高，这可能是导致 A1 样品呈现出奶香香气属性的主要原因。

酮类物质产生的主要途径有美拉德反应和脂肪氧化两种^[35]，其中，不饱和酮类物质是油脂味及动物特征风味的主要来源^[36]。酮类物质的相对含量较高，其中，3-羟基-2-丁酮和羟基丙酮在不添加香辛料的猪肉汤中均被检测出来^[17,37]，香辛料的添加使这两种物质的相对含量明显提高，说明香辛料中某些特定的植物化合物可能促进了 3-羟基-2-丁酮和羟基丙酮的生成，给肉汤的整体风味轮廓增加了类似酸奶的甜香香气。OSWELL 等^[38]在桂皮的挥发性化合物中检测出 6-甲基-5-庚烯-2-酮，其呈现果香、清香气，对肉香香气有增强作用。A1 样品中 6-甲基-5-庚烯-2-酮的相对含量最高，对该样品中强烈肉香气形成有较大的贡献。

杂环类物质中,呋喃结构的特征是环上带有氧原子,主要来源于碳水化合物的脱水重排或脂肪酸的氧化^[39]。杂环类物质总相对含量随着香辛料质量分数的增加呈先升后降的趋势。具有黄油香气的2-正戊基呋喃主要来源于亚油酸的氧化^[40],HAN等^[41]研究认为,2-正戊基呋喃是熟肉制品中重要的挥发性化合物。与不添加香辛料炖煮的猪肉汤相比^[17],2-正戊基呋喃在添加香辛料后的相对含量明显增加,表明香辛料的加入可能促进了亚油酸的氧化过程。4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)呋喃酮的变化较为明显,且在A3样品中相对含量最高,该物质具有较强的焦糖香气,使A3样品呈现出最强的甜香香气属性。

醚类物质中,茴香脑是香辛料肉汤中检测出的相对含量最高的化合物,且其相对含量随着香辛料质量分数的增加而增大,4-烯丙基苯甲醚则具有类似大茴香香气,两种化合物均存在于八角中,是香辛料中特有的香气化合物。

C₁₂以上的直链羧酸挥发性较低,对肉汤的香气贡献较低,C₆~C₁₁羧酸的挥发性相对较高,对肉汤的香气有较大影响。正壬酸呈现脂肪香气,A2样品中正壬酸相对含量最大,这可能是导致该样品呈现较强油脂香气的原因。

酚类物质,如丁香酚和甲基丁香酚都是月桂叶、桂皮和八角的特征香气化合物,均呈现出丁香、茴香香气,且在A1样品中相对含量最高,使该样品呈现出最强的辛香香气属性。含硫物质中,二丙基二硫呈现出浓郁刺鼻的葱香香气,被认为是葱属植物中重要的挥发性香气物质,在A1样品中相对含量最高,使其呈现出较强的辛香香气最高。

3 结论

通过感官分析及电子鼻对4个不同质量分数组合香辛料猪肉汤进行了分析评价,结果表明,4个样品的香气轮廓存在较大差异,香辛料质量分数对猪肉汤的风味有影响。此外,确定了最优组合香辛料质量分数为A3样品(0.130%八角、0.050%月桂叶、0.027%桂皮、0.800%香葱和0.130%生姜),其具有较强肉香、甜香香气,整体风味轮廓最和谐。

采用SAFE结合GC-MS对4个不同质量分数香辛料猪肉汤中的挥发性成分进行了分析,共鉴定出56种挥发性化合物。组合香辛料的添加直接引入了肉桂醛、*d*-柠檬烯、桉叶油醇、芳樟醇和茴香脑等香辛料特有的植物化合物。随着组合香辛料质量分数的增加,肉汤中挥发性化合物总相对含量上升。

在4个样品中,正己醛、(2*E*,4*E*)-癸二烯醛的相对含量与组合香辛料质量分数呈正相关,而1-辛烯-3-

醇、3-羟基-2-丁酮及2-正戊基呋喃的相对含量在4个样品中均较高且具有较明显变化,表明香辛料中某些活性成分可能在炖煮过程中对脂肪氧化、脂质降解及美拉德反应过程起促进作用。其机理还需进一步实验确定。

