

香精香料基本原理及发展趋势

刘梅森 何唯平

(深圳市海川实业股份有限公司,深圳 518040)

摘要:本文阐述了香精香料的基本概念、物质的呈香原理、香精调配原理以及研究发展趋势。

关键词:香精香料,原理,美拉德反应,多重乳状液,微胶囊

Develop Trend and Principle of Flavor

Liu Meisen, He weiping

(Shenzhen Oceanpower Industrial Co., Ltd., Shenzhen 518040)

Abstract: The basic concept, the principle of material's giving off flavor and flavor being prepared, and the develop trend of flavor are illustrated in this paper.

Key words: Flavor, Principle, Maillard reaction, Double-emulsion, Micro-encapsulation

1 概述

香精香料是以改善、增加和模仿食品的香气和香味为主要目的的食品添加剂,也称增香剂。

1.1 基本概念

1. 香料(perfume):也称香原料,可用来调制香精的原料;

2. 香精(perfume compound):亦称调合香料,由人工调配出来的各种香料的混合体,香精具一种香型。如玫瑰香精、茉莉香精等;

3. 天然香料(Natural perfume):天然香料分动物性天然香料和植物性天然香料。它们来源于自然界的动植物。

4. 合成香料(Synthetic perfume):采用天然原料或化工原料,通过化学合成的方法制取的香料化合物。

按官能团分类,合成香料可分为酮类香料、醛类香料、酸类香料、酯类香料、内酯香料、醚类香料、酚类香料、硝类香料、烃类香料、缩醛缩酮类香料。

按碳原子骨架分类:萜类香料、芳香族香料、脂肪族类香料、含硫含氮和稠环类香料、合成麝香类香料等。

5. 单离香料(Perfume isolates):用物理或化学方法,从天然香料中分离出来的单体香料化合物称单离香料。如从薄荷油中分离出来的薄荷醇;

6. 辛香料(Spice):专门作为调味用的香料植物及其香料制品,如花椒、胡椒等;

7. 席馥基(Schiff base):含氨基的化合物与醛类化合物缩合产物为曳馥基。该香料香气持久,化学稳定性好。

1.2 天然香料常用术语

1. 精油(Essential oil):亦称香精油,是植物性天然香料的主要品种,对多数植物性原料,主要用水蒸气蒸馏法和压榨法制取精油。

2. 浸膏(Concrete):是一种含精油和植物蜡等呈膏状的浓缩的非水溶剂萃取物,先用挥发性有机溶剂浸提香料植物,再蒸馏回收,残留物即为浸膏。

3. 酉丁剂(Tincture):乙醇溶液,是以乙醇为溶剂,在室温或加热条件下浸提植物原料所得。

4. 净油(Absolute):用乙醇萃取浸膏、香脂或树脂所得到的萃取液,经过冷冻处理,滤去不溶的蜡质等杂质,再减压蒸馏去乙醇,所得净油。是调配化妆品和香水的佳品。

5. 香脂(Pomade):用精制的动、植物油脂吸收

鲜花中的芳香成分后得到的油脂。

6. 香膏(Balsam):香料植物由于生理或病理原因,渗出的带有香成分的膏状物。

7. 树脂(Resin):分为天然树脂和经过加工的树脂。天然树脂是植物渗出来的萜类化合物因受空气氧化而形成的固态或半固态物质。经加工的树脂是指将天然树脂中的精油去除后的制品。

