

谢建春 编著

现代 香味分析技术及应用



 中国标准出版社

现代香味分析技术及应用

谢建春 编著

中国标准出版社

北京

图书在版编目(CIP)数据

现代香味分析技术及应用/谢建春编著. —北京: 中国标准出版社, 2008

ISBN 978-7-5066-5067-0

I. 现… II. 谢… III. 香料-化学分析 IV. TQ651

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 165463 号

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街 16 号

邮政编码: 100045

网址 www.spc.net.cn

电话: 68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 14.25 字数 330 千字

2008 年 11 月第一版 2008 年 11 月第一次印刷

*

定价 30.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话: (010)68533533

前 言

现代香味分析始于 20 世纪 60 年代气相色谱及随后的气相色谱-质谱联用的出现,距今已有 40 多年的历史。如今,多种现代分析仪器的应用使得香味分析工作得心应手,即使是极复杂的天然香味样品,往往也能迎刃而解。

香味分析是香料化学的眼睛和先锋,通过分析天然香味的构成,如肉香味、鲜花香味,人们可以发现新的香味分子,促进新型香精的创制和发展。从实用的角度看,香味分析是食品行业、日化行业、香料香精行业检测产品质量、监控生产工艺的手段;香味分析还是香精配方剖析,模拟仿制优秀香精产品的基本方法。

随着现代分析仪器的广泛使用,每年都有大量的文献报道香味分析的 latest 发展及研究成果。但国内较系统地介绍香味分析的书籍还很少。香味分析包括香味的化学组成分析和香味性能评价两个方面。本书主要从仪器分析角度对这两个方面的工作进行了论述,而对常规的酸碱滴定、折光率测定等理化分析方法及人工感官评价没有涉及。本书的写作,参考了国内外近年发表的二百余篇文献资料和本人的的一些工作。全书共五章。首先第 1 章对“香味及香味分析”的基本内容进行介绍,然后从“香味样品的分离分析”(第 2 章)、“香味样品的制备”(第 3 章)、“香味的测量与评价”(第 4 章)三个方面对现代香味分析技术进行了较详细的论述。在最后一章(第 5 章),以实例的形式诠释了这些技术结合起来在食品香味分析中的应用。对于气相色谱、气-质联机等其他书籍常涉及的内容,本书着重从分析香味物质的应用上对其进行撰写,以突出实用性。

本书参考和引用了国内外多位专家学者的研究成果,在此对他们表示衷心的感谢。本书出版过程中,得到了北京市党建组织部优秀人才项目的资助(项目资助号 20081E0500300131)和中国标准出版社编辑同志的热情帮助,在此深表谢意。

本书的编著得到了北京工商大学化学与环境工程学院及香料课

题组的大力支持。孙宝国副校长在选题及内容上都给予了宝贵的意见及建议。钟秋、程劼、王帅斌、沙爽、刘晶鑫等五位同志,参与了第3章部分资料的收集及整理工作。此外,本书的撰写还得到了黄明泉、郑福平、刘玉平、田红玉四位同志的支持和帮助,在此一并表示衷心的感谢。

本书可供食品、香料香精、日化及其他相关领域从事分析工作的研究人员、技术人员、高校的教师及研究生等参考。由于时间仓促及水平有限,书中难免有错误或不妥之处,恳请各位同行专家和读者批评指正。

谢建春

2008年9月1日

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 香味	1
1.1.1 嗅觉香味	1
1.1.2 味觉香味	4
1.1.3 化学刺激	5
1.2 香味分析	5
参考文献	6
第 2 章 香味成分的分离分析	7
2.1 气相色谱	7
2.1.1 气相色谱的特点	7
2.1.2 气相色谱仪的构成	8
2.1.3 气相色谱检测器	9
2.1.4 气相色谱固定相	10
2.1.5 毛细管气相色谱	14
2.1.6 气相色谱分离条件的选择	15
2.1.7 气相色谱柱的程序升温	16
2.1.8 气相色谱的定性分析	17
2.1.9 气相色谱定量分析	18
2.1.10 气相色谱在香味分析中的应用	23
2.2 气相色谱-质谱联用(GC-MS)	25
2.2.1 简介	25
2.2.2 气-质联机的构成	25
2.2.3 气-质联机分析方法	31
2.2.4 气-质联机分析结果的表示	31
2.2.5 气-质联机定性分析	33
2.2.6 气-质联机定量分析	34
2.2.7 气-质联机在香味分析中的应用	34