参考文献:

- [1] SUN B G (孙宝国). The development of meat flavor technology[J]. Food Science (食品科学), 2004, 25(10): 339-342.
- [2] LI J (李敬), YANG Y Y (杨媛媛), ZHAO Q Y (赵青余), et al. Research progress on the relationship between meat flavor precursors and flavor[J]. Chinese Journal of Animal Science (中国畜牧杂志), 2019, 55(11): 1-7.
- [3] MENG W Y (孟维一), GU J (古瑾), XU Q Q (徐淇淇), et al. Analysis of volatile flavor compounds in pork meat from different carcass locations and breeds by gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food Science (食品科学), 2021, 42(24): 206-212.
- [4] SUI H W (眭红卫), XU M N (许睦农). Research progress on phytochemicals in natural spices and their physiological activities[J]. China Condiment (中国调味品), 2017, 42(5): 176-180.
- [5] PENG L (彭林), LI M Z (李明泽), REN W J (任文瑾), et al. The advance of physiology functions of spices[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2012, 38(2): 157-162.
- [6] QIN Y X (秦艳秀). Effects of reused spices on volatile flavor compounds of pork broth[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University (上海海洋大学), 2019.
- [7] LI Y L (李云龙). Impact of three phytochemicals from spices on the nutrient release and flavor formation in the beef soup[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University (上海海洋大学), 2020.
- [8] EMBUSCADO M. Spices and herbs: Natural sources of antioxidants-A mini review[J]. Journal of Functional Foods, 2015, 18: 811-819.
- [9] JI Y Y (姬云云), TIAN H L (田洪磊), ZHAN P (詹萍), et al. Optimizing of the amount of spices in stewed mutton soup using BP neural network and genetic algorithm[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报), 2021, 21(3): 128-137.
- [10] LIU Y (刘颜), ZHANG X G (张兴国), XIE F (谢飞), et al. Effect of natural spices on the volatile flavor of stewed mutton[J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences (江苏农业学报), 2021, 37(4): 1016-1024.
- [11] ZHANG M (张慢). Flavor formation mechanism of braised meat soup and optimization of electrical stewpot cooking process[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2019.
- [12] YANG J (杨静). Study on aroma characteristics and active aroma of green pepper[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University (西南交通大学), 2015.
- [13] SUN L X (孙灵霞), ZHAO G M (赵改名), LI M Y (李苗云), et al. Effects of various amounts of star anise (*Illicium verum*) on volatile compounds in marinated chicken drumsticks[J]. Modern Food Science and Technology (现代食品科技), 2015, (11): 324-331.
- [14] WANG T R (王铁儒), GUO L (郭丽), MA M (马曼), et al. Analysis of volatile aroma compounds in kiwi wine co-fermentation with different yeasts by SPME-GC-MS combined with electronic nose[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2021, 42(16): 119-128.
- [15] XU Y X (徐永霞), CHEN Q C (陈清婵), WU P (吴鹏), et al. Characterization of aroma components in stewed pork broth by GC-O[J]. Food Science (食品科学), 2011, 32(18): 274-277.
- [16] WANG M (王蒙), HOU L (侯莉), CAO C C (曹长春), et al. Characterization of the aroma compounds in stewed pork broth[J]. Food Science (食品科学), 2015, 36(24): 105-111.
- [17] CHANG Y, WANG S Q, CHEN H T, et al. Characterization of the key aroma compounds in pork broth by sensory-directed flavor analysis[J]. Journal of Food Science, 2021, 86(11): 4932-4945.
- [18] QIN Y X (秦艳秀), CAI D D (蔡丹丹), FAN Y X (樊玉霞), et al.

