

水果特征香料与果香香精的调配

(湖南大学化学化工学院,长沙 410082)

汪秋安 廖头根

(湖南省农科院农产品加工研究中心,长沙 410125)

单扬

摘 要:介绍了一些重要水果的特征香料成分,并通过对天然水果的香味成分分析,调配出具有水果香韵的果香香精。

关键词:水果香料,香精,调制

Abstract:The characteristic flavor components in some important fruit are introduced. The fruit flavor can be adjusted on the basis of analysis of natural fruit flavor components.

Key words:fruit flavor; fragrant; blend

中图分类号: TS264.3 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2003)08-0078-03

香气和滋味是水果风味的重要特征。水果的香气取决于构成特征香气的化合物,水果大都具有天然清香或浓郁芳香气味。水果间香气的差别,首先与水果的类别和品种有关,特征香味料的种类不同,构成了各种水果的不同风味。在水果成熟与贮藏过程中,芳香物质的生成和变化起特别重要的作用。水果香味成分研究,不仅可以使人们获得最基本的有关水果天然成分的化学信息,香料成分在植物体内的形成、积累和演变过程,外界因素对其的影响,同时还为人们在水果品种的选育、加工、贮藏以及合理调配水果香精方面提供科学依据。

水果香气的形成属于较典型的酶促作用生物过程,水果生长期一般不呈现有香气,其香气是在后期才逐渐显现出来的。根据测定,水果中含有的挥发性香味成分通常在数十种至数百种之间,例如萜类、酯类、醛类、醇类、酚醚类等。

水果香型如柑桔属(甜橙、苦橙、柠檬、葡萄柚、椴柑、莱姆等),苹果、葡萄、莓类(草莓、黑莓、蓝莓、红莓等),香草,猕猴桃,热带水果(百香果、芒果、番石榴、菠萝、荔枝、杨桃等),都已发展至相当规模,使用两种或几种水果的混合香型已成为一个新的趋势。

1 一些重要水果的特征香料成分^[1-3]

收稿日期: 2003-01-20

作者简介: 汪秋安(1962-),男,博士,副教授,从事天然有机化学、有机合成和香料化学研究。

1.1 柑桔类

柑桔属精油的香味化合物组成相似,但含量及某些特殊化合物的存在却有差异。甜橙、苦橙、葡萄柚及桶柑的柠檬烯含量在90%以上;柠檬、椴柑及莱姆的柠檬烯含量在40%~80%间,并含有较高的 β -蒎烯及 γ -蒎烯,这些蒎烯对柑桔精油香气贡献不大,且对热、光敏感,易氧化而产生异味,因此生产上需进一步浓缩精油,以脱除蒎烯类化合物。因此,柑桔特征香气是油中含量只占百分之几的醇、醛、酮、酯和有机酸。如甜橙中的特征香气成分有 β -甜橙醛、2,4-癸二烯醛、乙酸芳樟酯、乙醛、辛醛等。癸醛及辛醛在柳橙、葡萄柚及椴柑中含量较丰,椴柑油中的百里酚、N-甲基邻氨基苯甲酸甲酯,柚子中的诺卡酮、桔萜醛为重要的香气成分。一般而言,椴柑及桶柑油的香味具头香;柠檬及葡萄柚油的香味则偏向于基调;甜橙、苦橙及莱姆油则兼具头香及底香的特性。

1.2 苹果

目前已知构成苹果的香味化合物达250种以上,其中醇类、酯类、醛是特征香气成分,例如,日本产红玉苹果的香气以丁醇、3-甲基丁醇、己醇等醇类为主;美国的Delicious苹果香气以丁酸乙酯、乙酸丁酯、2-甲基丁酸乙酯等酯类为主。一般认为,苹果精油中的许多成分不一定都与苹果香气有关,显示苹果特征香气的只是异戊酸乙酯、己醛和(2E)-己烯醛等。

1.3 草莓

草莓香气具有一种独特的甜味,主要的香味成分有丁酸乙酯、己酸乙酯、顺-3-己烯醛、 γ -癸内酯、草莓醛,其独特的甜味可能是由2,5-二甲基-4-羟基-3-二氢呋喃酮所产生。

