

食品风味化学

夏延斌 主编

迟玉杰 朱 旗 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

内 容 提 要

本书结合国内外食品风味化学的研究成果,重点介绍了风味化学的研究领域、食品风味物质的主要研究方法、化学特性与风味强度、风味物质的形成、典型食品风味、调节食品风味的产品、烹饪调制风味的化学原理等。

与现有的相关书籍相比,本书的主要特点是:(1)反映了全球食品风味研究的最新技术手段;(2)注重实际指导作用的内容;(3)增加了风味物质与食品成分相互作用的内容;(4)食品中风味物质的形成突出了在加工条件下的反应;(5)把中国烹饪调制食品风味的技术上升到化学反应的层面;(6)基本教学体系和教学内容经过了十余年教学工作的熔炼。

本书可供食品领域的研究人员、技术人员参考,也可作为食品科学与工程专业的研究生、本科生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

食品风味化学/夏延斌主编. —北京:化学工业出版社,
2008.1

ISBN 978-7-122-01599-0

I. 食… II. 夏… III. 食品化学 IV. TS201.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 183946 号

责任编辑:袁海燕 赵玉清
责任校对:周梦华

装帧设计:张 辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市延风装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 19 $\frac{3}{4}$ 字数 524 千字 2008 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:46.00 元

版权所有 违者必究

前 言

食品风味的优劣是人们选择食品的基本条件之一，改善食品风味是食品企业占领市场，创造高利润的最有效手段。特别是当食品企业的机械化、规模化、现代管理等建设基本完成后，不断改进产品的营养和风味是企业永恒的研究和发展方向。

食品风味化学是利用化学的原理和技术手段研究食品风味的科学，其主要研究领域是探索食品风味物质的分离和鉴定方法；研究食品风味成分的形成机理；改良和模拟天然食品的风味。

本书以现代化学为技术平台，解释食品风味现象，归纳食品风味变化规律，介绍食品风味调配技术。重点介绍了食品风味化学的研究领域、食品风味物质的分析与鉴定方法、化学特性与风味强度、食品风味物质的形成、典型食品风味、调节食品风味的产品、烹饪调制食品风味的化学原理等。本书的主要特点是：①反映了食品风味研究的最新技术手段；②在编排和选材方面，注重有实际指导作用的内容；③与同类图书比较，增加了风味物质与食品成分相互作用的内容；④食品中风味物质的形成突出了在加工条件下的反应，删除很多生物化学方面的内容，起到突出关键内容，减少篇幅的作用；⑤把中国烹饪调制食品风味的技术上升到化学反应的层面；⑥基本教学体系和教学内容经过了十余年教学工作的熔炼。

本书可作为食品科学与工程、农产品贮藏与加工、食品质量与安全、发酵工程等相关专业本科生、研究生教学用书，亦可作为广大食品科技工作者的参考书。

参与本书编写的单位有：湖南农业大学、东北农业大学、江西农业大学、湖南工业大学、河南科技大学。参加编写的人员有：夏延斌、朱旗、迟玉杰、尹忠平、刘丽莉、周晓媛、邓后勤、杨大伟。

在该书编写的过程中得到了各编者单位的大力支持，在此表示感谢！

编者
2007 年 11 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 食品风味	1
1.1.1 心理感觉与食品风味	2
1.1.2 物理感觉与食品风味	2
1.1.3 化学感觉与食品风味	3
1.2 食品风味物质的作用方式与特点	3
1.2.1 味觉	3
1.2.1.1 味觉的概念与分类	3
1.2.1.2 味觉受体	4
1.2.1.3 味觉敏感性及其影响因素	5
1.2.2 嗅觉	6
1.2.2.1 嗅觉识别生理	7
1.2.2.2 嗅感物质的分类及特点	7
1.2.2.3 嗅觉敏感性及其影响因素	9
1.2.3 三叉神经感应	10
1.2.3.1 三叉神经	10
1.2.3.2 三叉神经刺激物	10
1.2.3.3 触感刺激与一般化学感觉的关系	10
1.3 食品风味的评价技术	11
1.3.1 食品风味的感官评价	11
1.3.1.1 感官评价基本手段	11
1.3.1.2 感官评价类型	12
1.3.1.3 影响感官评价结果的因素	12
1.3.2 风味轮	13
1.3.2.1 风味轮的基本构成	13
1.3.2.2 风味轮的应用	13
1.3.3 食品风味的指纹分析仪	14
1.3.3.1 电子鼻	14
1.3.3.2 电子舌	15
1.4 食品风味化学重要研究领域简介	16
1.4.1 食品风味的模拟及制备技术	17
1.4.1.1 利用美拉德反应制备各类食品风味	17
1.4.1.2 风味酶的研究与利用	17
1.4.1.3 利用其他生物技术制备典型风味物质	18
1.4.2 食品风味的提取分离新技术	19

1.4.3 食品风味控释技术	20
思考题	21
第2章 食品风味物质的分析与鉴定方法	22
2.1 食品分析样品准备	22
2.2 风味物质分离方法	23
2.2.1 溶剂萃取法	23
2.2.1.1 溶剂的选择	23
2.2.1.2 萃取方法	23
2.2.2 蒸馏提取法	24
2.2.2.1 常压蒸馏法	24
2.2.2.2 同时蒸馏提取法	25
2.2.3 超临界流体萃取法	25
2.2.4 顶空捕集法	26
2.2.4.1 静态顶空捕集法	27
2.2.4.2 动态顶空捕集法	27
2.2.4.3 固相微萃取法	28
2.2.5 直接热解吸法	28
2.3 风味物质浓缩富集方法	29
2.3.1 蒸发浓缩	29
2.3.2 吸附浓缩	29
2.4 风味物质鉴定方法	29
2.4.1 气相色谱法	29
2.4.1.1 气相色谱原理	29
2.4.1.2 气相色谱仪	30
2.4.1.3 气相色谱定性定量分析	32
2.4.2 紫外光谱法	34
2.4.2.1 工作原理	34
2.4.2.2 紫外光谱仪	34
2.4.2.3 有机化合物的紫外吸收光谱	34
2.4.2.4 紫外光谱的应用	35
2.4.3 红外光谱法	35
2.4.3.1 工作原理	35
2.4.3.2 红外光谱仪	36
2.4.3.3 傅里叶变换红外光谱仪	36
2.4.3.4 红外光谱的应用	36
2.4.4 核磁共振波谱法	36
2.4.4.1 工作原理	36
2.4.4.2 核磁共振波谱仪	37
2.4.4.3 核磁共振波谱的应用	37
2.4.5 质谱法	37
2.4.5.1 工作原理	38
2.4.5.2 质谱仪	38
2.4.5.3 质谱法的应用	39

2.4.5.4 气质联用技术	40
思考题	40
第3章 化学特性与风味强度	41
3.1 味感物质	41
3.1.1 甜味与甜味分子	41
3.1.1.1 糖的甜度	41
3.1.1.2 甜味学说	42
3.1.1.3 天然甜味剂	45
3.1.1.4 天然物的衍生物甜味剂	48
3.1.1.5 合成甜味剂	51
3.1.1.6 其他甜味物质	54
3.1.2 苦味与苦味分子	54
3.1.2.1 苦味理论	54
3.1.2.2 食品中重要的苦味物质	56
3.1.2.3 苦味剂的生理效应	59
3.1.3 酸味、咸味及呈味物质	60
3.1.3.1 酸味和酸味物质	60
3.1.3.2 咸味和咸味物质	63
3.1.4 其他味感物质和呈味物质	64
3.1.4.1 鲜味和风味添加剂	64
3.1.4.2 辣味和 C_9 规律	68
3.1.4.3 涩味	72
3.1.4.4 清凉味	73
3.1.4.5 碱味和金属味	73
3.2 嗅感物质	74
3.2.1 基本嗅感与非基本嗅感	74
3.2.1.1 基本嗅感	74
3.2.1.2 非基本嗅感	78
3.2.2 官能团风味特征(嗅感基团)	79
3.2.3 风味物质分子的结构参数	83
3.2.3.1 嗅感信息的分类	83
3.2.3.2 极性基团数目及构象自由度	83
3.3 风味物质与食品成分的相互作用	84
3.3.1 风味物质的稳定性	84
3.3.2 油质与风味物质的作用	85
3.3.3 碳水化合物与风味物质的作用	85
3.3.4 蛋白质与风味物质的作用	86
3.3.4.1 挥发性物质和蛋白质之间的相互作用	86
3.3.4.2 蛋白质与挥发性化合物结合的评价方法	87
3.3.4.3 影响蛋白质与风味物质结合的因素	87
3.3.5 包装材料与食品风味物质	87
思考题	88

第 4 章 风味物质的形成	89
4.1 常见非酶反应中嗅感物质的形成	89
4.1.1 美拉德反应与嗅感物质的形成	89
4.1.1.1 Maillard 反应机理	89
4.1.1.2 Strecker 降解反应与嗅感物质的形成	91
4.1.1.3 Amadori 分子重排与嗅感物质	93
4.1.1.4 呋喃、噻吩和吡咯类物质的形成	93
4.1.1.5 呋喃类衍生物形成的含硫化合物	94
4.1.1.6 噻唑类、噻啉类化合物的形成	96
4.1.1.7 吡啶类物质的形成	96
4.1.1.8 美拉德反应与脂质的相互作用	96
4.1.1.9 糖和氨基酸在美拉德反应中对嗅感物质形成的影响	97
4.1.2 热降解与嗅感物质的形成	98
4.1.2.1 脂质的热氧化降解与嗅感物质的形成	98
4.1.2.2 氨基酸的热降解与嗅感物质的形成	102
4.1.2.3 碳水化合物的热降解与嗅感物质的形成	103
4.1.2.4 硫胺素的热降解与嗅感物质的形成	104
4.1.2.5 抗坏血酸的热降解与嗅感物质的形成	105
4.1.2.6 类胡萝卜素的热降解与嗅感物质的形成	105
4.1.3 γ 射线照射与嗅感物质的形成	107
4.1.3.1 γ 射线照射与自由基及活性物质的产生	108
4.1.3.2 自由基、活性物质与食品组分的相互作用	108
4.1.4 可见光照射与嗅感物质的形成	109
4.2 果蔬生长、成熟和贮存过程中嗅感物质的形成	110
4.2.1 以氨基酸为前体的嗅感物质的生物合成	110
4.2.2 以脂肪酸为前体的嗅感物质的生物合成	113
4.2.3 以羟基酸为前体的嗅感物质的生物合成	115
4.2.4 以单糖、糖苷为前体的嗅感物质的生物合成	116
4.2.5 以色素为前体的嗅感物质的生物合成	117
4.3 微生物转化过程中嗅感物质的合成	117
4.3.1 单萜的微生物转化反应	118
4.3.1.1 与氧化还原酶有关的转化反应	118
4.3.1.2 由水解酶催化的转化反应	121
4.3.1.3 闭环和开环反应	122
4.3.1.4 水化酶催化的转化反应	122
4.3.1.5 丙烯基重排	123
4.3.1.6 外消旋作用	123
4.3.2 内酯的微生物转化反应	123
4.3.2.1 内酯的微生物发酵合成	123
4.3.2.2 内酯的酶法合成	127
4.4 几种肉类特征风味物质的形成	129
4.4.1 反刍动物肉类特有风味物质的形成	129
4.4.2 非反刍动物肉类特有风味物质的形成	129
4.4.3 鱼和海产品特有风味物质的形成	130

4.5	土腥味化合物的形成	131
4.6	豆腥味化合物的形成	131
4.7	鲜味物质的形成	132
4.7.1	宰后肌肉中鲜味物质的形成	132
4.7.2	L-谷氨酸的生物合成途径	133
4.7.3	核苷酸类鲜味物质的生物合成途径	133
	思考题	134
第5章	典型食品风味	135
5.1	乳及乳制品风味	135
5.1.1	牛乳的风味	135
5.1.2	乳制品的风味	142
5.1.2.1	乳制品的香气特征	142
5.1.2.2	饮用乳、乳油和黄油的风味成分	144
5.1.2.3	乳粉和炼乳的风味成分	146
5.1.2.4	发酵乳制品的风味成分	147
5.2	肉及肉制品	150
5.2.1	肉类的风味特点	150
5.2.1.1	肉香的前体物质	150
5.2.1.2	滋味物质	151
5.2.1.3	芳香物质	152
5.2.1.4	影响肉风味的主要因素	158
5.2.2	肉类风味产生的途径	161
5.2.2.1	热降解反应产生风味的途径	161
5.2.2.2	肉类腌制风味的产生途径	168
5.2.2.3	肉类烟熏风味的产生途径	171
5.2.3	牛肉风味	173
5.2.4	羊肉风味	176
5.2.5	水产品的风味	177
5.2.5.1	影响水产品风味的因素	178
5.2.5.2	鱼类的嗅感成分	181
5.2.6	发酵肉制品的风味	187
5.3	发酵食品	189
5.3.1	酒类的风味	189
5.3.1.1	白酒的风味	189
5.3.1.2	啤酒的风味	199
5.3.1.3	葡萄酒的风味	203
5.3.1.4	黄酒的风味物质	205
5.3.1.5	威士忌、白兰地和朗姆酒的香气	206
5.3.2	发酵蔬菜的风味	208
5.3.3	其他发酵食品的风味	209
5.3.3.1	酱油及酱的风味	209
5.3.3.2	食醋的风味成分	211
5.3.3.3	豆腐乳的风味成分	213

5.3.3.4 其他发酵制品	214
思考题	214
第6章 调节食品风味的产品	215
6.1 香料香精	215
6.1.1 食品香辛料	215
6.1.1.1 香辛料的分类	216
6.1.1.2 香辛料的产品形式和特点	217
6.1.1.3 常用香辛料及特点	220
6.1.1.4 香辛料的加工	233
6.1.1.5 香辛料的应用	244
6.1.1.6 应用香辛料存在的问题	249
6.1.2 合成香料	250
6.1.3 食用香精	252
6.1.3.1 一般食品香精	252
6.1.3.2 烟用香精	257
6.1.3.3 酒用香精	257
6.2 咸味调味品	260
6.2.1 咸味调味品的分类	261
6.2.1.1 盐的分类	261
6.2.1.2 酱油的分类	261
6.2.1.3 酱类的分类	261
6.2.1.4 豆豉的分类	262
6.2.2 咸味与其他味的关系	262
6.2.3 咸味调味品在常见味型中的应用	263
6.3 甜味调味品	263
6.3.1 甜味调味品的分类	263
6.3.2 甜味与其他味的关系	264
6.3.3 蔗糖在常见味型中的应用	264
6.4 酸味调味品	264
6.4.1 酸味调味品的分类	264
6.4.2 酸味与其他味的关系	264
6.4.3 酸味调味品在常见味型中的应用	265
6.5 鲜味调味品	265
6.5.1 鲜味调味品的分类	265
6.5.2 鲜味与其他味的关系	265
6.5.3 鲜味调味品在常见味型中的应用	265
6.6 酒类调味品	266
6.6.1 酒类调味品的分类	266
6.6.2 酒类与其他味的关系	267
6.6.3 酒类调味品在常见味型中的应用	267
6.7 复合调味品	267
6.7.1 复合调味品的分类	268
6.7.2 复合调味料的原料组成	268

6.7.3	复合调味料的调配	268
6.7.4	常用的复合调味品	269
6.7.4.1	中式复合调味品	269
6.7.4.2	西式调味品	272
思考题	273
第7章	烹饪调制风味的化学原理	274
7.1	食物中的异味物质及处理	274
7.1.1	食物中一般异味物质	274
7.1.1.1	食物中的苦味物质及脱除	274
7.1.1.2	异臭味物质及其去除方法	276
7.1.1.3	其他异味	276
7.1.2	豆腥味	277
7.1.3	乳制品异味	278
7.1.4	畜禽肉的膻味物质及去除	280
7.1.5	鱼的腥味物质及去除	282
7.2	烹饪方式与呈味物质	285
7.2.1	烹调风味形成的基本原理	285
7.2.1.1	一般原料在烹饪加热时的物理和化学变化	285
7.2.1.2	热处理生成嗅感物质的基本途径	288
7.2.1.3	传热介质对菜肴风味形成的影响	289
7.2.2	典型的烹饪方式及其风味特点	293
7.2.2.1	烧烤风味	293
7.2.2.2	爆炒风味	294
7.2.2.3	水煮风味	295
7.2.2.4	汽蒸风味	295
7.2.2.5	油炸风味	296
7.3	典型菜系风味特点	297
7.3.1	北方菜系	297
7.3.2	西北菜系	298
7.3.3	华南菜系	299
7.3.4	湘菜与川菜	299
思考题	300
附录：英文缩略词表		302
参考文献		304

第 1 章 绪 论

食品风味是构成食品美感的最重要因素，一项调查显示，80%的人重复选购同一种食品是因为好吃。中国饮食文化源远流长，民间美食菜肴不胜枚举，但是随着食品工业的高速发展，使得食品风味有趋同现象。如各种方便食品的调味料，往往是一个油包，一个盐包，油溶性风味物质都放在油包中，水溶性风味物质都放在盐包中，而其中调味料的组成与配方往往大同小异。在其他类加工食品中，也都有类似问题。因此，家乡美食和农家菜受到高度欢迎，究其原因，农家菜有新鲜的原料，采用传统的加工，迎合了追求特色味感的需求。在人们的膳食结构不断变化的今天，消费者比过去更加关注食品风味。因此让工业化生产的食品体现传统的、多样的、有特色的风味是科技工作者急需解决的问题。有人说，在食品中创制出良好的风味是一门艺术，同时也是一门科学。从狭义上讲该科学就是食品风味化学。

食品风味化学是利用化学的原理和技术手段研究食品风味的科学，其主要研究领域是探索食品风味物质的分离和鉴定方法；研究食品风味成分的形成机理；改良和模拟天然食品的风味。获得食品风味化学知识是食品研发人员必备的基础。

1.1 食品风味

望文生义，“风味”两字概念很简单。风：飘逸的，挥发性物质，能引起人的嗅觉反应；味：不挥发的水溶性或油溶性物质，能引起人的味觉反应。而实际上，食品所产生的风味是建立在复杂的物质基础之上的，涉及很多因素（表 1-1）。从感官感觉来看，食品给予人至少有 7 种感官刺激，从刺激因素来看，至少有几十种基本类型。多种刺激因素尽管都是建立在物质基础上，和化学密不可分，但一般以最终的感觉效果将其分为 3 类。

表 1-1 食品的感官反应分类

感 觉	感官刺激因素	感觉划分	感 觉	感官刺激因素	感觉划分
感官感觉			运动感觉		
味觉	甜、苦、酸、咸、辣、鲜、涩……	化学感觉	视觉	色、形状	心理感觉
嗅觉	花香、木香、酒香、腥、臭……		听觉	声音	
触觉	硬、黏、热、凉、滑、干	物理感觉			

① 食品的心理感觉 主要指食品的色泽、形状和品种对人的心理感受。饮食文化在该领域内有更深的相关研究。

② 食品的物理感觉 主要指由食品组成和食品工艺特点决定的一些食品特征，如食品的质构特征，食品工艺学在该领域有很多研究。

③ 食品的化学感觉 指各种化学物质直接产生的感官效果，是食品风味化学重点研究的内容。因此，后文中提及的食品风味均指各种化学物质产生的滋味和嗅感。

另外，人对食品风味的可接受性并不完全是天性，有一生理适应过程，只要是长期适应了的风味，不管是苦、是甜、是辣人们都能接受，如很多人喜欢苦瓜的苦味和啤酒的苦味。食品的风味与习惯口味相一致，就可使人感到舒服和愉悦，相反，不习惯的风味会使人产生厌恶和拒绝情绪。食品的风味决定了人们对食品的可接受性。

因此，广义的食品风味是指摄入口腔的食品刺激人的各种感觉受体，使人产生短时的综合的生理感觉，该感觉受人的生理、心理和习惯的支配，带有强烈地区或民族的特殊倾向性。

1.1.1 心理感觉与食品风味

食品营销学十分重视食品对人的心理感觉，因为这是决定购买与否的关键。同样对食品风味的评价也是心理因素主导其他因素。食品色泽、形状和品种对人的心理影响最大。

(1) 色泽 依据色泽判别食物是否正常是生物的天性，人们对食物的颜色也有偏爱。每种食物在特定条件下，有特定的颜色。它能反映食品的新鲜程度、品质好坏及加工技艺。这种久而久之形成的概念，使得人们把食品的颜色与风味建立了关联，看到具有心理认同感的色泽，该食品就增添了几分滋味。

尽管人对食物颜色的选择是因物而异，因人而异，因地区而异的，但也有很多共性。美国人 Birren 分析了食物颜色与心理感觉的关系发现红色对大多数人促进食欲的作用最强，橙色次之，黄色稍低，黄绿色令人倒胃口，绿色略使食欲回升。日本人也进行过同样的调查，其结果见表 1-2。

表 1-2 食品颜色与心理感觉

颜色	感官印象	颜色	感官印象	颜色	感官印象
白色	营养、清爽、卫生、柔和	深褐色	难吃、硬、暖	暗黄	不新鲜、难吃
灰色	难吃、脏	橙色	甜、滋养、味浓、美味	淡黄绿	清爽、清凉
粉红色	甜、柔和	暗橙色	不新鲜、硬、暖	黄绿	清爽、新鲜
红色	甜、滋养、新鲜、味浓	奶油色	甜、滋养、爽口、美味	暗黄绿	脏
紫色	浓烈、甜、暖	黄色	滋养、美味	绿	新鲜

(2) 形状 食品的大小、长短、厚薄及造型对食品风味的影响来自于口感的差异和心理联想，如面类食品中的刀削面、拉面，形状不一样，咀嚼效果、食物弹性、适口性就不一样。另一方面食物的大小与饮食习惯是分不开的，西方喜食大块肉，中国人喜欢小片肉。食品的形状和食品的颜色有机配合时（用面粉制作的寿桃），可以具有望梅止渴和“望而生味”的效果。

(3) 其他 属于食物本身特有，且影响人的心理感觉导致影响食品风味的因素还有很多，如食品种类，咀嚼食品时发出的响声以及对食品加工前形态的联想，都会影响味觉。特别是对肉类的选择，受到宗教的影响，民族与民族之间差异很大，如回族人就不食猪肉。

1.1.2 物理感觉与食品风味

通常食品给人的物理感觉有：硬、脆、干、黏、弹性、黏滑等，这些基本感觉实质上就是食品质构（texture）所体现的特征，其形成取决于两个主要因素。

① 食品的化学组成 食品中存在的淀粉、蛋白质、果胶、纤维素及其他多糖类等高分子化合物，是产生不同质构的物质基础。如充分糊化的支链淀粉干到一定程度后十分坚硬；而蛋白质形成的胶体可以嫩如豆腐，也可以韧如皮革；果胶、纤维素等都具有形成一定结构的功能，这些物质混合使用可从多方面改变食品的质构。另外，还有不少无机盐也对食品质构有很大影响。

② 食品的加工工艺 同样的食品配方，不一定能制作出同样质量的食物，其差别来自于工艺技术的好坏。要想使食品具有理想的质构，必须对相关物质的理化特性有充分了解，如高温水和面就做不出好的饺子皮，低温水冲芡（和淀粉糊）就制不出好的粉丝。

尽管食品的质构特性是建立在物质基础上，但评价其优劣往往以口感为主，这里主要指

的是触觉。人们对食品质构的要求因食品而异,如人们要求饼干越干越好,因为干与脆、香密切相关;但对面包则要求不干不湿,具有一定的弹性,因为弹性与咀嚼、呈味有密切关系。因此,食品的质构对食品风味具有十分重要的烘托作用。

1.1.3 化学感觉与食品风味

化学感觉是指一些中、低分子量(指相对分子质量,下同)的化合物直接刺激人口腔和鼻腔所产生的生理反应。这些物质在口腔内的化学感应称为口感,在鼻腔内的化学感应称为嗅感。根据这类物质作用的组织器官不同,又分为作用于味蕾为味觉,作用于嗅球为嗅觉,作用于三叉神经为化学刺激感应(图1-1)。该部分内容是风味化学的核心内容,详见后述。



图 1-1 食物化学感觉分类

1.2 食品风味物质的作用方式与特点

近几十年来,感官科学发展很快,已经从定性分析发展到半定量分析,从宏观研究发展到细胞和分子水平。大多数中低分子量的物质都有其明显的感官特性,人通过嘴和鼻可鉴别它们的不同。感官和风味的关联有利于更准确描述风味特征。

1.2.1 味觉

1.2.1.1 味觉的概念与分类

味觉是指食物刺激口腔内的味觉器官产生的一种感觉。不同地域的人对味觉的分类不一样。集各地的描述有如下几种基本味觉:酸、甜、苦、咸、鲜、金属味、不正常味、太阳味、涩、辣等10种,但从味觉的生理角度分类,以是否直接刺激味蕾为标准,公认的基本味觉只有五种,其中四种是:酸、甜、苦、咸,而鲜味是复合味属于第五种味觉,各国对鲜味的描述不完全一样,中餐特别看重鲜味,西方发达国家一直把鲜味剂称为风味增强剂,现一般认为鲜味是其他几种基本味觉的复合味。日本人对鲜味有较多的研究,鲜味的英文一词(umami)来自日语。图1-2是鲜味与几种基本味觉的关系。辣味是刺激口腔黏膜、鼻腔黏膜、皮肤和三叉神经而引起的一种神经热感,涩味是使蛋白质凝固而产生的一种收敛感觉,不列入基本味觉中。几种基本味的概念如下。

① 酸味 是所有酸的稀溶液刺激口腔产生的一种感觉,起主导作用的是其中的氢离子,氢是定位基,酸根为助味基,酸根只与酸味的类型和强弱相关。

② 咸味 是无机盐刺激口腔产生的感觉,但具有纯正咸味的物质只有NaCl,该物质在任何浓度下都体现咸味。至于其他的盐类,凡具有 Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} 等阳离子和 Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} 等阴离子组成的盐,在适当的浓度下都有咸味。如很稀的KCl溶液具有甜味,随其浓度的增加,首先变得有苦味,然后苦和咸兼有,浓度达到一定值变为相对纯的咸味。对咸产生作用的基团包括盐中的阳离子和阴离子。

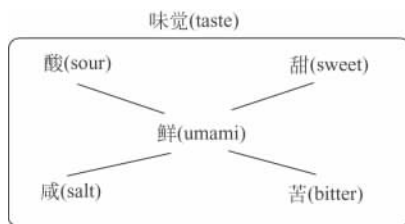


图 1-2 基本味觉及与鲜味的关系

③ 甜味 一种最受欢迎的味觉，产生甜味的物质有很多，糖类、一些醇类、一些氨基酸等，蔗糖的甜味是最纯正的。

④ 苦味 是难于接受的味觉，产生苦味的物质很多，苦味的典型物质是生物碱类，如奎宁。

⑤ 鲜味 是由部分氨基酸、核苷酸产生的味觉，具有酸、甜、苦、咸的平衡作用和风味增强的作用。鲜味的典型物质是谷氨酸钠（MSG），该物质随酸度的变化，可以产生咸、鲜、酸的风味变化。

1.2.1.2 味觉受体

（1）舌 人舌是品尝风味的重要器官，其表面分布有很多突起部位，又称为乳头，医学上根据乳头的形状将其分为丝状乳头、茸状乳头、叶状乳头和有廓乳头。丝状乳头最小、数量最多，主要分布在舌前 2/3 处，因无味蕾而没有味感。茸状乳头、有廓乳头及叶状乳头上有味蕾。茸状乳头呈蘑菇状，主要分布在舌尖和舌侧部。成人的叶状乳头不太发达，主要分布在舌的后部。有廓乳头是最大的乳头，直径 1.0~1.5mm，高约 2mm，呈 V 字形分布在舌根部位。

舌面上不同的区域，对甜、酸、苦、辣四种基本味觉显示出不同的敏感性，舌尖和边缘对咸味较为敏感，而靠腮两边对酸敏感，舌根部则对苦味最敏感。舌上的神经分布及对基本味觉的敏感区见图 1-3。

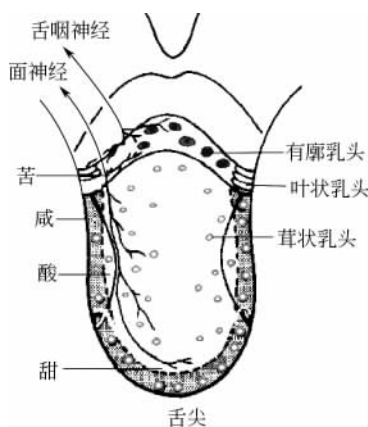


图 1-3 舌及其味觉敏感区

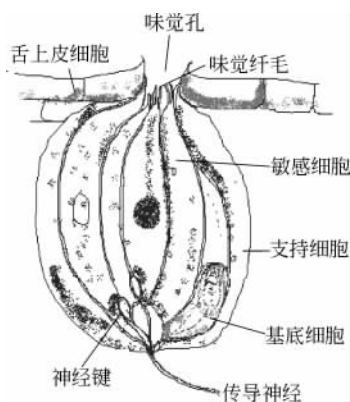


图 1-4 味蕾的解剖图

（2）味蕾 味蕾（taste bud）是具有味觉功能的细胞群（图 1-4），由 30~100 个扁长的敏感细胞被一些非敏感性细胞包含而成，就如同橘子中橘瓣的排列。味蕾大致深度为 50~60 μm ，宽 30~70 μm ，嵌入舌面的乳突中，顶部有味觉孔。敏感细胞连接着神经末梢，呈味觉物质刺激敏感细胞，产生兴奋作用，由味觉神经传入神经中枢，进入大脑皮质，产生味觉。味觉一般在 1.5~4.0ms 内完成。味蕾在舌尖和舌侧的乳头上分布较多，一般味觉很敏感的人舌尖部位味蕾分布大致 165 个/ cm^2 ，味觉敏感性平常的人 127 个/ cm^2 ，味觉很差的人 117 个/ cm^2 。舌中部较少，因而舌中部对味较迟钝。

敏感细胞是味觉感应的主体，是目前已知的在人体内存活期最短的细胞，大致寿命为 250h \pm 50h，敏感细胞的更新换代由相连的神经控制，若失去神经联系，敏感细胞不再生成，但当恢复神经联系可以再生。味觉敏感细胞有两个特化部位：①和口腔接触的微绒毛；②与感觉神经纤维形成的突触。微绒毛上镶嵌有味觉感受分子（味感受器），以分子天线的形式探测口腔中的化学变化，它们和味觉物质结合可产生味转导级联。味感受器都是膜蛋白，包括非门控离子通道、配基门控离子通道和 G-蛋白偶联受体（GPCR）等。味觉敏感细

胞虽然是上皮细胞,但它有很多特点和神经元相似,即通过电压门控 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 通道可产生动作电位。味蕾中存在大量神经递质,但确定哪种是味觉细胞释放的却很困难。现在已经确定去甲肾上腺素和乙酰胆碱是神经纤维释放的,它们对味觉细胞的兴奋性起调控作用。五羟色胺可能是味觉细胞间的一种旁分泌,它由某种味觉细胞分泌,调节相邻味觉细胞的活动,从而调控味蕾局部的信号加工。大量的研究结果表明谷氨酸最可能是味觉细胞分泌的神经递质。

1.2.1.3 味觉敏感性及其影响因素

人的味觉敏感性与呈味物质自身的特性、物质之间的相互作用及人的生理状况密切相关。

(1) 阈值 通常把人能感受到某种物质的最低浓度称为阈值(threshold)。阈值的测试因人而异,确定一种物质的阈值时,参加评味的人越多越好,有利于得到代表性较好的数据。一般在统计时,对某一低浓度的呈味物质如果半数以上的人感到其存在,即该物质刺激反应的出现率 $\geq 50\%$ 时的浓度为其阈值。根据刺激反应的不同程度,物质的阈值有以下几种。

① 刺激阈或觉察阈(stimulus threshold; detection threshold) 引起感觉所需要的感官刺激的最小值。这时不需要识别出是一种什么样的刺激。

② 识别阈(recognition threshold) 感知到的可鉴别的感官刺激的最小值。

③ 差别阈(difference threshold) 对刺激的强度可感觉到差别的最小值。

④ 最大阈(terminal threshold) 一种强烈的感官刺激的最小值,超过此值则不能感知刺激强度的差别。

4种基本味的识别阈值列于表1-3中。阈值越小的物质呈味能力越强,如奎宁和砂糖相比,奎宁的呈味力强,又如糖精和白糖相比,显然糖精的阈值要小很多。

表 1-3 几种基本味感物质的识别阈

物质	食盐	砂糖	柠檬酸	奎宁
味道	咸	甜	酸	苦
阈值/%	0.08	0.5	0.0012	0.00005

(2) 呈味物质之间的相互影响

① 对比现象 对比作用是指两种或两种以上味感刺激类型不同的呈味物质对主要呈味物质特有味觉的突出和协调作用。两个同时入口称同时对比,而在已有的味感基础上再感受新的味称继时对比。如在味精溶液中加入一定的食盐可使鲜味增强;在10%的蔗糖水溶液中加入1.5%的食盐使甜味更甜爽;在15%的砂糖溶液中添加0.001%的奎宁,其甜味比不添加奎宁时强。

② 变调现象 两种味感刺激类型不同的呈味物质的相互影响,明显改变其中一种呈味物质的味觉,特别是先摄入的味给后摄入的味造成的变味现象。如刚吃过中药,接着喝白开水,感到水有些甜味;先吃甜食,接着饮酒,感到酒似乎有点苦味。基于变调现象的存在,所以,宴席在安排菜肴的顺序上,总是先清淡,再味道稍重,最后安排甜食。这样可使人能充分感受美味佳肴的味道。

③ 相乘现象 两种具有相同味感的物质共同作用,显著增强其味感强度叫相乘作用,也称协同作用。如味精与5'-肌苷酸(5'-IMP)共同使用,能增强鲜味若干倍;甘草苷本身的甜度为蔗糖的50倍,但与蔗糖共同使用时,其甜度为蔗糖的100倍。

④ 消杀现象 一种呈味物质能抑制或减弱另一种物质的味感叫消杀现象。如味精能降低菜肴的咸味,可减少糖精的后苦味等。一般酸味、咸味、鲜味相互之间都具有风味相抵的

情况。

(3) 影响味觉的主要因素

① 呈味物质的形态 由于呈味物质只有在溶解状态下才能扩散至味觉感受体，进而产生味觉，因此味觉也会受呈味物质所在介质的影响。介质的黏度会影响可溶性呈味物质向味觉感受体的扩散，在不同的介质中，或会降低呈味物质的可溶性，或者抑制呈味物质有效成分的释放。一般呈味物质都有颗粒、粉态、浆状、溶液等形态。如果同一物质以不同形态品味时，其味感强度是有差异的。如粉态的白糖感觉要比砂糖甜，因为粉糖易溶解，能迅速刺激味蕾。另外果糖和蔗糖均为液态时，果糖的相对甜度为 1~1.7，在固态时果糖显得更甜，其相对甜度为 1.8。

② 温度 对味觉的影响表现在阈值的变化上，感觉不同味觉所需要的最适温度有明显差别。在四种原味中，甜味和酸味的最佳感觉温度在 35~50℃，咸味的最适感觉温度为 18~35℃，而苦味则是 10℃。各种食品理想的品尝温度是不同的，以人体正常体温为依据，在±(25~30)℃的范围内，热菜的温度最好在 60~65℃，冷菜最好在 10℃左右，冷食则应在-4℃食用为好。如砂糖甜味的阈值在 28℃左右是 0.1%，而 0℃时为 0.4%；冰淇淋的适温为-6℃，若将冰淇淋熔化后再吃，就会有太甜的感觉。

③ 人的生理状况 不同年龄的人味蕾的分布范围和数量都不一样（表 1-4），到 20 岁时的味蕾是人一生的顶点，随着年龄增长而味蕾数减少，一个乳头中的味蕾数也随着年龄增长而减少。所以老人的味觉能力一般都有明显衰退，一般是从 50 岁开始出现迅速衰退的现象。但由于舌上的滋味敏感区不一样，对不同的味感衰退程度不一致，酸味的敏感性衰退不明显，甜味敏感性衰退 50%，苦味敏感性衰退 30%，咸味敏感性衰退 75%。

表 1-4 一个有廓乳头中的味蕾数

年 龄	味蕾数	年 龄	味蕾数
0~11 个月	241	30~45 岁	200
1~3 岁	242	50~70 岁	214
4~20 岁	252	74~85 岁	88

身体患某些疾病或发生异常时，会导致失味、味觉迟钝或变味，例如人在患黄疸病的情况下，对苦味的感觉明显下降甚至丧失；患糖尿病时，舌头对甜味刺激的敏感性显著下降；若长期缺乏抗坏血酸，则对柠檬酸的敏感性明显增加；血液中糖分升高后，会降低对甜味感觉的敏感性。这些事实也证明，从某种意义讲味觉的敏感性取决于身体的需求状况。这些由于疾病而引起的味觉变化有些是暂时性的，待疾病恢复后味觉可以恢复正常，有些则是永久性的变化。人处在饥饿状态下会提高味觉敏感性。有实验证明，四种基本味的敏感性在上午 11:30 达到最高。在进食后一小时内敏感性明显下降，降低的程度与所饮用食物的热量值有关。人在进食前味觉敏感性很高，证明味觉敏感性与体内生理需求密切相关。而进食后味觉敏感性下降，一方面是所摄入的食物满足了生理需求；另一方面则是饮食过程造成味觉感受体产生疲劳导致味觉敏感性降低。饥饿对味觉敏感性有一定影响，但是对于喜好性却几乎没有影响。

性别对味觉的影响有两种不同看法，一些研究者认为在感觉基本味觉的敏感性上无性别差别；另一些研究者则指出性别对苦味敏感性没有影响，而对咸味和甜味，女性要比男性敏感，对酸味则是男性比女性敏感。

1.2.2 嗅觉

嗅觉是挥发性物质刺激鼻腔产生的一类化学感应，嗅觉感受器是鼻腔内最上端嗅黏膜层中的嗅细胞。最近，Elad 研究了人类鼻中气流的模式后指出，鼻中的气流量主要是由鼻腔底部通

过的，而鼻甲和鼻腔的梯形结构迫使更多的气流流向鼻腔顶部的嗅觉器官。气味的感觉经路大致为：空气中气味分子→鼻腔气流→甲介骨→受容细胞黏膜→嗅球（嗅细胞）→第一中枢→第二中枢（扁桃核等）→脑部→出现气味感觉。嗅觉是一种比味觉更复杂的化学感觉。

1.2.2.1 嗅觉识别生理

（1）大脑识别气味机理 由于嗅感物质的复杂性和人体生理器官的复杂性，对于为什么人能识别众多的不同气味，长期以来都没有清晰的概念和统一的定论。直到 20 世纪 50 年代，发展了两种理论来说明分子性质和嗅觉（olfaction）刺激的关系。

① 立体化学理论 由 Amoore 提出，又称“锁匙”机制。假定气味受体拥有特殊形状的结构布局，当到达的气体分子拥有与之契合的形状和大小时，气体分子则占据此气味受体并激发嗅觉反应。作为解释气体分子与气味受体如何相互作用的理论，立体化学理论是最为广泛接受的理论。20 世纪 90 年代初，在哥伦比亚大学的 Buck 和 Axel 的努力下，气味受体的基因定位取得了令人激动的突破性进展，进一步支持了 Amoore 的理论，Buck 和 Axel 因为对嗅觉基因方面研究的巨大贡献，而荣获了 2004 年度诺贝尔医学奖。

② 振动理论 由 Wright 首先提出，后由 Turin 发展完善。该理论把对气味的识别归因于分子的能量水平。气味受体设置高、中、低能量的位差来传导神经信号。一旦刺激物的活动可以填补气味受体的电位差，使得环路完成，一种生化过程将放大此信号，打开一个离子通道，向嗅球发出生物电脉冲，使得气味得以识别。

无论是 Turin 的模型还是 Amoore 的模型，它们都存在各自的优势和缺陷。直至 1991 年，哥伦比亚大学的 Buck 和 Axel 发表了在嗅觉方面具有重大突破价值的论文，嗅觉的研究重点才从机械/化学理论转移到了基因方面的研究。

（2）嗅球 嗅球（图 1-5）是嗅觉信息向中枢传递的第二站，第一站是鼻腔表层细胞中的双极嗅觉神经元。它们将嗅觉感受器产生的神经冲动传递到嗅球中的二级神经元（帽状神经元，mitral cell），完成第一阶段的信息传递。嗅球内的主要结构包括嗅神经纤维、小球体、冠状细胞、多种类型的中间神经元、由冠状细胞和中间神经元发出的复杂纤维束等。其中，丝球小体是嗅神经纤维与冠状细胞树突所形成的，这些结构在嗅球内层次分明，排列整齐。

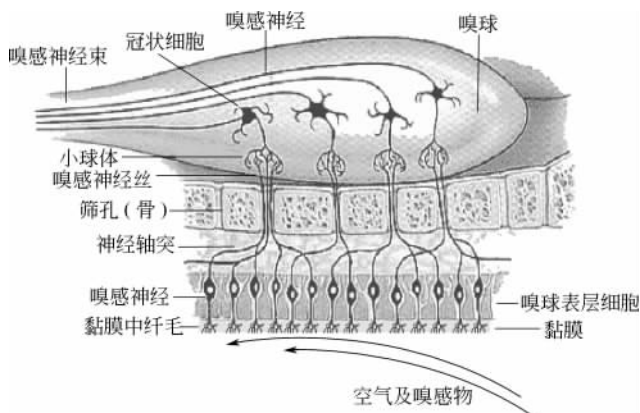


图 1-5 嗅觉感受器结构

1.2.2.2 嗅感物质的分类及特点

嗅感物质必须具备一些基本特性，①水溶性或油溶性；②有一定的挥发性和表面活性；③分子量较小。据已有资料表明，从未发现分子量大于 294 的物质具有嗅感。在所有的化学元素中，只有 16 种元素对产生嗅觉具有作用，这些元素是：H、C、Si、N、P、As、Sb、

Bi、O、S、Se、Te、F、Cl、Br、I。有机化合物是嗅感物质的主体，依据中国国家图书馆已经收录的 800 多万种有机化合物，其中能产生嗅觉的物质有 50 万种以上。