2.3 气相色谱-红外光谱(GC-IR)	38
2.3.1 概述	38
2.3.2 GC-IR 的构成及工作原理	39
2.3.3 GC-IR 分析条件的选择	40
2.3.4 GC-IR 提供的信息	40
2.3.5 GC-IR 在香味分析中的应用	42
2.4 全二维气相色谱(GC×GC)	43
2.4.1 概述	43
2.4.2 全二维气相色谱的调制器	44
2.4.3 全二维气相色谱的色谱柱和检测器	46
2.4.4 全二维气相色谱定性、定量方法	46
2.4.5 全二维气相色谱在香味分析中的应用	46
2.5 高效液相色谱(HPLC)	47
2.5.1 概述	47
2.5.2 高效液相色谱仪	48
2.5.3 高效液相色谱法的类型	49
2.5.4 高效液相色谱分析方法的选择	54
2.5.5 高效液相色谱的流动相溶剂	55
2.5.6 高效液相色谱的定性与定量分析	56
2.5.7 高效液相色谱法在香味分析中的应用	56
2.6 液相色谱-质谱联用(LC-MS)	58
2.6.1 简介	58
2.6.2 API 接口	58
2.6.3 LC-MS 对液相色谱的要求	60
2.6.4 LC-MS 的几个技术特点	60
2.6.5 应用实例——大蒜中亚磺酸硫酯类香味物质分析	60
参考文献	62
第3章 香味样品的制备	65
3.1 溶剂萃取	65
3.1.1 溶剂萃取香味物质的基本原理	65
3.1.2 萃取香味物质的溶剂	66
3.1.3 萃取方式及装置	67
3.1.4 萃取液的干燥、浓缩	69
3.1.5 色谱分析前的处理	70
3.1.6 溶剂萃取的优缺点	70
3.2 同时蒸馏萃取(SDE)	70
3.2.1 概述	70
3.2.2 同时蒸馏萃取的优缺点	71

3.2.3 SDE 的应用实例——荔枝皮的挥发性成分分析	72
3.3 溶剂辅助蒸发(SAFE)	73
3.3.1 概述	73
3.3.2 溶剂辅助蒸发的优缺点	73
3.3.3 SAFE 的应用及与 SDE 的比较	73
3.4 顶空取样(headspace sampling)	75
3.4.1 静态顶空	76
3.4.2 动态顶空	81
3.5 直接热脱附(DTD)	91
3.5.1 发展过程	91
3.5.2 影响直接热脱附分析的几个因素	92
3.5.3 定量分析	93
3.5.4 直接热脱附的应用及与动态顶空的比较	94
3.6 固相微萃取(SPME)	96
3.6.1 概述	96
3.6.2 SPME 取样方式	97
3.6.3 SPME 的纤维涂层	99
3.6.4 SPME 的脱附	100
3.6.5 SPME 的竞争吸附	101
3.6.6 SPME 的精度及定量分析	101
3.6.7 SPME 与其他分析方法的比较	101
3.6.8 固相微萃取在香味分析中的应用	106
3.7 搅拌棒吸附(SBSE)	110
3.7.1 概述	110
3.7.2 SBSE 萃取的优缺点	111
3.7.3 SBSE 的应用及与 SPME 的比较	112
3.8 超临界 CO₂ 流体萃取	114
3.8.1 简介	114
3.8.2 萃取装置与工艺流程	115
3.8.3 植物精油的超临界 CO ₂ 萃取	116
3.8.4 应用实例	118
3.9 顶空单液滴微萃取(HS-SDME)	120
3.9.1 简介	120
3.9.2 HS-SDME 的基本原理	120
3.9.3 影响萃取效率的因素	121
3.9.4 HS-SDME 在香味分析中的应用	122
3.10 固相萃取(SPE)	125
3.10.1 SPE 的分离原理	125
3.10.2 SPE 的吸附剂	126

