

芦柑香精的调配

作者

曼氏(上海)香精香料有限公司, 上海 200444

..... 张明宝

作者简介

张明宝(1978—), 男, 工学学士, 工程师, 主要从事调香和香精香料研究。

联系电话: 021-36119900-2016

手机: 13052178190

E-mail: baobaokit2005@yahoo.com.cn

摘要

采用 GC/MS 联用方法对冷榨芦柑油进行分析, 得到 57 种芦柑油香气成分。对芦柑香韵进行分类, 并阐述了芦柑香韵的诸个香原料的香气、运用及调香技巧。通过多次试验得到芦柑香精的 6 种香韵及其百分含量: 果皮香韵 0.1%~2%, 果髓香韵 0.02%~1%, 果汁香韵 20%~90%, 水果香韵 0.1%~1%, 青香韵 0.01%~0.2%, 花甜香韵 0.1%~1%。由以上 6 种香韵组成的芦柑香精其香气轻快, 果香新鲜清甜, 又有成熟的芦柑果皮的香气。

关键词

芦柑油成分 芦柑香精 香韵 调香

The Creation of Lugan Flavor

ZHANG Mingbao

(MANE(Shanghai)Fragrances and Flavours Co., Ltd., Shanghai 200444, China)

Abstract: A total of 57 components were found in cold pressed Lugan peel oil by GC/MS analysis. The notes of aroma of this oil were classified into 6 kinds, the description of aroma for several components in these note were introduced, their using, compounding skills were also explained. The percent amount of these notes in Lugan flavor were: 0.1%-0.2% of peel note, 0.02%-1% of pulp note, 20%-90% of fruit juice note, 0.01%-0.2% of green note, and 0.1%-1% of floral note, all of these notes mixed together to form light, fresh, sweet and mature fruit notes of Lugan peel flavor.

Key words: components of Lugan oil Lugan flavor note flavor compounding

芦柑(*Citrus madurensis* Lour.)又名乳柑、真柑, 为芸香料柑橘属植物。芦柑果实硕大, 色泽鲜艳, 皮松易剥, 肉质脆嫩多汁, 味道芳香甘美, 食后有香甜浓蜜之感, 风味独特。芦柑含有大量的维生素 C、维生素 A、维生素 B、尼克酸、钙、磷、铁等, 维生素和矿物质可以增进人体健康, 同时由于芦柑果实品质优良, 所以深受消费者欢迎, 长期以来售价均位居宽皮柑橘类前茅^[1-2]。芦柑是中国柑橘在国际市场上最具有竞争力的品种。目前芦柑畅销东南亚、港澳等 10 多个国家和地区, 国内市场芦柑也深受欢迎, 市场潜力巨大。在福建、浙江、广东、江西、贵州、湖南等地都有大规模栽培。在饮料市场上柑橘类口味产品一直稳居第一, 其中以甜橙、柠檬、白柠

檬口味居多, 而作为中国传统水果的芦柑却不常见, 因此同属柑橘种类的芦柑香精具有很好的市场开发价值。

1 芦柑油的香气分析

芦柑油有着复杂的成分, 其中包含碳氢化合物、醇、醛、酯、酚等。芦柑与其他柑橘有着很相似的成分, 但是在质量比例上却有所不同。通过不同的加工方法所得芦柑油香气及成分也有较大差异^[3]。目前常用的加工方法有蒸馏、冷磨、冷榨、溶剂萃取等, 其中蒸馏所得精油缺少新鲜芦柑的果香气, 溶剂萃取所得的精油有少量溶剂残留, 冷磨、冷榨制得的精油品质上乘。

通过冷榨芦柑果皮所获得的芦柑油是黄色透明液体, 低温时有蜡状物质析出, 形成沉淀。此精油香气轻快, 果香气新鲜清甜, 有成熟的芦柑果皮

的香气,略带些花甜气,香气不太持久。

1.1 试样 GC/MS 分析

GC/MS 联用仪型号:GC-MS-QP2010;气相色谱条件:Rtx-lms(50 m×0.25 mm×0.25 μm)色谱柱;程序升温,50 °C维持 2 min,以 3 °C/min 的速率升至 250 °C,停留 10 min;载气为高纯 He (99.99%),载气流量 1.0 mL/min;汽化室温度为

250 °C;进样量 0.15 μL;分流比 50 : 1。质谱条件:EI 离子源;离子源温度 200 °C;四极杆温度 100 °C;接口温度 250 °C;电子能量 70 eV;倍增器电压 1.8 kV;溶剂延时 1 min;质量扫描范围 30 ~500 amu。