大多数风味物质作用浓度都很低，一般作用浓度在 10^{-6} 、 10^{-9} 、 10^{-12} 数量级。虽然浓度很小，但对人的食欲产生极大作用。人对嗅感物质具有高度的敏感性，一般情况下，哪怕是嗅感物质在空气中只有很低的浓度，一次呼吸就可带入上百万个分子，对某些强嗅感物质来说，一个分子就可产生嗅觉信号，因此，人的嗅觉敏感度比现有的精密分析仪器还要高几个数量级。从另一方面来看，物质的气味相当复杂，一种简单的气味可含有 200 种以上的挥发性物质。

(1) 分类 对嗅感物质的分类有过大量研究，如根据分子特性（形状与大小）分类；根据物理化学特性分类，特别是按化合物中功能基团的特点分类。如在研究嗅感物质时，常把多种嗅味物质划分为：脂肪烃类、芳香烃类、杂环类、醇酚类、醚类、醛类、酮类、羧酸类、酯类、含硫化合物、含氮化合物等。但这种分类法只注重化学结构特点，并没有和特定的气味关联。Amoore 从光和色的研究中得到启示，提出了嗅盲和原嗅的概念。


嗅盲，也称特异嗅觉缺失（anosmia），是指一些人对某种气味没有感受能力，而对其他气味则与普通入嗅感相同。Amoore 的研究将嗅盲者感受不到的气味定为“原臭（基本臭）”，据此，已经确定了 8 种原臭（表 1-5），并认为最终可能找出 20~30 种原臭。这 8 种“原臭”都是有特殊官能团且结构紧密的极性分子，其中异戊酸、1-二氢吡咯、三甲胺和异丁醛 4 个分子中的官能团绝对不能替代；而薄荷味和尿臭两个分子结构中的酮基较重要，但二级醇勉强可以取代；麝香和樟脑气味的嗅感似乎主要依赖于分子的大小及形状，其分子中的官能团被其他的许多官能团取代后似乎并不影响其嗅感。

表 1-5 原臭的结构及基本参数

原臭物质	结 构 式	原始嗅感	正常阈值		嗅盲发生率 /%
			空气中 /(mg/kg)	水中 /(mg/kg)	
异戊酸	<chem>CC(C)CC(=O)O</chem>	甜汗酸味	0.0010	0.12	3
1-二氢吡咯	<chem>C1CCNC1</chem>	精液臭	0.0018	0.020	16
三甲胺	<chem>CN(C)C</chem>	腥臭	0.0010	4.7×10^{-4}	6
异丁醛	<chem>CC(C)C=O</chem>	麦芽气味	0.0050	0.0018	36
L-香芹酮	<chem>CC1=CC(=C(C=C1)C(=O)C)C=C</chem>	薄荷气味	0.0056	0.041	8
5 α -雄甾-16-烯-3-酮	<chem>C[C@]12CC[C@@H]3[C@H]([C@@H]1CC[C@@H]2C(=O)CC4=CC=CC=C4C)CCC5=CC=CC=C53</chem>	尿臭	1.9×10^{-4}	1.8×10^{-4}	47
ω -十五烷内酯	<chem>O=C1CCCCCCCCCCCCC1</chem>	麝香气味	0.018	0.0018	12
L-1,8-桉树脑	<chem>CC12CCC3C1(C)CCC2C3</chem>	樟脑气味	0.011	0.020	33

(2) 气味与化学结构的关系 气味与化学结构之间存在某种关系, 已有各种假说, 但都存在缺陷。综合大多数理论的要点, 可将有气味的有机化合物分类为烃、醇、醛、酮、酯等。任一化合物在碳数约为 8~15 时香味最强; 嗅感物质分子中的双键、三键、—OH、—CO、—NH、—SH 等原子团对产生的气味具有重要的作用, 并且它们在分子中的位置影响香气的强弱和品质, 这类基团称为发香团或发香基 (表 1-6)。

表 1-6 主要的发香团

双键	C=C	内酯	—CO—O	氰	—CN
三键	C≡C	硫醇	—SH	异氰	—NC
醇	—OH	卤素	—X	硫氰	—SCN
酚	—OH	醛	—CHO	异硫氰	—NCS
酮		硫醚	—S—	醚	—O—
羧酸	—COOH	硝基	—NO ₂	杂环类	
酯	—COOR	胺类	—NH ₂		

研究表明, 低级的烃几乎无臭, 越高级时, 香气越浓, 在 C₈~C₁₅ 之间最强, 如碳链太长因挥发性不好, 香气会减弱, 通常链状优于环状, 增加不饱和度时香气会增强; 醇的羟基为强发香团, 若有双键、三键, 则更增强, 反之, 羟基数目增加时减弱, 终成无臭, 芳香族醇的香气强于脂肪族; 酚的羟基数目为 1 时气味最强; 低级羧酸有强香气; 酯类是最常用的香料, 芳香优于构成其本身的酸和醇; 醛及酮大都有强芳香性, 含不饱和键的香气优于链状、环状; 内酯的结构与酯近似, 香气也近似, 内酯环增大时, 香气增强, 芳香性减少。

1.2.2.3 嗅觉敏感性及其影响因素

一个人在不同情况下嗅觉敏锐度有很大的变化, 如某些疾病, 对嗅觉就有很大的影响, 感冒、鼻炎都可以降低嗅觉的敏感度。环境中的温度、湿度和气压等的变化, 也都对嗅觉的敏感度有很大的影响。嗅觉敏感性常用阈值和香气值来比较。

(1) 阈值 基本概念和味感物质一样, 不同的嗅感物质产生的气味不同, 嗅感强度也不一样, 阈值越小, 嗅感强度越大。嗅感物质的阈值既可以采用空气稀释法, 也可以采取水稀释法测定, 一般可采用如下计量单位: g/kg、mol/m³ 和 mg/kg、μg/kg 等。

(2) 香气值 指所测嗅感物质的浓度与其阈值之比, 即

$$\text{香气值(FU)} = \text{嗅感物质浓度} / \text{阈值}$$

样品在某一特定条件下, 嗅感物质的香气值 (flavour units) 小于 1.0, 说明该嗅感物质没有嗅感, 或者说闻不到该嗅感物质的气味。香气值越大, 说明该条件下所测样品的嗅感物质浓度大或者是所测物质的阈值小。

(3) 影响嗅感的因素

① 嗅感物质的相互作用 在几种不同的气味物质同时作用于嗅觉感受器时, 可以产生不同情况, 其一是产生新的气味; 其二是代替或掩蔽另一种气味; 其三是气味中和, 混合气味无显著嗅觉。

② 加工条件影响 很多能产生嗅觉的物质易挥发、易热解、易与其他物质发生作用, 因而在食品加工中, 哪怕是工艺过程很微小的差别, 将导致食品风味很大的变化。食品贮藏期的长短对食品风味也有极显著的影响。

③ 嗅觉疲劳 (olfactory fatigue) 如果一位面包师长时间在烤房工作, 他会对面包的香气失去敏感性, 这就像为自己喷香水一样, 刚喷时感觉香气很好, 不需太长时间, 自己就感觉不到明显的香气, 但其他人还是可以感觉到该香气。这种长期处于某种嗅感物质的氛围中, 降低了对该物的嗅觉称为嗅觉疲劳。

1.2.3 三叉神经感应

1.2.3.1 三叉神经

食物成分对人类化学刺激有两种类型，一类是上述的鼻腔和口腔的化学感应，是各种引起嗅觉和味觉的物质与相关器官作用；第二类为刺激皮肤和黏膜的化学感应，这类物质一般称触感刺激物质，其在口腔和鼻腔内主要是作用于三叉神经（图 1-6）。

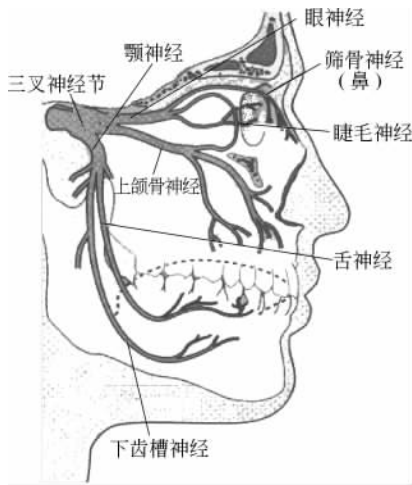


图 1-6 三叉神经的分布

三叉神经（trigeminal nerve）为混合性神经，有三条大的分支，称为眼神经、上颌神经和下颌神经，分布于面部的皮肤、眼、口腔、鼻腔、鼻旁窦的黏膜、牙齿、脑膜等。在口腔内三叉神经分布密度很大，众多三叉神经纤维围绕每一个味蕾形成杯式结构，通过该特殊结构与外部环境相通，传导痛、温、触等多种感觉。人的舌尖对辣味十分敏感，可能原因之一是舌尖分布有很多的茸状乳头，其上有很多的三叉神经纤维所致。

1.2.3.2 三叉神经刺激物

三叉神经刺激物又称触感刺激物，含有该类化合物（图 1-7，图 1-8）的食物很多，如辣椒、胡椒、生姜、辣萝卜、芥末、大蒜、薄荷等，分别导致接触组织产生凉的、灼热的、刺痛的感觉。最为熟知的有：山葵与芥末产生刺痛感，辣椒与胡椒产生灼感，碳酸饮料中的 CO_2 产生麻刺感，柿子中的单宁产生涩感等。由于人对触感刺激物能产生嗜好性和依赖性，因此，该类食物在全球范围内具有重要的经济价值，如辣椒、胡椒、芥末都是消费量很大的调味食品。

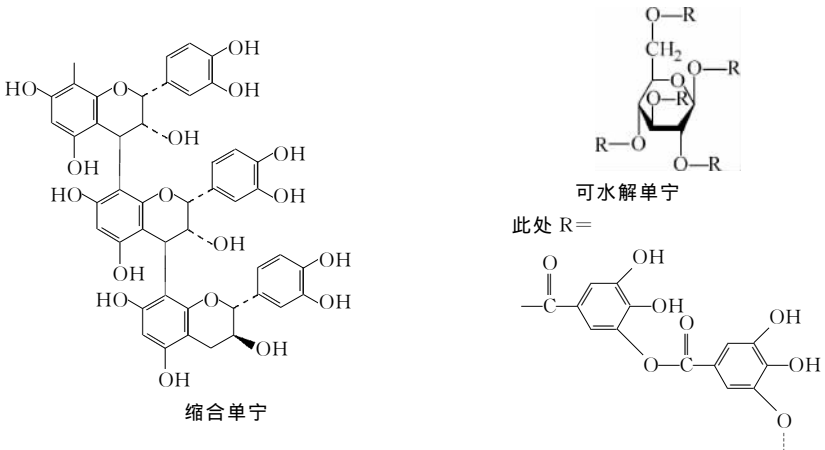


图 1-7 单宁的结构

1.2.3.3 触感刺激与一般化学感觉的关系

一般化学感觉对人体的作用是特异性与受体作用，其作用是柔和的，如糖的甜味只有味蕾才能感知，鼻内嗅球和体表皮肤不能产生感应。而三叉神经刺激物则完全不同，可以在人体很多部位起作用，如辣椒可以对全身很多部位起作用，有一种说法很形象，辣椒可以辣人两次，先辣口，后辣肛。

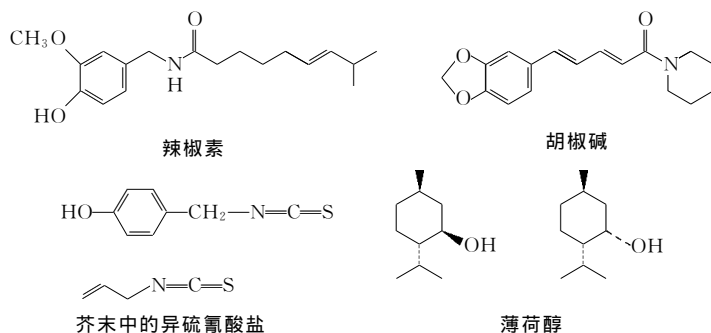


图 1-8 常见触感刺激物的化学结构

嗅觉、味感和三叉神经刺激是一种互相影响的关系。最早的研究发现 CO_2 刺激鼻腔，对嗅觉敏感性有抑制作用，另外嗅觉物质也影响鼻三叉神经对刺激物的敏感性。在皮肤表皮和口腔中辣椒素类物质的刺激有同样现象，一项研究报道，对动物注射一系列浓度的辣椒素后，使动物对其他物质的刺激敏感性明显降低。另外也有报道，食用辣椒后明显降低对酸味和苦味感知的灵敏度。相反其他产生味觉的物质也影响辣味的感知度，如食用高浓度的糖和低浓度的糖，对同样浓度的辣椒素产生的辣感不同（图 1-9）。

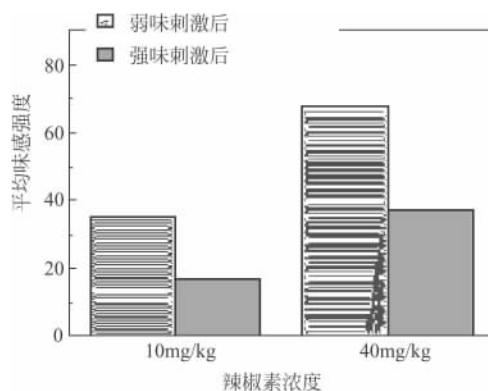


图 1-9 味感物质对辣感强弱的影响

1.3 食品风味的评价技术

评价食品风味的好坏，历来是食品研发领域技术性很强的一项工作。该项评价既需要借助现代科学技术，也需要经验的积累，还需要生理学、心理学和数理统计学等方面的知识，才能保证评价结果的科学性和可靠性。茶叶品评的基本知识需要讲授几十个学时；一位优秀的品酒师需要训练多年；香精香料的评价更需要经验丰富的技师和现代分析设备相结合。根据食品领域风味评价的需求，现简单介绍几种适用的评价方法。

1.3.1 食品风味的感官评价

食品的感官评价已经发展成为一门较系统的科学，成为食品研究必不可少的手段，而食品风味的评价又是感官评价的主要内容。

1.3.1.1 感官评价基本手段

(1) 视觉鉴别 观察食品的外观形态和色泽，评价食品的新鲜程度、是否有不良改变以及蔬菜、水果的成熟度等。视觉鉴别应在白昼的散射光线下进行，以免灯光隐色发生错觉。鉴别时应注意整体外观、大小、形态、块形的完整程度、清洁程度，表面有无光泽、颜色的深浅色调等。在鉴别液态食品时，要将它注入无色的玻璃器皿中，透过光线来观察；也可将瓶子颠倒过来，观察其中有无夹杂物下沉或絮状物悬浮。

(2) 嗅觉鉴别 选用嗅觉灵敏的人用嗅觉鉴别食品的气味，包括正常气味与异味。在进行嗅觉鉴别时，为了使嗅感物质挥发性强一些，常需稍稍加热，但最好是在 $15\sim 25^\circ\text{C}$ 的常温下进行。在鉴别食品的异味时，液态食品可滴在清洁的手掌上摩擦，以增加气味的挥发；识别畜肉

等大块食品时，可将一把尖刀稍微加热刺入深部，拔出后立即嗅闻气味。食品气味鉴别的顺序应当是先识别气味淡的，后鉴别气味浓的，以免影响嗅觉的灵敏度。在鉴别前禁止吸烟。

(3) 味觉鉴别 选用味觉灵敏的人品尝食品的味感。味感与食品温度密切相关，品味时应根据经验控制在最适当的温度条件下，但大多数食品在 $20\sim 45^{\circ}\text{C}$ 之间较好。几种不同味道的食品在进行感官评价时，也应当按照刺激性由弱到强的顺序鉴别味感。在进行大量样品鉴别时，中间必须休息，每鉴别一种食品之后必须用温水漱口。

(4) 触觉鉴别 一般食品的触觉特性是指：松、软、硬、弹性、稠度、滑、粗等感觉，这类感觉是食品的质构特性，不同的食品要求不一样。如根据鱼体肌肉的硬度和弹性，常常可以判断鱼是否新鲜或腐败；评价腌制蔬菜时，常须其有一定脆度。在感官测定食品的硬度（稠度）时，要求温度应在 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ ，因为温度的升降会影响到食品质构。

1.3.1.2 感官评价类型

(1) 分析型感官评价 分析型感官评价 (analytics sensory evaluation)，即把感官评价的内容按感觉分类，逐项分类评分的评价方法。这种评价方法与食品的风味和强度有密切关系，主要包括食品风格、嗅觉、味觉中的多项指标。为了保证评价结果的可靠性，对评价员、评价基准和感官评价室条件有如下要求：①评价员应经过适当的选择和培训，对所评食品有较深刻的了解，对制定的各项感官指标有区别、分析和判断的能力，嗅觉和味觉敏锐。②评价基准要标准化，要预先统一规定评价使用的术语、评分尺度、评价项目指标和等级的定义。③评价条件要规范化，感官评价室的照明、温度、气流等对评价员造成影响的因素都要有一定的规定。评价样品的制备、保存、传递等都要有操作规程。

(2) 偏爱型感官评价 偏爱型感官评价 (preference sensory evaluation)，又叫嗜好型感官评价，是测量人群对样品的感官反应，对食品的风味不加严格明确的要求，只由参加品尝的人凭感觉决定风味的优劣。偏爱型评审组可由消费者代表组成，不规定统一的评价标准和评价条件，选择受试的人群要有一定的数量和代表性。

1.3.1.3 影响感官评价结果的因素

感官评价是人对食品的主观评价，影响评定结果的因素很多，在一定程度上影响了感官评价结果的可信度。需要考虑的主要因素有以下几个。

(1) 评价人员 感官评价人员应身体健康、嗅觉与味觉敏感性好、表达能力强；根据产品特点与定位，感官评价员的选择应有代表性；品评前应有良好的工作状态，饥饿与精神疲惫不宜参评，在吃饭后一个小时内也不能进行感官评价，最佳品评时间为上午 9 点到 12 点，下午 2 点到 5 点；品尝时应注意每次品尝一个样品后应漱口，以除去残留的刺激作用，然后再进行下一次品尝。另外，为了防范品尝时出现疲劳效应、对比效应、变调效应，一次评定的样品数不宜过多，配对法一般不超过 5 对，名次法和评分法少于 7 个为宜。

(2) 评价的环境 感官品尝室要求安静、光线充足、无异味，有良好的通风和换气设备，略微的正气压能降低从样品制备区传来的气味。

(3) 样品评价的组织工作

① 主持人评定前应就有关要求向评价人员进行介绍。

② 每次品尝应组织不少于 5~7 人有经验的评价员，评价员要求独立做出判断，不互相讨论。

③ 样品准备，欲评样品的数量、部位及装样容器应尽量一致。每次品尝的编码不应相同，利用中性字编码（如川、个、干、门、工等），可以减少“记号效应”和“顺序效应”。

④ 品尝、分类、分等计分，标准应明确。

⑤ 防范品尝时的位置效应，在三点试验法或五点试验法中，放在与试样质量无关的特定位置时，试验可能会出现某样选择次数特别多的倾向。一次轮换全部样品，样品呈圆形摆放，品尝顺序随机，分别记分可减少位置效应。

1.3.2 风味轮

为了方便、准确的记录食品风味的各种差别，食品调味和品尝专家做过很多的尝试。模拟色彩的描述方式，人们按红、橙、黄、绿、青、蓝、紫的顺序构成一个色轮，通过对色调和色强度的分析，可根据色轮图准确配制各种色泽；模拟记录声音的方法，根据音调和音频的记录，可以记录各种复杂的声音。显然描述食品的风味难度要大得多，色彩只作用于眼，声音只作用于耳，但食品风味作用于人的五官。因此，到目前为止还没有找到一种像描述色彩、声音的完满的记录方式来描述食品风味。但是，人们根据类似的原理，对食品的特征风味、敏感性风味进行归纳，发明风味轮（flavor wheel）的评价技术，对食品风味的评价有很好的作用。

1.3.2.1 风味轮的基本构成

风味轮又称为蜘蛛图（spider diagram），图中的放射线代表每一种特定的风味，环状线代表风味强度值，越靠外风味强度越大（图 1-10）。风味轮可以同时用味觉指标和嗅觉指标，也可只用嗅觉指标，只评嗅感则称为嗅觉轮（nosing wheel）。任何食品通过风味要素的分析后，都可设计特有的风味轮，如巧克力风味轮、咖啡风味轮、酒的风味轮等。同一种食品也可根据不同的目的，设计特定的风味轮。

风味轮的难点在于选择和确定评价指标，选择的风味类型应阈值小，易区分。目前，英、美两国公认的基本风味要素有：青草气、酯气味、奶油味、芹菜味、蘑菇味、土气味、硫磺味、葱蒜味、脂肪味、酸败味、肉香味、牛肉汤味、水解植物蛋白、焦糖味、坚果味、柑橘及萜类风味、薄荷味、樟脑气味、花甜味、香气、草药味、木味、烟熏味、烘烤味等。其中，每一项风味还可细分。

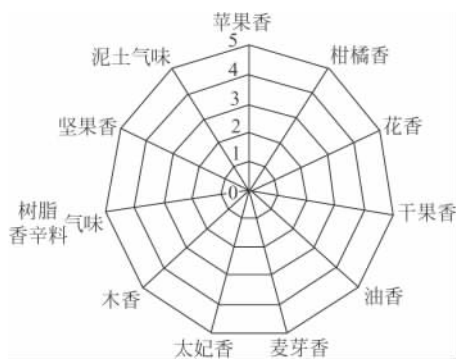


图 1-10 苏格兰威士忌酒的风味轮

1.3.2.2 风味轮的应用

在评价威士忌酒的质量时，技术人员分析了几种风味物质产生的原因。其中的水果味是由酵母发酵产生的醇与酸形成的酯类物质，蒸馏过程可以浓缩这类物质；酒中的焦糖味（太妃糖味）来自于存酒的木桶，木桶的木材中含有少量的单糖和低聚糖类物质，一般处理酒桶时，需在桶内加热或灼烧，高温导致发生焦糖化反应，桶内装酒后焦糖类物质慢慢转入酒中；烟熏味来自于酿酒的原料麦芽，干燥麦芽时产生该种气味；酒中的油气味来自于高温、长时间的蒸

馏，一些较难蒸馏的脂质也带入接酒的容器中。对大麦芽酿制的威士忌酒来说，这4类物质对酒质量有较大的影响，其含量与工艺过程密切相关，因此，利用风味轮评价酒的风味，对于控制酒的质量十分关键。

设计威士忌酒的风味轮时，将该酒中11种可能存在的风味按0~5分制分级，不同的品尝人员分别对每一风味的强度分级并在图上标记，根据测定的平均数把这些点连接起来，图中可以很清楚地看到两个相反的风味区域，右上的花香来自于酵母，另一侧的风味来自于存酒的木桶。一种新酒的风味如图 1-11。可看出，蒸馏过程中

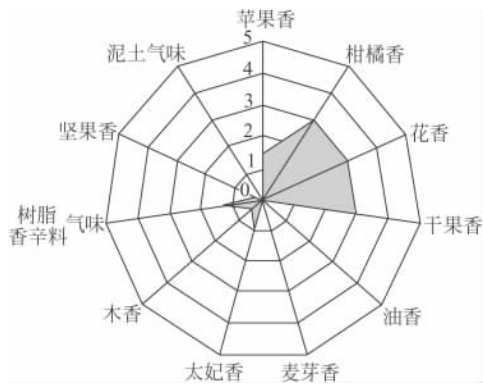


图 1-11 新威士忌的风味轮

产生的风味在新酒中含量高，但来自于木桶的焦糖气味却很小。

图 1-12 分别是 12 年和 25 年威士忌酒的风味轮。随贮藏时间的延长，酒中花香成分减少，木香成分增加，而在 25 年的酒中太妃香已基本消失。

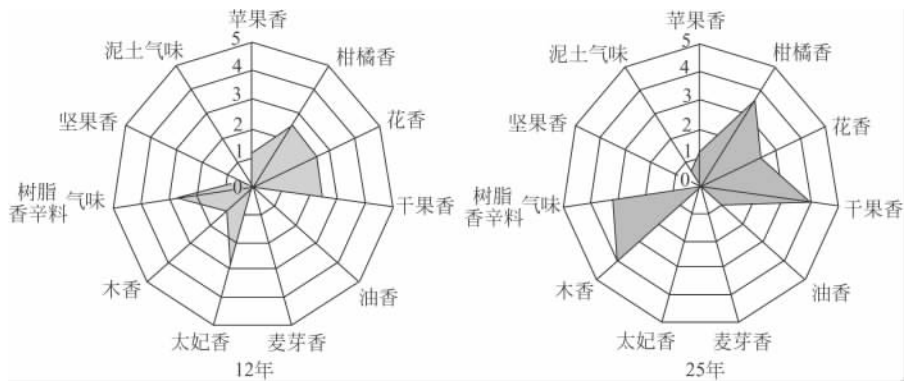


图 1-12 威士忌酒贮藏 12 年和 25 年的风味轮

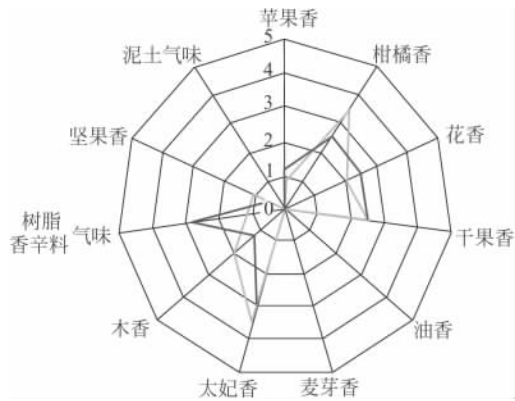


图 1-13 两个不同木桶贮存的威士忌酒的风味轮

利用风味轮描述产品的特性还可比较出工艺特性的差异，如图 1-13 是两个不同的木桶对酒的风味的影响，尽管是相同材质的木桶，哪怕是很小的差别，也会产生不同的风味效果。

1.3.3 食品风味的指纹分析仪

食品风味指纹分析仪是由一定数量的电化学传感器组成的阵列和适当的识别装置组成的仪器，能识别简单和复杂的嗅觉和味觉物质。它与普通化学分析仪器在检测原理上有些不同，其得到的不是被测样品中某种或某几种成分的定性或定量的结果，而是风味成分的整体信息，也称为“指纹信息”。它是模拟人对食

品的化学感觉信息，利用一定的图形表达出来，使风味评价具有客观性。它不仅可以根据样品中不同的物质组成测出不同的信号，还可以将这些信号与已经建立的数据库中的信号加以比较，进行判断识别，因而具有类似鼻子和舌的功能。指纹分析仪按其模拟人的不同功能，分为电子鼻（electronic nose）和电子舌（electronic tongue）。目前，该技术已广泛地应用到食品、医药、化妆品、化工、环境监测等行业。

1.3.3.1 电子鼻

（1）基本原理 电子鼻（图 1-14）主要由气味取样单元、传感器阵列和计算机处理系统组成。其核心是多种不同传感膜组成的一组电传感器，每个传感器对被测气体都有不同的响应信号。某一传感器可能只对一些特定结构的挥发性物质有较高的响应，但也对其他物质有不同程度的响应。因此对一个传感器来说，产生的信号是被测样品中相关物质对其综合的影响，其中有选择性效应，也有综合背景效应。电极越多，取值范围合理就能较全面的反映食品的嗅觉特点。电子鼻的类型很多，其典型的工作程序如下。

① 传感器的初始化 利用真空泵把空气取样吸取至装有电子传感器阵列的小容器室中。

② 测定样品与数据分析 取样操作单元把已初始化的传感器阵列暴露到气味体中，当挥发性化合物（与传感器活性材料表面相接触时，就产生瞬时响应并被记录，传送到信号处

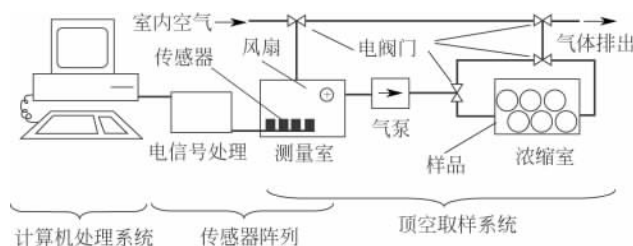


图 1-14 电子鼻工作原理和结构示意图

理单元进行分析，与数据库中存储的大量图案进行比较、鉴别，以确定气味类型。

③ 清洗传感器 测定完样品后，要用酒精蒸气“冲洗”传感器活性材料表面，以去除传感膜上吸留的样品气体混合物。在进入新一轮新的测量之前，传感器仍要再次实行初始化，每个传感器都需用干燥气或某些其他参考气体进行清洗，以达到基准状态。

被测气味作用的时间称为传感器阵列的“响应时间”，清除过程和参考气体作用的初始化过程所用的时间称为“恢复时间”。

在电子鼻系统中，气体传感器是感知气味的基本单元，也是关键因素。但是，由于气体传感器的选择性不高及检测样品不分离，每一电极都有干扰物质的存在，难以得到较高的检测和识别精度。因此，电子鼻的气味感知部分往往采用多个具有不同选择性的气体传感器，并按一定阵列组合，利用其对多种气体的交叉敏感性，将不同的气味分子在其表面的作用转化为方便计算的与时间相关的可测物理信号组，实现混合气体分析。目前，电子鼻传感器的主要类型有导电型传感器、压电类传感器、场效应传感器、光纤传感器等。各种传感器都有各自的优缺点，可以适应各种用途的电子鼻。

(2) 在食品工业中的应用

① 原料评价 利用电子鼻分析不同的食品原料，可以准确评价原料的成熟度和新鲜度。另一方面，利用电子鼻对原料进行气味跟踪分析，根据气味的变化，判断原料质量的变化，并采取相应的控制措施，可以实现对贮藏原料的有效管理。

② 选择加工工艺的参数 在食品加工中，工艺不同，产品嗅感差别很大。在选择加工工艺参数时，传统的评价方法需要很长时间，而利用电子鼻可以进行在线分析，立即得到实验结果，可以节省大量时间，提高效率。

1.3.3.2 电子舌

(1) 组成及特点

电子舌基本原理同电子鼻一样。利用电子舌测定样品，无需对样品进行前处理，并且能够实现现场、快速、实时检测，因此特别适合于食品品质的快速检测，有很好的应用前景。

电子舌也有多种不同的机型，图 1-15 所示是一种基本结构。

与电子鼻比较，电子舌的特点如下。

① 电子舌由多通道传感器阵列构成，包括工作电极、辅助电极、参比电极。比较常用的传感器有：硫属玻璃传感器、PVC 薄膜传感器、修饰膜传感器以及非修饰贵金属电极传感器等。目前的电子舌一般需要 10 多个甚至 20 个传感器组成阵列；最少的也需要 5 个或 6 个传感器组成的阵列。传感器相当于生物系统中的舌头，感受不同的化学物质，采集各种不同的信号信息输入电脑，电脑代替了生

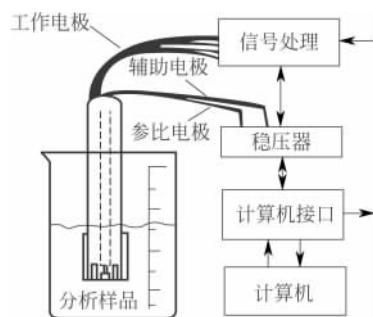


图 1-15 电子舌的结构示意

物系统中的大脑功能，通过软件进行分析处理，针对不同的物质进行区分辨识，最后给出各个物质的感官信息。传感器阵列中每个独立的传感器仿佛舌面上的味蕾一样，具有交互敏感作用，即一个独立的传感器并非只感受一种化学物质，而是感受一类群化学物质，并且在感受某类特定的化学物质的同时，还感受另一部分其他性质的化学物质。

② 测试对象为液体样品，采集的信号为溶液特性的总体响应强度，而非某个特定组分浓度的响应信号。

③ 从传感器阵列采集的原始信号，通过数学方法处理，能够区分不同被测对象的属性差异；但传感器所描述的特征与生物系统的味感不是同一概念。

(2) 电子舌的应用 以测定咖啡中的苦味为例，电子舌的 7 个传感器阵列直接浸入液体样品中，每个传感器对同一化学成分的灵敏度不同。不同传感器反应值的组合体现了样品的口感特性，借助于功能强大的分析软件，可以方便的处理数据。主要操作过程有如下几步。

① 传感器活化和校准 传感器在开始测试前需要活化，将传感器在样品中浸润几次后在清水进行清洗。这个过程可以作为单独的校准/初始化过程，也可以和样品分析过程一起进行。

② 标准样测定 用电子舌对大量已知苦度（人工评判）的样品进行测试，这些样品的苦度值覆盖了已知苦度的范围。把人工评判的苦度值输入到系统数据库。调试好以下条件。

- a. 探索最佳样品准备/样品浓度，以优化传感器反应值。
- b. 选择对样品苦度最敏感的传感器。
- c. 检查电子舌是否能够根据样品苦度的不同来区分样品。
- d. 建立苦度衡量标准。

e. 将每个样品的人工评分和传感器阵列评分建立线性回归模型，该模型就是苦度测试模型。模型的相关系数显示了电子舌评分的精确性。

f. 模型的可靠性与建立模型所用的训练样品数量直接相关，训练样品越多，样品的多样性和差异性体现得越充分，模型越可靠。

③ 测试未知样品 待测未知样品和标准参考样品在同一个测试序列中进行测试，以避免传感器响应值出现漂移，未知样品的苦度值由软件自动计算并显示。将所有准备好的待测样品放在电子舌自动进样器的进样位上，进样器自动连续进行测试。分析过程结束后，所有的数据都存储在系统中。用户可以根据需要随时对任何数据进行分析处理。

1.4 食品风味化学重要研究领域简介

食品风味的研究起源于 19 世纪，Vogel（1818 年）和 Martres（1819 年）先后从苦杏仁中提取出苯甲醛，揭开了风味化学发展史的第一页。香兰素（vanillin）即香草醛，是 1858 年从香荚兰中提取并得以鉴定的重要风味物质，它的人工合成标志着风味工业的起步。食物中各种挥发性成分的鉴定开始于 20 世纪，随着色谱、质谱联用仪在风味分析中的应用，该领域的研究进入了飞跃发展阶段，研究人员对数千种风味化合物进行了结构分析及在食品香气成分中的高灵敏度定量分析。食品中风味物质具有浓度低、组分多、结构复杂、挥发性极高、稳定性差以及与食品中其他组分间存在动态平衡等特点。因此，食品风味成分的分析、分离、提取、合成、模拟以及控制释放都具有很大难度。到目前为止，食品风味的研究已经历了三个发展阶段。20 世纪 70 年代，主要是研究水果香味的化学组成和起关键作用的一些物质，并以此基础研究合成了多种水果香料。20 世纪 80 年代，开始注重对食物香味的生物转化途径及次生代谢产物与风味形成关系的研究。20 世纪末及 21 世纪初，消费者在追求食品美味的同时，越来越注重食品的安全、保健、营养功能。因此，食品风味的研究体现

在以下几个方面：①风味物质的制备取材天然的原材料；②风味的形成以酶法、发酵、植物组织培养等生物技术以及烹调方式为主；③提取分离采用超临界萃取、分子蒸馏等先进高效分离技术；④制备风味追求自然逼真、柔和圆润、最大化保留天然风味。

1.4.1 食品风味的模拟及制备技术

1.4.1.1 利用美拉德反应制备各类食品风味

美拉德反应是含羰基化合物如醛、酮、还原糖，与含氨基化合物如氨基酸、肽、蛋白质等成分之间发生反应，是典型的风味生成反应。利用美拉德反应制备各种类型的风味产品，风味自然，安全性高，已为全世界所公认。

食品在加热过程中可产生各种风味物质，如含氧、含氮和含硫的杂环化合物，包括氧杂环的呋喃类，氮杂环的吡嗪类，含硫杂环的噻吩和噻唑类，同时也生成硫化氢和氨。选用不同种类的氨基酸和糖在不同的温度、时间等条件下，反应可有目的的获得含有吡嗪类、吡咯类、呋喃类等不同香型的风味料。目前国外市场上出售的各类巧克力香精、面包香精、咖啡香精、坚果香精（如胡桃、杏仁、榛子等）及肉类香精大都是美拉德反应的产物。近年来，美拉德反应生成咸味，特别是肉味风味物质得到了飞速发展。虽然还不能说美拉德反应、糖的热解及 Strecker 降解是产生熟肉风味的最关键反应，但大量研究表明美拉德反应是产生肉风味的重要途径之一。在模拟各种肉香味时，常常是利用特定的糖类、含硫氨基酸及某种脂肪共热，促使反应发生，形成特有肉味香气，以这些物质为基础，可制成具有各种不同特征的肉味香料，如果上述反应中使用的脂肪是牛油，就能制备出牛肉香料，使用的是鸡油就可得到鸡肉香料。如黄师荣、宋焕禄等研究鸡肉香味及影响因素，他们认为油脂提供了肉的香味特征。另外，反应介质的 pH 值也对鸡肉香味的形成有一定的影响。

从上述研究中可看到，利用美拉德反应制备风味物质是精细的、多因素的加工过程，工艺条件和配方的微小改变都会导致产品风味不一致。

1.4.1.2 风味酶的研究与利用

许多食品风味的产生、消失与自身的酶系密切相关，如大蒜味、洋葱味、芥末味等，都是相关食物中酶的作用结果。1965 年 Hewitt 等人首次提出了风味酶（flavorese）的概念，把凡是影响食品风味的酶都称为风味酶，并根据作用特点分为能改善食品风味的酶，和使食品风味劣变的酶。利用酶促反应再生和强化天然食品的风味已经成为调味品行业十分重要的技术手段之一。

（1）风味酶增加果蔬制品的香味 果蔬除部分用于鲜食外，多数用于加工果蔬汁、酱、罐头、脱水制品，延长了果蔬的贮存时间。但果蔬原材料经过加热、脱水、灭菌、酸碱处理及冷冻贮藏等过程，天然风味物质的损失很大。不但失去原有香味，而且还产生影响品质特性的不良气味，如产生的蒸煮味、脱水制品的焦糊味，这些异味严重影响了产品可接受性。很多研究指出，在热烫过程中，原有果蔬的风味受热挥发或分解，酶也发生热失活，但风味的前体物质可能是热稳定、不易挥发的化合物，当加入从鲜果蔬中提取的酶后，可使键合态的芳香物质从前体中释放出来，可以增加、再生、强化以及改变食品的风味。

法国的 Cordonnier 和 Bayonove 首先提出葡萄中可以存在键合态不挥发的萜烯类化合物，键合态单萜类化合物可以糖苷形式存在；Ping-Wu 研究指出果汁中键合态的芳香化合物可通过从杏仁中提取的酶水解释放；Guegaen 指出风味酶可从不同水果如芒果、西番莲、葡萄中游离出丰富的萜烯化合物。在蔬菜增香研究方面已进行了水芹、圆白菜、香菜、甘蓝、洋葱的酶解实验。干卷心菜中加入从卷心菜叶或芥末种子中提取的酶（1%的量），30℃下反应 6h，可产生丙烯异硫氰酸等原有卷心菜特有的香气。Hewitt 等人发现经热烫后的脱水鲜水芥很容易失去特有风味，但从鲜白水芥子中提取一种酶制剂，加入该脱水菜中，几分

钟后可恢复水芥原有的风味。

早先的实验中,使用的许多酶都是从食品体系中提取的,很不经济。资料报道,风味酶可从酵母、细菌、真菌中获得。如,有孢汉逊酵母中的 β -葡萄糖苷酶释放水果中的萜烯醇,用黑曲霉水解酶处理豆荚可把其中的葡萄糖香草醛转化成香草醛。利用微生物生产风味酶的研究近几年发展较快,生产酶主要有脂肪酶、葡萄糖苷酶、脂肪氧化酶、过氧化物酶等,报道较多的是利用脂肪酶催化合成芳香醇和风味酶促进前体物质转化为风味物质。随着研究的深入和生物技术的进步,风味酶的来源会越来越广,风味酶的种类也会越来越多。而且用生物转化法生产的风味酶被美国和欧盟认为是天然产物,国内在此方面的研究和应用刚起步,所以有必要进行更加深入的研究。

(2) 风味酶在果酒中的应用 关于调控果酒质量的研究发现,水果的成熟、乙醇的生成、苹果酸-乳酸发酵、风味物质的释放以及各种果汁的榨取、澄清和过滤都是酶作用的结果,酶影响着果酒酿制的各个重要环节。这些发现使得酶制剂在果酒工业中得到广泛的应用。在果酒生产中使用的酶制剂主要有果胶酶、纤维素酶、半纤维素酶、淀粉酶、蛋白酶等。

许多研究表明,萜烯类化合物是形成水果风味的主要成分,这些萜烯化合物与糖形成糖苷而呈无芳香气味的物质。1985年, Gunata 等已确定葡萄中以糖苷形式存在的多种风味前体,其配基则是萜烯类化合物,主要有里哪醇、 α -萜品醇、橙花醇、香叶醇和芳樟醇,此外也存在一些挥发性芳香化合物的前体物,如沉香醇氧化物、挥发性酚类物质等。这些以糖苷形式存在的风味前体物,即使在发酵过程中或在葡萄酒的贮存过程中都很稳定,难以溶出,但是通过风味酶水解作用,可显著增加葡萄酒的风味。其中所用到的风味酶主要有 α -D-葡萄糖苷酶、 α -L-鼠李糖苷酶、 α -L-呋喃型阿拉伯糖苷酶等。在这类酶的作用下,释放出相应的糖苷配基。在葡萄酒加工过程中,糖苷水解物是高品质葡萄酒中重要的香气化合物。用非特异性葡萄糖苷酶水解由葡萄酒和葡萄汁中分离出的糖苷,水解样品与感官分析记录中的“蜂蜜味”、“茶味”、“酸橙味”或“花香”等特征有关,这种用酶法提高产品档次的技术,已经在很多品牌的葡萄酒中得到应用。