8. 香树脂(Resinoid):用烃类溶剂浸提植物树脂类或香膏类物质而得到的具有特征香气的浓缩萃取物。

9. 油树脂(Oleoresin):用溶剂萃取天然辛香料,再蒸除溶剂后得到的具有特征香气或香味的浓缩萃取物。

1.3 香料调和中的常用术语

1. 香型(Type):描述某一种香精或香制品的整体香气类型或格调,如玫瑰香,古龙型等。

2. 香韵(Note):描述一种香料(精)或加香产品中带有某种香气韵调而不是整体香气的特征。

3. 香势(Odor concentration):亦称香气强度,是指香气本身的强弱程度。

4. 头香(Top note):顶香,在嗅辨香精时,最初片刻的香气印象。一般由扩散能力强的香料所产生。

5. 体香(Body note):中段香韵,是香精的主体香气。是头香后立刻被嗅到的香气且能在较长时间内保持稳定或一致。

6. 基香(Basic note):底香或尾香,是头香体香挥发后留下的最后香气。

7. 调合(Blend):调几种香精混合在一起,使之协调一致。

8. 修饰(Modify):用某种香料的香气去修饰另一种香料的香气。使之在香精中发生特定效果,从而使香气变得别具风韵。

9. 香基(Base):由数种香料组合而成得香精的主剂,具一定香气特征,代表某种香型。一般作为香精中的一种原料来使用。

2 香气与分子结构的关系

2.1 发香物质分子中必须有一定种类发香基团

发香基团决定气味种类。单纯的碳氢化合物极少具怡人香味。

1. 含氧基团:羟基、醛基、酮基、羧基、醚基、苯

氧基、酯基、内酯基等。

2. 含氮基团:氨基、亚氨基、硝基、胍基等。

3. 含芳香基团:芳香醇、芳香醛、芳香酯、酚类及酚醚。

4. 含硫、磷、砷等原子的化合物及杂环化合物。

2.2 碳链结构

1. 不饱和化合物比饱和化合物香气强。

2. 双键能增加气味强度。

3. 三键的增加能力更强,甚至产生刺激性。

如丙烯醇 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$ 的香味比丙醇 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ 要浓。桂皮醛 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$ 香味温和。苯丙炔醛 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CHO}$ 具刺激味。