1.4 荔枝

荔枝的香味主要来自 β -苯乙醇及其酯类,其它重要的香味成分为葵醛、香茅醛、香叶醇及其它酯类。

1.5 香蕉

产生香蕉特有甜果香的特征化合物主要是含

C₄-C₆ 醇的低沸点酯类,如乙酸异戊酯、乙酸丁酯、异戊酸异戊酯、丁子香酚、丁子香酚甲醚、榄香素等。

1.6 桃类

桃子的香气成分中以含 C₆-C₁₁ 的 γ -内酯及 δ -内酯为特征,特别是 γ -癸内酯含量很多。 γ -十一内酯又叫桃醛, δ -十一内酯有椰子香气,在其它水果中很少含有这种化合物。

1.7 香瓜和西瓜

香瓜的特征香气为 (6Z)-壬烯醛、(6Z)-壬烯醇、(3Z,6Z)-壬二烯醇。西瓜的香气与香瓜一样,以含有 C₉ 的醇类和醛类为特征,特别是 (3Z,6Z)-壬二烯醇、(3Z)-壬烯醇,它使西瓜具有独特的水灵灵的清香气味。

1.8 猕猴桃

猕猴桃香气具有 4~10 个碳原子的脂肪酸酯类,特别是以丁酸酯类为主,构成浓郁而甜美的果香和浆果香,C₆ 的醇类和醛类如 2-己烯醛、E-2-己烯醇、己醇等赋予新鲜清爽的清香,氧化芳樟醇、 α -松油醇、 β -苯乙醇等含氧单萜及芳香醇酯类赋予轻快柔和的花香。

1.9 菠萝

菠萝香气特征是酯类多,特别是以己酸甲酯和乙酸乙酯为主,此外,还有 3-(或 4-)辛烯酸甲酯、3-羟基己酸甲酯、5-乙酰基己酸甲酯等不饱和酯类,还发现有 3-二氢呋喃酮是它有焦甜香气的成分之一。

1.10 葡萄

葡萄主要香气成分是邻氨基苯甲酸甲酯、2-甲基-3-丁烯-2-醇、巴豆酸酯类、芳樟醇和香味醇等。

1.11 杨桃

杨桃的香气是以低级脂肪酸乙酯类和芳香族酯类、邻氨基苯甲酸以及 N-甲基邻氨基苯甲酸的酯。

1.12 椰子

有人认为椰子的特征香气成分是 γ -壬内酯、 γ -辛内酯和 δ -十一内酯。

1.13 芒果

芒果有强烈的特有热带调香气,重要的香气成分为 α -蒎烯、 Δ -3-蒎烯、柠檬烯、 α -蒎草烯、 β -蒎烯、苯乙酮、苯甲醛、二甲基苯乙烯、顺式- β -罗勒烯、 α -松油醇。二甲基苯乙烯具有芒果的果实样香气。

2 水果香料成分的分析

水果香料成分的分析一般包括样品预处理、香气的采集、浓缩、分离、鉴定(含定量)、综合评价等几个步骤。

采集水果香料成分前,需要将被研究的水果进行预处理,预处理包括下列工序:研磨、均化、离心、过滤或挤压。固体产品可以和水进行均化,产生浆状物。在样品进行预处理时,应避免热、光或空气的氧化,以及由于细胞结构的破坏而发生的酶与前驱体的作用,通常采取的措施是在 CO₂ 或 N₂ 气流中捣碎

样品,在均化前将酶钝化或在均化后立即钝化,如水果的均化,Drawert 等^[4]曾建议在甲醇存在下进行,预处理的样品宜放入密封的充满 N₂ 的瓶中,在 -20℃ 下保存直到使用。