3.10.3 SPE 的淋洗、洗涤和洗脱	127
3.10.4 固相萃取在香味分析中的应用	128
参考文献	129

第4章 香味的测量与评价

131

4.1 气相色谱-嗅觉探测(GC-O)	131
4.1.1 概述	131
4.1.2 GC-O 的工作原理	132
4.1.3 GC-O 的检测技术	133
4.1.4 GC-O 分析中的样品制备方法	137
4.1.5 GC-O 分析中的色谱条件	139
4.1.6 GC-O 中气味活性物质的筛选和鉴定	140
4.1.7 GC-O 技术的局限性	141
4.1.8 定量 GC-O 的发展——GC-“SNIF”方法	142
4.2 电子鼻	145
4.2.1 电子鼻的发展历史	145
4.2.2 电子鼻的工作原理	146
4.2.3 气体传感器阵列	147
4.2.4 信号处理系统	148
4.2.5 电子鼻在香料香精领域中的应用	148
4.2.6 非传感器型电子鼻的发展	151
4.3 电子舌	153
4.3.1 电子舌的组成及基本原理	153
4.3.2 电子舌在食品味觉识别中的应用	154
4.3.3 电子舌的不足及未来发展	155
参考文献	156

第5章 食品香味成分分析实例

159

5.1 水果香味成分分析实例	160
5.1.1 简介	160
5.1.2 猕猴桃香味成分分析——溶剂萃取/GC-MS、GC/GC-MS、 GC/GC-O 方法	160
5.1.3 黑莓香味成分分析——溶剂萃取、溶剂辅助蒸发/ GC-MS、GC-O 方法	163
5.2 蔬菜香味成分分析实例	166
5.2.1 简介	166
5.2.2 西红柿香味成分分析——动态顶空/GC-MS、GC-O 方法	166

5.3 谷类香味成分分析实例	168
5.3.1 简介	168
5.3.2 黑米饭特征香味成分分析——动态顶空/GC-MS、 GC-O、GC-FID 方法	168
5.4 酒类香味成分分析实例	173
5.4.1 简介	173
5.4.2 Madeira(马特拉)葡萄酒香味成分分析——动态顶空、 固相萃取/GC-O、GC-MS、GC-FID 方法	173
5.5 乳及乳制品香味成分分析实例	176
5.5.1 简介	176
5.5.2 鲜山羊奶酪特征香味成分分析——溶剂萃取、高真 空蒸馏/GC-MS、GC-O、GC-FID、感官评价方法	177
5.5.3 一种新西兰鲜牛奶香味成分分析——SAFE、液-液萃 取/GC-O、GC-MS 方法	181
5.6 咖啡香味成分分析	183
5.6.1 简介	183
5.6.2 新煮制小粒种(Arabica)咖啡饮料香味成分分析—— SPME、减压水蒸气蒸馏、溶剂萃取/GC-MS、GC-O 方法	184
5.7 茶香味分析实例	189
5.7.1 简介	189
5.7.2 茉莉花茶特征香味成分分析——固相萃取/GC-MS、 GC-O、GC-FID、感官评价方法	190
5.8 肉类及肉味香精香味成分分析实例	195
5.8.1 简介	195
5.8.2 小香猪烤肉香味成分分析——SPME、SDE/GC-MS、 GC-O、GC-FID 方法	196
5.8.3 热反应牛肉香精香味成分分析——SDE、动态顶空/ GC-MS、GC-O 方法	203
5.9 食品异味成分分析实例	209
5.9.1 概述	209
5.9.2 橙汁贮存后的两个异味成分分析——SPME/GC-NIF (SNIF)、GC-MS、感官评价方法	210
参考文献	214

第1章 绪 论

1.1 香味

香味本质或香味的物质基础是化学分子。某种特定的香味可能由单一分子引起,也可能是多个分子集体作用的结果。香味的感知生理是极其复杂的。有些香味只是被嗅觉感知,即属于单纯的“闻”味,此时香味又称为气味或香气,而香味分子可称为有气味活性;有些香味只是被味觉感知,即属于“尝”味,此时香味又称为滋味或味道,而香味分子可称为有味觉活性;还有些香味可被味觉、嗅觉甚至整个机体同时感知,如丁香酚,既可闻到香味又可在口中有轻微的暖热感,此时的香味感受应属于各种效应的综合作用结果。在香味的感知上,目前主要从嗅觉、味觉、化学刺激三个方面进行阐述。