(3) 水解蛋白液脱苦 动植物蛋白质水解液是制备肉味香精或咸味香精的基料,但水解产品一般有苦味,很多研究已经证实苦味是一些含有大体积疏水性侧链的短肽产生。酶法脱苦主要是利用外切酶将苦肽的疏水氨基酸切除使其释放,从而降低苦味。目前应用于蛋白水解液脱苦的外切酶类主要是风味酶。刘志强等在制取黄鳝低肽的研究中发现在用 alcalase 水解黄鳝蛋白时,在初期水解液苦味较小,随水解过程的进行,水解度增大,水解液苦味值逐渐增大,水解 90min 后加入风味酶二步水解,45min 后苦味基本消失。李铁晶等在鳕鱼水解液风味改良研究中发现,风味蛋白酶可以有效的改善水解液的风味,最佳条件为:水解温度 55℃,酶添加量为 3%,pH 为 5.5。

(4) 消除食品异味 利用风味酶去除食品不良风味的研究很多,如真菌柚皮苷酶可以将苦味物质柚皮苷水解成野黑樱素和鼠李糖,从而实现对朱栌或朱栌浓缩物的脱苦;细菌柠檬苦素脱氢酶,可以把柠檬苦素氧化成柠檬苦素环内酯,以对柑橘或朱栌加工品脱苦;啤酒中双乙酰浓度超过 0.15mg/L 时,会具有馊饭味,双乙酰要较长时间才可消失,其含量作为衡量啤酒成熟程度的指标,酶处理可以消除双乙酰,缩短啤酒成熟期;超高温消毒奶易产生蒸煮味,这与蛋白质的巯基释放有关,若先在原料奶中加入巯基氧化酶,可以把巯基转化成二硫化物,再进行高温消毒,可以避免蒸煮味的产生。

1.4.1.3 利用其他生物技术制备典型风味物质

(1) 发酵法 微生物种类多,代谢能力强,许多微生物如细菌、酵母、真菌等都可以利用简单的营养物质发酵生产风味物质。应用微生物产生香气物质比化学合成及从植物中提取

具有许多优点,如廉价、可控性好等。许多微生物在标准培养基上生长时都能够合成香气物质,其发酵生产的风味化物质主要有四大类:萜烯类、内酯类、吡嗪类和酯类等。萜烯类化合物是赋予精油特殊香味的重要组分,由异戊二烯为基本组成单位,具有开链、闭链、环式、饱和或不饱和结构。产萜烯类的微生物多数为真菌。内酯化合物具有浓郁的香气,在具有水果味、可可味、奶酪味、甜味及坚果味的食品体系中都能分离得到内酯。内酯化合物主要是化学合成,但用微生物生产的内酯可得到具有最适活性的相对较纯的产物,同时,微生物可节省生产的步骤,假丝酵母、细菌、绿色本霉均可产生具内酯香的化合物。吡嗪为含N的杂环化合物,吡嗪可产生菠萝、青菜、爆米花、马铃薯和坚果味。假单胞菌属、谷氨酸棒杆菌的突变菌株、枯草杆菌可生成吡嗪类物质。苯甲醛和香兰素是两种典型的芳香醛,已被证明可通过微生物次级代谢产生。

美国医药管理局(FDA)已把微生物产生的风味物质列入GRAS级,由此可见,利用微生物和次生代谢产物生产芳香物质无疑是增加食品香味的又一重要途径。

(2) 植物组培技术合成风味物质 增加食品风味的另一途径是添加香精。香精来源有天然香精、天然同一香精、合成香精。合成香精的使用非常受限制,且增香效果也不理想。通常,植物是天然香精的“唯一”来源,一般通过蒸馏植物组织获得,但挥发性组分在植物组织中含量极微,且受到栽种面积、生长期、产量、提取工艺等多方面的影响,产量不高,不能满足人们对香料的需求。植物组织培养法,是随着生物技术的发展而发展起来的一种使植物细胞在培养基中生长的技术,目标是进一步将农业生产工业化,企求使植物的生长和收成更易于控制,免受天气及其环境因素的影响。美国ESCA Agenetics公司的专利技术Phyto Process,用培养香草植物细胞的方法来制造香料,产品名为Phyto香草,内含85%的香草醛,并有天然香草的香味,但这种技术受到培养条件、次生代谢产物的影响,产量较低。

1.4.2 食品风味的提取分离新技术

风味物质的提取分离除了传统的蒸馏、溶剂萃取技术以外,近年来人们广泛采用了一些新的提取分离技术。

(1) 超临界CO₂萃取法 该萃取技术是20世纪70年代发展起来的一种新型分离技术,所用萃取剂为超临界CO₂(临界值31.05℃,7.38 MPa),该物质在临界点具有气体和液体特性,黏度近似气体而密度与液体相仿,具有优异的扩散性质,可通过分子间的相互作用和扩散作用溶解大量物质,且在不同的压力和温度下其溶解能力不同。由于不同物质在CO₂中的溶解度不同或同一物质在不同的压力和温度下溶解状况不同,因而这种提取分离过程具有较高的选择性。将超临界流体与待分离的物质接触,使其有选择性地按极性大小、沸点高低和分子量大小不同的成分依次萃取出来。萃取完成后,通过减压或改变温度,CO₂重新变成气体,剩下的馏分便是所需的组分。

超临界CO₂萃取的特点决定了其应用范围十分广阔。在香料工业中,尤其适用于从香料、花、草本植物、树叶、种子和根中提取精油。如利用CO₂高压提取法已提取出生姜、胡椒、芒果、麝香草、辣椒等常用香辛料物质。

(2) 分子蒸馏技术 亦称短程蒸馏,是一种在高真空度下对高沸点、热敏性物料进行的特殊的液-液分离技术,它不同于传统蒸馏依靠沸点差分离原理,而是靠不同物质分子运动平均自由程的差别实现分离。根据分子运动理论,液体混合物的分子受热后运动会加剧,当接受到足够能量时,就会从液面逸出而成为气相分子,随着液面上方气相分子的增加,有一部分气体就会返回液体,在外界条件保持恒定的情况下,就会达到分子运动的动态平衡。由于轻分子的平均自由程大,重分子平均自由程小,若在离液面一定距

离处设置一冷凝面，即该冷凝面的位置小于轻分子的平均自由程而大于重分子平均自由程，使得轻分子不断被冷凝，从而破坏了轻分子的气液平衡，而使混合液中的轻分子不断逸出，而重分子因达不到冷凝面很快趋于动态平衡，不再从混合液中逸出，这样，液体混合物便达到了分离的目的。

它具有如下一些特点：①分子蒸馏的操作真空度高，由于分子蒸馏的冷热面间的间距小于轻分子的平均自由程，轻分子几乎没有压力降就达到冷凝面，使蒸发面的实际操作真空度比传统真空蒸馏的操作真空度高出几个数量级。分子蒸馏的操作残压一般约为 0.1~1Pa 数量级；②分子蒸馏的操作温度低，分子蒸馏依靠分子运动平均自由程的差别实现分离，并不需要到达物料的沸点，加之分子蒸馏的操作真空度更高，这又进一步降低了操作温度，可保持天然提取物的原有品质；③分离过程为物理过程，可很好地保护被分离物质不被污染；④分离程度高，高于传统蒸馏及普通的薄膜蒸发器。

在香料工业中用此种方法对香精油进行提取，可使品质和价格得到大幅度提高。如用分子蒸馏制备茉莉精油和大花茉莉精油，其主要香气成分含量高，品质好，香气非常浓郁、新鲜，其特征香尤为突出。另外，应用不同的方法对四种发酵香肠中香气成分的分离发现，分子蒸馏技术萃取的香气成分的含量最高，并可得到 126 种挥发性组分。

(3) 固相微萃取 是在固相萃取基础上发展起来的一种新的萃取分离技术，与液-液萃取和固相萃取相比，具有操作时间短，样品量小，无需萃取溶剂，适于分析挥发性和非挥发性物质，重现性好等优点。此技术通过特殊的涂有不同吸附剂的熔融纤维萃取头，直接从液态样品中或密封试管顶空气体中提取分析样品，待吸收平衡后，取出吸收了待分析物质的纤维接入气相色谱进样口，色谱系统中的高温使目标化合物解吸，然后进行气相色谱分析。该技术已经广泛应用到面粉、茶、咖啡、香料、啤酒、白酒、水果汁、果味饮料和牛奶等食品的风味成分分析中。

1.4.3 食品风味控释技术

食品风味的控制释放能提高食品风味成分稳定性，使风味柔和，减少调味风味料的用量。

目前开发较为成功的风味控释系统主要是乳化喷干的微胶囊化香精香料，其他一些新型的风味控释系统正受到行业的极大关注。如①糖玻璃化香精，目前国外约有 100 种风味剂是通过这种方法包埋的，产品稳定性好，风味滞留期可达 2~3 年，现在糖玻璃化香精正在越来越广泛地应用于各种食品生产中，特别是在袋泡茶、保健食（药）品、口香糖、调味品以及固体饮料中，香气可以在产品中保存数年也不会淡化与散失，这种香精不需要使用抗氧化剂来稳定，这可以为顾客提供天然、健康、新鲜的产品；②酵母微囊化风味，产品具有耐受水分以及耐受剧烈剪切、高温、蒸发、煮沸和挤压膨化等苛刻的加工处理，可大大减少风味料用量，世界最大的微胶囊香精生产公司——瑞士芬美意香料有限公司（Firmenich），已得到许可该技术生产微胶囊香精，从而完善现有的 Durarome 和 Flexarome 微胶囊技术；③斥水微胶囊香精，是新一代微胶囊香精产品，与传统的微胶囊产品比较，其最大的区别是采用配方壁材将香精香料微胶囊化后，微胶囊壁变得水不溶性，斥水微胶囊香精的特性主要表现为：耐受水分、抗机械剪切作用、高温爆破释放，因此特别适用于饼干、面包等焙烤食品、油炸食品、膨化食品等高温加工食品。

国外的风味配料企业非常注重食品风味控释技术的研发，近年来国内的香精香料企业也开始投入这方面的研究。近年来，广州江大和风香精香料有限公司联合广东工业大学开创食品风味的智能控释技术研究，特别是在水产品风味料的开发方面取得了拥有自主创新的成果，为开发天然、营养、健康、安全的风味料提供了重要的技术保障。

思 考 题

1. 简述食品风味的基本内涵。
2. 产生食品风味的化学感觉有哪些主要类型？
3. 影响味觉敏感性的因素有哪些？
4. 嗅感物质具有哪些基本特点？
5. 试述原臭的概念及基本原臭的代表性化合物。
6. 何为风味物质的香气值和阈值？
7. 如何区分三叉神经刺激物和味感刺激物？
8. 如何提高食品感官评价结果的可信度？
9. 食品风味轮有何基本作用？
10. 电子舌与电子鼻基本分析原理有何异同？
11. 举例说明风味酶在食品工业中应用的好处。
12. 简述分子蒸馏技术的分离原理。

第 2 章 食品风味物质的分析与鉴定方法

食品风味物质的分析及鉴定是食品风味化学的基础。由于食品风味物质具有微量性、多样性

和复杂性，只有采用一套较完善的综合分析方法，才能达到分析研究的目的和要求。这些研究方法涉及食品材料的取样，风味物质的提取、分离、富集，再通过现代分析仪器进行定性、定量分析（图 2-1），其过程几乎涉及了现有有机化学分析技术的全部内容。

食品中的风味物质多为痕量物质，增加了提取分离方法的难度，除了仪器必须具备高灵敏度之外，经过提取分离的风味物质，还要进行浓缩富集，以提高分离样品中风味物质的浓度，才能进行检测分析。同时，由于食品风味物质大多为热敏性物质，如果所用分析方法不当，会造成某些风味物质的损失，也会由于分析过程的影响产生杂质。因此，整个分析过程必须根据风味物质的特性，严格按照技术要求，才能获得正确的分析结果。

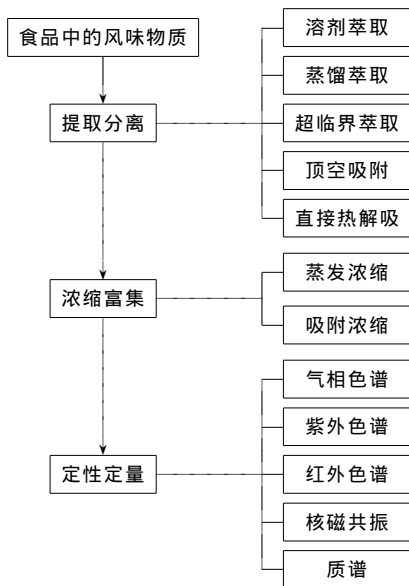


图 2-1 食品风味物质基本分析方法

2.1 食品分析样品准备

食品样品材料的收集和准备是风味物质研究的第一步。在进行食品风味分析之前，必须对食品原材料的性质和特点进行了解，选择具有典型性和代表性的部位，收集最具有风味特征的样品为研究对象，然后采用适当的制备方法，以备分析用。

食品的种类很多，性质差异很大，实验中采用的分析样品中主要有以下几类：①畜禽和水产品类，种类样品一定要选择鲜活材料（异味分析除外），将材料外表的毛、皮、壳、鳞和内脏去除干净，然后采用绞碎、搅拌和均质等处理方法使材料均匀化；②蔬菜和水果类，也要选用新鲜材料，先洗净外表泥沙，去除表面水分，然后进行捣碎和均质，形成匀浆样品；③粮食类，这类材料先要去除外壳，然后采用粉碎、碾磨和混合等方法，获得均匀的粉状样品；④加工食品类，加工后的食品不论种类和性质都要采用捣碎、搅拌、拼和等方法获得充分均匀的样品。因此，进行风味物质分析的样品首先要采用各种物理方法以获得充分均匀的样品。但在样品的准备过程中，由于食品风味物质具有一定的挥发性和热不稳定性，在光照、加热、遇氧的情况下很容易发生氧化反应和降解。因此，应根据样品的特点，采取相应的处理措施，尽可能地减少环境条件的干扰和影响。例如，样品尽量在避光、隔氧、低温的环境中进行处理和制备。对于具有酶活性的样品，必须采取有效的措施，抑制酶的反应，否则在样品细胞结构被破坏以后，酶促反应会使样品中的风味物质发生变化，改变样品的风

味特征；控制样品的准备时间和 pH 值的变化都将有利于风味物质的保护。此外，样品制备过程中所使用的器皿要注意保持清洁干净，以免外来杂质混入样品中，造成实验误差。

总之，由于食品样品是蛋白质、脂质、碳水化合物和水组成的一个复杂的混合物，不同类型和状态的样品，必须根据其生物学特征，物理化学特性以及实验的目的和要求，采用不同的准备方法。

2.2 风味物质分离方法

食品风味前体物质大部分以水溶性的形式存在于天然原材料中，其中一小部分分布在食品的脂质成分中。因此，选择适当的提取分离技术，尽可能地从食品材料中分离出所有的风味物质，才能较全面地反映出食品本身具有的风味特征。选择提取分离方法的基本原则是：根据食品风味物质的挥发性、极性和稳定性来选择提取方式、提取剂和加热方式或减压方式。

2.2.1 溶剂萃取法

溶剂萃取法（solvent extraction）是利用大部分食品中风味物质在某些有机溶剂中具有好的溶解性，通过溶剂萃取，把风味物质从食品中有效地提取分离出来。该方法是分析化学领域中经典的提取技术，具有设备简单、操作方便，能得到比较理想的分离效果。

2.2.1.1 溶剂的选择

溶剂的选择是溶剂提取方法能否取得成功的关键因素。所用溶剂必须与食品原始溶液的分配系数具有较大的差异，以保证获得较高的萃取效果。

表 2-1 风味研究中常用的提取溶剂

溶剂名称	相对密度	沸点/℃	溶剂名称	相对密度	沸点/℃
石油醚	0.655~0.681(20℃)	30~70	乙醇	0.789(20℃)	78.5
乙醚/戊烷		33.5	苯	0.874(25℃)	80
乙醚	0.719(15℃)	34.5	环己烷	0.783(15℃)	81
戊烷	0.626(20℃)	36	硝基甲烷	1.145(15℃)	98
二氯甲烷	1.323(20/4℃)	40.5	庚烷	0.688(15℃)	98.5
丙酮	0.791(20℃)	58	乙酸正戊酯	0.877(20℃)	138
三氯甲烷	1.489(20℃)	61	乙酸异戊酯	0.880(20℃)	142.5
四氢呋喃	0.889(20/4℃)	66	环己醇	0.968(25℃)	160
正己烷	0.660(20℃)	69	丙二醇	1.036(25℃)	188
乙酸乙酯	0.901(20℃)	77	四氢萘	0.965(20℃)	207
四氯化碳	1.595(20℃)	77.5	丙三醇	1.261(20℃)	290

根据相似相溶原则，不同的食品材料需要选择不同性质的溶剂。通常情况下，含酒精的食品，使用非极性溶剂；而不含酒精的食品则选用极性溶剂。在食品风味分析中常应用的溶剂有：乙醚、二氯甲烷和戊烷等，而乙醚是应用最多的溶剂，它具有非极性、脂溶性、低沸点、易挥发的特点，对大多数风味物质具有较高的提取效果。表 2-1 列出了食品风味研究中常用的提取溶剂。

在研究过程中，提取分离的溶剂必须具有较高的纯度，否则，在分析研究中可能会因溶剂中存在的微量杂质干扰，导致分析结果出现误差。因此，建议溶剂的等级应为色谱纯。如果溶剂纯度不高（如分析纯），则需要经过蒸馏、提纯等一系列净化处理，以满足食品风味分析对溶剂纯度的要求。

2.2.1.2 萃取方法

溶剂萃取有多种方法，适用于食品风味分析的方法主要有以下几种。

(1) 液液萃取 液液萃取最基本的分离方法是采用分液漏斗。如果分析样品是水溶性体系, 可将样品与萃取溶剂混合置于分液漏斗中, 经过振荡后, 让其静置以达到异相平衡, 产生液-液分层, 收集分离溶剂, 能得到含有绝大多数风味物质的萃取液。但该方法最大的问题是在提取过程中, 容易产生乳化现象, 实验强度也较大, 出现的乳化问题可采用离心或加盐的方法进行消除。

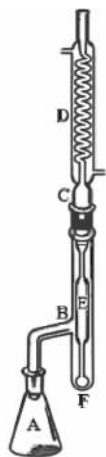


图 2-2 连续液-液萃取器

(2) 连续液液萃取 连续液-液萃取可用于食品 and 食品蒸馏液中风味物质的萃取分离。该方法萃取效率高, 实验强度低, 但工作时长。一般选择比水轻的有机溶剂做萃取剂, 在加热回流的条件下对样品连续提取 2~4h。如图 2-2 是一个连续液-液萃取器, 将提取溶剂加入装置的三角瓶 (A) 中, 含水食品样则放在萃取器的主体中 (E-F 外管中, 位于 B 处支管以下)。当溶剂被加热后, 产生的蒸气经 (BC) 进入到冷凝管中 (D), 经冷凝后经 (C) 滴入主体装置中 (E) 分离管中, 然后由分离管底部 (F) 处的小孔进入主体外管, 再逐步上升经过 (B) 返回到侧瓶 (A) 中。如此循环往复几个小时, 萃取器能使少量的溶剂对液态食品进行连续萃取, 从而能够得到较好的萃取效果。它特别适于提取水溶液体系中的风味物质。

(3) 脂质食品风味物质提取 含有脂质食品的风味物质, 一般不宜采用溶剂提取, 因为在提取风味物质的同时也将食品中的脂质类物质提取出来。当用溶剂提取含有脂质食品的风味物质时, 要采用蒸馏、分子蒸馏或渗析等方法将风味物质从脂质物中分离出来。Benkler 和 Reineccius 采用了一种渗析方法来分离脂质萃取液中的风味物质, 该方法采用管状逆流渗析系统, 如图 2-3 所示, 内管是渗析管, 由氟磺酸构成, 外管由聚四氟乙烯构成。将脂质与风味物质混合的提取物溶解在含 1% 水的乙醚溶剂中, 从 (A) 以 1mL/min 的速率通过内管 (30 m 长) 到 (B), 将纯 1% 水的乙醚从 (C) 以 1mL/min 的速率通过外管到 (D), 两相在逆相流动中, 实现脂质和风味物质的再分离。该方法能有效分离小分子风味物质, 但会损失一些大分子风味物质。

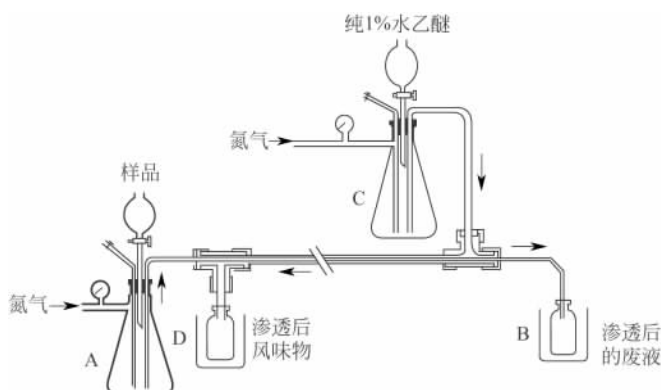


图 2-3 分离含脂质萃取液中风味物质的逆流渗透器

2.2.2 蒸馏提取法

蒸馏提取法 (steam distillation methods) 是食品风味分析中普遍应用的提取技术。这是一种利用食品中风味物质在加热时蒸发的特点, 将其从食品中分离出来的方法。所获得的风味物质中没有不挥发性的物质。

2.2.2.1 常压蒸馏法

常压蒸馏提取是一种较简单, 且应用较多的一种风味物质提取方法。样品中的液体在加

热中随着温度的升高蒸气压增大,由液态转变成气态,风味物质与蒸气不断地从液面逸出,上升到冷凝管中,经过冷凝实现提取分离。

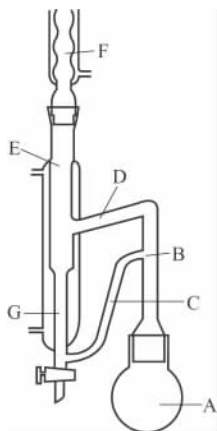


图 2-4 常压（减压）蒸馏器

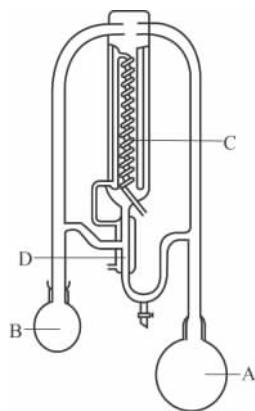


图 2-5 同时蒸馏萃取器

图 2-4 是一种在常压条件下蒸馏提取食品中风味物质的装置。蒸馏过程中,将适量的样品置于烧瓶 A 中,加入一些水和少量的有机溶剂(一般使用比水轻的溶剂);通过直接或间接的方法进行加热,体系中的有机溶剂、食品中的挥发性风味物质与水蒸气一起通过 BDEF 路径往向上运动,进入到冷凝管中;在冷凝的作用下,气态物质转变成液态返回到 E 管,在此液体进行分层,上层为有机溶剂相,下层为水相;随着蒸馏提取的进行,部分下层水通过 C 路径不断返回 A 烧瓶中,使 E 管的液面不会阻塞 D 支路。样品溶液在蒸馏过程中始终保持沸腾,蒸馏 1.5h 后,从 G 处先放出水层,然后收集含有风味物质的有机溶剂层。

这种方法通常用来提取茶叶、食物香料中的精油,也可以提取含脂质食品中的挥发性物质。

2.2.2.2 同时蒸馏提取法

同时蒸馏提取法(simultaneous distillation extraction, SDE)是 Likens 和 Nickerson 发明和设计的,简称为 SDE 法,该方法虽然后来有些改进,但基本原理没有变。

SDE 装置如图 2-5 所示,在食品风味物质提取分离过程中,把食品放入装置右下方的圆底烧瓶 A 中,根据需要,加入一定量的水;提取溶剂放入左下方的小烧瓶 B 中(通常使用比水轻的有机溶剂做提取剂)。将两个烧瓶分别同时进行加热至沸腾,样品中的风味物质随水蒸气与有机溶剂的蒸气在装置内以气态的形式进行反复接触、交换,样品中的风味物质被有机溶剂充分提取分离。然后交汇后的气体在装置中部 C 处被冷凝,汇集到 D 处产生分层,随后分别流回各到自的烧瓶中。食品中的脂溶性风味物质也可获得较好的提取效果。

这种方法的主要优点是:①收集的风味提取液中不含高沸点和挥发性的物质,不会污染检测设备;②溶剂使用量小,效率高。但也存在一些问题:①极性较强的物质如酸、醇等收集较少;②不适合提取新鲜食品中的风味物质,如新鲜果蔬等;③热处理可导致风味物质降解,产生其他化合物;④产生泡沫的食品在提取分离中要加抗泡剂,可能产生硅树脂的污染。

在实践中,同时蒸馏提取法在食品风味分析中得到了广泛的应用。使用这种方法可以分离蔬菜、水果、油脂、蘑菇、肉、禽等食品中的挥发性风味物质。

2.2.3 超临界流体萃取法

超临界流体萃取(supercritical fluid extraction, SFE)是一种以超临界流体代替常规有

机溶剂对食品中风味物质进行提取分离的新技术,是一种最具创新技术的溶剂萃取方法。可以作为超临界萃取的溶剂很多,由于 CO_2 超临界温度 (31.1°C) 接近室温,且性质稳定,无毒性,能进行选择性的萃取,萃取时间短,也不会因为加热和易氧化产生其他物质等优点,故超临界 CO_2 萃取技术被广泛应用于食品风味物质的提取分离。在提取低沸点、易挥发的风味物质时显示出较高的选择性,特别适于提取低分子量的脂类、醛类、酮类及醇类物质。主要用于提取分离固体或黏性食品中风味物质。如果是液体物质需要与固体支撑物结合,进行包埋萃取。

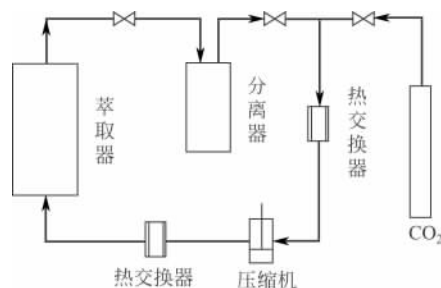


图 2-6 CO_2 超临界流体萃取原理

图 2-6 是超临界 CO_2 萃取原理图。首先, CO_2 通过热交换器成为液体, 通过压缩机达到超临界状态, 进入萃取室与食品接触进行超临界萃取, 萃取出风味物质。含风味物质的 CO_2 液体经减压阀减压到低于 CO_2 的超临界压力, 进入分离室后风味物质与 CO_2 气体分离, 提取出风味物质。

该方法的特点是: ①可以在接近室温 ($35 \sim 40^\circ\text{C}$) 及 CO_2 气体中进行提取, 有效地防止了热敏性物质的氧化和逸散。因此, 能有效的保持食品风味多种成分, 而且能把高沸点、低挥发性、易热解的物质在远低于其沸点温度下萃取出来; ②该法是最洁净的提取方法, 由于全过程不用其他有机溶剂, 萃取物无溶剂残留, 从而防止了产品中存在有害物和对环境的污染, 保证了提取产品的纯天然性; ③提取时间快, 效率高, 操作便于控制, 萃取和分离合二为一。当含萃取物的 CO_2 流体进入分离器时, 由于压力的下降或温度的变化, 使得 CO_2 与萃取物迅速成为两相 (气液分离) 而立即分开; ④ CO_2 流体可重复多次使用, 不仅萃取效率高, 而且能耗低, 提高了生产效率, 也降低了生产成本。

该技术最大的问题是萃取物在输送过程中易堵塞通路, 极性物质收集较少, 但可采用修饰剂如甲醇或乙醇来克服。另外, 不同食品风味物质的萃取, 要采用不同的萃取温度、压力和流速。

2.2.4 顶空捕集法

食品中的风味物质通过挥发飘逸在空气中, 使人们嗅到食品的芳香。如果把食品密封在一个容器中, 通过加热使食品风味物质聚集在容器顶部空间, 然后通过进样器收集风味物质, 再注入分析系统中, 就能对其组分进行分析, 这就是食品风味研究中较先进的分析方法——顶空捕集法 (headspace techniques)。

这种方法的主要特点是简便、快速, 没有溶剂污染, 被分析的风味物质接近食品的真实风味。但通常情况下, 只有当顶空挥发物的浓度 $> 10^{-7} \text{ g/L}$ 时, 才能满足气相色谱分析的要求, 而浓度 $> 10^{-5} \text{ g/L}$ 时, 才能满足质谱分析的要求, 而顶空风味物质的浓度范围在 $10^{-7} \sim 10^{-4} \text{ g/L}$ 。所以, 早期该方法也存在一些问题, 如收集到的风味物质浓度低, 痕量物质难以被检测, 样品风味物质的特征受温度、时间和容器顶空容积的影响等, 这在一定程度上限制了该方法的发展和使用的。

随着科学技术的不断发展, 新技术的应用克服了原有技术的缺陷, 使得顶空捕集法已经成为一个相对较为完善的分析体系, 是食品风味物质分析的主要方法之一。可分为三种类型: ①静态顶空捕集 (static headspace extraction, SHE); ②动态顶空分析或吹扫捕集 (dynamic headspace extraction or purge and trap extraction, DHE); ③顶空-固相微萃取 (headspace solid-phase microextraction, HSPME)。

2.2.4.1 静态顶空捕集法

图 2-7 为传统静态顶空分析的示意图。将食品放入密封的容器中，通过加热，使食品中的风味物质进行挥发，在顶空部分达到平衡，然后用密封注射器取

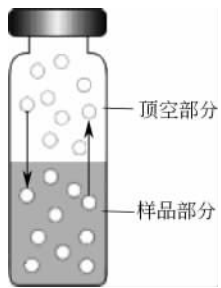


图 2-7 静态顶空示意

2.2.4.2 动态顶空捕集法

动态顶空分析法起源于采用多孔高聚物等吸附剂对顶空中的挥发性物质进行捕集和分析。同时，为了避免风味物质与水蒸气一起冷凝，也常采用某种吸附剂，对食品中的风味物质进行吸附，从而达到与其他成分分离的目的。

(1) 吸附剂 选择适当的吸附剂是捕集分离的关键问题，应根据被吸附物质的化学特性进行选择，才能获得较好的吸附效果。表 2-2 为风味物质研究中常用的吸附剂。

表 2-2 风味物质研究中常用的吸附剂

商品名称	化学名称	表面积/(m ² /g)	吸附性/%	吸附容量
活性炭	椰子炭	1150~1250	7.9	24.7
Porapak Q	乙基乙烯基苯/二乙烯基苯	550~650	0.18	NA
Tenax GC	二苯基亚苯氧化物	18.6	NR	0.53
XAD4	苯二乙烯	849	0.40	2.9
XAD7	丙烯酸酯	445	0.90	1.8
XAD9	亚砷	70	0.70	0.82

注：NA-not available；NR-not retained

活性炭对水蒸气表现出较弱的吸附性，在捕集含有水分的样品时，可利用活性炭的这个特点，将风味物质从水蒸气中分离出来。同时，活性炭的吸附容量大，能吸附大多数有机化合物，可相当于自身的重量，是最早应用于风味物质研究的吸附剂之一。

Porapak Q 具有较高的吸附容量，适用于所有风味物质的捕集和研究。

Tenax GC 具有一定的疏水性，对风味物质具有很高的吸附率，特别适于吸附聚集在容器顶端空间的风味物质。同时，Tenax GC 具有较好的热稳定性，可在室温或 220~300℃ 的条件下进行吸附。因此，在食品风味物质研究中被广泛加以应用。

XAD 系列的吸附剂对水分子和小分子量的醇类物质亲和性较低，因此对含有水分子或大分子量醇类化合物中的食品风味物质的吸附具有较良好的效果。



图 2-8 动态顶空示意

上述吸附剂均能有效地吸附食品中的风味物质，减少水分或水蒸气的影响，将风味物质从水分中分离出来，实验操作方便、快捷。但吸附剂的处理和净化比较复杂，如果净化不干净，会导入外来物质，影响分析结果。

(2) 捕集方法 采用动态顶空捕集食品中的风味物质有多种应用方法，但基本原理相同（图 2-8）。将处于密封容器中的食品加热，用惰性气体连续不断通入液态的待测食品中，将挥发性物质从液态的基质中“吹扫”出来，随后挥发性物质随气流进入捕集器，捕集器中含有吸附剂或者采用低温冷阱的方法进行捕集，最后将捕集物进行脱附分析。

图 2-9 是一种比较先进的动态顶空捕集分析方法。将食品置于密封的容器中，通过加热

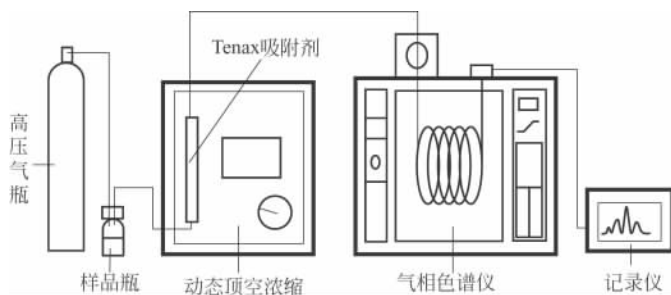


图 2-9 动态顶空捕集及分析示意

使食品中的风味物质进行挥发，挥发出来的风味物质在惰性气体的携带下进入吸附管中，与吸附剂进行充分地作用，被吸附剂吸附，然后通过热解析器解吸，直接与分析系统（气相色谱仪）连接进行分析。这种采用吸附剂与顶空技术相结合的方法，不仅适用于复杂食品中挥发性较高的物质，对较难挥发及浓度较低的物质也同样有效。因此，该分析方法更简单方便、准确有效，这也是食品风味物质分析的发展方向。

2.2.4.3 固相微萃取法

固相微萃取（solid phase micro-extraction, SPME）技术是近年来发展起来的一项食品风味物质分析技术。该技术克服了传统技术样品预处理的缺陷，操作方便、快速、无需溶剂和复杂装置，能直接从液体或气体样品中收集挥发和非挥发性的化合物，可以直接在 GC、GC/MS 和 HPLC 上进行分析，是一种集采样、萃取、浓缩、进样于一体的新技术。

图 2-10 为固相微萃取器，由手柄（holder）和萃取头（fiber）两部分构成，形似一支色谱注射器，萃取头是一根涂不同色谱固定相或吸附剂的熔融石英纤维，接不锈钢丝，外套是较细的不锈钢针管（保护石英纤维不被折断及进样），纤维头可在针管内伸缩，手柄用于安装萃取头，可永久使用。在实验过程中，将针管穿透样品瓶隔垫插入瓶中。推动手柄杆使纤维头伸出针管，纤维头可以浸入水溶液中（浸入方式）或置于样品上部空间（顶空方式），萃取时间大约 2~30min。缩回纤维头，然后将针管退出样品瓶，即可进入分析系统进行分析。

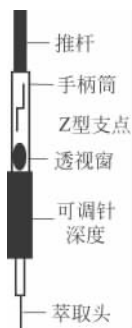


图 2-10 固相微萃取器

2.2.5 直接热解吸法

直接热解吸法（direct thermal desorption, DTD），又称为短程热解吸法（short path thermal desorption），该方法最大的优点是简单、快速，不需要进行复杂、耗时的样品前处理，也不需要使用化学溶剂，就可以进行固体材料风味物质的捕集和分析，见图 2-11。在实验过程中，将要分析的固体材料（如香料）直接放入热解吸管中（玻璃管或与不锈钢相连的玻璃管，常用于动态顶空分析），塞上玻璃棉。将解吸管与解吸器和气相色谱连接，解吸器中的样品与控温的运载惰性气体接触，驱使风味物质到色谱柱，挥发出的风味物质只需一步处理，就可以进入分析系统进行分析。

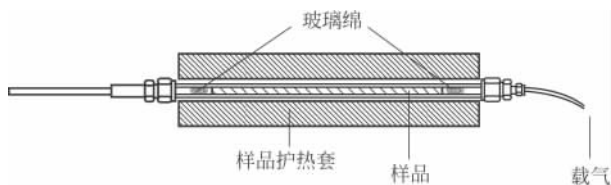


图 2-11 短程热解吸器示意图

分析样品在放入解吸管之前需要进行一些处理，包括碾磨及与多孔聚合材料混合，如红

色硅藻土色谱载体等，以防止堵塞。考虑到吸附量的问题，可用一些吸附剂作底放入解吸管内，如 Tenas™，并可在其中加入内标物。

2.3 风味物质浓缩富集方法

由于食品中风味物质的含量甚微，经过化学和物理方法获得的风味物质，必须经过浓缩处理，才能使风味物质的浓度满足分析和鉴定的要求。

2.3.1 蒸发浓缩

如果采用溶剂萃取或溶剂洗脱提取分离食品中的风味物质，收集的风味物质溶解在有机溶剂中，其中主要是溶剂。在实验中，利用风味物质与溶剂之间存在的沸点差异，采取蒸发浓缩技术将提取液中溶剂进行蒸发，达到与风味物质分离并得以浓缩。K-D 浓缩器（图 2-12）和旋转蒸发仪是目前应用较为广泛的浓缩器。这些装置可以对溶剂进行减压蒸馏，有效地降低了蒸馏温度，从而减少了风味物质在浓缩中的损失。其方法工作效率高，操作简单、方便。但对于复杂的风味物质来说，物质间的沸点差异较大，一些与溶剂沸点相接近的物质会被一起蒸发出去，影响风味物质的分析结果。溶剂浓缩至 1~2mL 时为宜。



图 2-12 K-D 浓缩器

2.3.2 吸附浓缩

如果采用蒸馏法得到的风味提取物溶解在水溶液中，风味物质的浓度很低，可以采用吸附浓缩的方法，吸附风味物质，分离水溶液及其他非风味物质，然后再用少量的溶剂将风味物质洗脱下来，从而实现对风味物质的分离和浓缩。

经过蒸馏浓缩后的样品，在进行分析之前，还要进一步浓缩，由于只有 1~2mL，操作上必须谨慎小心，一般采用惰性气体（氦或氮气）对浓缩样进行溶剂吹扫，控制好气体的流速，从而使样品得到进一步的浓缩。

2.4 风味物质鉴定方法

在食品风味化学研究过程中，提取、分离只完成了对混合风味物质的分离和定量任务。而对混合物质的鉴定主要依据现代仪器分析，包括气相色谱、紫外光谱、红外光谱，核磁共振和质谱。后四种称为经典四大分析光谱，综合它们的图谱信息进行分析方能获得准确的鉴定结果。

2.4.1 气相色谱法

气相色谱法（gas chromatography, GC）是采用气体作为流动相的一种色谱方法。该方法利用样品中被分离物质在两相（固定相和流动相）间分配系数的差异，使那些分配系数只有很小差异的物质产生出较大的分离效果，从而将复杂的物质分离。因此，气相色谱法是食品风味物质研究中普遍采用的定性和定量分析方法。

2.4.1.1 气相色谱原理

用气相色谱进行食品风味物质分析，是利用食品风味物质在色谱柱两相间进行分配，其中一相不动，称为固定相；另一相是携带风味物质流过固定相的气体，称为流动相。当流动相中风味物质经过色谱柱中固定相时，会与固定相发生作用，由于各风味物质在

性质和结构上的差异，与固定相作用的强弱有差异，即分配系数的差异。因此，不同风味物质在色谱柱中的滞留时间不同，从色谱柱中流出的顺序不同，从而将混合风味物质进行分离。

经分离后的风味物质，经记录仪转换为图像信号，即得色谱图。色谱图是以物质的浓度

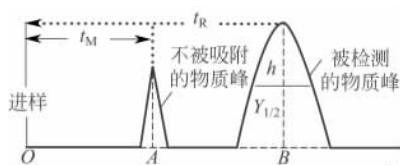


图 2-13 气相色谱流出线图

变化为纵坐标，流出时间为横坐标，这种曲线称为色谱流出线。见图 2-13。

被分离风味物质在色谱柱中的滞留时间，主要取决于它在两相间的分配过程。因此，在相同的条件之下，任何风味物质都有确定的保留值，这种保留值可以作为色谱定性分析的参考依据。保留时间 t_R 指被测风味物质从进样开始到柱后出现色谱峰最大值时所需要的时间，如图中 OB 段。而图中 OA 段称作死时间 t_M ，它表示不被色谱柱吸附的物质（在一般情况下，热导检测器为空气，氢焰检测器为甲烷）从进样开始到柱后出现峰最大值时所需要的时间。同时，由于色谱峰面积的大小和物质浓度呈一定的函数关系，因而色谱峰的峰面积值（或峰高值）可以作为定量分析的依据。其计算公式为

$$\text{峰面积} = \text{峰高} \times \text{半峰宽}$$

其中，峰高为从峰顶到基线的垂直距离，用 h 表示；半峰宽为峰高 $1/2$ 处的峰宽值，用 $Y_{1/2}$ 表示。

利用色谱流出曲线可以根据色谱峰的保留值进行定性鉴定，根据色谱峰面积或峰高可以进行定量测定，根据色谱峰的位置及宽度对色谱柱分离情况进行评价。所以，气相色谱分析是一种分离性能高、选择性好、灵敏度高、应用广泛的分析、分离方法。

2.4.1.2 气相色谱仪

气相色谱仪主要由气路系统、进样系统、色谱柱和柱箱、检测系统和数据处理系统五大部分组成（图 2-14）。

（1）气路系统 气路系统能保证纯净的载气在气相色谱分析系统中的稳定运行。载气由气源经过稳压阀的控制流经净化器，净化器对载气进行脱水，再经过分压表和转子流量计的控制，保证载气以稳定的流量进入分析系统。经常使用的载气有氢气、氮气或氦气。

（2）进样系统 进样系统包括进样器和气化室，风味物质通过注射器等方式进入进样器，由于气化室内温度很高，能使风味物质实现瞬间气化，且快速、准确地在载气的携带下顺利进入色谱柱。

（3）色谱柱和柱箱 在气相色谱分析中，能否将食品中的风味物质进行分离，主要取决于色谱柱的效能。因此，色谱柱是气相色谱的关键部件。色谱柱大致可以分为填充色谱柱、毛细管色谱柱和大孔毛细管柱。

① 填充色谱柱 填充色谱柱采用内径为 $2 \sim 4\text{mm}$ 、长度为 $1 \sim 4\text{m}$ 的不锈钢、钢、玻璃或聚四氟乙烯为材料，柱内填有涂渍固定液的担体。