- Effect of repeated cooking with bay leaf on volatile flavor components of meat broth[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2019, 40(20): 271-277, 284.
- [19] ZHOU F (周峰), JI B P (籍保平), LI B (李博), *et al.* Study on distillation, purification and identification of components in cinnamon essential oil[J]. Food Science (食品科学), 2006, 27(4): 59-61.
- [20] HUANG X S (黄雪松), CHEN Y X (陈雅雪). Comparison of the flavor material between fresh and dried ginger by GC-MS[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology (中国食品学报), 2007, 7(5): 133-138.
- [21] GUAN H N (关海宁), XU X J (徐筱君), SUN W T (孙薇婷), *et al.* Recent progress in the formation mechanism an analytical method for characteristic flavor compounds in broth[J]. Meat Research (肉类研究), 2021, 35(1): 66-73.
- [22] ZHANG G S (张根生), WANG J R (王军茹), YUE X X (岳晓霞), *et al.* Research progress on the formation mechanism and changes of flavor substances in the processing of braised meat products[J]. China Condiment (中国调味品), 2021, 46(11): 195-200.
- [23] ELMORE J S, MOTTERM 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 Agriculture and Food Chemistry, 1999, 47(4): 1619-1625.
- [24] WANG R H (王瑞花), CHEN J C (陈健初), YE X Q (叶兴乾), *et al.* Effects of Chinese rice wine on changes in volatile flavor compounds during stewing pork[J]. Modern Food Science and Technology (现代食品科技), 2015, 31(12): 406-415.
- [25] BA H V, SEO H W, SEONG P N, *et al.* Live weights at slaughter significantly affect the meat quality and flavor components of pork meat[J]. Animal Science Journal, 2019, 90(5): 667-679.
- [26] CUI Y Y (崔艺燕), MA X Y (马现永). Recent advances in the research on pork flavor compounds[J]. Meat Research (肉类研究), 2017, 31(6): 55-60.
- [27] RAMIREZ M R, ESTEVEZ M, MORCUENDE D, *et al.* Effect of the type of frying culinary fat on volatile compounds isolated in fried pork loin chops by using SPME-GC-MS[J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2004, 52(25): 7637-7643.
- [28] GUO S N (郭胜男), LU J Q (卢金清), CAI J L (蔡君龙), *et al.* Comparative analysis of volatile components of *Anisi Stellati Fructus* from different places of origin by HS-SPME-GC-MS combined with chemometrics[J]. China Condiment (中国调味品), 2015, 40(11): 33-37.
- [29] LI Q (黎强), LU J Q (卢金清), GUO S N (郭胜男), *et al.* GC-MS comparison of volatile constituents extracted from *Fructus Anisi Stellati* by SPME and SD[J]. China Condiment (中国调味品), 2014, 39(7): 107-109.
- [30] YUAN H W (袁华伟), YIN L G (尹礼国), XU Z (徐洲), *et al.* Analysis of volatile components in six spices by SPME/GC-MS[J]. China Condiment (中国调味品), 2018, 43(9): 151-159.
- [31] TAKAKURA Y, OSANAI H, MASUZAWA T, *et al.* Characterization of the key aroma compounds in chicken soup stock using aroma extract dilution analysis[J]. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 2014, 78(1): 124-129.
- [32] PHAM A J, SCHILLING M W, MIKEL W B, *et al.* Relationships between sensory descriptors, consumer acceptability and volatile flavor compounds of American dry-cured ham[J]. Meat Science, 2008, 80(3): 728-737.
- [33] ZHAO J, WANG M, XIE J C, *et al.* Volatile flavor constituents in the pork broth of black-pig[J]. Food Chemistry, 2017, 226: 51-60.
- [34] ZHOU H M (周慧敏), ZHANG S L (张顺亮), CHENG X Y (成晓瑜), *et al.* Effect of salt dosage on volatile flavor compounds in air-dried pork[J]. Meat Research (肉类研究), 2017, 31(4): 23-28.
- [35] CALKINS C R, HODGEN J M. A fresh look at meat flavor[J]. Meat Science, 2007, 77(1): 63-80.
- [36] ZHU J J (朱建军), WANG X Y (王晓宇), HU P (胡萍), *et al.* Changes of volatile flavor compounds during Guizhou bacon processing [J]. Food and Machinery (食品与科技), 2013, 29(4): 20-23.
- [37] BI J C, LI Y, YANG Z, *et al.* Effect of different cooking times on the fat flavor compounds of pork belly[J]. Journal of Food Biochemistry, 2022, 46(8): 1-12.
- [38] OSWELL N J, THIPPAREDDI H, PEGG R B. Practical use of natural antioxidants in meat products in the U.S.: A review[J]. Meat Science, 2018, 145: 469-479.
- [39] HAO Y R (郝雅茹), YAN C (闫苍), LI S G (李书国). A review on furan formation mechanism, dynamics and mitigation strategies in heat-processed foods[J]. Food Science and Technology (食品科技), 2021, 46(1): 69-75.
- [40] APARICIO R, MORALES M T, ALONSO M V. Relationship between volatile compounds and sensory attributes of olive oils by the sensory wheel[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1996, 73(10): 1253-1264.
- [41] HAN D, ZHANG C H, FAUCONNIER M L, *et al.* Characterization and comparison of flavor compounds in stewed pork with different processing methods[J]. LWT-Food Science & Technology, 2021, (1): 1-10.