芦柑油经 GC/MS 分析得到的主要挥发性化合物见表 1。

表 1 芦柑油 GC/MS 分析结果

序号	化合物名称	相对含量/%	序号	化合物名称	相对含量/%
1	α-蒎烯	1.249	30	甘香烯	0.031
2	莰烯	0.006	31	反-2-癸烯醛	0.010
3	β-蒎烯	0.459	32	壬醇	0.003
4	香桉烯	0.261	33	乙酸香茅酯	0.011
5	月桂烯	1.946	34	β-金合欢烯	0.006
6	α-水芹烯	0.024	35	α-丁香烯	0.006
7	α-松油烯	0.118	36	乙酸癸酯	0.002
8	苧烯	88.719	37	柠檬醛	0.006
9	β-水芹烯	0.239	38	α-松油醇	0.021
10	顺式-罗勒烯	0.005	39	γ-杜松烯	0.071
11	γ-松油烯	5.293	40	十二醛	0.002
12	对伞花烃	0.280	41	乙酸橙花酯	0.017
13	异松油烯	0.265	42	L-香芹酮	0.008
14	辛醛	0.032	43	金合欢烯	0.008
15	壬醛	0.014	44	乙酸香叶酯	0.014
16	对盖三烯	0.001	45	癸醇	0.004
17	苧烯环氧化物	0.023	46	香茅醇	0.022
18	δ-榄香烯	0.038	47	紫苏醛	0.014
19	香茅醛	0.073	48	香叶醇	0.004
20	古巴烯	0.004	49	反式-2,4-癸二烯醛	0.008
21	癸醛	0.145	50	反式-2, 顺式-6-十二碳二烯醛	0.002
22	β-甜没药烯	0.003	51	苯乙醇	0.001
23	芳樟醇	0.136	52	肉豆蔻醛	0.003
24	辛醇	0.010	53	橙花叔醇	0.003
25	乙酸芳樟酯	0.015	54	榄香醇	0.006
26	β-榄香烯	0.019	55	百香里酚	0.005
27	β-古芸烯	0.019	56	β-甜橙醛	0.011
28	百香里酚甲醚	0.028	57	α-甜橙醛	0.025
29	十一醛	0.008			

从冷榨芦柑油中共鉴定出 57 种主要挥发性化合物,占挥发油总量的 99.760%,其中包括 23 种萜烯、14 种醛、10 种醇、4 种酯、1 种酮、1 种氧化物、2 种酚、2 种醚。在鉴定出的化合物中含量较高的 12 种依次为:苧烯 88.719%、γ-松油烯 5.293%、月桂烯 1.946%、α-蒎烯 1.249%、β-蒎烯 0.459%、对伞花烃 0.280%、异松油烯 0.265%、香桉烯 0.261%、

β-松油烯 0.239%、癸醛 0.145%、芳樟醇 0.136%、α-松油烯 0.118%。这 12 种化合物占了检出总量的 99.109%,是冷榨芦柑油的主要成分。挥发油中有 34 个化合物的含量超过了检出总量的 0.01%,占挥发油总量的 99.650%。这些化合物有着各自的香气特征,是形成独特的芦柑果皮香气的基本单元。如苧烯具有柑橘果甜、桔皮香,γ-松油烯具有柑橘皮

的油萜香气,月桂烯具有蜡香、油萜气、金属气、芒果青甜, α -蒎烯具有柑橘的油萜香气、松油树脂香气,香桉烯具有油萜香气和薄荷、柑橘、黑加仑果甜,癸醛具有柑橘的髓甜、蜡香、花香,芳樟醇具有玫瑰木青香气, α -松油醇具有紫丁香的青香气,香叶醇具有特征的玫瑰醇甜等^[4]。这些物质混合在一起,构成了芦柑轻快新鲜的清甜果香和成熟的芦柑果皮香气,同时略带些花甜气的香型特点。其他 23 种成分虽然每个含量都低于 0.01%,但是其中的一些物质对芦柑香气和口感的贡献并不亚于百分含量比它高 3、4 倍的成分,如十一醛所占比例仅为 0.008%,但如果在芦柑油中加上这个量,就能明显感受到芦柑的新鲜果皮香、清甜的髓香强度的增强。