4. 分子中碳链的支链,特别是叔、仲碳原子的存在对香气有显著影响。如乙基麦芽酚比麦芽酚的香味强 4~6 倍。

5. 碳原子数在 10~15 左右香味最强。

醇:碳原子在 1~3 时具轻快的醇香,4~6 有麻醉性气味,7 以上有芳香性。10 以内的醇分子是增加时气味增加,10 以上的气味渐减至无味。

脂肪酸:低分子者气味显著,但不少具刺激性异味和臭味。16 碳以上者一般无明显气味。

羰基化合物:较强气味。

脂肪醛:低级脂肪醛有刺激味,随碳原子增加刺激性减弱而逐渐出现愉快的香味,尤其 8~12 碳的饱和醛,高倍稀释下有良好的香气。、不饱和醛有臭味。

2.3 取代基相对位置不同对香气的影响

取代基相对位置对芳香族化合物香味影响很大。

2.4 分子中原子的空间排布不同对香味所产生的影响

一种化合物的不同异构体,往往气味不同。

2.5 杂环化合物中的杂原子对香味的影响

有机硫化物含氮化合物,吡啶也有臭味。

甲硫醚与挥发性脂肪酸、酮类形成乳香。

某些含氧与硫和含硫与氮的杂环化合物有肉香味。

3 香精的三种成分

1954 年,英国著名调香师扑却(Poucher)按照香料香气挥发度,在辨香纸上挥发留香时间的长短,分为头香、体香、基香。香精由头香香料、体香

香料和基香香料三部分组成。

3.1 头香香料

属于挥发度高,扩散力强的香料,在评香纸上留香时间小于2小时,头香赋予人最初的优美感,作为对香精的第一印象很重要。

3.2 体香香精

具中等挥发度,在评香纸上留香时间为2~6小时,构成香精香气特征,是香精香气最重要的组成部分。

3.3 基香香料

亦称尾香,挥发度低,富有保留性,在评香纸上残留时间6小时以上,也是构成香精香气特征的一部分。

4 香精分类

4.1 按香型分类

4.1.1 花香型香精

如玫瑰、水仙等,多用于化妆品中。

4.1.2 非花香型香精

如檀香、粉香。多根据幻想而调配,如力士、古龙、黑水仙等,多用于化妆品中。

4.1.3 果香型香精

模仿果实的香气调配而成,如桔子、香蕉、苹果等,多用于食品、洁齿品中。

4.1.4 酒用香型香精

如清香型、浓香型、酱香型、白兰地酒香。

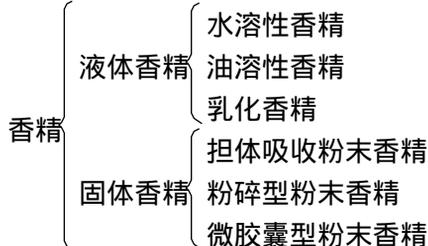
4.1.5 烟用香型香精

如可可香、桃香、薄荷香、山茶花型。

4.1.6 食品用香型香精

如方便食品中多用肉香型、海鲜香型等。

4.2 根据香精的形态分类



4.2.1 水溶性香精

该香精以醇类为溶剂,主要是乙醇,也有丙二醇、丙三醇,一般溶剂用量为40-60%。

4.2.2 油溶性香精

以油性溶剂为载体,一类是天然油脂,如花生

油、菜籽油、茶油等;另一类为有机溶剂,常用的有苯甲醇、甘油三乙酸、酯等。也有的油溶性香精不外加油性溶剂,由香精本身互溶性配制而成。

以植物油为溶剂调配的油溶性香精主要用于食品工业中,以有机溶剂和香料之间的互溶而配制的油溶性香精,一般在日化工业中应用。

4.2.3 乳化香精

除含少量香料,表面活性剂和稳定剂外,其主要组分是蒸馏水,通过乳化可抑制香料挥发。

4.2.4 粉末香精

由固体香料磨碎混合制成的粉末香精,粉末状担体吸收香精制成的粉末香精和由赋形剂包覆香料而形成的微胶囊粉末香精等三种类型。

5 香精配方的确定

5.1 明确所配香精的香型、香韵、用途和档次。

5.2 考虑香精组成,即哪些香料可以作主香剂,协调剂,变调剂和定香剂。

5.3 根据香料的挥发度,确定香精组成的比例,一般头香香料占20~30%,体香香料占35~45%,基香香料占25~35%。

5.4 提出香精配方初步方案。

5.5 正式调配。

6 香精工业中的高新技术

6.1 美拉德反应在香精中的应用

美拉德反应在香精中的应用在国外研究比较多,但在国内研究应用很少,该技术在肉类香精及烟草香精中有非常好的应用。所形成的香精具天然肉类香精的逼真效果,具有调配技术无法比拟的作用。

美拉德反应技术在香精领域中的应用打破了传统的香精调配和生产工艺的范畴,是一全新的香精香料生产应用技术,值得大力研究和推广,尤其在调味品行业。

6.1.1 美拉德反应机理(Maillard reaction)

1912年法国化学家Maillard发现甘氨酸与葡萄糖混合加热时形成褐色的物质。后来人们发现这类反应不仅影响食品的颜色,而且对其香味也有重要作用,并将此反应称为非酶褐变反应(non-enzymic browning)^[2]。

1953年Hodge对Maillard反应的机理提出了系

统的解释,大致可以分为如下 3 个阶段^[3-5]。

1. 起始阶段

(1) 席夫碱的生成 (Shiff Base): 氨基酸与还原糖加热,氨基与羰基缩合生成席夫碱。

(2) N - 取代糖基胺的生成: 席夫碱经环化生成。

(3) Amadori 化合物生成: N - 取代糖基胺经 Amadori 重排形成 Amadori 化合物 (1 - 氨基 - 1 - 脱氧 - 2 - 酮糖)。

2. 中间阶段

在中间阶段, Amadori 化合物通过三条路线进行反应。

(1) 酸性条件下: 经 1, 2 - 烯醇化反应, 生成羰基甲呋喃醛;

(2) 碱性条件下: 经 2, 3 - 烯醇化反应, 产生还原酮类褐脱氢还原酮类。有利于 Amadori 重排产物形成 1 - deoxysome。它是许多食品香味的前驱体。

(3) Strecker 聚解反应: 继续进行裂解反应, 形成含羰基和双羰基化合物, 以进行最后阶段反应或与氨基进行 Strecker 分解反应, 产生 Strecker 醛类。