1.1.1 嗅觉香味

嗅觉香味(olfaction flavor)或称为香气、气味,是由挥发性化合物刺激鼻腔前庭内的嗅觉受体(感受细胞)引起的,嗅细胞的数目非常多,人类鼻腔每侧约有 2000 万个。挥发性物质可从鼻腔进入鼻腔前庭中部(orthonnasal),也可从口腔进入鼻腔的后颚(retranasal,当吃食物时),然后刺激嗅觉感受细胞产生嗅觉刺激。

嗅觉香味的感受也不仅在于嗅觉器官,它往往会对人们的身心产生多种影响,例如美味佳肴的气味会使人产生腹鸣以致饥饿感,鲜花的香气会使人们产生美的感受。

1.1.1.1 嗅觉的特性

嗅觉对香味的感知具有如下特性:

(1) 敏锐

动物对于气味的感觉非常敏锐,现代的分析仪器一般还赶不上动物的鼻子。但不同动物对气味的敏感性又存在着差别,人类的嗅觉比犬类迟钝 100 万倍。

(2) 易疲劳、产生耐受性

香水虽然气味芳香,但久闻就不觉其香,说明嗅觉是很容易疲劳的。但此时对其他种香味,嗅觉的灵敏度并没有消失。人们在恶臭的环境中生活也可以忍耐,并长时间后可习惯起来。从生物学上看,久闻一种气味后产生的嗅觉迟钝,可能是由于长时间气味刺激使嗅觉受体细胞产生了耐受性。

(3) 多种因素影响

嗅觉刺激存在着个体差异,嗅觉的敏感性与天生的遗传因素有关,存在着嗅觉敏锐、嗅觉迟钝甚至嗅觉缺失(嗅盲)种种情况。嗅觉刺激受生理因素影响,身体疲倦或营养不良时,会使嗅觉功能下降。老年人的嗅觉敏感性一般不如青年人,女性在月经期、孕期或更年期都会产生嗅觉减退或过敏现象。此外,香味的感受还受个人爱好、生活习惯、环境等因素影响,同一种香味,不同人的感受往往是不同的。

(4) 香味的相互作用

从嗅觉感知角度看,两种气味的嗅觉刺激,经过大脑的溶合,结果变成无嗅的现象也是存在的,这就如同颜色中的“补色”,但要找到“补嗅”关系的两种气味是很困难的,也即消除或抵消气味是很难做到的。对于不喜欢的气味,人们一般用一种更强烈的气味进行掩盖,或混入其他气味使气味性质改变(即变调)的方法变成令人喜欢的气味。

1.1.1.2 香味的分类

无论是气味的种类还是产生气味的化学物质都非常多。过去,有机化学家认为五分之一的有机化合物有气味。气味分类属于气味科学的研究内容,许多著名学者如 Aristotle 或植物分类学家 Linne、Zwarrdemake、Henning、Crocker、Henderson 等都曾对气味进行分类。不同学者的分类依据不同,Amoore 分类法最有名,他首次将气味分子形状与气味性质之间进行关联。

香味的分类对于香料香精行业具有重要意义。为了便于调香师使用,食用香料香味的分类有 Lucta 分类法和香味轮(flavor wheel)分类法等,日用香料香味有 Henning、Cerebelaud、Crocker and Henderson、Poucher 等分类法,此外还有包含了食用和日用两类香料的 Clive 分类法。香料的香味分类在多种香料香精书籍中均有论述。Lucta 食用香料香味分类法如表 1-1 所示,共 25 种。

表 1-1 Lucta 食用香料香味分类

水果香(Fruity)	木香(Woody)
柑橘香(Citrus)	花香(Floral)
香草香(Vanilla)	芳香(Aromatic)
奶香(Dariy)	药香(Medicinal)
辛香(Spicy)	蜜糖香(Honey-Sugar)
药草香(Wild-Herbaceous)	霉香-壤香(Fungal-Earthy)
茴香(Anisic)	醛香(Aldehydic)
薄荷香(Minty)	松果香(Coniferous)
烤香(Roasted)	海鲜香(Marine)
葱蒜香(Alliaceus)	橙花香(Orange Flower)
烟熏香(Smoke)	烟草香(Tobacco)
青香(Green)	香茅-马鞭草香(Citronella-Vervain)
动物香(Animal)	