由水果浆中采集香气成分时,大多利用蒸馏法、萃取法。Likens 和 Nickerson 设计的精巧仪器集蒸馏与提取为一体,常被用来分离水果挥发性物质,这种装置称为连续蒸馏萃取法,目前已有许多改良型,如图 1 就是其中一种。它是把水果的浆液置于一圆底烧瓶内,圆底烧瓶连接于仪器的右侧;以另一烧瓶装溶剂,连接于仪器的左侧,两瓶分别加热,水蒸汽和溶剂蒸汽同时在仪器中被冷凝下来,水和溶剂不相混溶,在仪器的“U”形管中被分离开,分别流回两侧的烧瓶中,结果蒸馏和提取同时连续进行,并且只需少量的溶剂就可提取大量的样品。装置上面加了真空系统,可减少水蒸汽的早期冷凝,使用干冰冷凝器以最大限度地减少溶剂的损失,这类装置对多种香味化合物都具有较高的回收率^[5]。

人的嗅觉感觉到的各种挥发性化合物的比例是产品上部空气所含挥发性化合物的比例,因此研究水果的香气,分析水果上部的空气即常说的“上部空隙”(Head Space)是十分有用的。上部空隙气体(HSV)捕集(又称顶空气体捕集)的方法很多,其主要优点是方便,不需要很多特殊装置,所需的试料比其他方法少,即容易进行分析,因此最近较常被利用。

过去常以注射器采集上部空隙气体直接注入气相色谱仪,但通常水果中的香味成分含量很少,而上部空隙气体中含有大量水分,因此为了除去这些水分,并浓缩香味成分,已发展出许多处理方法。例如,将惰性气体吹入试料,以冷捕器(Cold Trap)采集被逐出的香气成分,即可进行多种分析工作,如牛奶、水果等食品香气分析。图 2 是利用蒸馏吸附采集水果香气的示意图。这是在加热下水果中挥发的香气成分被吸附剂吸附的方法,它利用不吸水分只吸香味成分的吸附剂捕集上部空隙气体中香味成分的方法

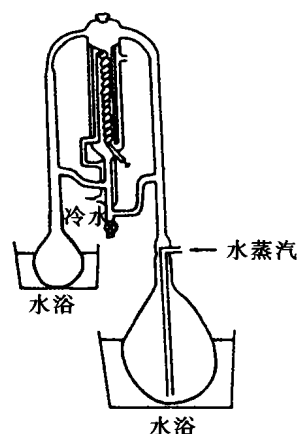


图 1 连续蒸馏萃取法

法,可用的吸附剂有氧化铝、活性炭、硅胶、分子筛和多孔性聚合物如 Porapak-Q、Tenax-GC、chromosorb 100、XAD-2 树脂等,最近有很多分析是利用热稳定性高的 Tenax-GC 或 TA 做为吸附剂。被吸附剂吸住的成分,可用少量溶剂或加热脱附方式,将香气成分分离,再加以分析,其中吸附成分范围很广的活性炭,通常是利用溶剂脱附^[9],但最近开发出以微波加热放出吸附于活性炭的香味成分的装置,已应用于百味果、草莓等果浆的上部空隙吸附分析。

3 果香香精的调配

一般说来,一个好的日用香精由 5 种基本香韵组成:花香、果香、木香、辛香、东方香。果香香韵通常在配方中是几乎不可缺少的,它能使香水香精有声有色,还有一种快活感,使日用香精清新和有现代气息。

由于直接从水果中提取的香料有限,因此,采用人工调配出水果香型便成为必然。由分析天然物的香气组成来调配香精的流程如下:

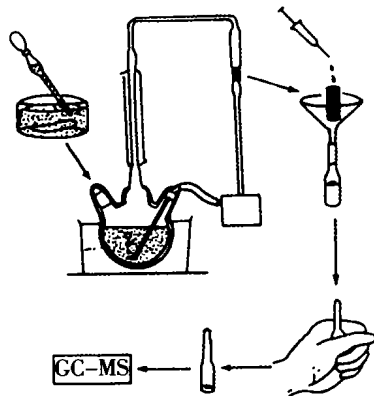
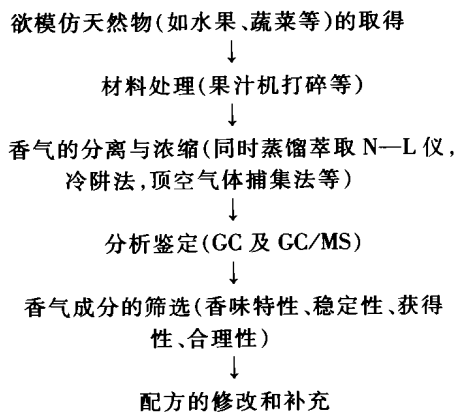