担体亦称载体，是一种表面多孔结构和化学特性的固体颗粒，为色谱固定液提供适宜的惰性表面，使固定液以薄膜状态均匀地分布在其表面上构成固定相。要求担体表面没有吸附性，具有一定的化学惰性，并具有较强的机械强度和热稳定性。气相色谱所使用的担体大致可以分为两类：

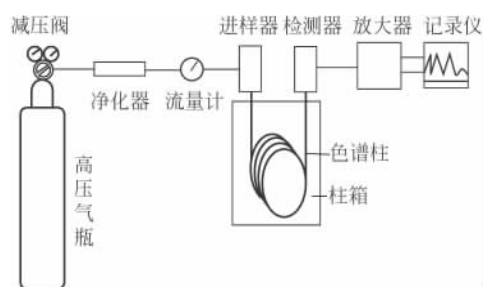
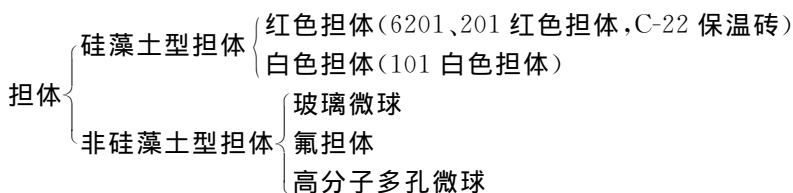


图 2-14 气相色谱仪示意



固定液一般为高沸点有机物, 要求具有较好的化学稳定性和热稳定性, 较低的蒸气压和较高的选择性。固定液的选择, 一般根据“相似相溶”的原则, 即固定液和被检测物质的性质(极性)相似时, 溶解度和分配系数就大。因此, 应根据被测物质的极性来选择固定液。

选择好适当的担体和固定液以后, 按照一定的液担比配制, 进行固定液的涂渍, 涂渍后进行干燥, 然后将制备好的填料进行色谱柱填充, 再进行柱老化, 去除柱内填充料中残留的溶剂和挥发性物质, 即可备用。

② 毛细管色谱柱 毛细管柱是将固定液涂敷在经过处理的玻璃或熔融石英毛细管柱内壁, 其规格为: 内径 $0.2 \sim 0.5 \text{ mm}$, 柱长度 $25 \sim 100 \text{ m}$, 理论塔板数在 $10^4 \sim 10^6$ 范围内, 因此, 具有很高的分离效果。由于毛细管的特点在风味物质研究中增加了分流进样和尾气吹扫控制流路。毛细管柱的内径很细, 能承受的柱容量很小, 大约为 $10^{-2} \sim 10^{-1} \mu\text{L}$ 。为了使气化的风味物质在瞬间引进色谱柱, 必须在进样系统中增加一个分流支路, 允许极少量的风味物质进入毛细管柱中, 而大部分则通过分流支路放空。同时, 由于毛细管柱的载气流速很小, 为了维持氢焰(FID)工作时火焰的正常燃烧, 在柱出口到检测器之间增加一路尾气吹扫, 以确保检测器的灵敏度。

③ 大孔径毛细管柱 大孔径毛细管柱集中了填充柱和小孔径毛细管柱的优点, 采用熔融石英玻璃材料和化学键合及交联新技术, 提高了色谱柱的稳定性、耐高温性和耐用性。其内径一般为 0.53 mm , 液膜厚度为 $1.0 \sim 1.5 \mu\text{m}$, 是普通毛细管柱的两倍, 大幅度地提高了柱容量, 实现了与填充柱相当的进样量。因此不必采取分流进样方式, 避免了分流进样所引起的歧化反应, 提高了定量分析的精确度。因此, 大孔径毛细管柱已在食品风味物质分析中扮演重要的角色。

④ 柱箱 柱箱是挂放色谱柱的地方, 控制色谱柱的温度。色谱柱的温度是气相色谱分析中最重要的色谱条件之一, 直接影响风味物质的气化程度。根据条件不同可分为恒温分析和程序升温分析, 恒温分析是指在分析过程中色谱柱箱的温度始终保持恒定, 这种方式适于分析沸点相近的物质; 程序升温分析是指在分析过程中色谱柱温度在一定范围内按照预定设置的程序进行变化, 这种方式适于分析宽沸程的物质。程序升温分析中包括: 初始保留时间, 起始温度, 程序升温速率, 终止保留时间和终止温度。在起始温度时, 低沸点的食品风味物质被分离出色谱柱, 随着柱温不断升高, 较高沸点的风味物质被陆续分离出来, 并继续在终止温度条件下得到进一步分离。由于食品风味物质具有复杂性和多样性, 在风味研究中经常采用程序升温的方式进行分析。

(4) 检测系统 检测器是检测食品中风味物质的组成及含量的部件, 是气相色谱仪的主要部分。其作用是把色谱柱分离后各物质的含量转变成相应的电信号, 输送到色谱数据处理机处理。根据检测原理的不同, 可将检测器分为浓度型检测器和质量型检测器两种。

浓度型检测器检测载气中物质浓度瞬间的变化, 即检测器的响应值与物质的浓度成正比, 如热导池、电子捕获检测器等。质量型检测器检测载气中物质进入检测器的速度变化, 即检测器的响应值和单位时间内进入检测器中物质的质量成正比。如氢火焰离子化、火焰光度检测器。检测器要求具有灵敏度高、线性范围宽、响应速度快、通用性强、稳定性好以及检测限低等特点。

① 热导池检测器 (thermal conductivity detector, TCD) 结构简单、灵敏度适宜、稳

定性能好、线性范围宽,对所有可挥发的物质都具有响应值。热导池检测器的工作原理是基于不同物质具有不同的热导率。当恒定的电流和载气通过电桥时,热敏元件的发热量和载气所带走的热量都是恒定的。此时,电桥保持平衡,没有输出信号。而当被测风味物质和载气一起通过电桥中的测量臂时,由于混合气体的热导率与纯载气不同,从而带走的热量也不相同。于是,破坏了电桥的平衡,产生了输出信号,出现色谱峰的变化。

② 氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID) 对大多数有机化合物都有很高的灵敏度,比热导池检测器高几个数量级,能检测出 10^{-12} 级的痕量物质,适宜于痕量有机物的分析。其结构简单、稳定性好、响应快、线性范围宽、死体积小等特点。被检测的食品风味物质被载气携带,经色谱柱分离后,与氢气混合一起进入离子室。氢气在空气的助燃下进行燃烧,产生高温能源,使被测风味物电离成正负离子。由于火焰附近存在着收集极和极化极所形成的静电场,在电场的作用下离子定向移动形成电流,产生的电流大小与进入离子室的被测风味物质的含量有关,从而进行定量检测。氢火焰检测器在有机化合物的分析中被广泛应用,在食品风味研究中扮演了重要的角色。

③ 电子捕获检测器(electron capture detector, ECD) 是一种具有选择性、高灵敏度的检测器。对电负性较强的物质(例如含有卤素、硫、磷、氮等元素的物质)有很高的灵敏度,能检测出 10^{-14} g/mL 的电负性物质。电子捕获检测器内有一放射源(H^3 和 Ni^{63})为负极,发射 β 射线,使载气分子发生电离,生成正离子和慢速低能量的电子,在电场的作用下,向相反电极移动形成恒定的基流。当载气携带食品检测物进入检测器时,其中电负性较强的物质将捕获这些低能量的自由电子,使基流降低,产生负信号形成倒峰。物质浓度越高,倒峰越大。在食品中主要检测和分析农药的残留量。

④ 火焰光度检测器(flame photometric detector, FPD) 是一种对含硫、磷的有机化合物具有高选择性和高灵敏度的检测器。当载气携带食品风味检测物进入火焰离子室时,风味物质中含硫、磷物质在富氢火焰中充分燃烧,有机硫化物被氧化成 SO_2 , 然后被氢还原成 S 原子, S 原子在适当的温度下生产激发态的 S_2^* 分子,当其跃迁回基态时,发射出 350~430nm 的特征分子光谱。含磷的物质主要以 HPO 碎片的形式发射出 526nm 波长的特征光谱,通过光电倍增管转变成电信号而进行测定。在食品风味物质中,含有大量的硫、磷杂环化合物,利用火焰光度检测器可以对这些风味组分进行定量分析。

(5) 数据处理系统 数据处理系统主要是将检测器输出检测信号处理成相应的色谱图及其分析数据。目前多采用微机色谱数据处理机,配备色谱工作站,既可对色谱数据进行自动处理,又可对色谱系统的参数进行自动控制。

2.4.1.3 气相色谱定性定量分析

(1) 定性分析 气相色谱分析主要是确定各个色谱峰代表什么物质。其主要定性方法如下。

① 根据标准物质保留时间定性 在一定色谱条件下,一个未知物只有一个确定的保留时间。因此,在相同的色谱条件下,将未知物的保留时间与标准物的保留时间进行比较,可以对未知物进行定性分析。

② 根据参考文献保留数据定性 保留指数,又称 Kovats 指数,是一种重现性比其他保留数据都好的定性参数,可根据所用固定相和柱温直接与文献保留数据比较定性。

③ 根据已知物质增加峰高定性 如果未知物和已知物保留数据相同,但峰形不同时,可将两者混合,如果发现有新峰或在未知物上有不规则的峰出现,则表示两者不是同一物质;如果有峰增高而半峰宽并不相应增加,则表示两者很可能是同一物质。

④ 根据其他分析仪器结合定性 气相色谱具有良好的分离作用,但在定性分析上存在一定局限性。因此,利用气相色谱的分离作用,再与质谱、红外光谱及核磁共振等仪器联用

进行定性鉴定,特别是气相色谱与质谱的联用,是目前解决复杂未知物定性问题的最有效的方法之一。

⑤ 根据检测器的选择性定性 根据不同类型的检测器对各种物质的选择性和灵敏度的不同,可以对未知物进行定性。

(2) 定量分析 在一定操作条件下,被分析物质 i 的质量 (m_i) 或其在载气中的浓度与检测器的响应信号(色谱图上的峰面积 A_i 或峰高 h_i) 成正比,其表达式为

$$m_i = f_i A_i$$

式中, A_i 为被分析物质的峰面积, f_i 为定量校正因子。

① 峰面积测量法 峰面积的测量直接关系到定量分析的准确性,根据峰形的不同,常采用以下几种简便的峰面积测量方法。

a. 峰高乘半峰宽法。这种计算方法近似认为峰面积等于峰高乘以半峰宽,当色谱峰为对称峰时可以采用这种计算方法。即

$$A = h Y_{1/2}$$

b. 峰高乘峰底宽度法。这是一种通过作图求峰面积的方法,测得的峰面积约为真实面积的 0.98 倍,对于扁宽形的色谱峰,这种方法更准确一些。

c. 峰高乘平均峰宽。这种方法适于计算不对称形的色谱峰。所谓平均峰宽是分别测定 0.15 和 0.85 峰高处的峰宽值,取其平均值。即

$$A = h(Y_{0.15} + Y_{0.85})/2$$

d. 微机自动积分法。目前色谱仪基本都配备微机,不仅能对峰面积进行自动积分,也能对仪器进行操作控制,对色谱输出的信号进行自动数据采集和处理,选择分析方法和分析条件,报告分析结果。使分析测定更精确、速度更快、自动化程度更高。

② 定量校正因子 气相色谱定量分析是建立在被测物质的含量与其峰面积成正比的基础上。但由于同一检测器对不同物质具有不同的响应值,含量相等的物质在色谱图上的峰面积不一定相等,故不能直接用峰面积计算物质的含量。因此要对响应值进行校正,即有“定量校正因子”,使之能真实地反映各物质的含量。

由式 $m_i = f_i A_i$ 可知

$$f_i = m_i / A_i$$

式中, f_i 为绝对校正因子。但它不易准确测定,所以在定量分析中常采用相对校正因子,由于被测物质使用的计量单位不同,又可分为质量校正因子、摩尔校正因子和体积校正因子。

③ 常用定量计算方法

a. 归一化法 (normalization method)。当被测样品各物质都能由色谱柱分离,并在色谱图上出现色谱峰时,可采用该方法进行定量分析。其计算公式为

$$C_i \% = m_i / m \times 100 = A_i f_i / (A_1 f_1 + A_2 f_2 + A_3 f_3 + \cdots + A_n f_n) \times 100$$

其中, A_i 为各物质的峰面积; C_i % 为待测物质的百分含量。如果样品中各物质的 f_i 相近或相同,则可以用峰面积直接进行计算。

$$C_i \% = A_i / (A_1 + A_2 + A_3 + \cdots + A_n)$$

该方法的优点是:简便、准确,在操作条件、进样量、流速等变化时,对结果影响小,但要求各物质都能出峰。

b. 内标法 (internal standard method)。当只需测定样品中某几个物质,且样品中所有物质不能全部出峰时,可采用这种计算方法。内标法是将一定量的标准纯物质作为内标物加进样品中,根据被测物和内标物的质量及其在色谱图上相应的峰面积比,计算出某物质的含量。内标法的计算公式为

$$C_i \% = m_i / m \times 100 = A_i f_i / A_s f_s \times m_s / m \times 100$$

其中, m_s 为内标物的质量; m 为样品的质量; A_i 为各物质的峰面积; A_s 为内标物的峰面积; $C_i \%$ 为待测物质的百分含量。这种方法的优点是: 定量准确, 不受杂质组分和系统误差的干扰, 分析时受到的限制少。

c. 外标法 (external standard method)。亦称标准曲线法, 是应用待测物质的纯物质来制作标准曲线, 这与分光光度分析中的标准曲线法是相同的, 根据检测物质的响应信号, 由标准曲线查出其百分含量。其计算公式为

$$C_i \% = A_i / A_s \times C_s$$

其中, A_i 为待测物的峰面积; A_s 为标准样的峰面积; C_s 为标准样品的浓度; $C_i \%$ 为待测物质的百分含量。

2.4.2 紫外光谱法

紫外光谱 (ultraviolet spectrometry, UV) 是四大光谱之一, 其突出特点是可测定和分析在紫外区范围有吸收峰的物质。有机化合物含有生色基团、助色基团、共轭双键和芳香烃等结构, 紫外光谱对这些结构的物质及其衍生物具有特定的结构鉴别能力。因此, 紫外光谱法是食品风味物质研究中常用的分析方法和手段。

2.4.2.1 工作原理

紫外吸收光谱是由于分子中价电子的跃迁而产生的。在有机化合物分子中有几种不同性质的价电子, 这些价电子吸收一定能量后, 将跃迁到较高的能级, 可能产生的跃迁主要为 $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ 四种类型, 这种特定的跃迁与化合物分子内部的结构有着密切的关系。各种跃迁所需能量是不同的, 其所需能量的大小为: $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* \geq \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$ 。

与食品风味物质有关的紫外吸收光谱主要是基于后两种类型的跃迁。 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁主要发生在含有不饱和键 (特别是含有共轭双键) 的有机化合物中, 而 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁主要发生在含有杂原子的不饱和化合物中。这两类跃迁在紫外吸收光谱 200~300nm 的波长范围。

2.4.2.2 紫外光谱仪

紫外光谱仪的种类很多, 主要由紫外光源、单色器、吸收池、检测器及信息处理系统组成 (图 2-15)。

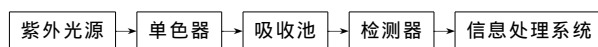


图 2-15 紫外光谱仪示意

紫外光源主要是提供紫外光谱区域的连续光谱, 并且确保足够的光谱辐射强度。有氢灯和氘灯两种, 氢灯可以发射小于 375nm 的光谱, 氘灯是紫外区域内应用最广泛的光源。单色器把来自光源的复色光分解成不同波长的单色光, 并分成若干波段。由光源发射的光谱经过入口狭缝及反射至石英棱镜, 色散后将复色光分解成单色光。单色光通过反射镜反射到调节板及扇形镜上, 形成交变光束。扇形镜旋转将交变光束交替地投射到参比池和样品池上, 光电倍增管获得两者间减弱的交变光通量, 并转变为交流信号, 经信号处理系统处理, 记录吸收光谱。

2.4.2.3 有机化合物的紫外吸收光谱

在有机化合物的定性分析中, 可以看到紫外吸收光谱与有机化合物分子结构的关系。

(1) 生色基团 有机化合物中孤立双键和共轭双键的烯烃, 含有 π 键电子, 吸收能量后产生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。若在饱和碳氢化合物中引入含有 π 键的不饱和基团, 会使该化合物的最大吸收峰波长移至紫外和可见区范围内, 这种基团称为生色基团 (或发色基团), 即生色基

团是有机化合物分子中含有的一个或几个不饱和键基团。具有共轭双键的化合物， π 键之间相互作用（ $\pi-\pi$ 共轭效应），生成大 π 键。由于 π 键各能级之间的距离较近电子容易被激发，所以吸收峰的波长增加，生色作用加强。因此，可以判断共轭体系的存在，这是紫外吸收光谱的主要应用。

（2）助色基团 饱和单键碳氢化合物的分子结构中只有 σ 键电子。 σ 键电子不易被激发，比较稳定，只有吸收很大能量后，才能产生 $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 跃迁，因而一般在远紫外区才有吸收带。当饱和单键碳氢化合物中的氢被氧、氮、卤素、硫等杂原子取代时，这类原子的结构中含有 n 电子， n 电子较 σ 键电子易被激发，使电子跃迁所需要的能量减低，吸收峰向长波方向移动，这种现象被称为“深色移动”，此时产生 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁。这种能使吸收峰波长向长波方向移动的杂原子基团称为助色基团。

（3）芳香烃 芳香族化合物为环状共轭体系。如苯环是由三个双键组成的环状共轭体系，在紫外光谱185nm和204nm处有两个较强的吸收带，这是由于环状共轭体系跃迁所产生的，是芳香族化合物的特征吸收。如果苯环上有助色团取代（例如—OH，—Cl），由于 $n\rightarrow\pi$ 共轭效应，使吸收带向长波方向移动，一般在210nm左右。如果苯环上有生色基团取代基，与苯环共轭（ $\pi\rightarrow\pi$ 共轭），吸收带发生深色移动。

（4）溶剂效应 溶剂对紫外光谱也会产生影响，有些溶剂，特别是极性溶剂，对溶质吸收的波长、强度和精细结构可能产生影响，因为溶剂和溶质间常形成氢键，或溶剂的偶极使溶质的极性增强，引起 $n\rightarrow\pi^*$ 及 $\pi\rightarrow\pi^*$ 吸收带的迁移，这种影响称为溶剂效应。因此，在溶解度允许范围内，应尽量选择极性较小的溶剂。另外，溶剂本身有一定的吸收带，如果和溶质的吸收带重叠，将影响溶质吸收的观察。

2.4.2.4 紫外光谱的应用

用紫外光谱鉴定有机化合物时，通常是在相同的测定条件下，比较未知物与已知标准物的紫外光谱图，若两者的谱图相同，则可以认为待测物质与已知化合物具有相同的生色团。如果没有标准物，则可以借助于标准谱图或有关电子光谱数据进行比较。如果待测物质和标准物的吸收波长相同、吸光系数也相同，则可认为两者是同一物质。

物质的紫外吸收光谱是其分子中生色基团及助色基团的特征，而不是整个分子的特征。所以，紫外光谱不能完全决定物质的分子结构，还必须与红外光谱、核磁共振谱、质谱以及其他化学和物理化学的方法相结合，才能得出可靠的结论。

2.4.3 红外光谱法

红外光谱（infrared spectroscopy, IR）是利用物质对红外辐射（波长 $0.75\sim 1000\mu\text{m}$ ，波数 $1.0\sim 13158\text{cm}^{-1}$ ）的吸收产生出特征吸收光谱，并进行结构和组成分析的一种方法。产生的光谱能提供分子中可能存在的官能团、环和双键的特征结构信息，根据光谱中吸收峰的位置和形状可推断待测物的结构，根据特征峰的强度可测定物质的含量。因此，红外光谱也是重要的结构分析方法之一。

2.4.3.1 工作原理

红外光谱是由于分子振动能级的跃迁（伴随转动能级跃迁）而产生的，又称为振动光谱。在正常情况下，分子处于一定的能级状态。由于分子的不断运动，分子内各原子的运动也处于相应的能级，当分子受到一定波长的红外光谱照射时，如果分子中某个官能团的振动频率与其照射频率一致，两者则产生共振，分子吸收相应频率的红外光，能态发生改变，由低能级向高能级跃迁。绝大多数有机物官能团的振动光谱都出现在中高红外区（ $4000\sim 1300\text{cm}^{-1}$ ），而在中低红外区（ $1300\sim 400\text{cm}^{-1}$ ）产生许多吸收峰，其位置、强度和形状依不同物质而变化。由于红外光谱特征性强，也被称为“分子指纹光谱”。

2.4.3.2 红外光谱仪

红外光谱仪示意图见图 2-16, 从光源发出的红外光谱分为二束, 一束通过样品池, 一束通过参比池, 然后进入单色器。在单色器内

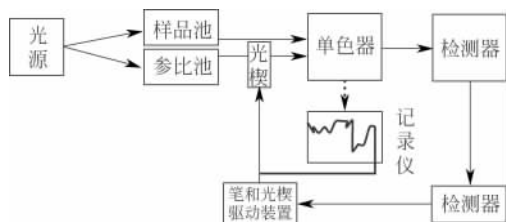


图 2-16 双光束红外光谱仪示意

先经过旋转的扇形镜, 使样品光束和参比光束交替地进入单色器中的光栅, 再进入检测器。如果来自光源的光不被样品吸收, 此时两束光的强度相等, 检测器不产生交流信号; 改变波长, 若样品对特定红外光谱产生吸收, 则两光束的强度有差异, 检测器上产生一定频率的交流信号, 该信号经放大后使参比光路中的光楔

减弱参比光路的光强, 直至与样品光路的光强相等。样品对不同波长红外光谱的吸收有多有少, 参比光路上的光楔也相应地调整, 使二束光强处于相等。与此同时与光楔同步的记录笔, 可绘出样品的红外光谱吸收曲线, 即红外光谱图。

2.4.3.3 傅里叶变换红外光谱仪

光栅作为色散元件的红外光谱仪, 由于采用了狭缝, 使色散型仪器的能量受到限制, 扫描时间慢, 灵敏度、分辨率和准确度都较低。傅里叶变换红外光谱仪 (Fourier transformation infrared spectrometer, FTIR) 没有色散元件, 主要由光源、迈克尔逊 (Michelson) 干涉仪、检测器、计算机和记录仪等组成 (图 2-17), 核心部分是 Michelson 干涉仪。

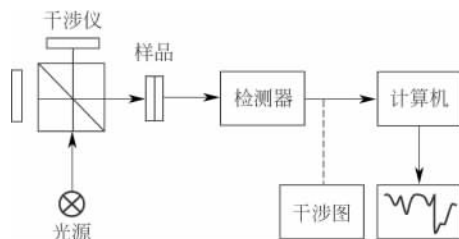


图 2-17 Fourier 变换红外光谱仪示意

傅里叶变换红外光谱仪采用完全不同的工作原理, 由光源发出的红外辐射, 经干涉仪变成干涉图, 通过样品后得到样品信息的干涉图, 由计算机采集, 并经过快速傅里叶变换, 得到吸收强度或透光度随频率或波数变化的红外光谱图。因此, 傅里叶变换红外光谱仪可以同时获得红外光谱所有频率的全部信息, 缩短了分析时间, 提高了检测灵敏度和分辨率。

2.4.3.4 红外光谱的应用

每一种物质都具有特定的红外吸收光谱, 其吸收峰的数目、位置、形状和强度均由物质及其性质决定, 根据物质的红外光谱, 就可以像辨别人的“指纹”一样, 确定该物质或其官能团是否存在。因此, 红外光谱的定性分析可分为官能团和结构分析两方面, 即根据化合物官能团红外光谱的特征频率, 将被测样品的红外光谱图与标准谱图所提供的信息进行对比, 由此判断该物质的类型。而后者则需要将该物质的红外光谱与其他鉴定信息 (质谱、核磁共振以及紫外光谱等) 相结合来推断其化学结构。

2.4.4 核磁共振波谱法

核磁共振波谱法 (nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR) 是研究磁性原子核对射频能的吸收来分析物质结构的方法。具有磁性的原子核处在磁场中, 受到相应频率的电磁波作用, 在其磁能级之间发生共振跃迁, 检测电磁波被原子核吸收的情况就能得到核磁共振图谱, 根据图谱共振峰的位置、强度和结构可以分析其分子结构。

2.4.4.1 工作原理

原子核都带有电荷, 若电荷围绕核轴进行“自旋”, 会使原子核在沿着核轴的方向产生磁偶极, 其大小用磁矩来表示。物理学的研究证明, 不同的原子核自旋的情况不同, 可用自

旋量子数表示。有些原子核（如 ^{16}O 、 ^{12}C 、 ^{32}S 、 ^{28}Si 等）的自旋量子数为零，原子核没有自旋，因而没有磁矩，不能用来进行核磁共振研究；有些原子核（如 ^{11}B 、 ^{35}Cl 、 ^{79}Br 、 ^{81}Br 、 ^{17}O 、 ^{127}I 、 ^2H 、 ^{14}N 等）自旋量子数等于1或大于1，由于原子核的电荷分布不均匀，共振吸收情况复杂，核磁共振研究很少；有些原子核（如 ^1H 、 ^{19}F 、 ^{31}P 、 ^{13}C 等）的自旋量子数为 $1/2$ 。原子核的电荷分布均匀，并像陀螺一样进行自旋，因而产生了磁矩。这些核特别适用于核磁共振的分析，其中又以氢核的核磁共振作为主要研究对象。

如果将氢核置于外加磁场的作用下，它能产生两种取向：一种与外加磁场的方向相平行，此时氢核的能量较低；另一种与外加磁场的方向不平行，此时氢核的能量较高。如果在低能态（或高能态）的氢核中，有些氢核的磁场与外磁场不完全平行，外磁场就要使它取向于外磁场的方向，即核自旋产生的磁场与外磁场发生相互作用，原子核除了自旋外，还有一个以外磁场方向为轴线的回旋，它一边自旋，一边围绕着磁场方向发生回旋，这种回旋运动称进动。如果在外磁场垂直方向，加上一个射频振荡线圈，产生射电频率的电磁波，当核进动频率与振荡器所产生的旋转磁场频率相等，原子核与电磁波发生共振，吸收电磁波的能量从低能态跃迁到高能态，从而产生了核磁共振吸收光谱。

2.4.4.2 核磁共振波谱仪

核磁共振波谱仪主要由磁铁、射频振荡器、射频接收器等组成（图2-18）。

磁体是核磁共振波谱仪最基本的组成部分，可由永久磁铁、电磁铁或超导性螺线管组成，其作用是在一定的范围内产生强烈、稳定、均匀的磁场。由于核磁共振波谱仪对磁场的稳定和均匀性要求非常高，除了磁体外还有其他辅助装置确保磁场强度。

射频发生器用于产生一个与外磁场强度匹配的射频频率，提供能量使磁核从低能级跃迁到高能级。根据所要测定的原子核（ ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F ），由射频振荡器发生固定频率的电磁波，对原子核进行核磁共振测定。当振荡器的电磁波频率和磁场强度达到特定组合时，置于磁场和射频线圈中的原子核发生核磁共振而吸收能量。射频接受器可以检出被吸收的能量，经过放大后记录下来。

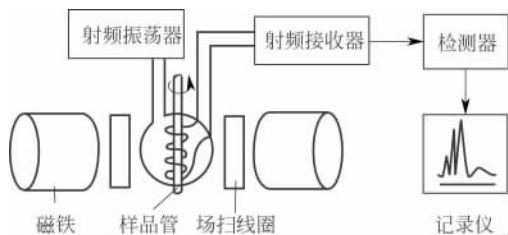


图 2-18 核磁共振波谱仪示意

2.4.4.3 核磁共振波谱的应用

处于不同化学环境的原子核所吸收的辐射频率不同，通常用化学位移表示；而每个特定频率吸收峰的强弱则表示处在该化学环境原子核的数目，以峰积分线表示；处在不同化学环境的原子核的磁矩（或其他核磁矩）会相互偶合，产生自旋分裂，用偶合常数表示。因此，NMR 谱图上记录的化学位移、偶合常数和峰积分线就是结构分析的信息。与大多数有机化合物一样，借助核磁共振，可以确定食品风味物质常见官能团的化学环境，由此跟踪风味形成的进程。

2.4.5 质谱法

质谱（mass spectrometry, MS）是现代物理和化学方面应用极为重要的仪器。早期的质谱仪主要是用于测定原子质量、同位素的相对丰度等。由于高分辨率的双聚焦质谱仪的出现，能够分析复杂的有机化合物，并且分辨率高，重现性好，因而成为有机化合物定性分析的重要手段。随后由于色谱-质谱仪联用技术的出现，发挥了气相色谱法能分离复杂混合物和质谱鉴定化合物的高分辨能力，提高了质谱分析的工作效率，扩大了应用领域。目前，质谱法在食品风味物质的鉴定中扮演了十分重要的角色。

2.4.5.1 工作原理

将待分析的样品混合物或单一物质引入进样装置并汽化,经汽化后的物质进入离子源进行电离,形成离子,电离后的离子经过适当的加速进入质量分析器,按质荷比(m/z)进行分离,这些离子按照质荷比的大小顺序被检测器所接受,将化学信号转变成电信号,经过数据处理系统,获得质谱图。根据质谱图的信息,可以进行物质的定性、定量和结构分析。

2.4.5.2 质谱仪

由于科学技术的发展,质谱仪根据其用途和工作原理有多种类型,但经典的质谱仪一般由真空系统、进样系统、离子源、质量分析器、离子检测器、供电系统和控制与数据处理等系统组成(如图2-19)。



图 2-19 质谱仪示意

(1) 真空系统 质谱仪必须处在高真空状态,以确保其正常工作,因此质谱仪的进样系统、离子源、质量分析器和检测器都处在高真空条件下,真空度达 $1.3 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-4}$ Pa。质谱仪常采用机械泵和扩散泵或分子涡轮泵串联,以提高真空度。

(2) 进样系统 为适应不同样品进样要求,质谱仪一般采用两种进样系统。对气体及沸点不高,易挥发的液体,采用间歇式进样系统,用微量注射器将样品注入贮样器内,样品立即汽化为蒸气分子,然后由于压力梯度,通过漏孔以分子流形式渗入高真空离子源中。对于高沸点的液体、固体,可用探针杆直接进样,通过探针杆将微量级甚至更少样品送入电离室,调节加热温度,使样品汽化为蒸气。样品的温度可冷却至 -100°C ,或在数秒内加热至 300°C 。色谱-质谱联用机中,由色谱柱分离后的样品物质经分子分离器进入质谱仪的离子源。

(3) 离子源 离子源的作用是将被分析物质的蒸气分子电离成离子,在光学系统的作用下聚成离子束,然后进入质量分析器被分离。目前最常用的离子源有如下几种。

① 电子轰击 (electron impact ionization source, EI) 采用高能 ($20 \sim 100\text{eV}$) 电子流轰击样品分子,使中性分子发生多次碰撞,产生分子离子和碎片离子。由于电子轰击离子化太激烈,有些分子电离之后还会进一步碎裂,不利于分子量的测定。

② 化学电离 (chemical ionization source, CI) 化学电离采用小分子有机物作为反应气体(如甲烷和异丁烷),反应气体在电离室中首先电离,然后再与样品气体分子反应,形成 $(M+1)^+$ 分子离子。 $(M+1)^+$ 分子离子比较稳定,在检测器上可以获得很强的信号,可从质谱图上读到分子量的信息。如将化学电离与电子轰击两种电离方法结合使用更为有效。

③ 场致电离 (field ionization source, FI) 场致离子源由一个阴极和一个阳极组成。当气态物质被送到发射极的表面时,在高能量电场作用下发生电离,能获得很清楚的分子离子峰,而碎片峰较弱,这有利于分子量的测定,而缺乏分子结构信息。

④ 快原子轰击电离 (fast atom bombardment source, FAB) 快原子轰击电离使稀有气体(氙气和氪气等)经过电场成为快原子,然后让其撞击样品金属板,通过能量转移,形成样品分子离子。适用于极性大、分子量大、不易挥发及对热不稳定的化合物。

(4) 质量分析器 质量分析器的作用是将通过离子源产生的离子,按照质荷比的不同将其分开。下面主要介绍两种质量分析器。

① 磁场分析器 由于离子的质量大小不同,当离子进入分析器以后,在磁场力的作用下分别产生不同的运动轨道,从而被分离开来。在实际应用中,有单聚焦分析器和双聚焦分析器。单聚焦分析器中只有一个磁场分析器,离子束在磁场的作用下按照不同的质量被分离开来,但分辨率低。双聚焦分析器中包括两个分析器(图2-20),即电分析器和磁分析器。

从离子源引出的离子束流经过电分析器将具有相同速度（或能量）的离子分成一类，进入磁场分析器后，将具有相同质荷比而能量不同的离子再次进行分离，从而提高质谱的分辨率。

② 四极杆分析器 这种分析器由四根互相平等的棒状电极组成，以对角为一组，两组电极间施加一定直流电压和频率为射频范围的交流电压。当离子流进入电极空间，离子作横向摆动，在一定条件下，只有某一种质荷比的离子能够达到收集器并发出信号（称为共振离子），其他离子在行进过程中撞击在棒状电极上而被真空泵抽走（称为非共振离子）。这种分析器通过改变振荡电场进行质量分析，具有分辨率高、分析速度快等优点。

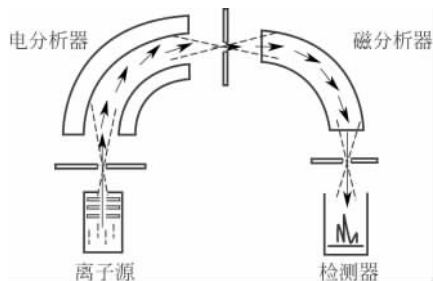


图 2-20 双聚焦分析器示意

(5) 离子检测器 离子检测器有几种类型，其中之一是电子倍增器。当具有一定能量的离子轰击金属阴极产生二次电子发射效应，生成二次光子和电子，然后用相应的倍增管和电学方法记录离子流。目前质谱仪常采用隧道电子倍增器，倍增原理相似，串联使用，可同时检测多个不同质荷比的离子，大大提高了分析效率。

(6) 数据处理系统 现代质谱仪都配有计算机数据处理系统，不仅可以快速准确地采集和处理数据，同时能管理监控质谱仪的运行，实现质谱仪的自动操作，并能对检测物质进行定性和定量分析。

2.4.5.3 质谱法的应用

质谱图和质谱数据可以提供被测物质的分子量、分子式和分子结构的许多信息，因此质谱可作为重要的定性分析手段。质谱数据解析的主要内容如下。

(1) 分子量的测定 通过解析谱图上的分子离子峰，可以推算出被测物质的分子量。在判断分子离子峰时应注意以下问题。

① 分子离子稳定性的一般规律 分子离子峰的稳定性与化合物的结构有关。一般情况下，碳原子数多，碳链长及有支链的物质，分子离子峰的稳定性低。其稳定性顺序为：芳香化合物>共轭化合物>脂环化合物>直链烷烃>硫醇>酮类>胺类>酯类>醚类>支链烷烃>醇类。

② 分子离子峰的质量数规律（N律） 由 C、H、O 组成的有机化合物，分子离子峰的质量数一定为偶数。而由 C、H、O、N 组成的有机化合物，含奇数 N 原子，分子离子峰的质量数为奇数；含偶数 N 原子，则分子离子峰的质量数为偶数。这一规律成为 N 律。

③ 分子离子峰与相邻峰质量差是否合理 分子离子不可能出现两个以上的氢原子和小于一个甲基的基团，分子离子峰的左边，不可能出现比分子离子峰质量小 3~14 个质量单位的峰。因此，有机化合物裂解出一些游离基，这些游离基与中性分子之间的质量差具有一定合理性。

④ M+1 峰 有些化合物（如醚、酯、胺、酰胺等）形成的分子离子不稳定，分子离子峰很小，而 M+1 峰却很大。这是因为分子离子在离子源中捕获一个 H 而形成的，可以根据 M+1 峰来进行判断。

⑤ M-1 峰 有些化合物没有分子离子峰，而 M-1 峰却较大，这是由于发生裂解而形成的（如醛），也可根据 M-1 峰来进行判断。

(2) 分子式的确定 各种元素都具有一定同位素天然丰度，因此以质谱法测定分子离子峰及其分子离子的同位素峰（M+1，M+2）的相对强度，就能根据 (M+1)/M 和 (M+2)/M 的百分比来确定分子式。

(3) 分子结构的推断 在一定条件下，物质在离子源中会按照一定的规律进行裂解，形

成碎片离子,掌握物质分子碎裂的一般规律及其碎裂的特征,就可进行被测物质分子结构的推断,也可以在同等条件下,比较未知物与已知物的标准图谱来推断待测物质的分子结构。

(4) 计算机检索定性 现代质谱仪都带有计算机检索功能,这为质谱图的解析提供了极大的帮助。计算机解谱的方法有两类:相似性检索法和解析法。

① 相似性检索法 是把未知物的质谱数据与标准物质的质谱数据比较相似的程度。相似程度用相似性系数表示,一般在 0.2~0.8 之间,并给出 5~10 个最相似的物质,供结构推断参考。这种检索方法要求有标准物质的质谱数据库。目前广泛使用的质谱数据库是:Wiley Mass Spectrometry Registry (约 8 万张图谱),NBS/NIH/EPA (约 5 万张图谱)和 MSDC (约 2.5 万张图谱)质谱数据库集。很多质谱系统把 Wiley 和 NBS 两个数据库联合使用(约 13 万张图谱)。但这些数据库不是食品风味物质的专用谱图库,许多食品风味物质的标准质谱图未收入数据库中。因此,从事食品风味研究的学者需要建立专用的质谱数据库。TNO/Zeist (约 1600 图谱)就是为食品风味研究而建立的专用质谱数据库。

② 解析法 该方法采用计算机软件分析未知物的质谱图,通过分析其结构和物质类型,提供出几个可能的分子结构,为进一步结构推断提供参考。

2.4.5.4 气质联用技术

气质联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术综合了气相色谱高分离能力和质谱高鉴别能力的优势,实现了混合物质的一次性定性、定量分析。

(1) GC-MS 联用仪的工作原理 当混合样品注入气相色谱,经色谱柱分离后的物质由分子分离器进入电离室,被电子轰击形成离子,其中部分离子进入离子检测器。经过质谱快速扫描后得到单一组分的质谱图,以此作为定性、定量分析的依据。

(2) GC-MS 联用仪 由三部分组成,即气相色谱、中间装置和质谱部分。气相色谱与一般气相色谱仪基本相同,只是检测器是质谱。而质谱与一般质谱也大致相同,包括真空系统、进样器、离子源、分析器、检测器以及数据处理系统。主要是连接二者的中间装置。

GC-MS 联用的主要问题是二者间工作压力的差异。通常情况下,气相色谱在常压下进行工作,而质谱要在高真空状态下进行工作,二者的工作压力相差大约八个数量级。因此必须有一个中间装置,亦称分子分离器,作为气相色谱和质谱之间的过渡装置,其作用是使二者的压力基本一致,并使样品得到进一步的浓缩。

由于 GC-MS 联用技术不断发展,在食品风味物质的研究中发挥越来越重要的作用。

思考题

1. 食品风味物质有何特点?怎样进行样品的制备?
2. 食品风味物质提取分离方法的基本原则是什么?
3. 简述 SDE 法和动态顶空捕集法的工作原理。
4. 简述气相色谱分析的分离原理。
5. 气相色谱检测器一般分为几种类型?其原理是什么?
6. 电子跃迁有哪些类型?哪几种类型的跃迁能在紫外区吸收光谱中反映出来?
7. 什么是生色基团、助色基团?举例说明。
8. 红外光谱和傅里叶变换红外光谱的工作原理有何差异?
9. 红外光谱定性分析的基本依据是什么?
10. 简述核磁共振的工作原理。
11. 什么叫进动?
12. 以单聚焦质谱仪为例,说明质谱仪的工作原理。
13. 双聚焦质谱仪为什么能提高仪器的分辨率?