1.1.1.3 香味的化学

构成香味的可为单一化合物,更多情况下为多个化合物,一种香气中含有几十以至上百个化合物是很常见的。表 1-2 列出了构成水果汁香味的常见 45 种成分。

香味的物质基础是化学分子,香气活性分子的分子量多数在 50~300 范围,沸点小于 300 ℃,含有的极性官能团较少,具有挥发性,在有机化学领域属于分子较小且结构较简单的一类化合物。

组成香味化合物的元素包括 C、H、O、N、S,多数化合物是 C、H、O 组成,以醚、醛、酮、醇、酯、酸等官能团存在。N、S 元素主要存在于食品香味成分中,N 常构成五元或六元杂环化合物,S 元素也可构成五元或六元杂环化合物,也可以硫醇、硫酯等形式存在。

由于嗅觉感知机理没有完全搞清及主观因素影响常造成气味评价的不一致,香味化合物还不能仿照药物化学分子设计的方法成功地设计。化学结构与香味的关系(structure-activity relationship, SAR)至今还没有得出确定的规律,根据分子结构预测香味特征或根据香味特征推断化合物的结构都是很困难的。

表 1-2 水果汁中常见挥发性香成分

醇类	酯类	酸类	酮类	醛类
甲醇	甲酸正戊酯	甲酸	丙酮	甲醛
乙醇	乙酸正丁酯	乙酸	甲基乙基酮	乙醛
正丙醇	乙酸正己酯	丙酸	甲基丙基酮	丙醛
异丙醇	丁酸正丁酯	丁酸	甲基苯基酮	正丁醛
正丁醇	正戊酸乙酯	戊酸		异丁醛
2-甲基-1-丙醇	己酸正戊酯	己酸		异戊醛
正戊醇	乙酸甲酯	辛酸		己醛
2-甲基-1-丁醇	乙酸正戊酯			2-己烯醛
正己醇	丙酸乙酯			糠醛
	丁酸正戊酯			
	己酸乙酯			
	辛酸正戊酯			
	乙酸乙酯			
	乙酸异戊酯			
	丁酸乙酯			
	异戊酸甲酯			

但经过多年的不断研究,已归纳出焦糖香味、烤香香味、肉香味、葱蒜香味等香味化合物的特征分子骨架,并在分子大小与分子形状的影响,位置异构、几何异构或光学异构的影响及官能团和杂原子的影响方面发现了很多实例。图 1-1 和图 1-2 是有关杂环香味化合物的两个典型的例子。

γ 和 δ -内酯一般具有奶香、果香香味,是桃子、杏子、芒果、牛奶、酒类、肉类多种食品香味的重要成分。在图 1-1 中,将各个内酯化合物中的氧原子换成硫变成硫内酯后,气味特征发生了很大的变化,奶香味基本消失,并随着碳原子个数 $C_6 \sim C_{12}$ 及分子骨架五元环至六元环的不同,香味特征都有改变。

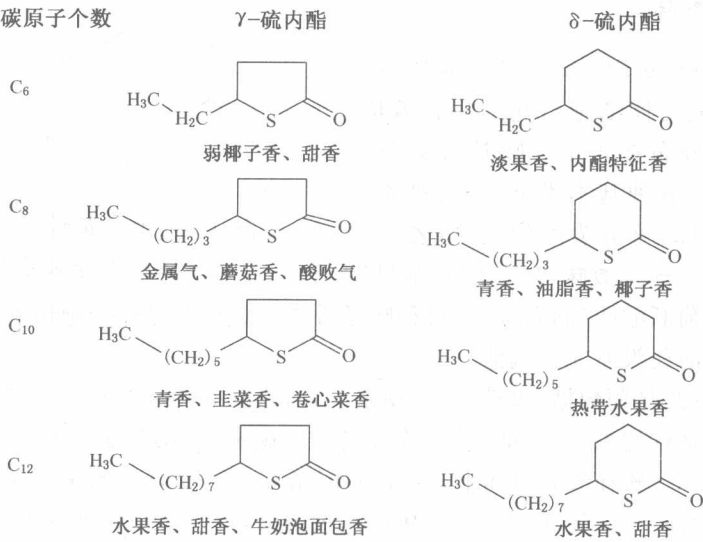


图 1-1 γ -和 δ -硫内酯化合物的香味特征

2-甲基-4-丙基-1,3-氧硫杂环己烷是热带水果香味的重要成分,它存在四个光学异构体(图 1-2),但只有顺-(2S,4R)构型(Ⅱ)具有典型的热带水果香味特征。