图2 蒸馏吸附分析法



香精的调配是由各种香料与稀释剂按一定比例和适当的程序来调配的。调配没有固定公式,调香师的经验起着很大作用,其调配程序大致如下:根据加香产品要求,确定香精的形态、香型和档次,以便选择适当的香料和稀释剂;根据加香产品香型的要求,

选择香精的主体香料,将天然和合成的主体香料按一定比例混合;香精的主体配好以后,加入相应的协调剂,使香味在幅度和深度上得到扩展,使香味更令人满意,还常添加保留剂以减少香气损失(如使用高沸点、高浓度的麦芽酚、香草醛、胡椒醛等)或物理性的固定(如使用极高沸点的物质植物油和硬脂酸丁酯等),以降低香气的蒸气压,使香料的组分具有热稳定性。将所得香基用稀释剂稀释后,经进一步加工处理,可制得水溶性香精、油溶性香精、乳化香精或粉末香精等。所用稀释剂可分为水溶性溶剂(如酒精、丙二醇等)、油溶性溶剂(如脂类、植物油、甘油和二元酸二酯等)。

4 果香香精的配方实例

4.1 水溶性苹果香精(份)

甲酸戊酯 0.67, 香叶油 0.02, 乙酸乙酯 1.2, 丁香油 0.05, 丁酸戊酯 1.11, 凤梨醛 0.02, 戊酸乙酯 1.11, 柠檬醛 0.05, 香兰素 0.11, 苯甲醛 0.09, 蒸馏水 30, 酒精(95%)60。

4.2 草莓香精(份)

乙酸乙酯 10, 顺-3-己烯醇 20, 丁酸乙酯 11, γ -十一内酯 4, 异戊酸乙酯 9, 乙酰乙酸乙酯 10, 丙酸乙酯 1, 苯甲醛(10%丙二醇)2, 异戊醇 10, 麦芽酚 7, 正丁酸 10, 香兰素 2, 异戊酸 4。

4.3 菠萝油性香精(份)

丁酸乙酯 12, 丁酸香叶酯 0.25, 乙酸乙酯 1, 香兰素 0.25, 丁酸戊酯 3, 凤梨醛 0.5, 乙酸戊酯 3, 橙叶油 0.75, 甜橙油 1, 植物油 76。

4.4 水溶性香蕉香精(份)

乙酸乙酯 1, 芳樟醇 1, 乙酸异戊酯 10, 丁香酚 0.6, 丁酸乙酯 1, 丁醛 2, 丁酸戊酯 2.4, 洋茉莉醛 0.1, 戊酸戊酯 1.3, 乙醇 55, 香兰素 0.6, 蒸馏水 25。

4.5 桔子乳化香精

桔子香精基(油相)6.5 份, 柠檬酸(水相)适量, 松香酸甘油酯(油相)6.0 份, 色素(水相)适量, 变性淀粉(水相)12 份, 蒸馏水加至 100 份, 苯甲酸钠(水相)1 份。

参考文献:

- [1] 汪秋安, 碧云. 水果在成熟与贮藏时香气的形成与变化[J]. 香料香精化妆品, 1994(2):42-47.
- [2] 夏云译. 香料科学[M]. 北京:轻工业出版社, 1987.158-160.
- [3] 汪秋安. 香料香精分析技术及其进展[J]. 香料香精化妆品, 1998(1):8-11.
- [4] H·马斯著. 芳香物质研究手册(中译本)[M]. 北京:轻工业出版社, 1989.7-8.
- [5] 长谷部昭雄, 等. 香料(日)[J], 1989, 163(9):75-78.
- [6] 梁井哲也. 香料(日)[J], 1995, 187(9):83-91.