——第3章 化学特性与风味强度——

3.1 味感物质

3.1.1 甜味与甜味分子

甜味是最受人们欢迎的滋味之一，它可以改进食品的可口性。具有甜味的物质可分为天然甜味剂和合成甜味剂两大类。其中以前者较多，主要是几种单糖和低聚糖、糖醇等，它们是食品工业中主要的甜味剂；除了糖及其衍生物外，还有许多非糖的天然化合物、天然物的衍生物也都具有甜味，有些已成为正在使用的或潜在的甜味剂。合成甜味剂较少，只有几种人工合成甜味剂允许在食品加工中使用，在日常生活中则很少应用合成甜味剂。

3.1.1.1 糖的甜度

糖类是最有代表性的天然甜味物质，甜味的强度可用甜度来表示，为了便于确定、比较不同甜味剂所具有的甜味程度的大小，通常将日常生活中最常使用的天然甜味剂——蔗糖的甜度定为100（或者为1），作为各种糖和甜味剂的甜度比较标准。目前甜度还不能用物理或化学方法定量测定，只能凭人的味感来判断，即通过感官评定来确定其他的糖或甜味剂的相对甜度强度大小，这是目前评价、比较甜味剂甜度的唯一方法，所以得到的甜度数据是一个相对数值。这种相对甜度（甜度倍数）称为比甜度。通常是以在水中较稳定的非还原糖——蔗糖为基准物（如以5%或10%的蔗糖水溶液在20℃时的甜度为1.0），用以比较其他甜味剂在同温度同浓度下的甜度。也有采用其他浓度作为评价标准的（如3%的蔗糖溶液），目前尚未有完全统一的标准。由于这种比较测定法人为主观因素很大，而且现在还无法利用其他的方法来评价不同甜味剂的甜度（例如仪器法），故所得的结果也往往不一致，各种甜味剂所得到的评价结果很难完全一致，因此不同文献中有关各种甜味剂的相对甜度的数据不太一致。表3-1~表3-3中列出了常见的糖类和甜味剂的相对甜度。

表3-1 一些糖的相对甜度（蔗糖=100）

糖	溶液相对甜度	结晶相对甜度	糖	溶液相对甜度	结晶相对甜度
β -D-果糖	100~175	180	α -D-甘露糖	59	32
α -D-葡萄糖	40~79	74	β -D-甘露糖	苦	苦
β -D-葡萄糖	< α 异构体	85	α -D-乳糖	16~38	16
α -D-半乳糖	27	32	β -D-乳糖	48	—
β -D-半乳糖	—	21	鼠李糖	30	—
β -D-麦芽糖	46~52	—	棉子糖	23	1
蔗糖	100	100	水苏四糖	—	10

表3-2 一些糖醇的相对甜度（25℃，自来水中，蔗糖=100）

糖 醇	相对甜度	糖 醇	相对甜度	糖 醇	相对甜度	糖 醇	相对甜度
木糖醇	90	半乳糖醇	58	麦芽糖醇	68	甘露糖醇	70
山梨糖醇	63	氢化淀粉水解物	40~90	乳糖醇	35	赤藻糖醇	70

表 3-3 一些甜味剂的相对甜度 (蔗糖=100)

甜 味 剂	相对甜度	甜 味 剂	相对甜度
甜叶菊提取物	150~200	糖精	20000~70000
甘草酸	20000~25000	甜蜜素	3000~4000
柚苷二氢查尔酮	10000	APM	10000~20000
新橙皮二氢查尔酮	150000~200000	D-色氨酸	3500

各种糖的口感也不相同,例如,由于葡萄糖在溶解时吸热较多,因而可以对口腔产生清凉的感觉,一般认为以蔗糖的甜味最为纯正。按 Fechner 规律 $R=kC^n$, 即甜味强度 R 与甜味剂浓度 C 的 n 次方成正比。对 43 种糖来说,其 $n=1.3$; 但对合成甜味剂如糖精、新糖精等,其 $n<1$ 。

3.1.1.2 甜味学说

由于最早使用的甜味剂是天然甜味剂,所以对它们的研究也进行得较早。在化学结构上,它们一般是多羟基的有机物,所以过去曾经一度认为甜味与羟基有关。但是后来发现情况远不是如此,因为不同的多羟基化合物的甜味强度(甜度)不同,另外还有一些不是羟基化合物的物质也被证明具有甜味,例如氯仿就有微弱的甜味。所以,确定一个化合物是否具有甜味,还需要从甜味化合物结构共性上寻找联系。加之,从营养健康角度上,人们对低能量糖的兴趣与日俱增,都期望能找到比现有的低热量甜味剂更好的代用品,所以,人们已经将更大的注意力集中在甜味与物质结构的关系上来。对于甜味产生的机制,曾提出过多种解释,发展出几种相关理论。

(1) AH/B 生甜团学说 为了解释化合物分子结构与其甜味之间的关系,Shallenberger (席伦伯格) 和 Acree 等在结合其他人研究结果的基础上,提出一种学说用以解释化合物结构-性质之间的关系。他们认为,有甜味的化合物都具有一个电负性原子 A (通常是 N、O) 并以共价连接氢,即存在一个 $-OH$, $-NH_2$ 或 $=NH$ 基团,它们为质子供给基;同时具有甜味的化合物还具有另外一个电负性原子 B (通常是 N、O),它与 AH 基团的距离大约在 $0.25\sim0.4nm$,为质子接受基;而在人体的甜味感受器内,也存在着类似的 AH-B 结构单元(如图 3-1)。

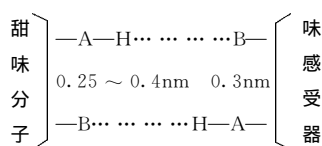


图 3-1 人体的甜味感受器结构单元

并以共价连接氢,即存在一个 $-OH$, $-NH_2$ 或 $=NH$ 基团,它们为质子供给基;同时具有甜味的化合物还具有另外一个电负性原子 B (通常是 N、O),它与 AH 基团的距离大约在 $0.25\sim0.4nm$,为质子接受基;而在人体的甜味感受器内,也存在着类似的 AH-B 结构单元(如图 3-1)。

当甜味化合物的 AH-B 结构单元通过氢键与甜味感受器中的 AH-B 单元结合时,便对味觉神经产生刺激,从而产生了甜味,甜味强度与形成的氢键强弱有关。氯仿、糖精、葡萄糖、环己胺磺酸、丙氨酸等结构不同的化合物的 AH-B 结构,可以用来图 3-2 形象地表示。

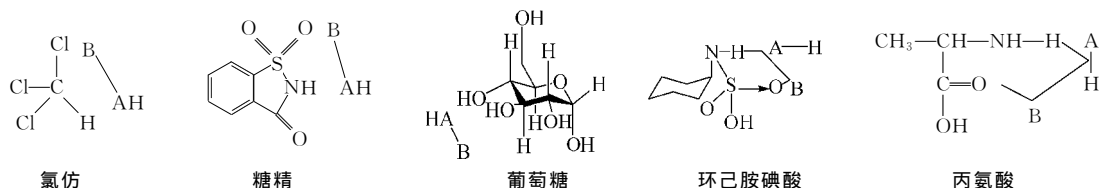


图 3-2 几种化合物的 AH-B 关系图

按照这个学说,Shallenberger 及其支持者认为,吡喃糖中 C_4 上的羟基在解释甜味反应时所具有的独特重要性,就在于它可作为质子供给基。糖分子有邻二醇结构,当两个羟基处于全重叠式时易形成分子内氢键,故无甜味;当它们处于对位交叉式时,两个羟基相距过远而不符合立体化学要求,也不显甜味;糖分子的甜味就是在于 C_4 上羟基与邻位上的羟基处于邻位交叉式或部分重叠式,符合味觉受器的要求(图 3-3)。他们还认为,多糖随着聚合

度的增大,一方面因溶解度下降,另一方面由于分子中只有一个糖残基能与味受体的空间结构相吻合而形成氢键,故甜味下降。

该学说自提出后,除有过补充外,未见有完全推翻它的异议,但提出了许多该学说所不能解释的矛盾。主要有:

① 该学说仅注意到甜味分子中 AH 和 B 两类基团,忽视了其他疏水基团和亲水基团的作用,因而不能解释为何具有相同 AH-B 结构的各种单糖如半乳糖与果糖之间,或各种 D-氨基酸如苯丙氨酸与丙氨酸之间其甜度会相差很大、甚至会差别上千倍的现象。

② 该学说以单一的受体机制来解释味感,将不同味感看作是不同的刺激物与受体通过不同方式作用的结果,因而不能解释为什么有些同样具有 AH-B 结构的分子不仅无甜味,反而有苦味。例如,根据该学说的观点,在 D-型和 L-型分子间应无味感上的差别,但许多分子往往会因构型的改变而由甜变苦。如 D-缬氨酸有甜味,而 L-缬氨酸则呈苦味。

③ 对于某些分子虽有 AH-B 结构而产生苦味的原因,该学说归结为这些分子遇到了空间障碍而不能适应甜味受体的空间专一性要求。这种解释虽能说明某些分子的味感,但实际也遇到许多难以逾越的困难,如图 3-4 中的几类物质(图中方括号内标示的是相对甜度)。

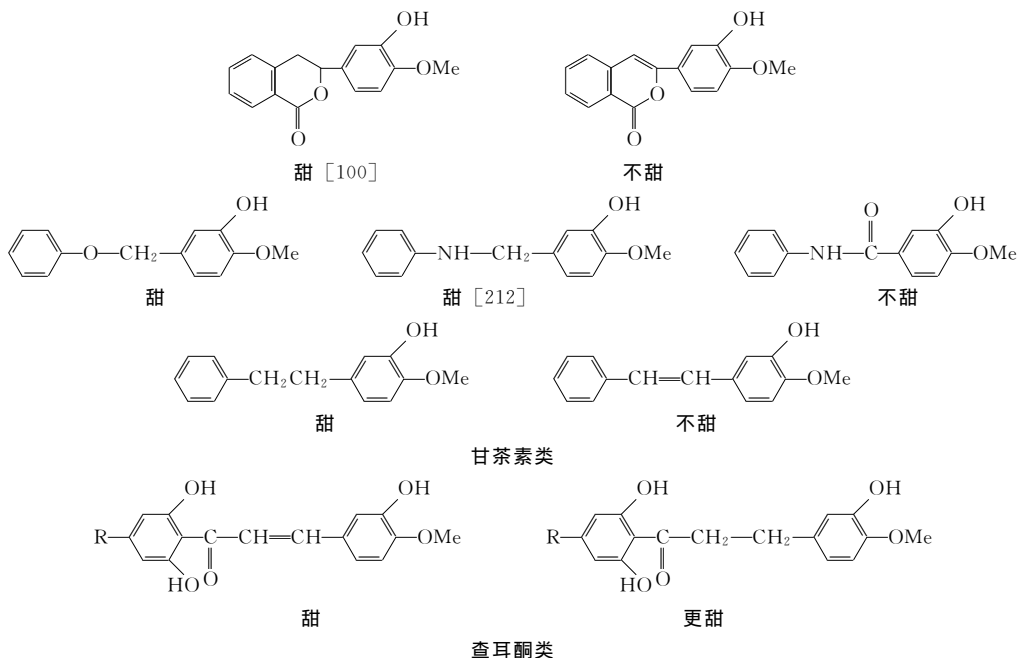


图 3-4 不同甜度的甘茶素、查耳酮类物质

这些例子都不存在有空间障碍问题,但它们的甜味却不同。有人认为,这类分子即使能进入甜味受体内,也不能引起后者的构象改变。

④ 该学说将氯仿和硝基苯、苯甲醇等也列入甜分子范围,这很难解释更易形成氢键的氯仿为何不甜,而难以形成氢键的溴仿、碘仿却有甜味这一事实,而且将与碳原子或与苯环相连的氢原子也作为质子供给基,这也缺乏依据(图 3-5)。

⑤ 该学说没有考虑到分子经过卷曲折叠后跨越空间的影响。例如氨基酸中最甜的 D-色

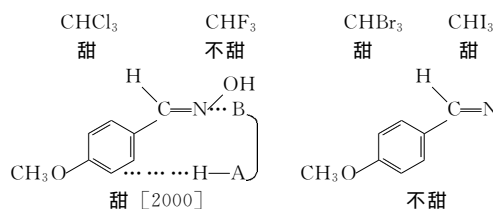
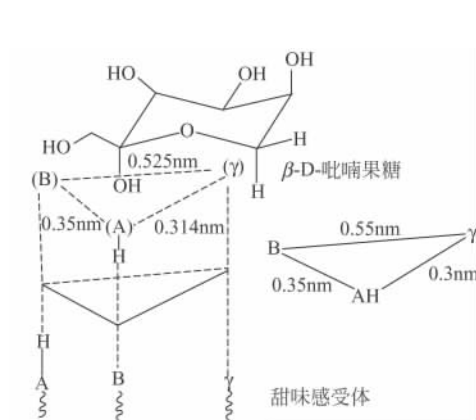


图 3-5 结构类似的分子呈现甜味的情况

感的现象，该学说也忽视了金属离子对甜味感的影响。

(2) 三点接触学说 Shallenberger 和 Acree 等提出的学说，虽然从分子化学结构的特征上可以解释一个物质是否具有甜味，但是却解释不了同样具有 AH-B 结构的化合物，为什么它们甜味的强度相差许多倍的内在原因，所以该理论还是不完全的。后来 Kier (科尔) 等对 AH-B 学说进行了补充和发展。他们认为在强甜味化合物中除存在 AH-B 结构以外，分子还具有第三个性征，即分子中具有一个适当的亲脂区域 γ ，即在距 AH 基团质子约 0.35nm 和距 B 基团约 0.55nm 的地方有一个疏水基团 γ (如 CH_2 、 CH_3 、 CH_2CH_3 、 C_6H_5 等疏水性基团) 时，它能与味受体的亲油部位通过疏水键结合，使两者产生第三接触点，而增强甜味剂的甜度，这些基团之间的相互关系可以用图 3-6 所示的结构来说明。

图 3-6 甜味化合物分子 AH/B 和 γ 结构之间的关系

γ 部位似乎是通过促进某些分子与味受体的接触而起作用，并因此影响到所感受的甜味强度。因此， γ 部位是强甜味分子的一个极为重要的特性，它或许是甜味物间甜味质量差别的一个重要原因。由于糖类分子亲水性很强，这时亲油的 γ 部位对非常甜的分子起着很有限的作用，而对不太甜的分子则完全不起作用。但对于其他亲水性弱的甜味剂， γ 部位不但影响着甜度强弱，也影响甜感时间的长短，见图 3-7，图中方括号内为相对甜度。

Kier 还用三点接触学说成功地解释了 2-取代-5-硝基苯胺系列化合物 (p-4000 型) 的甜度 [图 3-7(d)] 与分子中 2-取代基的极化率常数 α 之间存在的定量关系：

$$\lg(\text{比甜度}) = 0.325\alpha + 1.543$$

他还对甜味分子由于结构变化而造成甜味下降、丧失、甚至产生苦味的现象作了一定程度的解释。认为甜苦味分子的结构使其能与甜味受体或苦味受体之一相作用，也可与两类受体同时作用，产生了复合的味感。糖中的苦味似乎受着异头中心的结构、环上的氧原子、己糖的伯醇基团以及各取代基性质等因素的综合影响。苦味会抑制甜味，即使是苦味物的浓度在低于阈值时也有抑制作用。同样，甜味分子结构的改变也会引起味感由甜变苦。由于该学

氨酸，其比甜度仅为 35，而与它结构有类似基团的一些化合物甜度却达 1000。这些能形成六、七、八元环的螯合物显然也能产生甜味。

⑥ 该学说无法解释对金属离子中毒病人用青霉胺排毒时，病人会失去味感，而用 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 处理后，病人又能恢复味感。

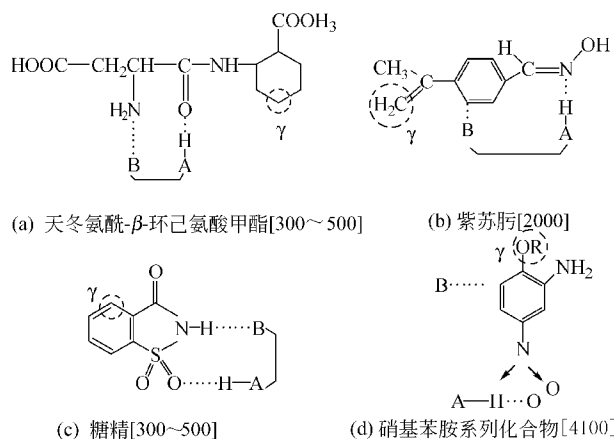


图 3-7 亲水性弱的甜味剂的甜度

说建立在 Shallenberger 学说基础上, 在 Shallenberger 学说中存在的一些矛盾, 该学说也不能给出圆满的解释。他们都以单一的受体机制来解释味感, 这可能是两个学说的最大弱点之一。

(3) 诱导适应学说 针对上述理论的局限性, 曾广植在 1980 年提出了诱导适应的甜味受体模型, 其要点如下。

① 甜味受体必须对甜味剂有某种引力才能使两者迅速接近, 后者必须顺应前者的氨基酸顺序才能相互结合, 产生的能量将驱使受体作构象改变, 通过量子交换引起低频声子激发, 使信息传导至神经系统。

② 甜味受体是一种碱性膜表蛋白体, 甜味受体有较严的空间专一性要求, 其中极性、带刚性骨架部位要求严格, 多处于膜的表层, 以便于与甜味剂的定味基结合; 极性弱、带挠性的骨架部位可以伸缩, 多处于膜的内层, 以便于和甜味剂的助味基吸附。因此, 定味基决定甜味分子可达到的最高甜味深度, 助味基则决定其分子的甜味倍数。

③ 甜味受体由 A、B、C、D、E 5 种示意氨基酸片段组成, 形成一个 U 形口袋, 袋口上扣有多价阳离子 M^{2+} (它已被证明是产生味感的先决条件, 且键力无方向性限制), 如图 3-8(a) 所示。图中氨基酸片段 A-B 和 D-E 是两个不同的路易斯酸碱中心, C 为疏水键合中心, 刺激物 RX 必须具有与 AB、BC、CD、DE 或 ABC、BCD、CDE 或 ABCD、BCDE 或 ABCDE 的顺序对应的极性中心相匹配, 而空间构型为互补的结构时, 两者才能吸附结合产生甜味 [图 3-8 中(c)、(d)、(e)]。

简单的双氢键 RX 与甜味受体结合属 AB 顺序 (这里指受体上的顺序, 若指 RX 上顺序应是 BA, 下同), 一些醇和硫醇类有甜味属于这种类型。与受体产生三点接触的 RX 属 ABC、CDE 或 BCD 顺序。一些疏水性的 D-氨基酸, 就属于 ABC 顺序, 见图 3-8(f)。而 L-氨基酸由于与受体顺序交错, 则被排斥于甜受体之外。甘草苷属 ABCD 顺序, 因为甾环 C_3 位上的糖苷是 A-B 中心, 甾环是疏水的助味基 C, 其 C_{20} 位的羧基仅增强甾烷的水溶性, 可用 E 表示, 使甘草苷以 BACE 对应受体的 ABCD。

④ 若 RX 的极性中心与受体对应的位置稍有交错, 但两者不是相互排斥, 也不能触动受体作构象变化, 相反两者的空间构型还能互补时, 则 RX 是甜味抑制剂。例如 L-天冬酰胺是 AB 顺序抑制剂。

曾氏以诱导适应受体模型来总结甜味剂与受体分段顺序结合的反应机制, 对甜味剂的甜感 (以 ABC 等顺序为必须条件, 但非充分条件) 做出了较为合乎实验事实的解释。但按照该学说, 反式紫苏脂也会被排斥于甜受体之外, 这与实验事实仍有矛盾。

3.1.1.3 天然甜味剂

(1) 糖、糖浆和糖醇

① 重要的糖类甜味剂 在自然界中, 只有少数几种能形成结晶的单糖和寡糖具有甜味, 其他糖类的甜度一般随着聚合度的增大而不能结晶。例如淀粉、纤维素等, 它们不能形成结晶, 也无甜味。在单糖中, 葡萄糖的甜味有凉爽感, 适合食用, 亦可用于静脉注射。果糖的吸湿性特别强, 很难从水溶液中结晶, 它容易被消化, 不需胰岛素作用, 能直接在人体中代

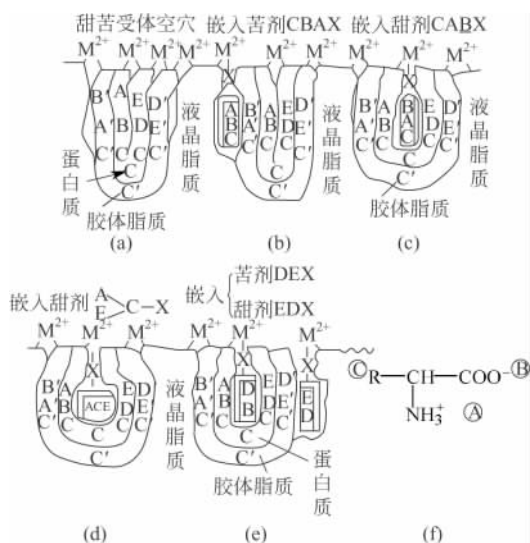


图 3-8 诱导适应的甜苦受体模型示意

谢, 适于幼儿和病患者食用。木糖在人体内则不易被吸收, 是不产生热能的甜味剂, 可供糖尿病和高血压患者食用。在双糖中, 蔗糖的甜味纯正, 甜度大, 是用量最多的甜味剂, 麦芽糖味较爽口, 不像蔗糖那样会刺激胃黏膜。乳糖有助于人体对钙的吸收, 它对气体和有色物质的吸附性较强, 可用作肉类食品风味和颜色的保护剂, 添加于烘烤食品中也易形成诱人的金黄色。

淀粉糖浆由淀粉经不完全水解糖化而得, 也称转化糖浆。它由葡萄糖、麦芽糖、低聚糖及糊精等组成。工业上常用葡萄糖值 (DE) 来表示淀粉转化的程度, 这是指淀粉转化液中所含转化糖 (以葡萄糖计) 干物质的百分率。DE 小于 20 的称低转化糖浆; DE=38~42 的称中转化糖浆, 中转化糖浆也称普通糖浆或标准糖浆, 为市场主导产品; DE 大于 60 时称高转化糖浆。DE 值不同的糖浆在甜度、黏度、增稠性、吸湿性、渗透性、耐贮性等方面均有不同, 应按用途选择。异构糖浆是将葡萄糖在异构酶的作用下使一部分异构化为果糖而得, 也称果葡糖浆, 该糖浆果糖转化率一般达 42%, 高果糖浆、果糖转化率达 90% 以上。异构糖浆甜味纯正, 结晶性、发酵性、渗透性、保湿性, 耐贮性均较好, 近年发展很快。

目前投入实际使用的糖醇类甜味剂, 主要有 D-木糖醇、D-山梨醇、D-甘露醇和麦芽糖醇 4 种 (图 3-9), 它们在人体内的吸收和代谢不受胰岛素影响, 也不妨碍糖元的合成, 是一类不使人血糖升高的甜味剂, 为糖尿病、心脏病、肝脏病人的理想食品。它们都有保湿性, 能使食品维持一定水分, 防止干燥。此外, 山梨醇还有防止糖、盐从食品内析出结晶, 保持甜、酸、苦味平衡, 维持食品风味, 阻止淀粉老化的功效。木糖醇和甘露醇带有清凉味和香气, 也能改善食品风味。木糖醇和麦芽糖醇还不易被微生物利用和发酵, 也是良好的防龋齿的甜味剂。国外已广泛将糖醇用于各种食品和调味品中。

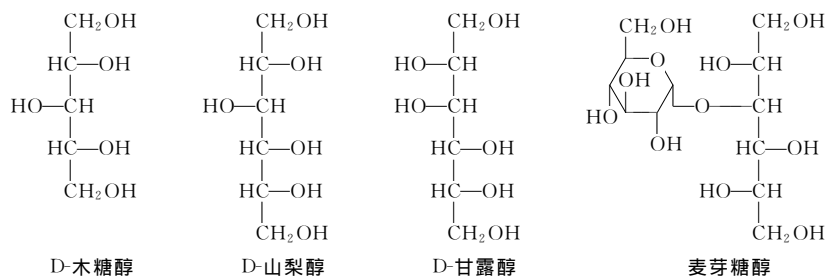


图 3-9 常见糖醇的结构

② 糖的结构与甜度 糖的构造和构型对其甜度的影响十分显著, 但目前尚未能找出普遍的规律性。多羟基化合物的味感有一条简单的碳/羟比值规律, 即分子中碳原子数 n_C 与羟基数 n_{OH} 的比值小于 2 时呈甜味, 等于 2~7 时产生苦味或甜而苦, 大于 7 时则味淡。例如肌醇甜而不苦, 当它的一CHOH 形成环氧键时即为戊糖, 产生了某种苦味因子, 若在其亲水端 C_2 或 C_3 上脱氧, 将增加苦味。但在吡喃糖的疏水端脱氧时又不影响其甜味, 例如 1-脱氧和 6-脱氧吡喃糖也全甜。

除了糖的聚合度外, 糖苷键的类型也与其甜度有关, 两个葡萄糖分子通过 α -1,4-糖苷键形成麦芽糖时味甜, 若以 α -1,6-糖苷键结合为异麦芽糖仍有甜味, 但以 β -1,6-糖苷键结合而成的龙胆二糖, 则无甜味而有苦味。

糖的环形结构对甜度也有影响, 例如 β -D-吡喃果糖的甜度约为蔗糖的二倍, 而 β -D-吡喃果糖的甜度却很低, 甚至可能没有甜味。

糖的差向异构体的甜度也有很大区别。D-葡萄糖的 α -型比 β -型甜, D-果糖则相反。蔗糖没有差向异构体, 它是由葡萄糖和果糖的最甜构型组成, 故甜度很高。又如, α -D-甘露糖和 α -D-半乳糖分别是 α -D-葡萄糖的 C_2 -差向异构体和 C_4 -差向异构体, 但其比甜度却仅有葡萄糖的一半左右。而 β -D-甘露糖不仅无甜味, 反而有苦味。

③ 影响糖甜度的主要外部因素

a. 浓度。一般情况下，糖的甜度随着浓度的增大而提高，但不同种类糖的甜度提高的程度不同，如图 3-10 所示。大多数糖其甜度随浓度增高的程度都比蔗糖大，尤其以葡萄糖最为明显。可见当蔗糖与葡萄糖的浓度在小于 40% 时，蔗糖的甜度大；但当两者的浓度大于 40% 时，其甜度却几乎无差别。

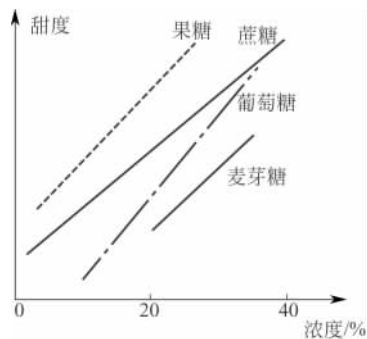


图 3-10 糖浓度对甜度的影响

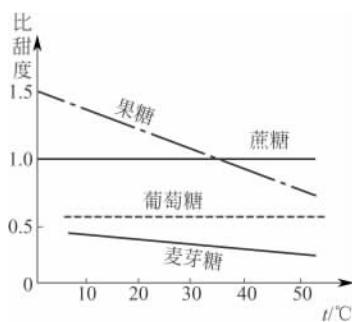


图 3-11 糖甜度与温度关系

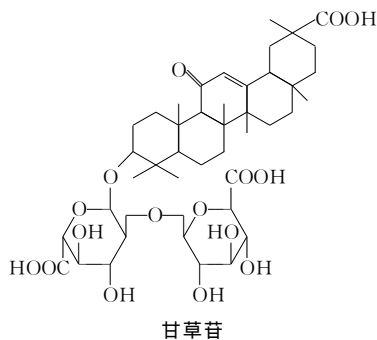
b. 温度。从图 3-11 可以看出，在较低的温度范围内，温度对大多数糖的甜度影响不大，尤其对蔗糖和葡萄糖的影响很小；但果糖的甜度受温度的影响却十分显著，在浓度相同的情况下，当温度低于 40℃ 时，果糖的甜度较蔗糖大，而在大于 50℃ 时，其甜度反比蔗糖小，这是因为在果糖溶液的平衡体系中，随着温度升高，甜度大的 β -D-吡喃果糖的百分含量下降，而不甜的 β -D-呋喃果糖百分含量升高所致。

c. 味感物质的相互作用。将各种糖液混合使用时，均能相互提高甜度。例如将蔗糖与果糖或将果糖与糖精共用，都显示出有相乘效果。若将 26.7% 的蔗糖液和 13.3% 的 42DE 淀粉糖浆组成混合糖液，尽管糖浆的甜度远低于相同浓度的蔗糖，但混合糖液的甜度仍与 40% 的蔗糖液相当。在糖液中加入少量多糖增稠剂，例如在 1%~10% 的蔗糖液中加入 2% 的淀粉或少量树胶时，也能使其甜度稍有提高。

蔗糖与适当浓度（尤其是在阈值以下）的咸、酸、苦味物质共用时，往往有改善风味的效果，但当浓度较大时，其他味感物质对糖甜度的影响却没有一定规律，例如在 5%~7% 的蔗糖中加入 0.5% 的食盐其甜度增高，加入 1% 的食盐其甜度下降；在 1%~5% 的蔗糖中加入 0.04%~0.06% 的盐酸对甜度没影响，而在 6% 以上的蔗糖中加入相同浓度的醋酸其甜度则降低。

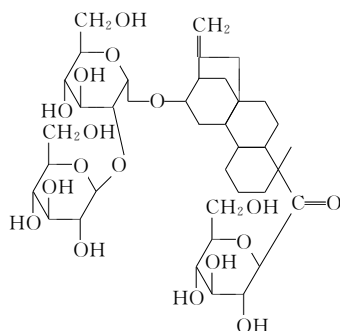
(2) 非糖天然甜味剂 一些植物中常含有某些非糖结构的甜味物质，可食用，安全性高。

① 甘草苷



甘草中的甜味成分，由甘草酸与两个葡萄糖醛酸结合而成，其比甜度为 100~300。常用的是其二钠盐或三钠盐，它有较好的增香效能，可以缓和食盐的咸味，不被微生物发酵，并有解毒、保肝等疗效。但它的甜味释放缓慢，保留时间较长，故很少单独使用。将它与蔗糖共用可节省蔗糖 20% 左右；若按甘草苷：糖精钠 = (3~4) : 1 的比例，再加入适当的蔗糖及柠檬酸时，甜味更佳。可用于乳制品、可可制品、蛋制品、饮料、酱油、腌渍物等的调味，效果不错。许多国家都允许本品自由使用，不受条件限制。

② 甜叶菊苷



甜叶菊苷

甜叶菊苷存在于甜叶菊的茎、叶内。糖体为槐糖和葡萄糖，配基是二萜类的甜叶菊醇。

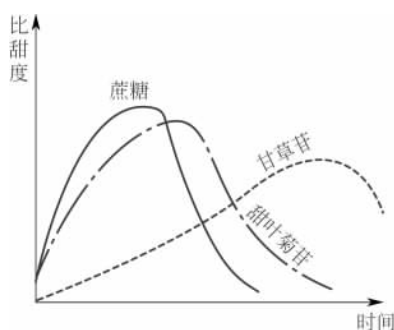
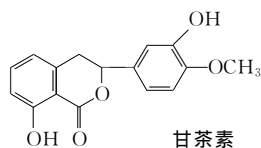


图 3-12 甜度曲线

它的比甜度为 200~300，是最甜的自然甜味剂之一。它对热、酸、碱都稳定，溶解性好，没有苦味和发泡性，并在降血压、促代谢、治疗胃酸过多等方面有疗效，适用于糖尿病人食品及低能值食品。

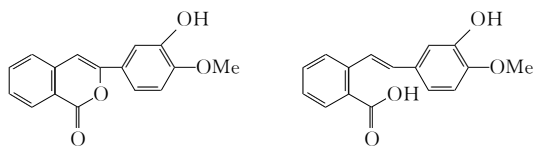
一种良好的甜味剂，应该是甜味纯正，甜度适中，可以很快达到最高甜度，又能迅速消失。由图 3-12 可见，蔗糖能符合上述甜感的要求，甜味好。其他甜味剂的甜感质量通常以是否接近蔗糖来评价。从甜度曲线看，甘草苷差距较大，甜叶菊苷则接近蔗糖，是目前已知较有前途的非糖天然甜味剂。

③ 甘茶素及衍生物



甘茶素

图 3-13 甘茶素



大 π 键甘茶素衍生物

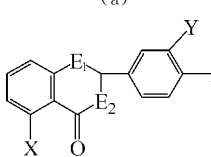
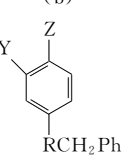
图 3-14 无甜味甘茶素衍生物

甘茶素又称甜茶素（图 3-13），是虎耳草科植物叶中的甜味成分，比甜度为 400。它对热、酸都较稳定。分子中由于有酚羟基存在，故也有微弱的防腐性能。一些甘茶素的衍生物也有甜味（表 3-4），但值得注意的是，在其衍生物（a）中当有大 π 键存在时，它们的甜味丧失（图 3-14）；在衍生物（b）中，当 R 基的碳数为 2 时，略有甜味，当碳数再增加时，甜味即消失。

3.1.1.4 天然物的衍生物甜味剂

天然物的衍生物甜味剂是指某些本来不甜的非糖天然物质，经过改性加工而成的甜味剂，主要有氨基酸和二肽衍生物、二氢查耳酮衍生物、紫苏醛及其衍生物等。

表 3-4 甘茶素衍生物的比甜度

衍生物	E ₁	E ₂	X	Y	Z	比甜度	衍生物	R	Y	Z	比甜度
<div>(a) </div>	CH ₂	O	OH	OH	OMe	400	<div>(b) </div>	CH ₂	OH	OMe	300
	CH ₂	O	H	OH	OMe	100		CH ₂	OH	OE _t	10
	CH ₂	NH	OH	OH	OMe	10		(CH ₂) ₂	OH	OMe	+
	O	CH ₂	OH	OH	OMe	350		(CH ₂) ₃	OH	OMe	0
	O	CH ₂	OH	OH	OE _t	150		NH	OH	OMe	250
	O	O	H	OH	OMe	100					
	S	O	H	OH	OMe	300					

(1) 氨基酸和二肽衍生物 在常见的氨基酸中，已发现其中数种具有甜味，如 D-型的甘氨酸、丙氨酸、丝氨酸、苏氨酸、色氨酸、脯氨酸、羟脯氨酸、谷氨酸等，其中前 4 种氨基酸的 L-型异构体也有甜味。此外，近年来还发现某些氨基酸的衍生物也有甜味。例如 6-甲基-D-色氨酸，其比甜度约为 1000，有可能成为新型的甜味剂。常见氨基酸的味觉见表 3-5。

表 3-5 不同氨基酸的味觉

名 称	L-型	D-型	名 称	L-型	D-型
丙氨酸	甜	强甜	蛋氨酸	苦	甜
丝氨酸	微甜	强甜	组氨酸	苦	甜
α-氨基丁酸	微甜	甜	鸟氨酸	苦	微甜
苏氨酸	微甜	微甜	赖氨酸	苦	微甜
α-氨基正戊酸	苦	甜	精氨酸	微苦	微甜
α-氨基异戊酸	苦	强甜	天冬酰胺	无味	甜
异缬氨酸	微甜	甜	苯丙氨酸	微苦	甜
亮氨酸	苦	强甜	色氨酸	苦	强甜
异亮氨酸	苦	甜	酪氨酸	微苦	甜

D-型和 L-型氨基酸产生不同的味觉，可以根据它们与甜味感受器位点的相互作用情况进行解释，如图 3-15 所示亮氨酸的作用情况。由于 L-型氨基酸中的 R 基很大（但是甘氨酸、丙氨酸除外），影响了它们与味觉感受器位点的作用，因此具有大的 R 基的 L-氨基酸一般为苦味；而对于 D-型氨基酸由于构型正好与 L-氨基酸相反，R 基不存在此种影响作用，所以 D-氨基酸一般具有甜味。

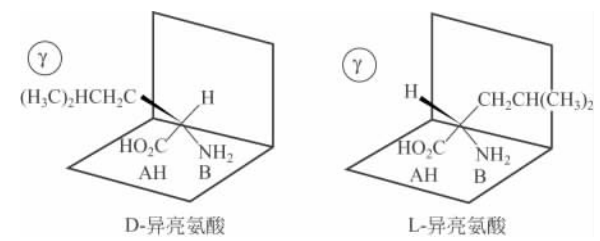


图 3-15 D-氨基酸和 L-氨基酸与甜味受体的作用示意

不仅是 D-氨基酸具有甜味，1965 年 Mazur 在合成胃液分泌激素的研究工作中偶然发现了具有甜味的肽类化合物，后来证实这种物质是一种二肽，L-天冬氨酰苯丙氨酸甲酯。随后许多人对具有此类结构特征的化合物进行研究，最终发现了一系列具有甜味的二肽化合物，证明 L-天冬氨酰基是必不可少的基本组成。目前许多国家已批准合成的二肽甜味剂用于食品，在国外它的商品名为 Aspartame (APM)，我国将其命名为甜味素（在一些产品上有时标为蛋白糖）。甜味素的甜度约为蔗糖的 200 倍左右，是目前唯一的可在食品中使用的

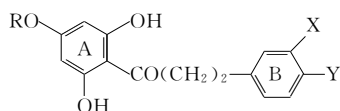
肽类甜味剂。

这类甜味剂均为营养性的非糖化合物，组成的单体是食品的天然成分，能参与体内代谢。它们的甜度曲线几乎与蔗糖重合，甜度优良。缺点是在高温下热稳定性较差。为了慎重起见，目前不少国家仍在进一步对这些二肽衍生物作各种毒理试验。

目前的研究表明，二肽衍生物要具有甜味，必须具备下列结构条件。

- ① 构成二肽的氨基酸必须同为 L-氨基酸。
- ② 肽链的 N-端必须是天冬氨酸，而且它的 ω -COOH 和 α -NH₂ 均为游离基。
- ③ 形成二肽的另一氨基酸必须是中性氨基酸，而且它的 C-端必须酯化。当其酯基越小时，甜度也越大。
- ④ 二肽衍生物的甜度随其分子量的增大而降低。

(2) 二氢查尔酮衍生物 属于多酚化合物，它们的化学结构具有以下通式。



二氢查尔酮中的一些具有甜味，而另外一些则是苦味。研究发现当 7 位的 R 基为 β -新橙皮糖基时有甜味，但是在 R 为 β -芸香糖基时为苦味；另外还要求 X 是—OH 基而 Y 是烷氧基（碳原子数为 1~3 个）。二氢查尔酮类的甜度一般为蔗糖的 950~2000 倍。

柚皮苷（naringin）是合成查尔酮的重要前体，通过它的碱裂解反应经形成甲基酮，再与异香兰素发生缩合反应就可以生成查尔酮，最后经过氢化反应就可以得到具有甜味的二氢查尔酮（图 3-16）。

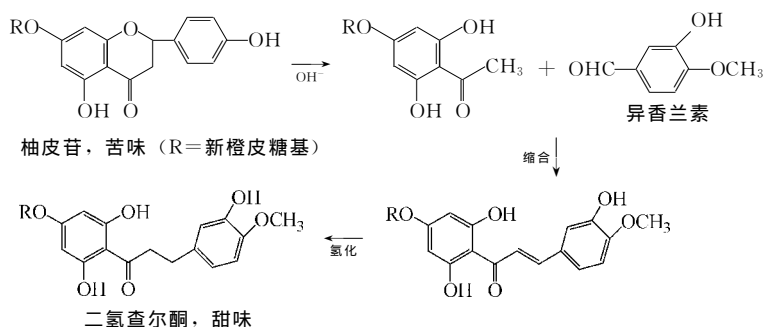


图 3-16 二氢查尔酮的化学合成

这类化合物中有的具有甜味（表 3-6），有的没有，目前对其甜度与结构的关系尚缺乏规律性的了解。已经发现，当 Y 为 OH、Z 为 OMe 时，若 R 基不是糖苷，其甜度虽然不减，但由于其水溶性太低，只有联上亲水基团后才可品出其甜度。若 R 基用串联的（1→6）-二糖苷（如芸香糖苷）代替并联的（1→2）-二糖苷（如新陈皮苷）会失去甜味；若 R 基为麦芽三糖，甜度会损失 2/3；若为一个（CH₂）_{1~3}CO₂M 或（CH₂）_{1~3}-SO₂M 基团，甜度也在 300~600 之间。但当接上两个这类亲水基团时，则甜味丧失殆尽。已有人成功地将其接上高分子后仍保住甜味，有可能经过改进后制成无毒、无热量的甜味剂。

二氢查耳酮衍生物的甜度强，有水果香，回味无苦感，动物试验毒性小，是一类有发展前途的甜味剂，可用于食品和制药工业，尤其适合糖尿病人。若与其他甜味剂混用（一般为总糖量的 2.5%），比单独使用效果好，且增加风味。它们的缺点是溶解度较小（约 0.1%），热稳定性稍低（160℃ 以下），在 pH 2.5~7.8 范围内使用较理想，pH 过高或过低时其甜度都会下降。

表 3-6 某些二氢查尔酮衍生物的结构及其比甜度

名 称	R	X	Y	Z	比甜度	名 称	R	X	Y	Z	比甜度
柚皮苷 DHC	新橙皮糖	H	H	OH	100	4-羟基新圣草柠檬醛苷 DHC	新橙皮糖	H	OH	OH	100
新橙皮糖 DHC	新橙皮糖	H	OH	OCH ₃	1000	橙皮素葡萄糖苷 DHC	葡萄糖	H	OH	OCH ₃	20~100
高新橙皮糖 DHC	新橙皮糖	H	OH	OC ₂ H ₅	1000	洋李苷 DHC	葡萄糖	H	H	OH	40
4-正丙氧基新圣草柠檬酸醛苷 DHC	新橙皮糖	H	OH	OC ₃ H ₇	2000						

注：表中 DHC 为二氢查尔酮英文（dihydrochalcone）缩写。

各种柑橘都含有黄酮类糖苷，尤其在未成熟的果实中含量更高。例如未熟的橙子果皮内柚苷含量约 4%，新橙皮苷高达 14.8%。这些未熟果既不宜鲜吃也不适于制罐头，常得不到充分利用。美、日等国已用其做原料生产二氢查耳酮衍生物，采取酶反应和化学反应相结合的工艺，先用橙皮苷酶切去橙皮糖基上的鼠李糖残基，然后在碱性条件下加氢，得到橙皮素葡萄糖苷二氢查耳酮，比甜度 100。若将产物再用淀粉葡萄糖苷基转移酶在其分子中加接葡萄糖苷基，能使其溶解度增大 10 倍。

（3）蛋白质 已经从自然界中分离出具有甜味的蛋白质，例如沙马汀（Thaumatococcus）I 和沙马汀 II，它们的甜度约为蔗糖的 2000 倍。沙马汀 I 由 207 个氨基酸残基构成，其与甜味受体的作用位点通过化学反应已经被确认。沙马汀 I 肽链中含有 11 个赖氨酸残基，当这些残基被全部酰化时甜味降低，当只有 4 个赖氨酸残基被酰化时甜味消失，如果用还原甲基化的方法对 7 个赖氨酸残基进行处理后，则不会影响它的甜味强度。此外，沙马汀 I 同糖精、甜叶菊、安赛蜜等其他甜味剂具有很好的协同作用，由于它的安全性，目前在口香糖、乳制品中应用。

莫内林（Monellin）也是从自然界中分离出的一种甜味蛋白质，它由有非共价连接的两个肽链组成，分子量约为 11.5kD，甜度约为蔗糖的 3000 倍。莫内林其与甜味受体的作用位点也被确认，甜味的产生与肽链的构象相关，因为肽链的分离会导致甜度的变化。莫内林的稳定性较差，但是通过在两个肽链间形成氨基酸残基的共价链节（A 链的 2 和 B 链的 50），则会提高它的稳定性。不过由于莫内林的甜味产生缓慢，甜味的消退也很慢，所以一般不适用于作为商业化的甜味剂。