3. 最终阶段

此阶段反应复杂, 机制尚不清楚, 中间阶段的产物与氨基化合物进行醛基 - 氨基反应, 最终生成类黑精。

Maillard 反应产物出类黑精外, 还有一系列中间还原酮及挥发性杂环化合物, 所以并非 Maillard 反应的产物都是呈香成分^[6]。

6.1.2 肉类香精的生产

从 1960 年开始, 就有研究利用各种单体香精经过调和生产肉类香精, 但由于各种熟肉香型的特征十分复杂, 这些调和香精很难达到与熟肉香味逼真的水平, 所以对肉类香气前体物质的研究和利用受到人们的重视。

利用前体物质制备肉味香精, 主要是以糖类和含硫氨基酸如半胱氨酸为基础, 通过加热时所发生的反应, 它们包括脂肪酸的氧化、分解、糖和氨基酸热降解、羰基反应及各种生成物的二次或三次反应等。所形成的肉味香精成分有数百种。以这些物质为基础, 通过调和可制成具有不同特征的肉味香精^[5]。

Maillard 反应所形成的肉味香精无论从原料还

是过程均可以视为天然, 所以所得肉味香精可以视为天然香精。

6.2 香精缓释与多重乳状液技术^[7]

由于香精沸点低, 挥发性高, 留香时间短, 影响终产品的品质, 所以香精香料的缓释和控释技术是目前国内外研究的热点, 也是难点。它是指选择某些特殊材料, 这些物质与香精分子之间形成一定的包覆关系, 物理结合或化学结合关系, 从而减缓或控制香精香料在应用中的挥发性, 延长香精香料的留香时间。

多重乳状液是指一种水包油型和油包水型乳状液共存的复杂体系, 是乳状液中的乳状液, 通常为双重乳状液, 即 W/O/W 型和 O/W/O 型。油包水型乳状液分散于另一连续水相中所形成的体系, 为 W/O/W 多重乳状液; 水包油型乳状液分散于另一连续油相中所形成的乳状液为 O/W/O 型。1925 年 Seifriz 首次提出多重乳状液的概念, 但只是到近 20 年, 多重乳状液的概念才得到重视并进行了较详细的研究, 由于多重乳状液具有两个油 - 水界面和一层液膜, 是其在医药、化妆品、食品和香精香料工业中具有重要的应用价值。

由于多重乳状液具有两个油 - 水界面, 对传递体系而言, 多重乳状液胜过一般两相乳状液的优点在于延长了被包覆物质的释放时间, 与两相乳状液的一个界面比较起来, 多重乳状液的物质是通过两个界面才达到释放的, 所以可以使香精物质留香时间长, 产品质量稳定, 但目前研究的多重乳状液的稳定性差, 还难以达到应用水平。

6.3 微胶囊香精技术

由于固体食品的特殊要求, 香精也相应具有固体状态。微胶囊技术就是制造固体香精的技术, 由于技术含量的高低不同, 香精的微胶囊化方法有多种, 相应制造出来的所谓微胶囊香精质量也有差别。目前香精微胶囊化的方法主要有如下 5 种^[8]。

6.3.1 乳化 - 喷干法

将芯材首先乳化分散在壁材溶液中, 然后再热气流中雾化, 使水等溶剂迅速蒸发除去, 壁材固化包埋芯材, 形成包有芯材的固体粉末。该方法应用最广, 现在市场上 90% 以上的微胶囊香精是由该法生产的。优点是工艺简单, 成本低, 包埋量大, 适合于连续化、自动化生产, 但缺点是包埋率低, 设备尺寸大, 且动力消耗大。

6.3.2 凝聚法

将芯材首先乳化分散在壁材溶液中,然后通过加入另一种物质,或调节 pH 值和温度,或采用特殊办法,降低壁材溶解度,而使壁材自溶液中凝聚包埋在芯材周围,形成微胶囊。该法工艺简单,易于控制,包埋率可达 85 - 90 %,可制成十分细小的微囊颗粒(1 μ m),但成本高,影响该方法的应用推广。