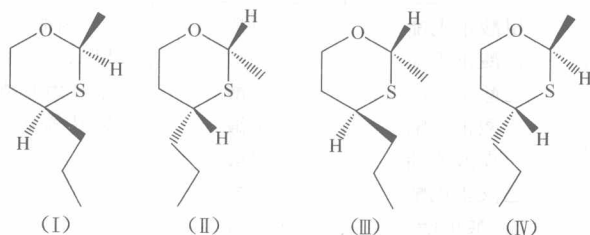


图 1-2 2-甲基-4-丙基-1,3-氧硫杂环己烷化合物的几个立体异构体

1.1.1.4 香味物质的产生

天然香味的形成主要通过植物二次代谢反应、热加工、生物发酵三个基本途径。水果、蔬菜、香料植物中所含的香味物质主要源于酶催化下植物自身的二次代谢,这种二次代谢反应在植物的生长过程、收获后的贮存、或组织破坏时都会存在(如苹果存放过程中的香味变化)。蒸煮食品、烘烤食品、油炸食品等食品香味是加工过程中通过 Strecker 降解、梅拉德反应、脂质氧化等热反应形成的。酸奶、酒类的香味是微生物发酵产生的。当然,还有些香味是经过上述三个基本途径中的两个或三个一起形成的,如炒芹菜香味,既包含了生芹菜香味又包含了热反应香味。

图 1-3 所示,是十字花科蔬菜(如菜花、卷心菜、大头菜、萝卜、山葵、秋葵、花椰菜、豆瓣等)中的芥子香味化合物经植物二次代谢反应的形成过程。

香料香精行业,正是在对天然香味形成的不断认知基础上,通过化学、生物化学或物理方法制备香料化合物或香精,用于食品或日化产品中。

1.1.2 味觉香味

味觉香味(taste flavor),是由非挥发性化合物刺激味觉受体细胞引起的生物效应。味觉细胞主要分布在舌上。味觉香味分为甜、酸、咸、苦、鲜五种基本类型,但每种香味还可细分,如酸味,可分为醋的酸味(乙酸)、酸奶酸味(乳酸)、柠檬酸味(柠檬酸)、苹果酸

味(苹果酸)、葡萄酒酸味(酒石酸)。每种味觉香味是如何被受体细胞识别、编码并转译成香味感受的,目前还没有完全搞清。

甜味成分主要是葡萄糖、果糖、玉米糖浆、阿斯巴糖等甜味剂产生,咸味成分主要是食盐,酸味成分包括柠檬酸、酒石酸、乳酸等有机酸及磷酸、盐酸等无机酸,鲜味成分主要是谷氨酸单钠盐和 5'-核苷酸。总体上,具有甜味、酸味、咸味、鲜味的化学成分的种类较少,它们的分析相对简单,可用化学分析法也可用仪器分析法,常用仪器是液相色谱(正相、反相、离子交换),有时也用离子色谱。

一般来说,苦味往往与有害成分联系在一起,许多有机分子如咖啡因、尼古丁和许多

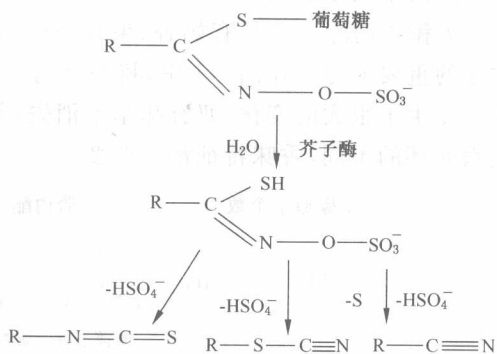


图 1-3 十字花科植物中芥子酶催化芥子油甙反应

药物都是苦味的,产生苦味的成分包括一系列不同结构的化合物。由于分子结构的多样性,苦味成分分析需要针对不同的情况,选择不同的分析方法。

1.1.3 化学刺激

除了甜、酸、咸、苦、鲜五种基本味道外,我们的口中还会有其他的感觉,如辣椒的辣、薄荷的凉、花椒的麻,这些都可归于化学刺激(chemesthesis)。化学刺激是近年引入的词汇,过去被称为三叉神经反应(trigeminal response)。但上述感觉不仅涉及了三叉神经,还涉及了舌咽神经和迷走神经,因此用化学刺激表示更为恰当。化学刺激反射与感觉热、冷、痛的神经系统有关,因此温度对于化学刺激感觉的强弱有很明显的影响。