（4）其他天然物的衍生物 提取唇形科植物紫苏叶子中的紫苏醛，经过肟化后可得紫苏肟，如反式紫苏肟（图 3-17）也叫紫苏甜素，比甜度为 2000。目前只见用于卷烟增甜，未见用于食品。

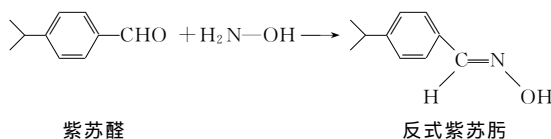


图 3-17 反式紫苏肟的生成

3.1.1.5 合成甜味剂

人工合成甜味剂的化学结构符合 AH-B-γ 学说，其甜度均比蔗糖大许多倍，在食品中具有重要作用，例如不升高血糖、不会导致龋齿、一般不提供能量。目前允许在食品中使用的人工合成甜味剂主要有糖精、甜蜜素、安赛蜜等一些有机化合物，它们的化学结构见图 3-18。

（1）糖精钠或糖精钙（sodium or calcium saccharin）为白色粉末，易溶于水，其甜味由阴离子产生，分子状态（即糖精）时有苦味。糖精钠的阈值为 0.004%，甜度为蔗糖的 200~700 倍（一般为 500 倍），在较高浓度的水溶液有一些后苦味，在体内不被吸收利用，

所以不产生热量、不升高血糖水平；糖精钠与酸味剂同用于清凉饮料之中可产生爽快的甜味。目前糖精钠不允许单独作为食品的甜味剂，必须是与蔗糖共同使用以代替部分蔗糖。

糖精的合成是以甲苯或者是邻氨基苯甲酸酯为原料，通过化学反应而合成的，经过中和后转化为相应的盐（图 3-19）。

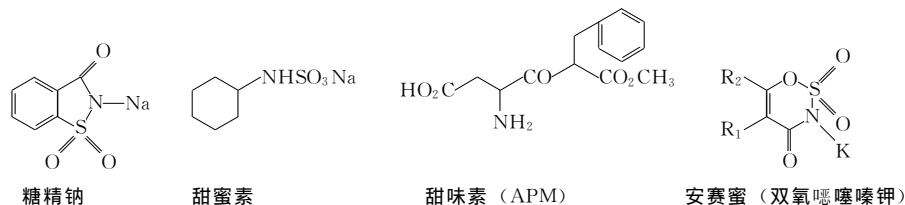


图 3-18 人工合成甜味剂的化学结构

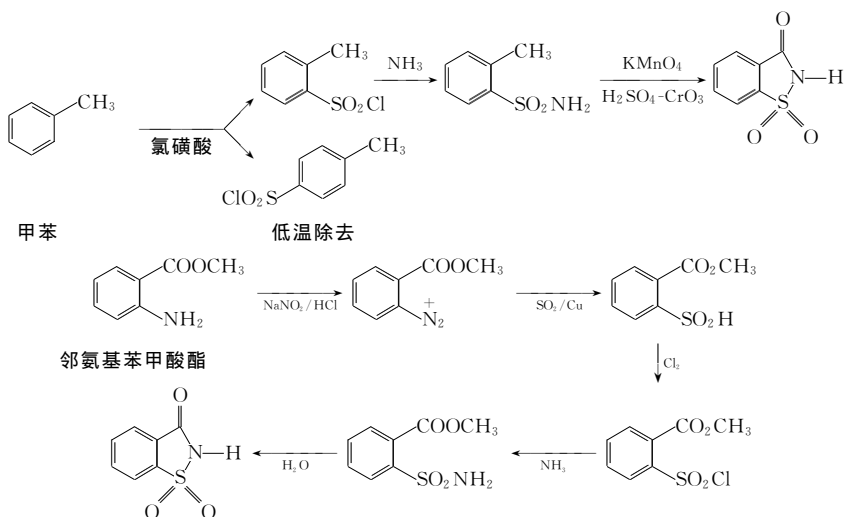


图 3-19 糖精的化学合成方法

已经研究或合成出的糖精衍生物很多，但不是所有的衍生物都具有甜味，在苯环上引入吸电子基团后衍生物呈现苦味，而将—NH 结构上的 H 由烷基取代，则衍生出的化合物无味，显示出—NH 结构对甜味的重要性（图 3-20）。

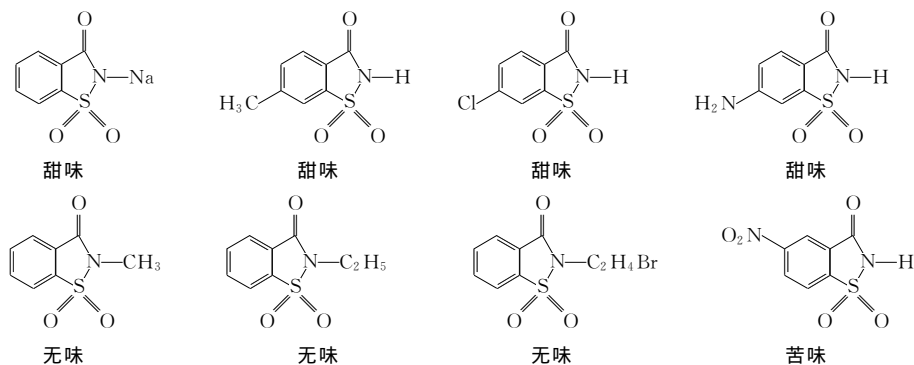


图 3-20 糖精衍生物呈味特性

(2) 甜蜜素 (sodium or calcium cyclamate) 甜蜜素的钠盐、钙盐为白色结晶性粉末，溶于水，甜度为蔗糖的 40~50 倍，是人工合成甜味剂中甜度最低的，甜味接近蔗糖的合成

甜味剂。甜蜜素遇含 SO_3^{2-} 、 NO_2^- 的水介质时,会产生石油或橡胶味。甜蜜素在体内也不被吸收利用,不产生能量,它的合成是利用环己基胺进行的(图 3-21)。

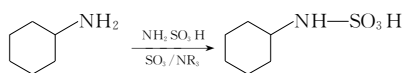


图 3-21 甜蜜素的化学合成方法

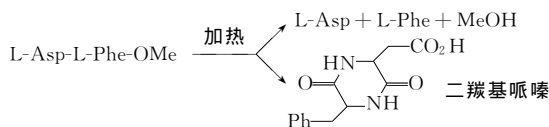


图 3-22 甜味素的加热分解

(3) 甜味素 (aspartame, APM) 甜味素是由天冬氨酸与苯丙氨酸形成的二肽甜味剂,也有人称为阿斯巴甜,为白色结晶,溶于水,阈值约为 0.001%,其甜度为蔗糖的 100~200 倍(表 3-7)。在机体内如同其他的肽类分子那样可消化、吸收、利用,但因摄入量小产热量低,不会造成能量过高的问题。但该甜味剂在高温时可形成环状化合物二羰基哌嗪而失去甜味(图 3-22)。一般它可以应用于饮料之中,在焙烤食品中的应用则由于热稳定性问题受到限制。此外,在机体内由于甜味素可以降解生成苯丙氨酸,所以对于苯丙酮尿症患者来讲存在着一些问题。一般要求在食品标签中注明甜味素的含量,以提醒苯丙酮尿症患者注意。

表 3-7 APM 的相对甜度

含量/%	0.001	0.02	0.075	0.15
相对甜度(蔗糖)	340	215	133	100

甜味素的合成是典型的多肽合成,涉及氨基酸的基团保护和脱保护。合成时生成的异构体,可以通过它们的溶解性能不同得以有效分离,因为两个异构体的等电点明显不同。此外利用转蛋白反应(plastein reaction),也能够将天冬氨酸和苯丙氨酸合成为甜蜜素(图 3-23)。

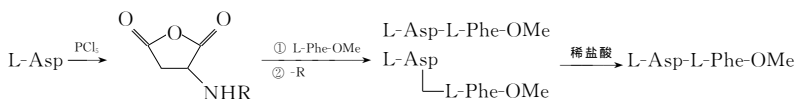


图 3-23 甜味素的化学合成法

甜味素的衍生物纽甜(neotame)是利用甜味素与 3,3-二甲基丁醛进行羰胺缩合反应后,加氢还原的衍生产物(图 3-24),它的甜度为蔗糖的 7000~13000 倍,是正在开发的新一代甜味剂。

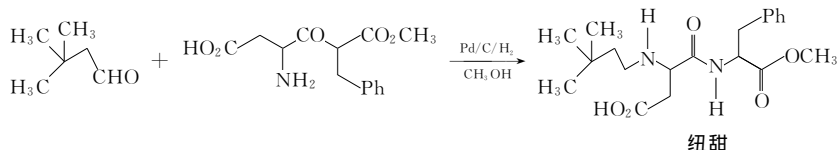


图 3-24 甜味素衍生物的化学合成

Neotame 在水中的溶解情况类似于甜味素,但在有机溶剂中的溶解性好于甜味素。在水中的稳定性与 pH 有关,一般在 pH=4.5 时稳定性最好。Neotame 的酸水解主要是它的甲酯水解,水解后的产物是没有甜味的。与甜味素不同的是 Neotame 在机体内代谢时不生成苯丙氨酸,所以不会对苯丙酮尿症患者的饮食产生影响,在加热时 Neotame 也不会生成二羰基哌嗪衍生物。

(4) 安赛蜜(acesulfame potassium) 在化学结构上安赛蜜与糖精有相似之处,它属于双氧噁嗪类化合物,已经合成出多个化合物,甜度大小不等。商品化的安赛蜜($\text{R}_1=\text{H}$ 、 $\text{R}_2=\text{CH}_3$)大约是蔗糖甜度的 200 倍,其在体内不被吸收利用,不产生能量,并在高温、

酸性条件下具有很好的稳定性,适用于酸性饮料、焙烤食品中等;它的甜味品质与蔗糖非常接近,所具有的少许苦味可以通过与其他的物质混合使用而被掩盖。它的化学合成过程如图 3-25 所示。

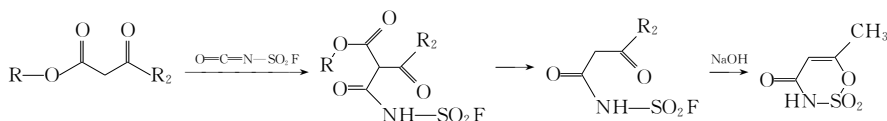


图 3-25 安赛蜜的化学合成

(5) 卤代糖 (halodeoxy sugar) 卤代蔗糖是蔗糖的羟基被卤元素取代后的产物 (图 3-26),

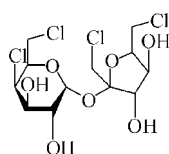


图 3-26 卤代糖的化学结构

被取代的羟基数、位置各不同。一些卤代糖的甜度比蔗糖大,其原因是引入了疏水性基团。不同卤代蔗糖的甜度取决于卤素的种类、它的取代位置和数量,当蔗糖分子的 4 位、1 位和 6 位的三个羟基被取代时,得到的三氯代蔗糖 (sucralose) 的甜度约为蔗糖的 650 倍,无毒、无臭、易溶,风味接近蔗糖,不产生热量,有防龋齿作用,并且具有很好的感官质量和稳定性。

根据对一系列氯代蔗糖化合物的甜度研究结果,发现氯原子在 4 位、1 位,4 位和 6 位的时候可以提高取代物的甜度,氯原子在 2 位或 6 位上取代时,则降低甜度或产生苦味。

3.1.1.6 其他甜味物质

其他具有甜味的化合物包括有二肽甜味剂衍生物阿力甜 (alitime)、烷 (氧) 基硝基苯胺、脲 (反式具有甜味而顺式为无味)、suosan、对乙氧基苯脲 (甘素, dulcin, 邻位为无味)、呱的衍生物等,它们的化学结构见图 3-27。

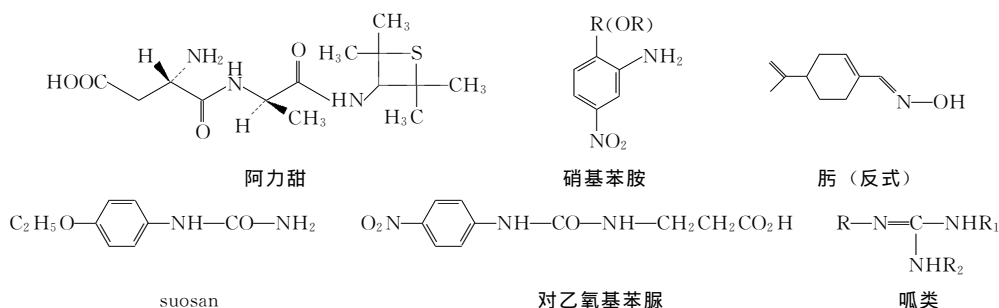


图 3-27 其他甜味剂

3.1.2 苦味与苦味分子

苦味是分布广泛的味感,自然界中苦味的有机物及无机物要比甜味物质多得多。单纯的苦味令人不愉快,但它在调味和生理上都有重要意义。当与甜、酸或其他味感调配得当时,能起着某种丰富和改进食品风味的特殊作用。例如苦瓜、莲子、白果等,均被视为美味,而茶、咖啡、啤酒等,更广泛地受到人们的喜爱。

3.1.2.1 苦味理论

(1) 苦味受体的性质 苦味感是动物初始排毒的天性反应,苦味受体对天然毒物的敏感性很高,能检出结构破坏离子、蛋白变性物、巯基剥夺物等,尤其是疏水性强而又难以代谢的生物碱和萜类。说明苦味受体本身应具有疏水性又能吸附极性基。当用 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 离子处理舌头时,味感会增强;用硫醇或青霉胺治疗重金属离子中毒时味感消退。这表明苦味受体与金属离子有直接联系。用蛋白酶处理舌头时仅影响甜感而不影响苦感;用苦

味剂提取味蕾组织的匀浆可得到有少量蛋白质的磷脂。这表明苦味受体虽与蛋白质有一定联系,但主要不是由蛋白组成,对牛舌味细胞的磷脂分析表明,对苦味最敏感的有廓乳头含全脂的比重最高,全脂中的磷脂也较高,而胆固醇最低,说明味蕾组织含有较多的多烯磷脂。

(2) 几种苦味学说 苦味和甜味同样依赖于分子的立体化学结构,两种感觉都受到分子特性的制约,从而使某些分子产生苦味和甜味感觉。为了寻找苦味与其分子结构的关系,解释苦味产生的机理,有人先后提出过各种苦味分子识别的学说和理论,介绍如下。

① 空间位阻学说 Shallenberger 等认为,苦味与甜味一样也取决于刺激物分子的立体化学,这两种味感都可由类似的分子激发,有些分子既可产生甜味又可产生苦味。像某些氨基酸和糖之所以会产生苦味,是由于其分子在味受体上遇到了空间障碍(图 3-15)。他们将二维分子模型提到三维考虑是进步的,但将甜、苦两种受体认为没有区别则与实验事实不符。

② 内氢键学说 Kubota 在研究延命草二萜分子结构时发现,凡有相距 0.15nm 内氢键的分子均有苦味。内氢键能增加分子的疏水性,且易和过渡金属离子形成螯合物,合乎一般苦味分子的结构规律。但他假定羰基、羧基、脂基的 α -H 和烷氧基的 C—H 都是形成氢键的供体是否正确,值得怀疑。

③ 三点接触学说 Lehmann 发现有几种氨基酸其 D-型的甜味强度与其 L-异构体的苦味强度之间有相对应的直线关系。因而他认为苦味分子与苦味受体之间和甜感一样也是通过三点接触产生苦味,仅是苦味剂第三点的空间方向与甜味剂相反(图 3-28)。如果甜、苦两种受体不同,甜剂和苦剂则无需有相同或相似的功能团,这样苦味的产生是否需三点接触也值得怀疑,很多事实表明:甜、苦强度之间也不都存在对应关系,例如邻、间、对位硝基苯甲酸的甜味阈值依次增加,而苦味阈值却依次下降。

上述几种苦味学说大都脱离了味细胞膜结构而只着眼于刺激物分子结构,而且没有考虑一些苦味分子中无机盐的存在。

④ 诱导适应学说 曾广植根据他的味细胞膜诱导适应模型提出了苦味分子识别理论,其要点如下。

a. 苦味受体是多烯磷脂在膜里面形成的“水穴”,它为苦味剂和蛋白质之间的偶联提供了一个巢穴。同时肌醇磷脂(PI)能通磷酸化生成 PI-4-PO₄ 和 PI-4,5-(PO₄)₂

后,再与 Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺ 离子结合,形成穴位的“盖子”。苦味分子必须首先推开通盖,才能进入穴内与受体作用,以盐键方式结合于盖子的无机离子便成为分子识别的监护。当它一旦被某些过渡金属离子置换后,味受体上的盖子便不再接受苦味剂的刺激,产生抑制作用。

b. 由卷曲的多烯磷脂组成的受体穴可以组成各种不同的多极结构而与不同的苦味剂作用。人在品尝了硫酸奎宁后,并不影响继续品味出尿素或硫酸镁的苦味;反之亦一样。若将奎宁和尿素共同品尝,会产生协同效应,苦感增强。这证明奎宁和尿素在味受体上有不同的作用部位或有不同的水穴。但若在品尝奎宁后再吃咖啡,则会感到咖啡的苦味减弱,说明两者在受体上有相同的作用部位或水穴,它们会产生竞争性抑制。

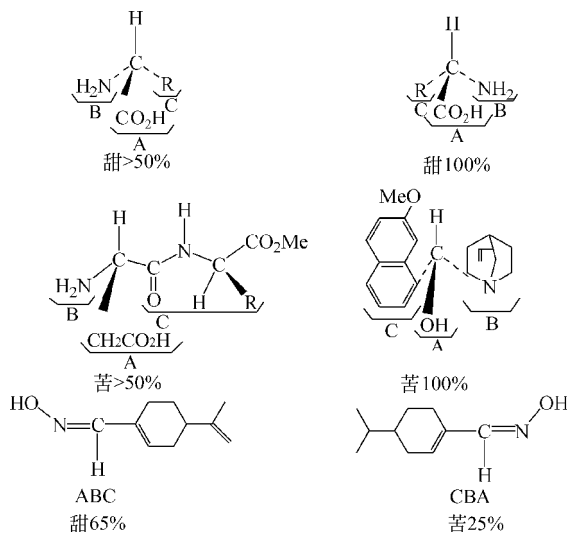
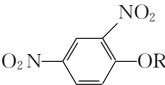
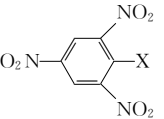


图 3-28 Lehmann 受体模型与甜和苦分子的对应关系

c. 多烯磷脂组成的受体穴有与表蛋白粘贴的一面, 还有与脂质块接触的更广方面。与甜味剂的专一性要求相比, 对苦味剂的极性基位置分布、立体方向次序等的要求并不很严格。凡能进入苦味受体任何部位的刺激物会引起“洞隙弥合”, 通过下列作用方式改变其磷脂的构象, 产生苦味信息。

④ 盐桥置换。 Cs^+ 、 Rb^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 R_3S^+ 、 R_4N^+ 、 $\text{RNH}-\text{NH}_3^+$ 、 $\text{Sb}(\text{CH}_3)_4^+$ 等属于结构破坏离子, 它们能破坏烃链周围的冰晶结构, 增加有机物的水溶性, 可以自由地出入生物膜。当它们打开盐桥进入苦受体后, 能诱发构象的转变。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 虽和 Li^+ 、 Na^+ 一样属结构制造离子, 对有机物有盐析作用。但 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子在一些负离子的配合下能使磷脂凝集, 便于结构破坏离子进入受体, 也能产生苦味。

⑤ 氢键的破坏。 $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{X}$ (X 为 O、NH、S, 下同)、 $\text{RC}(\text{NH}_2)=\text{X}$ 、 $\text{RC}=\text{NOH}$ 、 RNHCN 等可作为氢键供体, 、 等可作为氢键受体。由于苦味

受体为卷曲的多烯磷脂孔穴, 无明显的空间选择性, 使具有多极结构的上述刺激物也能打开盖子盐桥进入受体 (更大的苦肽只能有一部分侧链进入)。它们进入受体后可破坏其中的氢键及脂质-蛋白质间的相互作用, 对受体构象的改变产生很大推动力。

⑥ 疏水键的生成。疏水键型刺激物主要是酯类等, 尤指内酯、硫代物、酰胺、腈和异腈、氮杂环、生物碱、抗生素、萜类、胺等。不带极性基的疏水物不能进入受体。因为盐桥的配基和磷脂头部均有手性, 使受体表层对疏水物有一定的辨别选择性。但这些疏水物一旦深入孔穴脂层即无任何空间专一性要求, 可通过疏水键作用引起受体构象的改变。

诱导适应学说进一步发展了苦味理论, 对解释有关苦味的复杂现象作出了很大贡献。

i. 它更广泛地概括了各类型的苦味剂, 为进一步研究结构与味感的关系提供了方便。

ii. 在受体上有过渡金属离子存在的观点, 对硫醇、青霉胺、酸性氨基酸、低聚肽等能抑制苦味及某些金属离子会影响苦味提供了解释。

iii. 对为什么甜味盲者不能感受任何甜味剂, 而苦味盲者仅是难于觉察少数有共轭结构的苦味剂的现象, 作了可能的解释。苦味盲者是先天性遗传的, 当 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 与患者的受体上蛋白质产生很强的络合, 在受体表层做监护离子时, 一些苦味剂便难以打开盖子进入穴位。

iv. 苦味剂受体主要由磷脂膜组成的观点也为苦味强度提供了说明。因为苦味剂对脂膜有凝聚作用, 增加了脂膜表面张力, 故两者有对应关系: 苦味剂产生的表面张力越大, 其苦味强度也越大。

v. 解释了苦味强度随温度下降而增加, 与温度对甜味、辣味的影响刚好相反的现象。因为苦味剂使脂膜凝聚的过程是放热效应, 与甜、辣味剂使膜膨胀过程是吸热效应相反。

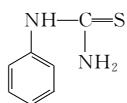
vi. 它还说明了麻醉剂对各种味受体的作用为何以苦味消失最快、恢复最慢的现象。这是由于多烯磷脂对麻醉剂有较大的溶解度, 受体为其膨胀后失去了改变构象的规律, 变得杂乱无章, 不再具有引发苦味信息的能力。

3.1.2.2 食品中重要的苦味物质

苦味在食品风味中有时是需要的。由于遗传的差异, 每个人对某种苦味物质的感觉能力是不一样的, 而且与温度有关。一种化合物是苦味或是苦甜味, 要依个人而定。有些人对糖精感觉是纯甜味, 但另一些人会认为它有微苦味或甜苦, 甚至非常苦或非常甜。对许多其他化合物, 也显示出个体感觉上的明显差异。

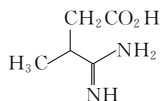
(1) 苯基硫脲 (phenylthiocarbamide, PTC) 是这一类苦味化合物中最明显的例子,

不同的人对它的感觉就有很大差异。



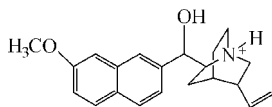
苯基硫脲

(2) 肌酸 (creatine) 是肌肉中的一种成分, 人对肌酸也表现出类似上述的味觉灵敏度特性。正像其他苦味物质一样, 肌酸分子也含有引起苦味感觉的 AH-B 部分。每克瘦肉中含肌酸达到约 5mg 时, 则足以使人感到某些肉汤的苦味。



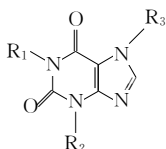
肌酸

(3) 奎宁 是一种广泛作为苦味感觉标准的生物碱, 盐酸奎宁的阈值大约是 10mg/kg。一般说来, 苦味物质比其他呈味物质的味觉阈值低, 比其他味觉活性物质难溶于水。食品卫生法允许奎宁作为饮料添加剂, 例如在有酸甜味特性的软饮料中, 苦味能跟其他味道调和, 使这类饮料具有清凉兴奋作用。



奎宁

(4) 咖啡、可可和茶的苦味物质 除某些软饮料外, 苦味是饮料中的重要风味特征, 其中包括咖啡、可可和茶叶等。咖啡因 (caffeine) 在水中浓度为 150~200mg/kg 时, 显中等苦味, 它存在于咖啡、茶叶和可拉坚果中。可可碱 (theobromine, 3,7-二甲基黄嘌呤) 与咖啡因很类似, 在可可中含量最多, 是产生苦味的原因。可乐软饮料中添加咖啡因, 浓度相当于 200mg/kg。大部分用作添加剂的咖啡因是用溶剂从生咖啡豆中提取得到的, 这也是制取脱咖啡因咖啡的加工过程。



$R_1 = R_2 = \text{CH}_3, R_3 = \text{H}$ 茶碱

$R_2 = R_3 = \text{CH}_3, R_1 = \text{H}$ 可可碱

$R_1 = R_2 = R_3 = \text{CH}_3$ 咖啡碱

(5) 啤酒花 大量用于酿造工业, 使啤酒具有特征风味。某些稀有的异戊间二烯衍生物产生的苦味是酒花风味的重要来源。这些物质是葑草酮或蛇麻酮的衍生物, 啤酒中葑草酮最丰富, 在麦芽汁煮沸时, 它通过异构化反应转变为异葑草酮 (图 3-29)。

异葑草酮是啤酒在光照射下所产生的臭鼬鼠臭味或日晒味化合物的前体物, 当有酵母发酵产生的硫化氢存在时, 异己烯链上与酮基邻位的碳原子发生光催化反应, 生成一种带臭鼬鼠味的 3-甲基-2-丁烯-1-硫醇 (异戊二烯硫醇) 化合物, 在预异构化的酒花提取物中酮的选择性还原可以阻止这种反应的发生, 并且采用清洁的玻璃瓶包装啤酒也不会产生臭鼬鼠味或日晒味。挥发性酒花香味化合物是否在麦芽汁煮沸过程中残存, 这是多年来一直争论的问题。现已完全证明, 影响啤酒风味的化合物确实在麦芽汁充分煮沸过程中残存, 它们连同苦味酒花物质所形成的其他化合物一起使啤酒具有香味。

(6) 柠檬苦素 在水果柑橘的加工中脱苦问题则是一个重要的方面, 虽然少许的苦味对于一些水果加工产品是必要的, 但是在一些加工产品具有的苦味超出消费者的接受水平时,

必须考虑食品的脱苦问题。例如柠檬苦素 (limonin) 是柑橘中主要的苦味物质, 它是一个多环构成的内酯化合物, 它在完整的水果中是不存在的, 在水果汁的榨取过程中由于酸性条件, 可以将其前体通过成环反应而转化为柠檬苦素, 所以对食品的感官质量造成严重的影响。对柠檬苦素的脱苦, 就可以通过酶的作用将其转化为不能再形成环的化合物, 从而达到不可逆的脱苦目的, 此外, 还可以利用吸附剂的方式进行吸附脱苦 (图 3-30)。

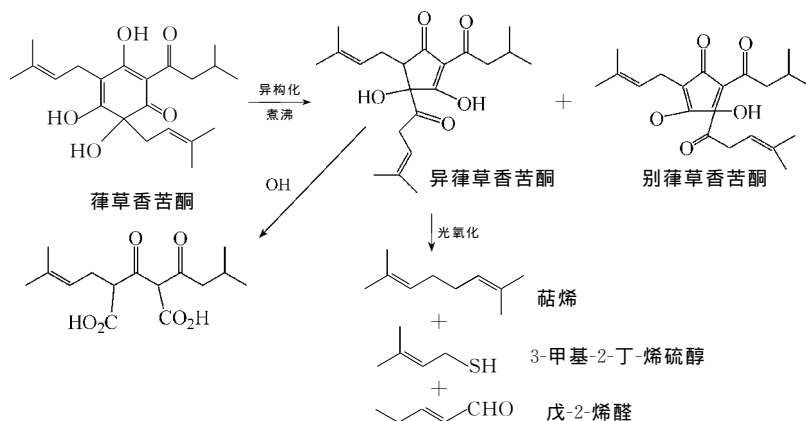


图 3-29 萜草酮的异构化

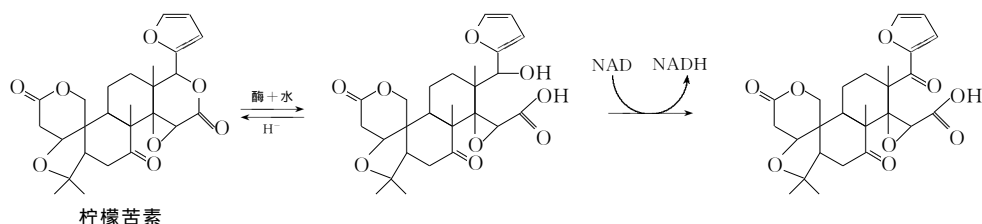


图 3-30 柠檬苦素的化学结构及脱苦

对柚皮苷的脱苦机理与柠檬苦素的脱苦不同, 但是使用的方法却类似: 通过酶催化水解作用, 将柚皮苷上糖基部分水解下来一分子的单糖, 得到的产物是就不苦的。

(7) 无机盐 一些盐类也有苦味, 但似乎涉及不同的感受机制。盐的苦味与它的正、负离子半径总和有关。随着两离子半径之和的增加, 其咸味减小, 苦味加强。离子直径小于 6.5 \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$, 下同) 的盐显示纯咸味 (LiCl , 4.98 \AA ; NaCl , 5.56 \AA ; KCl , 6.28 \AA), 因此有些人对 KCl 感到稍有苦味。随着离子直径的增大 (CsCl , 6.96 \AA ; CsI , 7.74 \AA), 盐的苦味逐渐增强, 因此氯化镁 (8.60 \AA) 是相当苦的盐。

(8) 苦味肽 蛋白质水解时产生的苦味肽严重影响蛋白质水解物的感官质量, 所以通常需要对苦味肽进行脱除, 以改善产物的感官质量。蛋白质水解物中苦味肽一般富含疏水性氨基酸 (例如亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸等), 所以它们的脱除方法一般采用以下几种方法中的一种或几种。

① 选择性分离 由于在苦味肽的化学组成中疏水性氨基酸含量较高, 所以非极性吸附剂对它们的吸附能力较强。利用活性炭、非极性树脂、玻璃纤维等极性较低的吸附剂, 均可以有效地从水解物中选择性地吸附苦味肽, 从而降低水解物的苦味。

② Plastein 反应 利用转蛋白反应在所生成的肽分子上连接某些必需的氨基酸, 或者是连接肽分子片段, 也能够有效降低水解物的苦味。

③ 酶的端解 由于苦味肽分子的疏水性氨基酸通常位于肽链的末端, 所以通过端解酶

的作用（例如羧肽酶）就可以将末端的氨基酸水解下来，这样就破坏了苦味肽的结构，从总体上降低蛋白质水解物的苦味，不足之处是可能生成较多的游离氨基酸。

④ 掩盖 对苦味肽的脱苦研究发现，一些化合物对苦味肽的苦味具有掩盖作用，例如有机酸中的甘氨酸、马来酸，有机物中的环状糊精、麦芽酚以及乙基麦芽酚等，其中以环糊精、乙基麦芽酚的掩盖效果较好。

⑤ 限制性水解 由于蛋白质在一定水解程度内其苦味肽的量较少，此时苦味肽所产生的苦味低于阈值，因此在控制蛋白质水解物的水解程度以后，可以相应减少产物所具有的苦味。

虽然苦味一般不被人类所欢迎，但是一些食品中的苦味却是其特征感官质量标志，例如蔬菜中的苦瓜，饮料中的咖啡、茶、啤酒等食品均具有苦味。

3.1.2.3 苦味剂的生理效应

(1) 苦味剂的毒性 多数天然的苦味物质有毒性，尤其是那些腐败和未成熟的食物，所以人类本能地厌弃有恶臭和苦味的食物。在这些物质的分子中通常都含有低价态的氮、硫和不饱和键等，能与肌体（尤其是细胞核内的核酸）作用，改变了体内生理活性物质的化学结构，从而表现出毒性。例如蛋白质和氨基酸经细菌分解后生成有毒性的腐胺、尸胺、酪胺或色胺，既臭又苦；鲜肉腐败后其 5'-核苷酸会降解为有苦味的次黄嘌呤；油脂在氧化后生成多羟基化合物及胆碱等苦味物质；发霉食物中产生的各种霉素也都既苦而又剧毒。它们许多都含有能与酶中的巯基起反应（称为巯基剥夺物），或能与酶中的金属辅因子形成螯合物的因子，抑制了酶的正常反应而产生毒性。

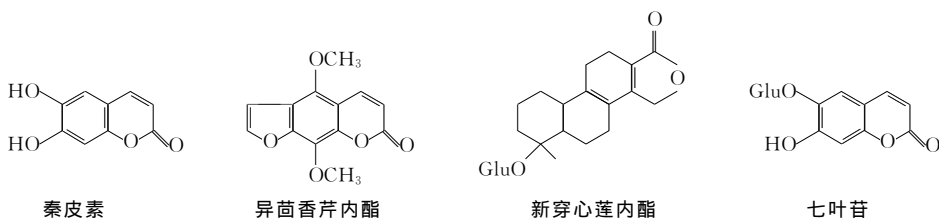
蛋白质和多肽是维持生命的主要养分，有的也有剧毒，如蛇毒、虫毒、细菌毒素等。L-型苦氨基酸较相应的 D-型甜氨基酸毒性大些，最苦的色氨酸毒性也最大。许多非蛋白氨基酸可做杀虫剂，一些有毒的蘑菇就含这类氨基酸。

由于人和动物的生理条件和习性不同，因此对味感、嗅感及毒物的敏感性也有差别。许多对人的致癌物对某些动物并无毒性，动物试验结果也有待于人的验证。动物凭感觉选择食物的本能毕竟有限，人的进化早已摆脱了这种局限。许多苦、辣味物质如茶叶、咖啡、苦瓜、百合、柚子、鱼胆以及葱、姜、大蒜、辣椒、胡椒等，已成为人们喜爱的食物。但总的来说，味、嗅感不好的物质多数有一定毒性是无可否认的，虽然其中少数可药用，但过量食用也无益。

(2) 苦味剂的药性 在中药中，苦味剂与甜、辣味剂不同，它以寒性著称，很苦的中药有 3 类。

① 大脂环生物碱 如奎宁，以抗疟疾原虫著称，也抗菌，其功能似与对细胞膜的破坏有关。黄连性苦寒，泻火解毒，治细菌痢疾。熊胆含牛熊去氧胆酸（tauroursodeoxycholic acid）和牛胆酸，能健胃、解痉、镇痛、降血压和血内胆固醇，恰与蔗糖的药性相反，后者能增加血中胆固醇。

② 大内酯 包括两大类药物：一类有抗菌作用，如秦皮素可治痢疾。另一类有扩张冠状动脉作用，如异茴香芹内酯和银杏内酯，能治心绞痛；野菊花内酯可清热解毒，凉血降压；莨菪内酯为非麻醉性镇静剂等。

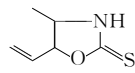


③ 糖苷 糖苷苦味主要取决于配体的疏水性。如新穿心莲内酯是抗菌和抗钩端螺旋体

的有效成分；七叶苷是秦皮中的抗菌成分；龙胆苦素中至少有 7 种糖苷，属单萜内酯或内缩醛，性大寒、味大苦，能去肝、胆火；三萜皂苷有广泛生理活性，抗菌、抗癌、镇静、降血压，有的还具肾上腺皮质激素功能。

(3) 苦味抑制剂 对苦味抑制剂的研究在食品和药物上都有很大的应用价值，也有助于对味盲生理机制的探索。

当人们持续喝啤酒、吃苦瓜后能使苦感迟钝，这属可逆性适应；适应了一种苦味剂后也能对另一苦味剂感觉迟钝，这叫交叉性适应。这些现象都是人为的，而味盲是先天遗传的。例如有些人对青菜萝卜苦素和咖啡碱感觉不出苦味，而对其他苦味剂的反应与常人一样，味盲患者占人口总数 20%~30%，随种族不同而有差异。



萝卜苦素

鲜味氨基酸 Asp 和 Glu 能抑制苦味，Glu—Glu 效果更好；从鱼蛋白水解物中分离出一种酸性低聚肽组分 A，也有极高的抑苦能力（表 3-8）。估计这类抑制剂的抑制机理与味盲患者的生理机制类似。后者仅对含 S、N 的几类苦味剂感觉迟钝，可能是肽键及含硫、氮键的苦味剂与受体上 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 的络合能力很强有关。

表 3-8 两种苦味抑制剂的抑制效果（苦级为 5.0 分制）

苦 味 剂	MgCl ₂	Ile	Gly—Leu	绿原酸	咖啡因	苯基硫羰酰胺	番木鳖碱
含量/%	2	1	0.2	0.06	0.06	0.006	3×10^{-4}
苦级	3.7	3.7	3.7	3.7	3.5	3.0	2.8
加 Gly—Leu 后的苦级	0.7	0.1	0.1	0.7	0.5	0.5	0.8
加组分 A 后的苦级	0.2	0.0	0.0	0.3	0.2	0.2	0.3

3.1.3 酸味、咸味及呈味物质

3.1.3.1 酸味和酸味物质

酸味感是动物进化最早的一种化学味感，许多动物对酸味刺激都很敏感，人类由于早已适应酸性食物。故适当的酸味能促进食欲，给人以爽快的感觉。

(1) 酸味产生的机制

① 酸味强度 评价酸味强弱的方法很多，品尝法常用主观等价值（point of subjective equality, PSE）来表示酸味强度，这是指感受到相同酸味时该酸味剂的浓度。一般说来，PSE 值越小，表示该酸味剂在相同条件下的酸性越强（表 3-9）。

表 3-9 某些食用酸的 PSE 值及性质

名 称	K_{a1}	PSE/%	pH	将柠檬酸定为 100 时该酸的相当量	酸 味 特 征
柠檬酸	8.4×10^{-4}	0.1050	2.80	100	温和、爽快、有新鲜感
酒石酸	1.04×10^{-3}	0.0728	2.80	68~71	稍有苦涩感、酸味强烈
富马酸	9.5×10^{-4}	0.0575	2.79	54~56	爽快、浓度大时有涩感
苹果酸	3.76×10^{-4}	0.0792	2.91	73~78	爽快、稍苦
琥珀酸	8.71×10^{-5}	0.0919	3.20	86~89	有鲜味
乳酸	1.26×10^{-4}	0.1125	2.87	104~110	稍有涩感、尖利
抗坏血酸	7.94×10^{-5}	0.2231	3.11	208~217	温和、爽快
醋酸	1.75×10^{-5}	0.0827	3.35	72~87	带刺激性
葡萄糖酸	—	0.3255	2.82	282~341	温和、爽快、圆滑、柔和

另一种评定法是测定腮腺分泌唾液的平均流速，常以每一腮腺在 10min 内流出唾液的毫升数来表示，流速越大其酸性越强（表 3-10）。

表 3-10 在一定条件下某些酸的酸味强度

酸 味 剂	pK_a	pH=2.6		$c(\text{HA})=0.1\text{mol/L}$	
		$c(\text{HA})$ /($\times 10^{-3}\text{mol/L}$)	唾液流速 /(mL/10min)	$c(\text{H}^+)$ /($\times 10^{-3}\text{mol/L}$)	唾液流速 /(mL/10min)
CH_3COOH	4.76	200	4.86	1.48	3.12
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4.87	200	2.87	1.02	1.83
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	4.82	200	2.24	1.41	1.28
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	1.27	2.70	0.35	54.5	8.00
$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	2.86	4.30	0.45	15.8	7.13
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	4.21	100	4.05	3.16	5.31
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	4.34	100	4.85	2.40	3.84
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	4.26	113	3.03	3.02	2.31
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	4.70	200	3.13	1.66	1.33
$\text{CH}_2(\text{OH})\text{COOH}$	3.83	42.9	1.72	4.47	3.92
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	3.86	20	0.39	5.29	2.51
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	3.39	16.3	1.23	6.61	4.18
$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	3.03	5.80	0.21	10.1	4.88

② 影响酸味的主要因素

a. 氢离子浓度。所有的酸味剂均能离解出氢离子，显然其酸味与氢离子的浓度有关。当溶液中氢离子浓度太低、 $\text{pH}>5.0\sim 6.5$ 时，不易感觉到酸味；当溶液的氢离子浓度过大、 $\text{pH}<3.0$ 时，其酸味感也使人难以忍受。一般说来，在相同条件下氢离子浓度大的酸味剂其酸味也强，但两者之间没有函数关系。例如，酸味强度接近的苹果酸和醋酸溶液相比，醋酸的氢离子浓度要低很多。

b. 总酸度和缓冲作用。总酸度是指包括已离解和未离解的分子浓度，缓冲作用是指由弱酸（碱）和弱酸（碱）盐所组成的体系在外加少量碱（酸）时对 pH 变化的抵制作用。通常情况下，pH 相同而总酸度（或缓冲作用）较大的酸味剂溶液，其酸味也强。例如丁二酸比 pH 相同的丙二酸的总酸度大，其酸味也比丙二酸强。这除了两者负离子的性质不同外，还因为丁二酸中氢离子与酸受体作用后，原来尚未离解的分子还可以继续离解出比丙二酸更多的氢离子，使其酸味维持较为长久。

c. 酸根负离子的性质。酸味剂的负离子对酸味强度和酸感品质都有很大影响。在 pH 相同或相近的情况下，有机酸均比无机酸的酸味强度大。对于有机酸，若按唾液流速法评价，在其氢离子浓度相同时，一元酸的酸味强度随其烃链的增长而减小（这与品尝法的结果不一致，按品尝法，其酸味强度顺序为：丁酸>丙酸>乙酸>甲酸，更长链的则对酸味产生抑制性）， C_{10} 以上的羧酸无酸味；二元酸在一定限度内随其烃链的增长，酸性强度也增大，但不及相应的一元酸；在负离子的结构上增加了疏水性的不饱和键，酸味比相同碳数的羧酸增强；若在负离子结构上增加了亲水的羟基，其酸性则比相应的羧酸减弱。