2 水溶性芦柑香精的配制

2.1 水溶性芦柑香精的香韵描述和原料组成

经过反复品评芦柑,以及根据芦柑果皮成分的 GC/MS 分析数据,初定了以下 6 种芦柑香韵:果皮香韵 0.1%~2%,果髓香韵 0.02%~1%,果汁香韵 20%~90%,水果香韵 0.1%~1%,青香韵 0.01%~0.2%,花甜香韵 0.1%~1%。

芦柑果皮香韵的代表性原料有:圆柚酮、萜烯、芦柑油等。圆柚酮具有圆柚、柑桔、橙子的香气,并带有甜的果皮、木香香韵。萜烯具有柑桔、香柠檬、香甜果皮香韵。

芦柑果髓香韵的原料有:辛醛、壬醛、癸醛、十一醛、十二醛、甜橙醛、反,反-2,4-癸二烯醛、乙酸辛酯、乙酸癸酯、辛醇、癸醇等。辛醛具有轻微的油脂气、新鲜的柑桔髓的香气。癸醛具有蜡香、新鲜的柑桔香气和花香。这两种原料对芦柑髓的香气调节是最为重要的,也是增强髓香气最为有效的原料。

芦柑果汁香韵的原料有:乙醛、乙酸乙酯、水洗芦柑油等。乙醛有透发的清香、发酵的果甜,不但赋予芦柑果汁感,同时也能提高芦柑的新鲜感觉。乙酸乙酯有成熟的红水果和猕猴桃的果甜,以及水果发酵样的酒甜。

芦柑水果香韵的原料有:丁酸乙酯、甲基丁酸乙酯、柠檬醛、乙酸异戊酯、丁酸异戊酯等。丁酸乙酯具有草莓、猕猴桃、成熟的香蕉和菠萝的果甜。柠檬醛具有甜香、青香、果香、柠檬样香气。柠檬醛对芦柑果甜香气有很大的影响,所以对柠檬醛的含量控制非常重要,如果含量过多就会突出柠檬果甜香气而掩盖了芦柑的特征香气。

芦柑青香韵的原料有:叶醇、己醛等。叶醇具

有青香、草香、绿叶香。己醛具有苹果皮样的香气、青香、木香、草香、蔬菜香。

芦柑花甜香韵的原料有:芳樟醇、乙酸芳樟酯、香叶醇、乙酸香叶酯、橙花醇、乙酸橙花酯、香茅醇、乙酸香茅酯、橙花叔醇、紫罗兰酮、邻氨基苯甲酸甲酯、百里香酚等。芳樟醇具有花香、木香、蜡香、青香、柑桔香、玫瑰香。香叶醇具有甜的玫瑰香、青香、木香、柑桔、香柠檬香。紫罗兰酮具有木香、甜香、浆果香、紫罗兰香、粉香。乙酸芳樟酯具有清甜、香柠檬果香、玫瑰、薰衣草样的香气。

这 6 个香韵是组成芦柑香精的骨架,而富有这些香韵的原料则是整个调香的基础。原料的香气各不相同,因而需要对它们进行反复的感官品评,抓住其香气特点,这样才能在调香中很好地运用它们,调出所期待的芦柑香气和口感^[5-7]。

2.2 水溶性芦柑香精的配制

(1)原料的选择要根据相关法律法规,采用 GB 2760 中允许使用的原料,来源可靠,质量稳定。

(2)调香的目标:既有新鲜清甜果香,又有成熟的芦柑果皮香气,入口时饱满、自然协调、爽口、果汁感强,余味清甜。同时香精成本不宜太高,低于 30 元/kg 为佳。

(3)芦柑香精的调香要点:芦柑的花甜香气要跟整体的芦柑香气平衡,与其他的柑橘类香精相比,此香韵在芦柑香精中比较独特,更偏玫瑰及百里香香气,而甜橙的花甜香气比较弱,柠檬的花甜香皂气很重。在原料的使用中以玫瑰木青的芳樟醇和乙酸芳樟酯、玫瑰皂香的香茅醇和乙酸香茅酯为主,配以百里香酚、橙花醇、乙酸橙花酯和邻氨基苯甲酸甲酯等进行修饰。要增加芦柑的青鲜香气主要以叶醇为原料,同时要注意用量的控制以免带来青草的杂气,而已醛在提高芦柑的青鲜香气时带来的青草杂气比叶醇要少。