具有麻、辣、凉等化学刺激感的物质在香料香精和食品行业应用较多,一方面它们可以提升产品的刺激、杀口、清爽感觉,另一方面,还有抗菌、防腐作用。但香气物质、滋味物质与这些化学刺激性物质之间的相互作用或协调性应用研究还较少。

1.2 香味分析

香味分析主要涉及香味的感官评价及具有香味的化学物质的结构及含量分析。在食品中,能够被嗅觉、味觉和化学刺激感知的香味物质往往是同时存在的,但由于过去人们对香味感知生理认识的局限性,学术界和企业对香味的研究主要是针对嗅觉香味物质,即香气,而对于滋味物质、化学刺激感受物质的研究报道较少,从而使得香味分析的大量文献资料是面向“挥发性物质”的。事实上“挥发性”与“香气”,二者是不能等同的,原因是有不少的挥发性物质不仅对嗅觉产生刺激,还会同时刺激味觉甚至是化学刺激,此时,使用“挥发性香味”(volatile flavor)或香味,可能比香气(aroma)更为恰当。

天然香味在化学组成上往往含有几十甚至上百个化合物,但并不是每个化合物都是香味活性的,一般只有少数化合物尤其是几个关键香成分(key odorants)对于整体香味有贡献,例如,从柠檬汁和柠檬皮中检测到的主要挥发性成分包括萜烯及其含氧化合物、醚类、醛类、酯类、羧酸类约50种,但对柠檬香味有贡献的成分大约17种(见表1-3),其中柠檬醛可赋予柠檬特征性新鲜香味;香叶醇、乙酸香叶酯、乙酸橙花酯与乙醇芳樟醇醚和乙醇月桂醇醚一起构成了淡淡的柠檬汁液的特征性香味,这六个化合物就是构成柠檬香味的关键成分。搞清天然香味中那些具有影响力的关键香成分,对于人工香料研制或天然香味的模拟具有重要意义。但遗憾的是,多年来人们更多地从化学意义上分析香味的构成,而对各组分对香味的贡献研究还较少。

表 1-3 柠檬香味的重要化学成分

橙花醛	乙酸橙花酯	乙醇小茴香醇醚
香叶醛	香柠檬烯	乙醇芳樟醇醚
β -蒎烯	石竹烯	乙醇月桂醇醚
γ -蒎品烯	红没药醇	乙醇 α -蒎品醇醚
香叶醇	乙醇香芹醇醚	表茉莉酮酸甲酯
乙酸香叶酯	乙醇8-对羧花醇醚	

香味分析,应从化学构成和生物效应(对人感官的刺激效果,如香味特征、强弱等)两个方面去做。天然香味的复杂性不仅在于它是多组分构成的混合物,还在于这些组分具

有结构多样性且含量极低,多数在 10^{-6} 水平以下。因此,香味的化学构成分析,靠化学分析方法常常是很困难的。分析仪器包括傅立叶变换核磁共振仪(NMR)、傅立叶变换红外光谱仪(FTIR),尤其是1952年以来气相色谱(GC)、气-质联机(GC-MS)、多维气相色谱(GC/GC)、气相色谱-嗅觉检测仪(GC-O, gas chromatography-olfactory)的发展,加之一些新颖的香味物质萃取浓缩技术(如动态顶空、固相微萃取)的应用,使得浓度低于 10^{-9} 级含量在 10^{-12} g 以下的天然香味成分能够较快地鉴定出来。此外,为了克服人工感官评价的种种主观性影响,近年,电子鼻、电子舌应运而生,使得香味样品评价的快速、高通量成为可能,并具有客观性、重现性好的优点。

现代香味分析技术的广泛应用,极大地促进了香料香精工业、食品行业和日化行业的发展,多种合成香料或天然香料品种进入市场,调香师们可以更加自如地使用现成的香料配制高质量香精,用于食品或日化产品中。

但是,科学技术发展到今天,所有分析仪器的检测灵敏性还远比不上鼻子,人们需永远记住,在香味分析上,人鼻感受的气味是最重要的标准,即在评价香味特性和质量上,仪器分析还不能代替人类的嗅觉。Stuiver 推断出嗅觉神经元引起刺激最多需要 8 个分子,鼻子辨别出气味只需 40 个分子,鼻子的最低检测限为 10^{-19} mol 分子。与其他样品体系相比,在香味样品分析时,分析化学家常面临的挑战或难题体现在以下几个方面:

(1) 鼻子感到气味很浓,但香味物质的含量却极低,即使经过分离浓缩,仍达不到仪器的检测限;(2) 构成某一种香味的化合物数量是无法确定的,且多数是未知化合物;(3) 组成一种香味的化合物结构常常是多样的,表现在具有不同的极性、溶解性、挥发性,只用一种分析方法很难达到分析目的;(4) 香味化合物的稳定性较差,在贮存、加工或分离过程中,常会变质;(5) 在寻找气味活性化合物时,色谱图中的小峰往往比大峰更重要。

参考文献

- [1] 孙宝国. 食用调香术. 北京:化学工业出版社, 2003.
- [2] 夏云 译.[日]藤卷正生. 香料科学. 北京:轻工业出版社, 1988.
- [3] 何坚, 孙宝国. 香料化学与工艺学. 北京:化学工业出版社, 1995.
- [4] Gary Reineccius. Flavor chemistry and technology, second Edition. CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
- [5] Andrée Voilley, Patrick Etiévant. Flavor in Food. CRC Press Woodhead Publishing Limited, Cambridge England, 2006.
- [6] Flavor science recent advances and trends. Wender L. P. Bredie, Mikael Agerlin Petersen. Elsevier, 2006.
- [7] Philip Kraft, Karl A. D. Swift. Perceptives in flavor and fragrance research. Wiley-VCH, 2005.

第2章 香味成分的分离分析

天然香味往往是上百个挥发性成分构成的混合物。香味分析的复杂性在于如何定性、定量地搞清香味的化学组成,进而锁定对整体香味具有重要贡献的化合物。本质上,香味成分的分离分析方法与其他有机化合物没什么不同,但香味成分有其自身的特点,香味分析涉及的绝大多数是挥发性的香味物质和少数的不挥发性的呈味物质。

目前,在气相色谱、液相色谱、薄层色谱、毛细管电泳等多种现代色谱分析技术中,气相色谱和液相色谱是香味成分分析的主要手段,且尤以气相色谱最为多用。香味分析主要得益于气相色谱的发展,香味分析也是气相色谱技术应用的先驱之一。早在1963年,大约只有500个香味成分从食品中鉴定出来。随着气相色谱及其联用技术如气相色谱-质谱(GC-MS)、气相色谱-红外光谱(GC-IR)、多维气相色谱(GC-GC)的应用,迄今从食品中鉴定出的香味成分数量已达到7000左右。由于良好的分离能力和高敏感性,气相色谱非常适于挥发性香味成分的分析,气相色谱及其联用技术已成为香味分析的“右臂”。

2.1 气相色谱

2.1.1 气相色谱的特点

气相色谱法是一种以气体为流动相的色谱分离技术,它是对样品先分离后检测,因而多组分混合物可同时得到每一个组分的定性、定量分析结果。按照固定相的聚集状态,气相色谱可分为气-固色谱和气-液色谱两类。

由于在气相中样品分子的传质速度快、在固定相中的分配次数多,加之可供选择的固定相种类多,可供选用的检测器灵敏度高、选择性好,气相色谱具有高效能、高选择性、高灵敏度、速度快、适用范围广、可与质谱等其他分析技术实现联用的优点。

(1) 高效能

一般,填充色谱柱有几千块理论塔板,毛细管柱可达 $10^5 \sim 10^6$ 块理论塔板。可以分析沸点十分相近的组分(包括位置异构体、几何异构体和非对映体)和极为复杂的混合物,若使用手性毛细管柱,也可把对映异构体分开。

(2) 高选择性

由于商品化的固定相种类较多,可根据分析物的特点精心选择固定相,实现选择性分离。此外,还可配备特殊的检测器专门对某类特定结构的化合物进行检测,如选用硫磷检测器检测含硫香味化合物。

(3) 高灵敏度

目前的普遍采用的检测器可检测出 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ g物质,尤其适于香味成分(常在 10^{-6} 或 10^{-9} 水平)的检测。

(4) 分析速度快

一个样品的分析时间通常在几分钟到几十分钟。某些快速分析,一秒钟可分析7个