酸味剂的负离子还对酸的风味产生影响（表 3-9）。大多数有机酸都具有清新、爽快的酸味，尤其当酸浓度低到某种程度时，产生的风味更佳，而磷酸、盐酸等却有苦涩感。

当酸味剂的结构上具备其他味感物的条件时，它还可能被其他味受体竞争吸附而产生另一种味感，若另一种味感较弱，通常也叫副味（图 3-31）。

d. 其他物质的影响。在酸味剂溶液中加入糖或食盐或乙醇时，均会降低其酸味。例如，一般无机酸的阈值约为 pH 4.2~4.6，若加入 3% 砂糖（或等甜度的糖精）时，其 pH 不变而酸的强度将降低 15%。酸味和甜味的适当混合，是构成水果和饮料风味的重要因素，咸

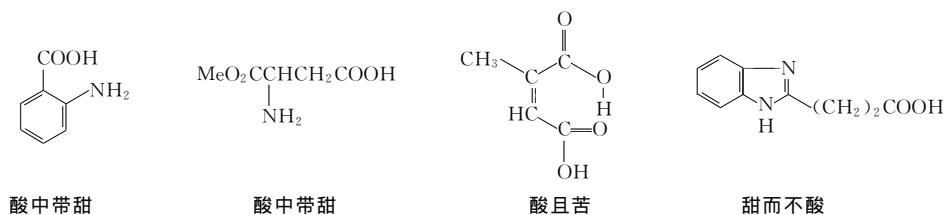


图 3-31 多味感官能团的呈味

酸适宜是食醋的风味特征。若在酸中加入适量的苦味剂，也能形成食品的特殊风味，但加味精于酸的水果中只能有损无益。

③ 酸味产生的模式 用酸味剂提取的味蕾匀浆只能得到磷脂。在各种味觉的结构-性质关系中，酸味和咸味似乎都比较简单，主要是正离子的作用。普遍认为，质子 H^+ 是酸味剂 HA 的定味基，负离子 A^- 是助味基。定味基 H^+ 在受体的磷脂头部相互发生交换反应，从而引起酸味感。在 pH 相同时有机酸的酸味一般大于无机酸，是由于有机酸的助味基 A^- 在磷脂受体表面有较强的吸附性，能减少膜表面正电荷的密度，亦即减少了对 H^+ 的排斥力。二元酸的酸味随链长加大而增强，主要是由于其负离子 A^- 能形成吸附于脂膜的内氢键环状螯合物或金属螯合物，减少了膜表面的正电荷密度。若在 A^- 结构上增加羧基或羟基，将减弱 A^- 的亲脂性，使酸味减弱；相反，若在 A^- 结构上加入疏水性基团，则有利于 A^- 在脂膜上的吸附，使膜增加对 H^+ 的引力。

酸味模式虽说明了不少酸味现象，但目前所得到的研究数据，尚不足以说明究竟是 H^+ 、还是 A^- 、还是 HA 对酸感最有影响，酸味剂分子的许多性质如分子量、分子的空间结构和极性对酸味的影响亦未弄清，有关酸味的学说还有待于进一步发展。

(2) 重要的食用酸味料 常见食用酸见图 3-32。

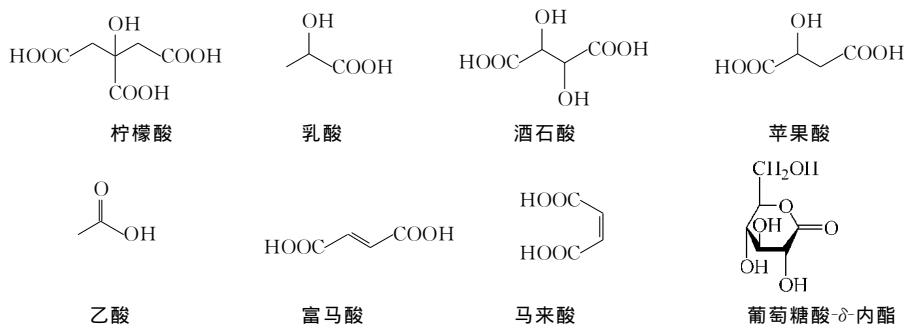


图 3-32 常见食用酸

① 食醋 食醋是我国最常用的酸味料。其成分除含 3%~5% 的乙酸外，还含有少量的其他有机酸、氨基酸、糖、醇、酯等。它的酸味温和，在烹调中除用作调味外，还有防腐败、去腥臭等作用。由工业生产的乙酸为无色的刺激性液体，能与水任意混合，可用于调配合成醋，但缺乏食醋风味。

② 柠檬酸 柠檬酸是在果菜中分布最广的有机酸，为无色结晶，溶于水及乙醇，20℃ 时可溶 100%。它可形成 3 种形式的钠盐，但除碱金属盐外其他的柠檬酸盐大多不溶或难溶。它的酸味圆润、滋美，爽快可口，入嘴即达最高酸感。后味时间短，它广泛用于清凉饮料、水果罐头、糖果等，通常用量为 0.1%~1.0%。还可用于配制果汁粉，作抗氧化剂的增稠剂。

③ 苹果酸 苹果酸多与柠檬酸共存，为无色结晶，易溶，20℃ 时可溶解 55.5%。其酸

味较柠檬酸强，爽口，略带刺激性，稍有苦涩感，呈味时间长。与柠檬酸合用时在强调酸味方面效果好，常用于调配饮料等，尤其适用于果冻。其钠盐有咸味，可供病人做咸味剂。

④ 酒石酸 酒石酸广泛存在，为无色晶体，易溶于水及乙醇，20℃时在水中溶解120℃。其酸味强，约为柠檬酸的1.3倍，稍有涩感，其用途与柠檬酸同，多与其他酸合用。它不适合于配制起泡的饮料或用作食品膨胀剂。

⑤ 乳酸 乳酸在果、菜中很少存在，现多用人工合成品。溶于水及乙醇，有防腐作用，酸味稍强于柠檬酸。可用于清凉饮料、合成酒、合成醋、辣酱油等。用其制泡菜或酸菜，不仅调味，还可防止杂菌繁殖。

⑥ 抗坏血酸 抗坏血酸为白色结晶，易溶于水，有爽快的酸味，但易被氧化。在食品中可作为酸味剂和维生素C添加剂，还有防氧化和褐变作用。

⑦ 葡萄糖酸 葡萄糖酸为无色液体，易溶于水。干燥时易脱水生成 γ -或 δ -葡萄糖酸内酯，反应可逆。利用这一特性可将其用于某些最初不能有酸性而在水中受热后又需要酸性的食品中。例如将葡糖内酯加入豆腐粉内，遇热即会生成葡糖酸而使大豆蛋白凝固，得到嫩豆腐。将其内酯加入饼干中，烘烤时即成为膨胀剂，葡糖酸也可直接用于调配清凉饮料、食醋等，可做方便面的防腐调味剂，或在营养食品中代替乳酸。

⑧ 磷酸 磷酸的酸味爽快温和，略带涩味。可用于清凉饮料，但用量过多时会影响人体对钙的吸收。

3.1.3.2 咸味和咸味物质

咸味化合物中具有代表性的是NaCl，它作用于味觉感受器所产生的味觉最具代表性。其他一些化合物（主要是无机物）也具有咸味，但没有任何一个的咸味像NaCl那样纯正、同它相同。具有咸味的化合物主要是一些碱金属的化合物，如LiCl、KCl、NH₄Cl等，此外，苹果酸钠、新近发现的一些肽类分子也具有苦味；而KBr、NH₄I等无机物虽然也具咸味，但是呈现的是咸苦味（表3-11）。

表 3-11 一些盐类的味觉特征

味 觉	盐 类
咸味	氯化锂，溴化锂，碘化锂，硝酸钠，氯化钠，溴化钠，碘化钠，氯化钾，硝酸钾
咸味带苦	溴化钾，碘化钾
苦味	氯化铯，溴化铯，碘化铯，硫酸镁
甜味	醋酸铅 ^① ，醋酸铍 ^①

① 有剧毒。

（1）咸味产生的机制 近年由于鼓励减少钠盐摄入量，激发了人们对钠盐取代物的兴趣，并试图重新理解咸味产生的机制，期望找出接近正常咸味的低钠盐。

咸味是中性盐显示出来的味感，正、负离子都会影响咸味的形成。盐M⁺A⁻中的正离子M⁺是定味基，主要是碱金属和铵离子，其次是碱土金属离子。助味基A⁻是硬碱负离子。氯化钠的稀水溶液有甜味，较浓时是纯咸味，其他钠盐以及氯化物虽有咸味但不纯正。可能是大多数盐都能和一种以上的味受体结合，一般来讲，正、负离子半径都小的盐有咸味；半径都大的盐呈苦味；介于中间的为咸苦。若从一价离子的理化性质来考察，可认为凡是离子半径小、极化率低、水合度高，由硬酸、硬碱组成的盐是咸的；而离子半径大、极化率高、水合度低、由软酸、软碱组成的盐则呈苦味。

在稀水溶液中，Li⁺、Na⁺、K⁺，NH₄⁺等水合程度高，其盐可能只生成单配位氢键与甜受体结合，都带甜味；铍盐如BeCl₂，Be(OAc)₂和铅盐如Pb(OAc)₂、Pb(OCOEt)₂、Pb(OCOPr)₂等与水生成正式配位键，产生更强的甜味，这可能与甜受体形成双配位螯合氢键更为稳定有关。此外，酸性盐如KH₂PO₄有酸味，碱性盐如NaHCO₃，有涩味。

用咸味剂提取的味蕾匀浆也是磷脂。故目前人们普遍认为与苦味、酸味受体一样，咸味受体也由磷脂组成，三种磷脂的性质不同，传导神经纤维也不一样。刺激物正离子能与磷脂极性头部结合，并能增加脂质单层的表面张力。不同理化性质的离子将选择不同的磷脂受体。重离子如 Cs^+ 、 Rb^+ 、 Ag^+ 、 Hg^+ 等能破坏脂质烃链上结合的冰晶结构，增加有机物在水中的溶解度，也破坏蛋白-脂质间的结合力，故被称为结构破坏离子。 Cl^- 等则相反，其水合程度高，能增加水中的氢键结构，降低有机物的溶解度（盐析），也稳定蛋白-脂质间的结合力，叫结构制造离子。曾广植认为，苦味受体是与表蛋白相结合的脂质，为极化性大的多烯磷脂；而咸味受体是不与蛋白相邻的脂质，为极化性小的一般磷脂。因此，结构破坏离子选择进入苦味受体，而结构制造离子选择进入咸味受体。至于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、尿素、硫酸铵等因水合性特强，除了有序的水合层外，可能还有无序的第二水合层，且能使膜蛋白变性，因此有可能间接地引起苦味受体产生构象变化。

(2) 食用咸味剂 虽然不少中性盐都显示出咸味，但除氯化钠外其他的味感均不够纯正。出于生理需要及安全性，目前食品中的咸味剂除葡萄糖酸钠及苹果酸钠等几种有机酸钠盐可用作无盐酱油和肾脏病人食品外，基本上仍用氯化钠（表 3-12）。据报道，氨基酸的内盐也都带咸味，用 86% 的 $\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{N}^+\text{H}_3\text{Cl}^-$ 加入 14% 的 5'-核苷酸钠，其咸味与食盐无区别，有可能成为潜在的食品咸味剂。

表 3-12 一些食品中食盐用量

食 品	NaCl 用量/%	食 品	NaCl 用量/%
酱油	18~20	腌鱼、腌肉等	15~30
普通汤汁	0.8~1.2	盐渍菜	8~10
普通炖煮的食物	1.5~2.0	奶油	1.0~1.5

粗盐中一般都有微量杂质如 KCl 、 MgCl_2 等存在。经过精制以后，虽除去杂质而苦味下降，但对食用或食品加工的应用来说，这些微量杂质存在较为有利。

3.1.4 其他味感物质和呈味物质

3.1.4.1 鲜味和风味添加剂

鲜味是一种很复杂的综合味觉，它是能够使人产生食欲、增加食物的可口性。一些物质在用量较大时能够增加食品的鲜味，但在用量较少时只是增加食品的风味，所以食品加工中使用的鲜味剂也被称为呈味剂、风味增强剂（flavor enhancers），它被定义为能增强食品的风味、使之呈现鲜味感的一些物质。

(1) 鲜味剂的结构-性质关系

① 鲜味剂的共性 许多化合物都具有风味增效作用，已知的一些重要实验事实有以下几条。

a. 只有能电离的谷氨酸（L-Glu）才有鲜味，其一钠盐（L-MSG，又叫味精）的味感最纯，其他的金属盐均有杂味，不能电离的衍生物无鲜味。

b. 5'-肌苷酸（5'-IMP）、5'-鸟苷酸（5'-GMP）、5'-黄苷酸（5'-XMP）等也有明显的鲜味，但腺苷酸无鲜味。

c. L-半胱氨酸硫代磺酸钠、高半胱氨酸、L-天冬氨酸、L- α -氨基己二酸（肥酸）、琥珀酸等，都有与 L-MSG 相似的增味效果。

d. 一般果酸如苹果酸、酒石酸、柠檬酸等都具有增加食品滋味的作用；它们和乳酸任取两种以上配成溶液能改进豆制品的味道；柠檬汁能增强草莓的味道。

e. 延胡索酸（富马酸）、马来酸能抑制大蒜的气味。

f. 谷胱甘肽能增进各种肉类的味道；多磷酸盐也能增进鸡肉和干酪制品的滋味。

g. 从丙二酸到癸二酸的二铵盐都可用作食盐的代用品。

有人认为，据此可得到一个具有鲜味的通用结构式： $^-O-(C)_n^-O^-$ ， $n=3\sim 9$ 。鲜味分子需要有一条相当于 $3\sim 9$ 个碳原子长的脂链，而且两端都带有负电荷，当 $n=4\sim 6$ 时鲜味最强。脂链不限于直链，也可为脂环的一部分；其中的C可被O、N、S、P等取代。保持分子两端的负电荷对鲜味至关重要，若将羧基经过酯化、酰胺化，或加热脱水形成内酯、内酰胺后，均将降低鲜味。但其中一端的负电荷也可用一个负偶极替代，例如口蘑氨酸和鹅膏蕈氨酸（图3-33）等，其鲜味比味精强 $5\sim 30$ 倍。这个通式能将具有鲜味的多肽和核苷酸都概括进去。

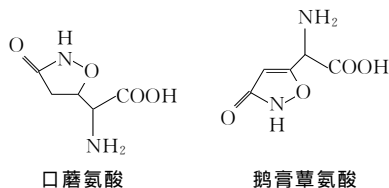


图 3-33 口蘑氨酸、鹅膏蕈氨酸结构

目前出于经济效益、副作用和安全性等方面的原因，作为商品的鲜味剂主要是谷氨酸型和核苷酸型。

② 谷氨酸型鲜味剂 属脂肪族化合物，在结构上有空间专一性要求，若超出其专一性范围，将会改变或失去味感。它们的定味基是两端带负电的官能团，如 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SH$ 、 $>C=O$ 等；助味基是具有一定亲水性的基团，如 $\alpha-L-NH-$ 、 $-OH$ 、 \triangle 等；凡与谷氨酸羧端连接有亲水性氨基酸的二肽、三肽也有鲜味，若与疏水性氨基相接则将产生苦味。实际上所有的氨基都不只是有一种味感。如：

L-Glu：鲜 21.5%，酸 64.2%，咸 2.2%，甜 0.8%，苦 5.0%；

L-MSG：鲜 71.4%，酸 3.4%，咸 13.5%，甜 9.8%，苦 1.7%；

L-Try：鲜 1.2%，酸 5.6%，咸 0.6%，甜 1.4%，苦 87.6%。

MSG 的鲜味与溶液的 pH 有关，在 pH 等于 6.0 时，其鲜味最强；pH 再减小，则鲜味下降；而在 pH 大于 7.0 时，不显鲜味。因此有人推测，其鲜味的产生是由于 $-COO^-$ 与 $-NH_3^+$ 两基团相互螯合而形成五元环结构引起。在强酸性条件下， $-COO^-$ 生成 $-COOH$ ，而在碱性条件下， $-NH_3^+$ 会形成 $-NH_2$ 均会使两基团间的作用减弱，故鲜味下降。

MSG 的味感还受温度影响，当长时间受热或加热到 $120^\circ C$ 时，会发生分子内脱水而生成焦性谷氨酸（即羧基吡啶酮），后者不仅无鲜味，而且有毒（图3-34）。

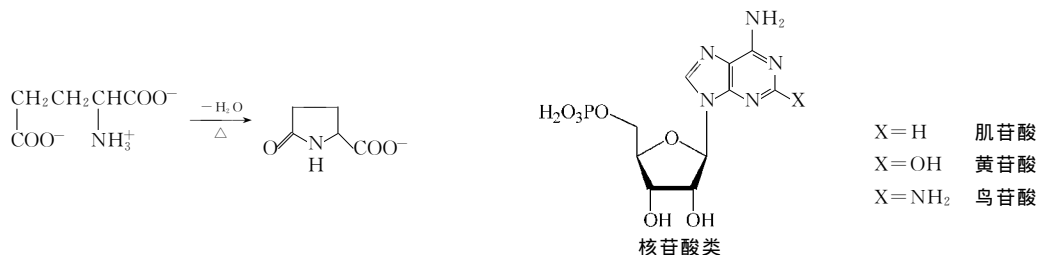


图 3-34 味精的热解反应

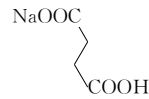
图 3-35 肌苷酸型鲜味剂

它在碱性条件下受热会发生外消旋化而使鲜味丧失。因此，在使用味精时最好是在菜汤做好后再加入，而不宜先放味精后加热。

③ 肌苷酸型鲜味剂 肌苷酸型鲜味剂（图3-35）属于芳香杂环化合物，结构也有空间专一性要求。其定味基是亲水的核糖磷酸，助味基是芳香杂环上的疏水取代基。

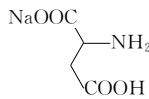
④ 其他鲜味剂 琥珀酸及其钠盐均有鲜味，它在鸟、兽、禽、畜，乌贼等动物中均有存在，而以贝类中含量最多。如干贝含 0.37%，蚬、蛤蜊含 0.14%，螺含 0.07%，牡蛎含

0.05%等。由微生物发酵的食品如酱油、酱、黄酒等中也有少量存在，它们可用作调味料，如与其他鲜味剂合用，有助鲜效果。



琥珀酸一钠

天冬氨酸及其一钠盐也显示出较好的鲜味，强度较 MSG 弱。它是竹笋等植物性食物中的主要鲜味物质。



L-天冬氨酸一钠

目前有关琥珀酸和天冬氨酸的结构-性质关系的资料很少。

食品中存在的鲜味剂还包括有一些其他的物质或混合物，例如脱氧肌苷酸、脱氧鸟苷酸、氨基酸的混合物（包括酱油、酵母自溶物）等都具有鲜味。但是要指出的是，同作为蛋白质水解产物的氨基酸混合物，通过发酵得到酱油，与直接用酸催化水解得到的蛋白质水解物，在组成或特征等方面具有明显的区别，因此风味等具有很大的不同（表 3-13）。

表 3-13 发酵酱油与蛋白质水解物的区别

项 目	发 酵 酱 油	蛋白质水解物
氨态氮/总氮	45%~50%	60%~65%
氨基酸	色氨酸、甲硫氨酸、半胱氨酸较高	色氨酸较低，谷氨酸、天冬氨酸较高
主要有机酸	乳酸(1%~1.5%)，乙酸(0.1%~0.2%)	甲酸(0.1%~0.5%)，乙酰丙酸(1.2%~1.4%)
乙醇	1%~3%	—
高级醇	丙醇、异丙醇、异戊醇	—
挥发性含硫化合物	痕量	较多
CH ₃ SH、(CH ₃) ₂ S	0.08/0.02mg·g ⁻¹ N	0.22/2.10mg·g ⁻¹ N
缓冲容量	一般很高	一般很低
多醇总量(甘油)	较多	较少
α-二酮化合物	双乙酰、乙酰丙酮、乙酰丁酮	双乙酰
吡嗪化合物	少量	较多
特征挥发性化合物	乳酸乙酯、甲硫醇、2-苯乙醇等	甲硫醇、二甲硫醚、戊内酯等
色泽稳定性	较低	很高

另外要指出的是，化合物所具有的鲜味可以随结构的改变而变化，例如谷氨酸一钠虽然具有鲜味，但是谷氨酸、谷氨酸的二钠盐均没有鲜味。

⑤ 鲜味受体 鲜味受体的性质尚不清楚，有人认为可能是膜表面的多价金属离子。谷氨酸钠和肌苷酸二钠虽具有相同的鲜味和几乎相等的感受阈值（分别为 0.03% 和 0.02596%），但它好像各自作用在舌上受体的不同部位上。当相同类型的鲜味剂同时存在时，它们在受体上的结合有竞争性；当不同类型的鲜味剂同时存在时，它们发生协同作用。其鲜味不是简单加和，而是成倍增长。由于谷氨酸的受体位置多，肌苷酸的受体位置少，故加大谷氨酸浓度时，鲜味也增加，而加大肌苷酸浓度时，其鲜味则变化不大。

有人发现，若分别用等量的 2% 食盐、0.2% 谷氨酸钠、0.01% 肌苷酸和 1% 谷甘丝三肽的水溶液（pH=6）相混合，可得到极为鲜美的肉味汤。

(2) 鲜味剂的增效作用

① 协同效应 两类鲜味剂 MSG 和 IMP 混合液有协同作用，将混合液总浓度保持为

0.05g/100mL, 而 IMP 占的比例在 0%~100% 间变化, 当两类鲜味剂单独存在时, 在该浓度下的鲜味强度都不大且几乎相等, 当两者以接近 1:1 的比例混合时, 其鲜味强度与 0.78g/100mL MSG 单独存在时的强度相当。这种协同依赖于浓度并随浓度升高而提高。

若以 MSG 的鲜味强度作为比较标准, MSG 和 IMP 混合后的鲜味倍数 Y 可用下列经验公式表达:

$$Y = u + 1218uv$$

式中, u 和 v 分别为 MSG 和 IMP 的浓度。其他任何两类鲜味剂混合后是否有协同效应, 也可用上式验证。即用 $\alpha u'$ 和 $\beta v'$, 代替 u 和 v 即可, 这里 u' 和 v' 是与 MSG 和 IMP 同类型的鲜味剂浓度, α 和 β 是相应于两者的鲜味强度因子。同样, 若用两种以上 MSG 型与 IMP 型鲜味剂混合。由于同类鲜味剂的强度有加和性, 因此 Y 值也可通过组分的总和 $\sum \alpha_i u_i$ 和 $\sum \beta_i v_i$ 代替式中的 u 和 v 来估算。

② 其他物质对鲜味的影响

a. 四种基本味感物质的鲜味效应 在纯水和氯化钠、酒石酸、蔗糖、奎宁的溶液中加入一定浓度的 MSG—IMP 混合液后, 检测其鲜味强度, 并用相当于该鲜味强度的 MSG 浓度来表示。发现 4 种基本味感物质中任一种的相对鲜味强度都几乎与纯水相同。这似乎可以认为鲜味剂的协同效应不受 4 种基本味感物质的强烈影响 (表 3-14)。

表 3-14 四种基本味感物质与 MSG—IMP 混合液的鲜味

基 液		MSG—IMP 混合物		相当于 MSG 的鲜味浓度 /(g/100mL)
化合物	浓度/(g/100mL)	IMP%	浓度/(g/100mL)	
奎宁酸	0.002	4	0.075	0.34
氯化钠	1.0	4	0.075	0.36
		12	0.05	0.36
酒石酸	0.05	4	0.075	0.36
蔗糖	5.0	4	0.075	0.31
		12	0.05	0.33
纯水		4	0.075	0.33
		12	0.05	0.36

b. 氨基酸的鲜味效应 根据含 4% IMP 的 0.075g/100mL MSG—IMP 混合物的鲜味强度与纯水中 0.33g/100mL MSG 的鲜味强度相等, 在这两种样品中加入各种氨基酸进行鲜度对比, 试验表明, 除了碱性氨基酸如 His、Arg 外, 其他氨基酸对两种样品鲜度的影响没有明显差别。碱性氨基酸并不增加 MSG 的鲜味, 而且还会抑制 IMP 的协同效应。抑制程度取决于溶液的 pH 及其缓冲能力。当 His 的浓度较大时, 溶液的 pH 越大, 其抑制作用越明显; pH=5~6 的范围内, 则对协同效应影响不大。当 His 为低浓度时, 即使 pH 变化较大, 对鲜味也无大的影响。

(3) 鲜味剂对食品风味的作用 在食品中添加 MSG 时, 可以提高食品总的味觉强度, 并带来不同于 4 种基本味感的整体味感, 但对食品的香气无影响。它还可以用来增强食品的一些风味特征, 如持续性、口感性、气爽性、温和感、浓厚感等, 也增强了食品的肉味感。

鲜味剂用量也影响食品风味。有人根据牛肉汤中分析测定的鲜味剂含量作为 u 和 v 来估计 Y 值, 然后在汤中加入不同量的 MSG 后再计算 Y 值并进行评价, 结果列于表 3-15 中。由此可见, 未添加 MSG 的肉汤 Y 值为 0.15; 加大牛肉汁的浓度可使 Y 值增加到 0.59, 并具有 0.80 的评价分数; 若在汤内加入 0.05g/100mL 的 MSG, 通过协同效应可使 Y 值增加到 0.91, 评价分数也提高到 0.85; 但在进一步增加 MSG 用量时, Y 值虽然也继续增大, 其评价分数却下降。

表 3-15 肉汤风味与添加 MSG 用量的关系

清烧牛肉汤的鲜味成分(A%)				添加的物质(B)			B、A 汤料鲜味评分 (最高为 1)
MSG	IMP	GMP	Y	名称	g/100mL 或 %	Y	
0.0010	0.0113	0.0002	0.15	浓牛肉汁	0	0.59	0.80
				MSG	0.05	0.91	0.85
				MSG	0.10	1.67	0.62
				MSG	0.20	3.19	0.67
				MSG	0.40	6.08	0.03

3.1.4.2 辣味和 C₉ 规律

辛辣味是指一些具有辛辣味的调味料如花椒、辣椒、生姜、胡椒等中的一些成分对舌、

口腔和鼻腔产生的刺激（刺痛、灼热的感觉）作用。一般来讲辛辣味具有促进人体消化液分泌、促进食欲的功能，是日常生活中不可缺少的调味品，同时它们还影响食品的气味，在食品调味中得到广泛应用。

（1）天然食用辣味物质 天然食用辣味物质按其味感的不同，大致可分成下列三大类。

① 热辣（火辣）味物质 热辣味物质是一种无芳香的辣味，在口中能引起灼烧感觉，主要有以下几类。

a. 辣椒 辣椒果实中的辣味成分主要是辣椒素类物质，辣椒素类物质由 19 种以上的同系物组成，同系物结构类似，均是由香草基胺和 C₈~C₁₁ 支链脂肪酸组成。主要成分按含量高低依次为：辣椒素（C）、二氢辣椒素（DC）、去甲二氢辣椒素（NDC）、高辣椒素（HC）、高二氢辣椒素（HDC），五种成分含量之和已接近 100%，辣椒素、二氢辣椒素、去甲二氢辣椒素含量之和约占 98%。最近研究发现甜椒果实中两种无辣味的类辣椒素物质（capsaicinoid-like substance, CLS），辣椒素酯（capsiate）和二氢辣椒素酯（dihydrocapsiate），推测可能是辣椒素类物质合成的前体物。斯氏指数（scoville heat units）是辣椒辣味感官评价指标，C、DC、NDC、HC、HDC 的斯氏指数（SHU）分别是：16 100 000、16 100 000、9 300 000、8 600 000、8 600 000；它们的名称、结构式及含量见图 3-36。

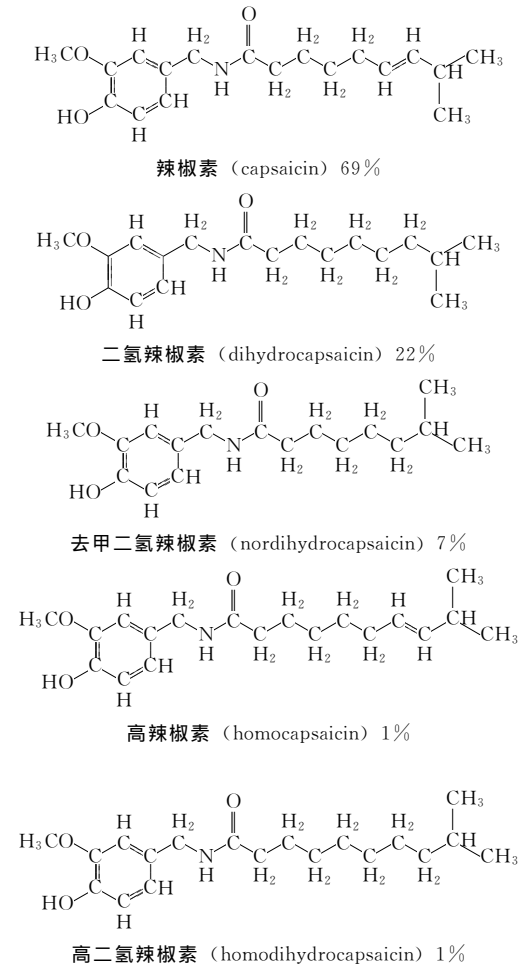
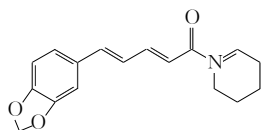


图 3-36 主要辣椒素同系物的结构

b. 胡椒 常见的有黑胡椒和白胡椒两种，黑胡椒由尚未成熟的绿色果实晒制而成；白胡椒由充分成熟的果实干制而成。它们的辣味成分除少量类辣椒素外，主要是胡椒碱，它是一种酰胺化合物，其不饱和烃基有顺反异构体，其中顺式双键越多时越辣；全反式结构也叫异胡椒碱。胡椒经光照或贮存后辣味会降低，这是顺式胡椒碱异构化为反式结构所致（图 3-37）。



胡椒碱: 2-*E* 和 4-*E* 构型, 辣味最强
 异胡椒碱: 2-*Z* 和 4-*E* 构型, 辣味较弱
 异黑胡椒素: 2-*E* 和 4-*Z* 构型, 辣味较强
 黑胡椒素: 2-*Z* 和 4-*Z* 构型, 辣味仅次于胡椒碱

图 3-37 胡椒中的主要辣味化合物及强度

在它们的分子结构中, 对产生辣味而言, 甲二氧基不是必需的基团。

c. 花椒 花椒主要辣味成分为花椒素, 也是酰胺类化合物, 除此外还有少量异硫氰酸烯丙酯等。它与胡椒、辣椒一样, 除辣味成分外还含有一些挥发性香味成分 (图 3-38)。

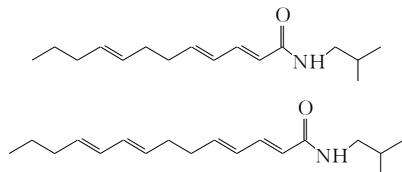


图 3-38 花椒素

② 辛辣 (芳香辣) 味物质 是一类除辣味外还伴随有较强烈的挥发性芳香味物质。

a. 姜 新鲜姜的辛辣成分是一类邻甲氧基酚基烷基酮, 其中最具活性的为 6-姜醇, 它分子中环侧链上羟基外侧的碳链长度各不相同 ($C_5 \sim C_9$)。鲜姜经干燥贮存, 姜醇会脱水生成姜酚类化合物, 后者较姜醇更为辛辣。当姜受热时, 环上侧链断裂生成姜酮, 辛辣味较为缓和 (图 3-39)。

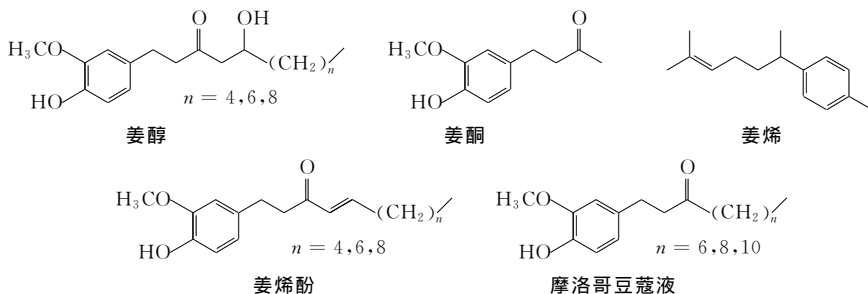


图 3-39 姜中的辣味成分

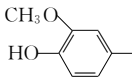
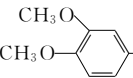
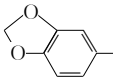
b. 肉豆蔻和丁香 肉豆蔻和丁香辛辣成分主要是丁香酚和异丁香酚, 这类化合物也含有邻甲氧基苯酚基团。



③ 刺激辣味物质 是一类除能刺激舌和口腔黏膜外, 还能刺激鼻腔和眼睛, 具有味感、嗅感和催泪性的物质。

a. 蒜、葱、韭菜 蒜的主要辣味成分为蒜素、二烯丙基二硫化物、丙基烯丙基二硫化物三种, 其中蒜素的生理活性最大。大葱、洋葱的主要辣味成分则是二丙基二硫化物、甲基丙基二硫化物等, 韭菜中也含有少量上述二硫化物 (图 3-40)。这些二硫化物在受热时都会分解生成相应的硫醇, 所以蒜、葱等在煮熟后不仅辛辣味减弱, 而且还产生甜味, 影响着食品的风味。

b. 芥末、萝卜 其中的主要辣味成分是异硫氰酸盐, 异硫氰酸盐是硫苷的酶解产物 (图 3-41)。硫苷是一种含硫的阴离子亲水性植物次生代谢产物, 在十字花科植物细胞中存在着大量的硫苷。其核心结构都是 β -D-葡萄糖连接一个磺酸盐醛肟基团和一个来源于氨基酸

加或减少极性头部的亲水性, 如将  改变为 、、 时, 辣味均降低; 甚至调换羟基位置也可能失去辣味, 产生甜味或苦味。

(3) C_9 最辣规律 前面指出, 分子的辣味随其非极性尾链的增长而加剧, 在 C_9 左右达到最高峰, 然后陡然下降, 称之为 C_9 最辣规律。

① 生物物理解释 脂肪酸的碳数及其构象影响着晶格间的范德华力的大小, 相变温度也有明显差别。试验表明, 偶数碳链的熔点高于相应奇数碳链; 含反式双键的单羧酸的熔点高于相应的顺式构型; 在 Δ^n 中 n 为偶数碳的熔点高于 n 为奇数碳的脂肪酸。在顺式 Δ^n-C_{18} 酸中, $\Delta^{5\sim 11}$ 的熔点特低, 尤其 Δ^9 最低; 含两个双键的 $\Delta^{n,n+3}-C_{18}$ 酸其熔点下降更为急剧; 含两个 Δ^n-C_{18} 脂肪酸的卵磷脂也是在 Δ^9 和 Δ^{10} 时熔点最低。

生物膜通常为一种有序的液晶, 脂肪酸的上述性质, 使生物膜能在更低的温度下以类晶态和液态共存。这种聚集块是辣味和其他生理信息赖以传导的媒介之一。液晶体最显著的特点之一是对混入杂质的敏感性。当脂膜局部受热时, 其烃链将形成各种旋转构象, 向两侧四向扩散, 使脂膜由有序态过渡到无序态。短链杂质的存在也起类似作用, 能使紧密的晶格留出空隙, 膜面积增加, 厚度减小。顺式交叉造成的空隙更大, 更易使晶态转变为液晶态, 甚至流态, 与增温效果一样。若为 $n-C_{12}$ 以上的饱和长链杂质, 则和短链杂质相反, 疏水键力占优势, 和降低温度的效果相同。因此, 掺入杂质对天然脂质液晶的影响将在 $n-C_9$ 、 $n-C_{10}$ 之间产生一个转折。

生物膜的脂质主要由偶数碳的 $C_{12}\sim C_{14}$ 脂肪酸甘油磷脂组成。其不饱和脂肪酸中双键的位置又以顺式- $\Delta^9-C_{10}\sim C_{18}$ 酸最为普遍, 尤其以油酸 (Δ^9-C_{18}) 最多。存在于动物细胞中的花生四烯酸 (全顺- $\Delta^{5,8,11,14}-C_{20}$) 因有 4 个顺式双键, 仅相当于一个疏水键长为 $C_{10}\sim C_{14}$ 的脂肪酸, 其功用在 C_9 前段形成水穴, 或与膜表蛋白相结合。细胞中另两种必需脂肪酸亚油酸 (全顺- $\Delta^{9,12,15}-C_{18}$) 和亚麻酸 (全顺- $\Delta^{9,12}-C_{18}$) 的功用在于 C_9 后段, 保持膜心流态, 或与膜体蛋白相结合。小于 C_{12} 的酸不可能构成磷脂双层膜, 只能起破坏作用。从膜的结构看, C_9 恰好是膜单层厚度的一半, 分子间的相互作用力最小。因此, 在此处对外界刺激的接受、脂质链构象的转变、膜内声子振动的传导和相态改变的引发, 都会起着关键性的作用。

② 规律的验证和应用

a. 从微生物的化趋性到高等动物的化学感 (包括味觉和嗅觉), 都是由于化学物质进入生物膜表面的化学受体中而引起的反应。反应的大小可用化学物质的阈值浓度 CT 表示:

$$\lg CT = -an + b$$

式中, a 是疏水性值; n 是同系正烷衍生物的亚甲基个数; b 表示受体膜对同系物的敏感度。这是一种颇有通用意义的直线自由能关系, 即在同系物中每增一个 $-\text{CH}_2-$ 时所增加的自由能为:

$$\Delta\mu_{\text{CH}_2}^\circ = \mu_{\text{CH}_2}^\circ(\text{溶液}) - \mu_{\text{CH}_2}^\circ(\text{膜}) \quad (\text{kJ/mol})$$

测定这种标准化学势数值后发现, 对于多种生物而言, 其最大值都在 C_9 与 C_{10} 之间。

事实上酸味剂和咸味剂其负离子若带有长链均有抑制味感作用; 鲜味剂 $\text{M}^+ \text{O}_2^- \text{C}(\text{CH}_2)_n \text{CO}_2^- \text{M}^+$ 的鲜味也以 $n=1\sim 9$ 为限; 甜味受体虽属膜表蛋白, 甜味剂烃链以多大长度为宜也取决于其极性头和受体的结合部位的深浅, 但最强的刺激仍在 C_9 位。

b. 用差动扫描热分析法对各种分子作为杂质溶入二油酰卵磷脂双层膜的研究表明, 这些分子按其定域在膜上的部位 (分成 4 个区段, 见图 3-42) 也可相应分为 4 类 (相变温度升

降分别用箭头 \uparrow \downarrow 表示): A类定域在卵磷脂链的 $C_1 \sim C_8$ 部位,如 $C_5 \sim C_{10}$ 的醇、 $C_5 \sim C_{10}$ 的酸其 $A\downarrow$;B类定域在甘油骨架上,如胍、硫氰盐等,其 $B\uparrow$;C类定域在脂链 $C_9 \sim C_{18}$ 部位,例如非极性的有机小分子 $C_1 \sim C_4$ 的醇, $C\downarrow$;D类定域在磷脂头部,如 C_{18} 三甲胺为 $D\uparrow$,胆酸为 $D\downarrow$ 等。醇的最大干扰出现在 $C_8 \sim C_9$, $A\downarrow$;酸的最大干扰出现在 $C_{10} \sim C_{11}$, $A\uparrow$ 。这可能是醇的羟基以氢键形式和卵磷脂的酰基结合,而酸的羧基则必须停留在较外层的胆碱部位, C_{12} 以上的醇和酸则是以稳定作用而逐步表现出 $A\uparrow$,这也证明 C_9 规律有实验基础。

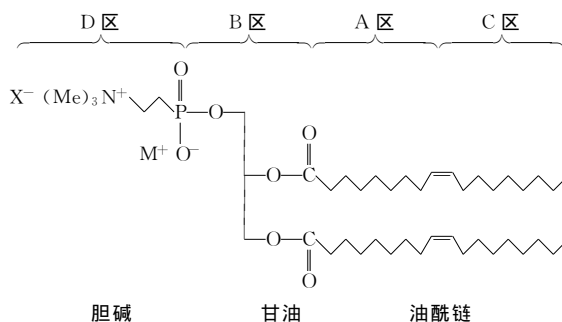


图 3-42 油酰卵磷脂膜结构示意图

c. 许多具有辛辣味的药物可以治疗伤风感冒与药物对生物膜的作用有关。例如在红糖姜汤这一单方中,姜酚有 C_8 酰基链,能迅速引发味细胞膜的扰动。由于味刺激的条件反射,许多汗腺细胞和味细胞一样产生杂质引起的相变。进入体内的姜酚也会起同样反应,膜面脂质将以声子导热方式散热,并使水分蒸发。待体温下降后,脂膜由无序恢复有序。故姜汤不仅是速效退热剂,而且能促使细胞膜排出杂质,使膜组织由大乱达到大治。中药细辛的主要成分是对甲基丁香醚,为非极性分子。可全部进入脂膜,相当于1个 C_9 链杂质,主治风寒感冒,可做局部麻醉剂。绝大部分治伤风感冒的中草药主要成分都具有类似的结构。

d. 很多具有生理作用的分子都有 C_9 转折现象。例如胆固醇的结构从头 C_3-OH 至尾 $C_{17}-R$ 恰好相当于一全反式交叉 C_9 链;维生素A也有一条全反式多烯 C_9 侧链;用正烷、醚、酮等做动物麻醉试验,发现从 C_5 开始麻醉力大增,正烷以 C_8 、醚和酮以 C_9 的麻醉力最好。麻醉一般有两相性,即低浓度有兴奋性,高浓度有抑制性。高温时也有抑制性。这是因常温下生物膜处于有序态,麻醉剂作为短链杂质引起的局部有限松动使构象和声子更加活跃,故神经传导灵敏。在高浓度或高温下有序板块不复存在,声子淹没,信息中断,故仅有麻木感。

e. 从辣味分子识别的特殊性归纳出的 C_9 转折经验规律,有可能成为颇具普遍意义的药效规律而用于药物设计:凡属可经过多隔室障碍的非极性药物($C\downarrow$ 类),或受体在生物膜外层受激励的药物($A\downarrow$ 类),其药效将以其烃链的有效长度能到达受体膜脂链的 C_9 位为最好。因为在此处,药物刺激最易引起生物膜功能的重新调整,若药物有不饱和链,则顺式双键的药效将大于反式双键者;偶数碳链的药效与奇数者也有细微差别,但受体在膜蛋白上的药物如甜味剂、受体介于蛋白与脂质间的药物如局部麻醉剂或受体要起特殊化学反应的药物如烷化剂等,属于结构特异性药物,一般不适用于这一规律。