6.3.3 分子包结法

用 β -环糊精做载体,在分子水平上进行包埋,包埋方法有两种。一种是饱和水溶液法;即先将环糊精用水加热制成饱和溶液,加入芯材,水溶性芯材直接加入,混合几小时,形成复合物,直到完全作用,如果水难溶性的则要么直接加入或先溶于少量有机溶剂中,充分搅拌,水难溶固体先溶于少量有机溶剂加入,充分搅拌至完全形成复合物,通过降温,使复合物沉淀与水分离,再用适当溶剂洗去未被包埋物质,干燥。另一种方法是固体混合法(研磨法); β -环糊精加入溶剂 2 - 5 倍,加入被包结物,在研磨机中充分搅拌混合约 2 - 5 小时至糊状,干燥后再用溶剂洗净即可。

6.3.4 空气悬浮包埋法

该法有流化床法或喷雾包衣法。将固体芯材分散悬浮在承载气流中,然后在包囊室内,将壁

材喷洒于循环流动的芯材粒子上,即芯材表面,可包上厚度适中且均匀的壁材层,从而达到胶囊化,最后靠承载气体本身的温度来干燥产品。

6.3.5 糖玻璃化技术

前景最好,特别适于热敏性香精。将香精在惰性气体保护下,分散于熔化的糖类物质中,然后将其通过压力挤入冷却介质中,迅速脱水、降温,得到包含香精的玻璃态细颗粒产品。

参考文献

1. 孙宝国、何坚,香精概论,化学工业出版社,1996.7,p:1-20。
2. 魏冰, Maillard 反应在肉味香精生产中的应用,北京轻工业学院学报,2000(3):21-23。
3. 汪秋安,利用美拉德反应制备肉类香味料,广西轻工业,2002(1):14-15。
4. Hodge J. E., Browning reaction theories integrated in reviews[J] J. Agri. Food Chem., 1953, 1:98-104。
5. 蔡妙颜、李冰、袁向华,肉味香精研究概况,冷饮与速冻食品工业,2002(4):40-44。
6. Jennifer M. Ames, Application of the Maillard reaction in the food industry[J], Food Chemistry, 1998, 62(4):431-439。
7. 罗昌荣、侯亚龙,多重乳液技术及其在香精物质缓释中的应用,中国食品添加剂协会成立十周年暨第七届中国国际食品添加剂展览会论文集,中国广州,2003.4,p:65-69。
8. 吴克刚,微胶囊粉末香精,中国食品添加剂协会成立十周年暨第七届中国国际食品添加剂展览会论文集,中国广州,2003.4,p:84-88。

(上接 3 页)

赛特香料公司等。主要品种有叶黄素酯、叶黄素粉末(深棕色),含量在 1 ~ 5 % 占多数。青岛大学天然产物研究所产的叶黄素粉末规格如下:

叶黄素含量 g/ kg	10 ~ 50
皂化率 %	90
溶剂残留 ppm	50
细菌总数个/ ml	100
砷 ppm	2
铅 ppm	2
汞 ppm	0.01

制取高含量高纯度的叶黄素,用于食品和医药,技术上有一定难度。鉴于叶黄素的生理活性和护眼功能,有关高纯度叶黄素的研究,据查全世界有 170 多项专利。国内中国农大、北京大学、上海交大等,均开展了高纯度叶黄素的研制工作,叶黄

素纯度可达 95 % 以上。

2003 年 1 月,广州范乐医药科技公司,采用罗氏公司的叶黄素(lutein)加工的“维视保”软胶囊,已向卫生部提出申报为保健品。保健功能为改善视力。标明每日服用两粒,每两粒含叶黄素 20mg,玉米黄素 2mg,还有维生素 A 2000IU、C 100mg、E 30mg、B₁ 15mg、B₁₂ 3mg 及锌 5mg。

总之,通过大量调查研究表明,类胡萝卜素的叶黄素、玉米黄素,除了具有一般的抗氧化活性以外,更主要的对老年性视网膜黄斑退化变性,导致视力下降有防护作用。近两年国外有较快发展,已批量在功能食品中使用。我国有丰富的万寿菊资源,已广泛开展了叶黄素的提取加工,但以粗制品为主,大量组织以出口和饲料着色剂使用。作为食品添加剂和药物尚须进一步工作。