(4)通过多次调香试验得到的配方如表 2 所示。

根据表 2 所配制芦柑香精的感官评定结果为:新鲜的芦柑果甜,青鲜、透发、饱满、果汁感强。

2.3 应用试验

将配制的芦柑香精制成相应的饮品,进行加香应用试验。所用饮品配方见表 3。

试验步骤:(1)把白糖和果胶混合均匀后溶解在水中;(2)加入浓缩的芦柑果汁;(3)把称好的粉体原料一起混合好后,倒入水中;(4)加入芦柑香精搅拌均匀;(5)巴氏杀菌,温度控制在 85℃,时间为 15 min。

表2 拟定的芦柑香精配方

香韵	原料名称	用量/g · kg ⁻¹
果皮香韵	圆柚酮 1%	7
	巴伦西亚桔烯 1%	3
果汁香韵	乙醛	1
	乙酸乙酯	5
	水洗芦柑油	600
水果香韵	柠檬醛 1%	12
	丁酸乙酯 10%	6.5
	2-甲基丁酸乙酯 10%	3
	乙酸异戊酯 1%	5
花甜香韵	香茅醛 1%	0.5
	香茅醇 1%	2
	香叶醇 10%	2
	乙酸香叶酯 1%	6
	芳樟醇 10%	3
	橙花醇 1%	2
	左旋松油醇 10%	2
	乙酸苏合香酯 1%	2
	邻氨基苯甲酸甲酯 1%	5
	紫罗兰酮 1%	5
	百香里酚 10%	3
果髓香韵	辛醇 1%	2
	壬醇 1%	1
	癸醇 1%	2
	辛醛 1%	6
	壬醛 0.1%	4
	癸醛 1%	4
	十一醛 1%	0.5
	十二醛 1%	0.5
	甜橙醛 1%	2
	反式-2,4-癸二烯醛 0.0001%	14
	乙酸辛酯 1%	12
青香韵	叶醇 1%	1
	己醛 1%	5
溶剂	酒精	271

对杀菌后芦柑饮料的感官品评结果为:芦柑的果汁感强,香气协调,饱满,鲜甜,余味清爽,甘甜。新鲜感没有杀菌前那么透发,但整体香气保留较好。如在配方中加入薄荷油或香芹酮,能使芦柑果汁香气更新鲜、透发,并且使余味清甜爽口,弥补因杀菌而失去的部分香气。

表3 芦柑饮品配方示例

原料名称	添加质量/g
白糖	120
柠檬酸	2
芦柑汁	2
柠檬酸钠	0.5
维生素 C	0.3
柠檬黄	0.015
日落黄	0.03
乳浊剂	0.5
果胶	0.2
芦柑香精	0.8
苯甲酸钠	0.1
水	873.555
总计	1 000

3 结论

芦柑的调香要注意对各个香韵的合理分配,才能有助于调出香气协调逼真的芦柑香精。通过此次研究试验,证明由6个香韵——果皮香韵0.1%~2%、果髓香韵0.02%~1%、果汁香韵20%~90%、水果香韵0.1%~1%、青香韵0.01%~0.2%、花甜香韵0.1%~1%所组成的芦柑香精其香气轻快,果香新鲜清甜,有成熟的芦柑果皮的香气,果汁感好,余味清甜;而各个香韵中最为复杂的花甜香韵,也是调香中最为关键的点。花甜香气重,易给芦柑香精带来玫瑰、薰衣草、紫罗兰等花香气,减弱了芦柑的特征香气,赋予化妆品不良的日化花香味。花甜香气过少则凸显不出芦柑的特征香气,并且会使髓香韵过渡到果汁和果甜香韵时有断层的感觉。所以在调花甜香韵时,要反复斟酌用料和用量。

参考文献

- [1] 田芳,杨毅平,左玉,等. 芦柑果皮和果肉中微量元素比较[J]. 山西大学学报:自然科学版, 2011, 34(2): 281-284.
- [2] 福建省永春县人民政府农业办公室/农业局. 中国永春芦柑栽培[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001: 2-9.
- [3] 付复华,李忠海,单杨,等. GC-MS法分析三种柑橘皮精油成分[J]. 山西大学学报:自然科学版, 2011(2): 30-34.
- [4] 孙宝国,刘玉平. 食用香料手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 104-108.
- [5] 周耀华,肖作兵. 食用香精制备技术[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2007: 52-55.
- [6] 孙宝国. 食用调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 90-93, 103.
- [7] 李明,王培义,田怀香. 香料香精应用基础[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2010: 26-37.