(上接第 1477 页)

- [19] AN W, MA J Z, XU Q N. Bio-template synthesis of MgAl layered double hydroxide with enhanced flame retardant property for leather finishes[J]. Applied Surface Science, 2021, 551(20): 149409.
- [20] MU C L, REN J H, CHEN H, *et al.* Graphitic carbon nitride/zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticles with antibacterial properties for textile coating[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(10): 10634-10644.
- [21] JING Y Q, WANG J N, YU B H, *et al.* A MOF-derived ZIF-8@Zn_{1-x}Ni_xO photocatalyst with enhanced photocatalytic activity[J]. RSC Advances, 2017, 7(67): 42030-42035.
- [22] WANG Y, WANG L, LIU R Z, *et al.* Casein templated synthesis of porous perovskite and its application in visible-light photocatalytic degradation of methylene blue[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, 103: 104597.
- [23] FAN Q Q (范倩倩). Casein micelle-templated porous TiO₂ composite and its application in functional coatings[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2019.
- [24] ZHANG Y X (张元霞). Functional leather coatings based on mesoporous hollow SiO₂ microspheres[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2021.
- [25] SU Z P, ZHANG M Y, LU Z Q, *et al.* Functionalization of cellulose fiber by *in situ* growth of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals for preparing a cellulose-based air filter with gas adsorption ability[J]. Cellulose, 2018, 25(3): 1997-2008.
- [26] LIU X B (刘晓斌). Review on zeolitic imidazolate frameworks-8 based nano antibacterial agent materials[J]. Continuing Medical Education (继续医学教育), 2022, 36(6): 165-168.
- [27] SUN M L, LIU Y, JIAO K, *et al.* A periodontal tissue regeneration strategy *via* biphasic release of zeolitic imidazolate framework-8 and FK506 using a uniaxial electrospun Janus nanofiber[J]. Journal of Material Chemistry B, 2022, 10(5): 765-778.
- [28] YANG D S (杨宕莎), WANG K Q (王康琪), ZHU Y Y (朱妍妍), *et al.* Preparation of nano ZIF-8@short carbon fibers and its effects on the flame retardancy, smoke suppression and mechanical properties of epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报), 2022, 39(4): 1559-1569.
- [29] XIE J, SHI X W, ZHANG M, *et al.* Improving the flame retardancy of polypropylene by nano metal-organic frameworks and bioethanol coproduct[J]. Fire and Materials, 2019, 43(4): 373-380.
- [30] LIU L J (刘连静). Study on the modification of PVDF mixed matrix membrane by zeolite imidazole ester framework[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology (上海应用技术大学), 2021.