3.1.4.3 涩味

当口腔黏膜的蛋白质被凝固时,所产生的收敛结果就会使人感到涩味,口腔感觉为发干、粗糙,故此涩味也不是食品的基本味觉,而是物质刺激神经末梢造成的结果。涩味与苦味有时会相互混淆,因为一些能够产生涩味的物质同时也会产生苦味。食品中广泛存在的多酚化合物是主要的涩味化合物,典型例子就是未成熟的柿子、水果中大量存在的单宁(图3-43)、无色花青苷、茶叶中的茶多酚等;其次是一些盐类(如铝盐),还有一些有机酸也

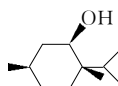
具有涩味（例如草酸、奎宁酸）；此外明矾、醛类等也会产生涩感。单宁分子具有很大的横截面，易于同蛋白质发生疏水结合；同时它还含有许多能转变为醌式结构的苯酚基团，也能与蛋白质发生交联反应，这种疏水作用和交联反应都可能是形成涩感的原因。水果在成熟过程中由于多酚化合物的分解、氧化、聚合等，涩味逐渐消失，发酵的红茶（black tea）中由于多酚物质被氧化，所以红茶的涩味低于绿茶（green tea）。

食物中的涩味物质常对食品风味产生不良影

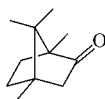
响。未成熟柿子的典型涩味是以原花色素为基本结构的糖苷，属多酚类化合物，当未熟柿子的细胞膜破裂时，它从中渗出并溶于水而呈涩味。柿子成熟过程中，多酚化合物在酶的催化下，氧化并聚合成不溶性物质，故涩味消失。常用的生柿人工脱涩法有：水浸法（在 40℃ 温水中浸 10~15h）；酒浸法（用 40% 的酒精喷洒后密置 5~10d）；干燥法（剥皮后在空气中自然干燥，制成“柿饼”）；二氧化碳法（放入含 50% 二氧化碳的容器内数天）；乙烯法（在密封容器中通入乙烯，放置数天）以及冷冻法、射线照射法等。这些方法的原理可能都是促使可溶性多酚物反应生成不溶性物质。生香蕉的涩味成分主要也是原花色素。香蕉成熟或催熟后其涩味也减弱，橄榄果的涩味物质主要是橄榄苦苷，用稀酸或稀碱加热，由于糖苷水解而脱涩。

3.1.4.4 清凉味

清凉感（或清凉味）是由于一些化合物对鼻腔、口腔中的特殊味觉感受器刺激而产生，典型代表物有薄荷醇、樟脑等，包括留兰香和冬青油风味。这些物质的清凉味同葡萄糖固体的清凉感完全不同，它们在一些具有特殊风味的食品中起重要作用，例如在糖果、饮料中作为风味物质。很多化合物都能产生清凉感，常见的有 L-薄荷醇、D-樟脑等。薄荷醇可用薄荷的茎、叶进行水蒸气蒸馏而得，它有 8 个旋光体，自然界中存在的是 1-(-)-薄荷醇。



L-薄荷醇



D-樟脑

葡萄糖、山梨醇、木糖醇固体在进入口腔后，也能够产生清凉感，但这是由于固体在唾液中溶解时吸收口腔接触部位的热量所致。由于二者的溶解热分别为 94J/g、110J/g，明显较蔗糖溶解热（18J/g）大，所以其清凉感比蔗糖明显。

3.1.4.5 碱味和金属味

碱味往往是在加工过程中形成的。例如为了防止蛋白饮料沉淀，就需加入 NaHCO_3 使其 pH 大于 4.0，从而呈现碱味。它是羟基负离子的呈味属性，溶液中只要含有 0.01% 浓度的 OH^- 即会被感知。目前普遍认为碱味没有确定的感知区域，可能是刺激口腔神经末梢引起的。

与碱味不同，在舌和口腔表面可能存在一个能感知金属味的区域，其阈值在 20~30mg/kg 离子浓度范围。这种味感往往是在食品的加工和贮存过程中形成的。一些存放时间较长的罐头食品常有这种令人不快的金属味感。欧美许多人喜吃芦笋罐头而不讨厌金属味，芦笋罐头中的金属味可能是 Sn 离子与天冬氨酸作用后形成的。乳制品中也发现有一种非金属物质 1-辛烯-3-酮能带来金属味。

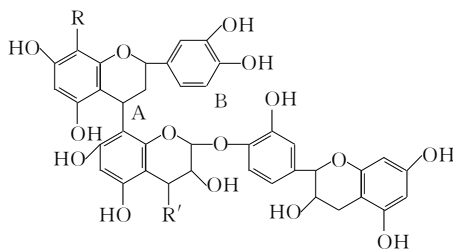


图 3-43 一种原花色苷单宁的结构

A 处表示缩合单宁的化学键；

B 处表示可水解单宁的化学键

3.2 嗅感物质

嗅感是指挥发性物质刺激鼻黏膜，再传到大脑的中枢神经而产生的综合感觉。气味物质多种多样，Amoore 根据有关书籍的记载任意选出 616 种物质，对它们的气味进行描述、分析、归纳，发现樟脑味、麝香味、花香味、薄荷味、醚味、刺激味（辛辣味）和腐臭味这七个词汇的应用频度最高，因此，这七种气味被认为是基本的气味。任何一种气味的产生，都是七种基本气味中几种气味混合的结果。这七种基本气味的典型代表物见表 3-16。

表 3-16 基本气味和代表性化合物

基本气味	气 味 代 表 化 合 物
樟脑味	冰片,叔丁基醇,D-樟脑,桉树脑,五甲基乙醇
刺激味	烯丙基醇,氰,甲醛,甲酸,甲基异硫氰酸酯
醚味	乙炔,四氯化碳,氯仿,二氯乙烯,丙醇
花香味	乙酸苯酯,香叶醇, α -紫罗酮,苯乙醇,牻牛儿苗醇
薄荷味	叔丁基卡比醇,环己酮,薄荷酮,薄荷醇
麝香味	雄甾烷-3 α -醇,环十六碳酮,17-甲基雄甾烷-3 α -醇,十五碳酸内酯
腐臭味	戊硫醇,尸胺,硫化氢,吲哚(高浓度),3-甲基吲哚(粪臭素)

3.2.1 基本嗅感与非基本嗅感

3.2.1.1 基本嗅感

(1) 麝香 麝是一种动物，又名香獐。麝香是香獐香腺中分泌的，干燥后呈棕红色或暗

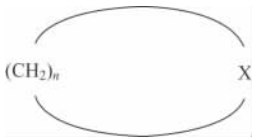


图 3-44 麝香气味大环化合物结构通式

红色，具有极好的香气，是各种名贵香精的重要原料，对人体健康也有很多好处。具有麝香气味的化合物有百种以上。据说不用麝香就不能调制出真正成功的化妆品香料，所以这是研究资料最多的一类基本嗅感。麝香气味化合物的化学结构差别很大，按结构可分为大环化合物和芳香族化合物两大类，还有少量的其他结构形式。

① 大环化合物 有 15~17 个碳环分子，长椭圆形的分子构象，具有麝香气味的大环化合物的结构通式如图 3-44。凡具有图 3-44 中类似结构的环合物，都具有麝香气味。

麝香大环化合物的嗅感强度与成环的碳数有一定的关系，成环的碳数为 14~16 个碳的麝香气味强，11~13 个碳只有不纯的麝香气味，17~18 个碳麝香气味弱，19 个碳以上无麝香气味，其嗅感变化规律如表 3-17。

表 3-17 大环化合物的嗅感与成环碳原子数 n 值的关系

n 值	4~6	7~10	11~13	14~16	17~18	≥ 19
嗅感	杏仁、薄荷气味	樟脑气味	不纯麝香气味	麝香气味	弱麝香气味	无嗅感

麝香结构通式中的 X 可以代表许多不同的官能团或这些官能团的组合，主要有酮基 (>C=O)、内酯基 (—COO—)、碳酸酯基 (—OCOO—)、草酰酯基 (—OCO—COO—)、杂原子 (—O— 或 —S— 或 >NH) 等，如图 3-45。

响应麝香气味的主要是分子的整体结构外形，官能团的性质并不是主要因素。含 15~17 个原子的大环分子具有相当大的柔韧性，它可能存在两个主要构象：一是具有像球形的

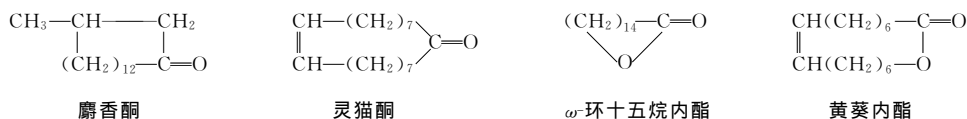
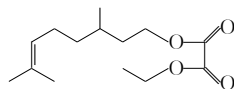


图 3-45 具有麝香气味的大环化合物

外形，一是呈长椭圆的外形。看来长椭圆形的舒展构象在产生麝香的信息模式中起着主要作用。8~10 个碳原子环是刚性球形的，其外形与产生樟脑气味的分子相似。柔性分子草酸香茅基乙酯，能通过构象变化而模仿大环分子的外形，也具有明显可辨的麝香气味。

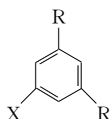


草酸香茅基乙酯

② 芳香族化合物 具有苯环结构及适当取代基的一类化合物也具有麝香气味，该类化合物根据取代基不同分为非硝基芳香化合物和硝基芳香化合物。

苯环上取代基为季碳烷基称为非硝基芳香化合物，又根据季碳烷基在苯环上的取代位置分为间麝香和邻麝香。

a. 间麝香 结构通式如：



式中，R 基为季碳烷基，相互处在苯环间位；X 基为酰基。图 3-46 中 (a) 分子就具有强烈的麝香气味。间麝香的气味与其分子结构间存在一定的规律性，其基本规律有三方面：一是随分子酰基上 R' 基碳数的增加而麝香气味减弱；R' 基为 H 原子时嗅感相当强，若为丙基时便十分微弱甚至无嗅感。二是苯环上两个季碳烷基是嗅感强度的基本要求。如图 3-46 中 (b)、(c) 也都有较强的麝香气味；而 (e) 中当一个季碳基被一个叔碳基取代后，仅有微弱的麝香气味；当两个季碳基皆为叔碳基时，如 (f) 分子，其嗅感则几乎丧失。三是苯环上的酰基应没有空间位阻效应，即分子具有空间可接近的极性基团，例如图 3-46 中 (d) 分子只有微弱的麝香气味，这是因为酰基的两个邻位基团阻碍了它的空间可接近性，也可能还妨碍了它与苯环的共平面性。由此可以预测，(g) 分子由于在结构上都符合间麝香的上述三条要求，应具有较强烈的麝香气味，这与实际相符合。

b. 邻麝香 在呈香规律上遵循间麝香的嗅感规律，其结构通式如：

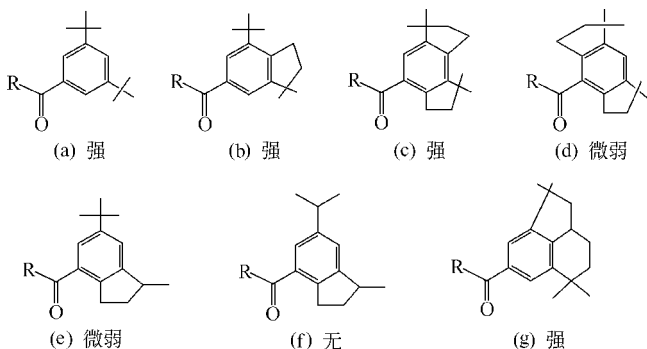
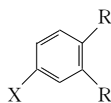


图 3-46 间麝香的嗅感



两个季碳烷基互为邻位，X 为酰基，如图 3-47 中 (a)、(b)、(c)、(d) 分子都有强烈的麝香气味。

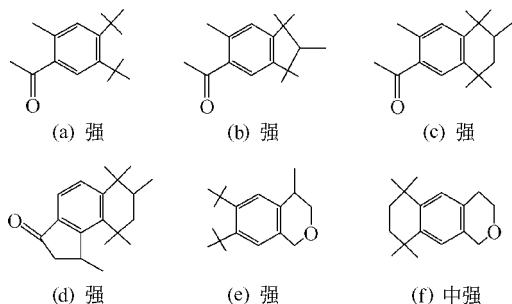


图 3-47 邻麝香的嗅感

如果在酰基的两个邻位中任何一个位置上再引入一个甲基时，即会妨碍极性基团的空间可接近性而导致嗅感丧失；同样，若苯环上的两个季碳基都被叔碳基取代，也不再呈现麝香气味。图 3-47 中 (e)、(f) 分子中，酰基被醚键取代后嗅感的性质没有变化，但当酰基被亚氨基 (NH) 取代时，随着基团的极性减弱其嗅感强度也降低。

c. 芳香族硝基化合物 苯环上取代基为硝基的，称为硝基芳香化合物，该类化合物也具有麝香气味，常被称为假麝香。根据取代位置不一样分为假间麝香和假邻麝香两类，见图 3-48。

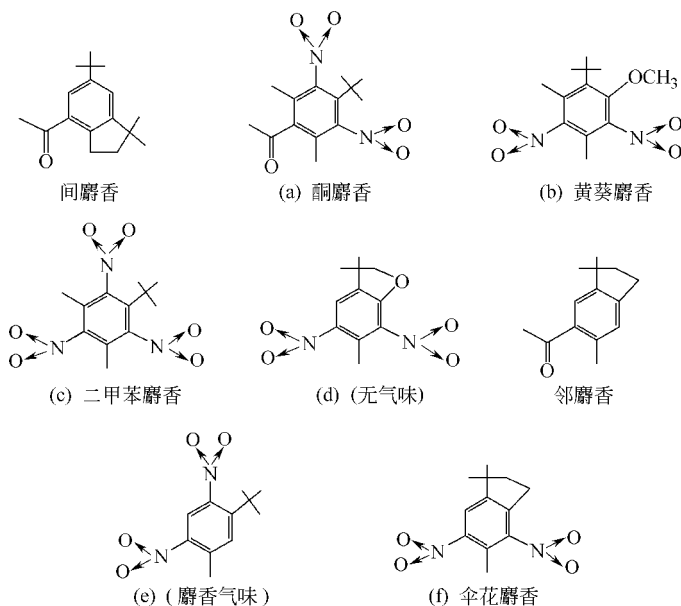
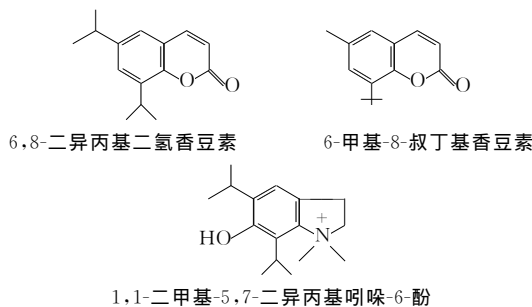


图 3-48 芳香族硝基化合物的嗅感

综上所述，在嗅感分子结构中，硝基在这些化合物中起双重作用。首先，在一个允许硝基与苯环共平面的无空间阻碍的位置中，它能起到类似于乙酰基的极性官能团作用。例如图 3-48 中 (b)、(c) 分子可看作是间麝香，(e)、(f) 分子可看作是邻麝香，它们都产生强烈的麝香气味。这种情况在其他一些含有两个极性基团的芳香分子中也存在，根据这两个极性基团的空间距离，其中一个可能起到一种决定香气的官能团作用。其次，在下列两种情况下硝基均可起类似叔丁基那样的形成局部分子外形的作用。一种情况是：当硝基与苯环的共平面被一个或两个邻位的庞大取代基所妨碍，即叔丁基的邻位上存在一个或两个硝基时；另一种是当叔丁基的间位存在一个硝基，且两个基团间具有一个能向硝基传递叔丁基空间影响的适当取代基（例如甲氧基）占据时。这两种情况都会将硝基上的氧原子挤出苯环平面，使硝

基的氮原子类似于季碳原子。例如,图 3-48 中 (e)、(f) 分子在叔丁基的邻位就有一个硝基, (a)、(c) 分子在叔丁基的邻位上有两个硝基,都属于第一种情况。(b) 分子是在叔丁基的间位上有一个硝基,且两者间存在一个甲氧基。甲氧基在无空间位阻时,本来是能自由旋转的,而在 (b) 分子中被庞大的叔丁基挤向一边,并将这种空间影响传递给硝基,迫使硝基不能与苯环共平面,属于第二种情况。但如果甲氧基一旦不能自由旋转来传递相邻叔丁基的空间影响时,如 (d) 分子那样,这时其邻位上的硝基便可与苯环共平面,起不到叔丁基那样形成分子外形的作用,便不会产生麝香气味。

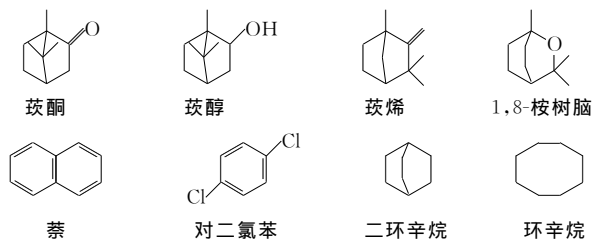
③ 其他结构类型的化合物 具有麝香气味的其他结构类型的化合物不多见,已知的如下:



这些具有麝香气味基本嗅感的化合物属于很不相同的化学类型,但它们具有下列共同的结构特征:这类分子结构较密实、相当坚硬、呈椭圆形、其大小为 $9\text{nm} \times 1.15\text{nm}$,在分子中存在一个在空间上可接近的极性功能团。

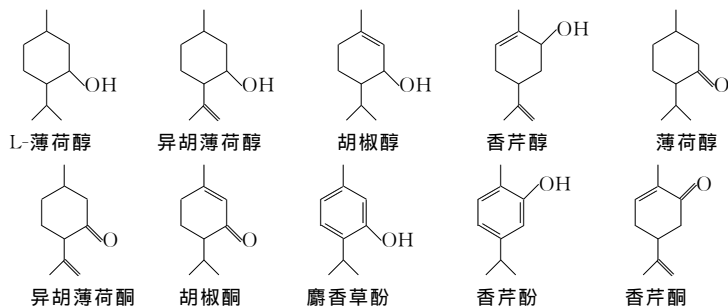
(2) 樟脑香、薄荷香、麦芽香

① 樟脑香 Amooore 曾列举了 100 个以上属于各种结构类型的化合物具有樟脑气味。例如:



这里既有含极性基团的分子,也包括不含极性基团的分子。这是目前已知的在基本嗅感中唯一含有非极性基团的分子类型,其中的饱和烃分子嗅感十分微弱。可见,极性官能团在这里对樟脑气味的性质没有什么影响,决定嗅感性质的主要结构因素是分子外形。Amooore 提出,形成樟脑气味的嗅感分子的结构特征为:具有高堆积密度和刚性、直径约为 0.75nm 的球形或卵形分子。当分子含有极性官能团时,对其嗅感强度可能有一定影响。

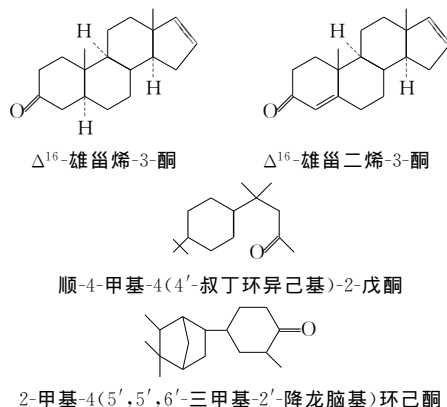
② 薄荷香 目前发现具有薄荷气味的物质主要是一些单环萜类和小环酮类化合物。如:



但是,到目前为止薄荷气味的嗅感分子理想的结构特征还没有完全研究清楚。

(3) 其他基本嗅感

① 尿臭 日前已知具有尿气味的嗅感分子主要如下,但分子的顺式和反式结构之间在嗅感强度上存在很大差别。

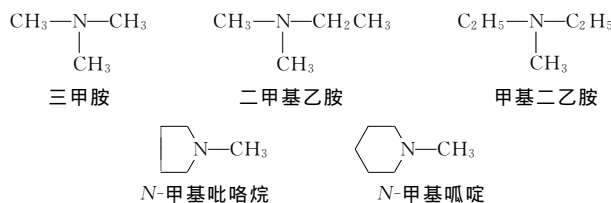


这些嗅感分子的结构特征是:其体积外形处于 $1\text{nm} \times 0.4\text{nm} \times 0.3\text{nm}$ 的狭窄范围内,分子内都含有酮基。

② 精液臭 这类基本嗅感的分子主要是 1-吡咯啉和 1-亚吡啶两种。



③ 鱼腥臭 叔胺类的许多低分子化合物都具有这种强烈气味。例如:



鱼腥气味与其嗅感分子中完全被取代的氮原子有关,分子结构的关键特征是存在带 3 个小烷基和孤电子对的氮原子或磷原子、砷原子。

④ 汗酸臭 异戊酸、异丁酸、异己酸等都呈现出较强烈的汗臭气味,而且这种气味模式与鱼腥味的嗅感模式有联系,鱼腥气味的嗅觉缺失患者中,很大比例也具有汗臭气味的嗅觉缺失。汗酸臭气味的刺激分子仅具有狭窄的结构范围,明显地局限于 $\text{C}_3 \sim \text{C}_8$ 且末端有一个异丙基的柔性羧酸分子。

3.2.1.2 非基本嗅感

非基本嗅感物质种类众多而且结构复杂,往往由多种主要组分形成。

(1) 柿子椒香气(绿铃胡椒香气) 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(图 3-49)是甜柿子椒的特征风味化合物,阈值很小,在空气中为 $2 \times 10^{-6} \text{mg/kg}$,为嗅感强度极大的芳香物质。

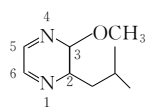


图 3-49 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪

甜柿子椒气味与分子结构间的关系有以下几点。

① 侧链烷基的影响 当改变分子中吡嗪环上的侧链烷基(位于 2 位的异丁基)时,其嗅感性质及强度变化如表 3-18 所示,当异丁基被 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ 烷基取代时,气味特征和阈值几乎不变;若被碳数小于 3 或大于 6 的烷基取代,

表 3-18 2-烷基-3-甲氧基吡嗪中侧链烷基的结构与嗅感

侧链烷基	CH ₃	CH ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	CH ₂ (CH ₃) ₂	(CH ₂) ₄ CH ₃	(CH ₂) ₅ CH ₃	(CH ₂) ₆ CH ₃
特征气味强弱	很弱带土香气味	较弱带土香气味	较强	强	强	强	较弱
CT/(mg/kg)	4×10^{-3}	4.3×10^{-4}	6×10^{-6}	2×10^{-6}	2×10^{-6}	2×10^{-6}	—

其气味性质发生改变，阈值也明显增大。

② 侧链甲氧基的影响 当甲氧基被乙氧基取代时，嗅感特征为带泥土的甜柿子椒气味，阈值增大了 26 倍；当被仲丁氧基 $[-OCH(CH_3)CH_2CH_3]$ 取代时，则特征气味消失而呈现花香。这说明当甲氧基被碳数更多的烃氧基取代后，原气味减弱直至丧失。有人还发现，当甲氧基被甲硫基 $(-SCH_3)$ 或二甲胺基 $[-N(CH_3)_2]$ 取代后，原气味也消失，出现化学药品气味。

③ 吡嗪环结构的影响 在图 3-50 中 (a) 分子 C₆ 位、(b) 分子的 C₅ 位上的氢分别被甲基取代后，只呈现较弱的柿子椒气味，并伴有薄荷、樟脑气味；(c)、(d) 分子中的 C₅、C₆ 位上的氢分别被甲基和甲氧基取代后，只有极微弱的柿子椒气味。这说明，吡嗪环上的一侧必须有未被取代的游离氢原子，尤其是在叔丁基间位（环上 C₆ 位）上的氢原子未被取代才能产生较强的甜柿子椒气味。当吡嗪环分别被吡啶环或噻唑环代替时，许多化合物仍具有原来的甜柿子椒气味，如图 3-50 中 (e)、(f) 分子。此外，在其他的 4,5-二烷基噻唑类化合物及 4,5-二烷基噻唑类化合物中也具有这种嗅感。

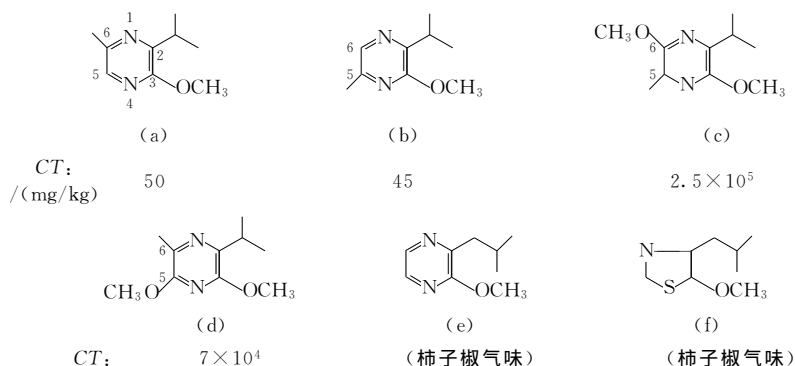


图 3-50 吡嗪环结构的变化对风味的影响

(2) 焦糖香气 在食品加工过程中，由于高温一些碳水化合物发焦糖化反应，产生多种嗅感物质，这类物质包括吡喃酮、呋喃酮、环酮等，见表 3-19。

形成焦糖香气的嗅感分子都含有一个共同的部分结构： α -烯醇环酮结构，这是呈现焦糖香气的必要条件。

3.2.2 官能团风味特征（嗅感基团）

一般情况下，无机物中除了 NO_2 、 NH_3 、 SO_2 、 H_2S 等少数气体具有强烈气味之外，其余的大多没有明显的嗅感，而挥发性的有机物则大多具有气味。有机物分子的嗅感，既与其含有的官能团类型、数目有关，也与其分子的柔性（构象自由度）、立体异构等因素有关。

官能团风味特征是指化学基团与其产生的嗅感特征，它可以是一个极性基团如 $-OH$ 、 $-COOH$ ，也可以是一个非极性基团如 $-CH_2-$ 、 $-R$ 、 $-Ph$ 以及 N、S、P、As 等原子构成的基团。

常见的官能团有羟基、醛基、酮基、羧基、酯基、内酯基、亚甲基、烃基、苯基、氮

表 3-19 某些焦糖香气物质的来源及结构

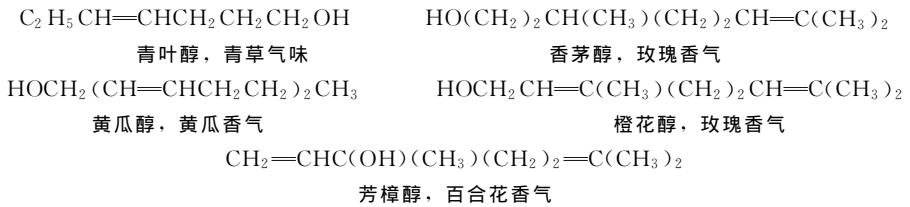
结 构 式	名 称	来 源	结 构 式	名 称	来 源
	麦芽酚	麦芽		5-甲基-4-羟基二氢呋喃-3-酮	牛肉汤
	乙基麦芽酚	人工合成		2,5-二甲基-4-羟基二氢呋喃-3-酮	菠 萝、草 莓、炒杏仁
	6-甲基-2-乙基-3-羟基-4-吡喃酮	精制糖蜜		5-甲基-2-乙基-4-羟基二氢呋喃-3-酮	酱油
	4,5-二甲基-3-羟基二氢呋喃-2-酮	陈酒		3-甲基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	炒大麦
	5-甲基-4-乙基-3-羟基二氢呋喃-2-酮	水解植物蛋白		3-乙基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	香烟雾
	3-甲基-2-羟基-2-环己烯-1-酮	咖啡		3,4-二甲基-2-羟基-2-环戊烯-1-酮	咖啡

基、硝基、亚硝酸基、酰胺基、巯基、硫醚基、二巯基、杂环化合物等，但只有当化合物的分子量较小、官能团在整个分子中所占的比重较大时，官能团对嗅感的影响才会明显表现，有时甚至可根据某官能团的存在而预计其嗅感。

(1) 脂肪烃含氧衍生物 链状的醇、醛、酮、酸、酯等化合物，在低分子量范围内由于挥发性强，官能团的比重大，官能团特有的气味也较强烈。一般情况下，随着分子碳链的增长，化合物的气味也由果实香型→清香型→脂肪臭型的方向变化，而且气味的持续性也随着加强。例如，含有上述官能团的中等长度碳链的化合物很多呈现果香或清香；碳链再长时脂肪臭气味加大，但当分子碳链增到 $C_{15} \sim C_{20}$ 以上时，则变成无嗅感，这是因为随着分子量的增大官能团在整个分子中的影响已大为减弱。各类化合物的具体表现如下。

① 醇类 在饱和醇中， $C_1 \sim C_3$ 范围有轻快香气，例如甲醇虽有毒性，但香气味清爽； $C_4 \sim C_6$ 的醇类有近似麻醉性的气味，如丁醇、戊醇都有醉人的香气； $C_7 \sim C_{10}$ 范围则显示出芳香气味，如庚醇有葡萄香味，壬醇有蔷薇香味；碳数再多的饱和醇，其气味逐步减弱以至无嗅感。

不饱和醇的嗅感往往比饱和醇更强烈，比如：

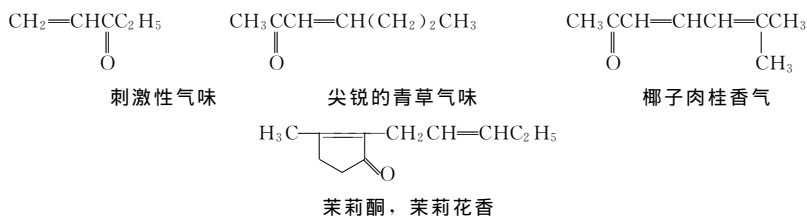


② 醛类 一般说来，低级饱和脂肪醛，例如甲醛，有强烈的刺激性气味，随着分子量增加，刺激性气味减弱，并逐渐出现愉快气味。 $C_8 \sim C_{12}$ 的饱和醛在很稀浓度下也有良

好香气,例如壬醛有玫瑰香和杏仁香,十二醛(月桂醛)呈花香,碳数再增多则嗅感减弱。不饱和醛大多具有愉快的香气,其嗅感一般也较强烈。例如:

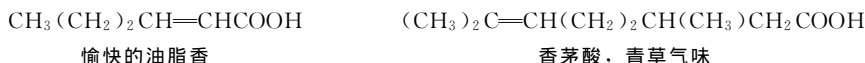


③ 酮类 脂肪酮通常都具有较强的特殊嗅感,低级饱和酮往往有特殊香气,如丙酮有类似薄荷的芳香,2-庚酮有香蕉和梨的气味,但 C_{15} 以上的脂肪甲基酮常会带有油脂腐败的臭气。饱和二酮(双乙酰)是许多食品的嗅感成分,其中低分子量时会有较强的刺激性气味,随着碳数增加,低浓度时大多呈现奶油类的香气,高浓度时有的会出现油脂的酸馊气味。低级不饱和酮具有一定的刺激性,分子量较大的不饱和酮通常都有良好气味,很多花香都与羰基化合物有关。如:

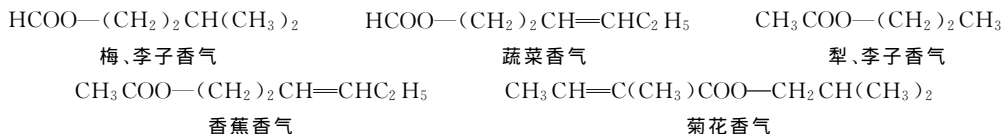


④ 羧酸类 低级的饱和羧酸一般都有不愉快的嗅感,如甲酸有强烈的刺激性气味,丁酸有酸败臭气,己酸有汗臭味,碳数再多的饱和羧酸带有脂肪气味,到 C_{15} 以上时则无明显嗅感。

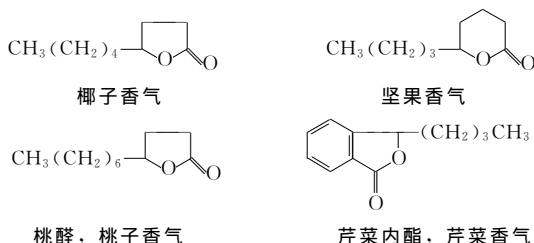
不饱和脂肪酸很多都具有愉快的香气,如:



⑤ 酯类 由低级的饱和单羧酸或多数的不饱和单羧酸与低级的饱和醇或不饱和醇所形成的酯类,都具有愉快的水果香气,如:

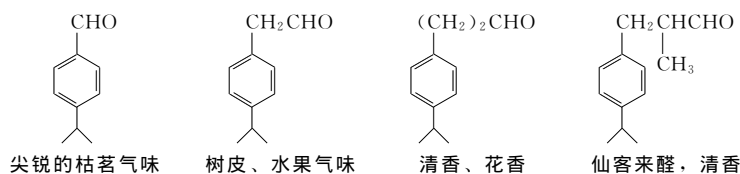


研究表明,表现出共同香气、分子质量相近的酯类,其气味与分子中酯基的位置并无多大关系。内酯与酯一样具有特殊的水果香气、尤其是 γ -或 δ -内酯,大量存在于各种水果中。如:



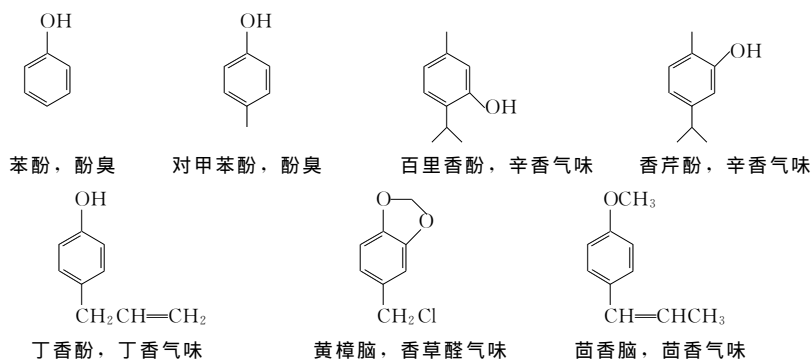
(2) 芳香族化合物 芳香族化合物都有其特殊的嗅感。苯的气味一般不受人们欢迎,当苯环上引入烃基后,嗅感会发生改变,对甲基异丙苯就具有人们能接受的胡萝卜气味。邻位和对位的芳香衍生物因分子形状不同,其嗅感也会稍有差别。当苯环侧链上取代基的碳数逐步增多时,其气味也像脂肪烃那样由果香→清香→脂肪臭方向转变,最后嗅感

完全消失。例如：



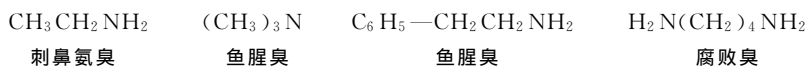
若仙客来醛侧链上的 α -甲基被乙基或丙基取代时，气味则会由清香转为脂肪臭；若 α -甲基被叔丁基取代，则原有的嗅感完全丧失。

当苯环上直接连接极性官能团时，产生的嗅感比较复杂，有的是官能团仍起主要作用；有的是分子整体在起主要作用，并常因基团位置的不同而改变了嗅感。例如：



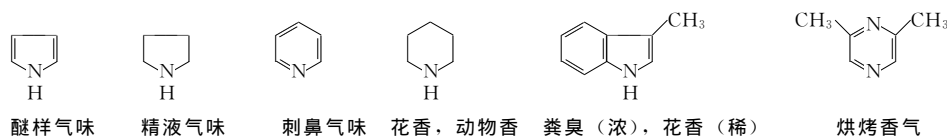
可见，当分子中存在两个或更多相互独立的官能团时，它所产生的嗅感并不是各官能团气味相加的关系。

(3) 低分子胺类与含氮杂环化合物 该类化合物大多数具有不愉快的嗅感，许多化合物还有一定的毒性，例如：



某些氨基酸能产生明显味感，但一般不具有明显的嗅感，酰胺类化合物也类似。

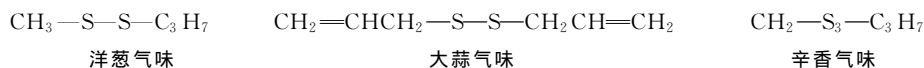
易挥发的亚硝酸酯通常呈现特有的醚气味。芳香族的硝基化合物、芳香腈类化合物大部分都有明显的嗅感，气味差别较大，其中有的呈现出良好的麝香气味。含氮杂环化合物的嗅感相当复杂，这既与其官能团有关，也与其分子形状等结构参数有关，例如：



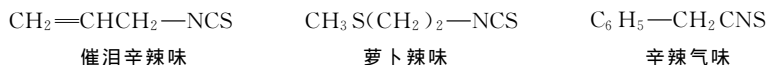
(4) 含硫化合物 低级的硫醇和硫醚大都具有难闻的臭气或令人不快的嗅感，例如：



易挥发的二硫或三硫化合物大多数能产生有刺激性的葱蒜气味，如：



异硫氰酸酯类一般都具有催泪性刺激辛香气味，如：



含硫的杂环化合物与含氮杂环化合物类似，嗅感复杂多样。其中噻唑类化合物大多

数都有较强烈的嗅感。

3.2.3 风味物质分子的结构参数

3.2.3.1 嗅感信息的分类

气味的性质可能与嗅感分子的形状等参数有关,组成嗅感信息图形的基本模式可归结于刺激分子结构的拓扑特性,受体区域可能在二维空间或三维空间(即响应时间)。但要测定嗅感分子结构中所有的信息以及嗅感中各种复杂信息之间的关系是很困难的。只能采用一些简化的方法进行研究:例如只考虑分子结构中的主要结构参数和嗅感物的主要组分,不考虑其次要参数及组分;假定基本嗅感所代表的信息是占优势的信息模式,其他气味的信息模式通常不占优势等。为了便于研究,根据信息图形结构将气味分成3类。

(1) 基本特征类 这是指由单一的基本模式强烈地占优势的嗅感,即该嗅感物能用一种基本模式来代表其主要气味信息,并且嗅感通常是强烈的。这类气味可以借助一些关键词来描述,如樟脑气味、尿气味、麝香气味等。据估计人类嗅感信息中的基本模式可能有30多种,但大部分还没弄清楚,目前可以包括按嗅觉缺失研究而确定的8种原臭。

(2) 综合特征类 这类嗅感是由多个互相不占优势的信息模式组成,如果其中包含的基本模式数目较少,属简单综合特征型;若包含的模式数目很多,便为复杂综合特征型。由于这类气味包含有多种各自具有一定强度的信息模式而又没有任何一种占主导地位,所以这类嗅感常用一些表示复合气味总体特征的词汇如“草莓型”、“玫瑰型”、“丁香型”等来描述,或用一些表示气味所属种类范围的词汇如“水果型”、“花香型”、“香辣型”等来描述。某些嗅盲人对这类气味会感到总强度降低,或改变其嗅感的性质,而不会像对基本特征类气味那样会使嗅感全部丧失。

(3) 本底特征类 这类嗅感由许多低强度的信息模式组成,信息图形非常复杂,信息结构与“噪声本底”的概念类似,其嗅感性质是非特征性的,常与“杂气味”相联系。其嗅感强度是许多微小作用结果的总和,饱和烃的气味属于这类。

3.2.3.2 极性基团数目及构象自由度

气味分子与受体作用时要发生能量效应、立体互补性和极性相合性等作用。因此,在嗅感分子的结构参数中,极性官能团的数目及其构象自由度是影响其嗅感的主要参数,因为在后一参数中,构象自由度大的柔性分子较易适应受体的这种要求,能量效应也较低;而刚性分子则使能量效应增大。将嗅感分子按极性官能团数目分成3类,每类又分为柔性分子和刚性分子两方面来进行探讨。

(1) 非极性分子与弱极性分子 这类分子与受体接触时几乎都是以完全杂乱的向位相互作用的,一般很难显示出嗅感的信息图形。但其中某些柔性分子也有可能通过向位或构象的改变来适应受体的空间要求,当刚性分子或某些柔性分子与受体之间存在有空间可接近性或某种程度的适应性时,刺激分子和受体便会产生非极性基团间的弱相互作用。由于这些非极性分子是通过广泛的各种向位和构象变化,来与均匀分布于嗅黏膜上的各嗅细胞膜发生作用,因而产生的信息图形几乎没有特征性,而且信息模式也只能是低强度的。由此可以预计,这类分子能产生气味,其嗅感性质特征应主要属于背景特征类气味,其嗅感强度很低。

(2) 含单个极性官能团的分子 大多数嗅感分子均具有一个在空间上可接近的极性官能团。它们与嗅黏膜作用时,能可逆地键合受体膜上的同一极性端,其作用效率主要取决于两者的结构形状和两者结合的一致性。若分子的形态不妨碍与受体接近,而且分子是处于进入合适位置的向位时,刺激分子和受体膜之间便能出现强烈的相互作用。虽

然这些条件要求使单个极性基团的分子比非极性分子出现相互作用的机会会有更多的限制，但一旦出现时，其作用效率却比后者高得多。因此，这类嗅感分子，包括柔性和刚性分子，其嗅感性质将主要是综合特征类或基本特征的，其中柔性分子产生综合特征类气味的可能性更多些，刚性分子常呈现基本特征类气味。如果产生刺激分子处于其他向位，并借助其非极性基团与受体发生微弱作用的情况，该物质产生的气味属背景特征类。

(3) 含多官能团的极性分子 当嗅感分子含有两个极性官能团时，只有分子的构型及两个极性基团均能与受体膜的特征结构互补时才能相互作用，所以这类刺激分子产生嗅感的机会将有更多的限制。同样，当两者一旦产生作用时，其效率将是很高的。因此，这类刺激分子产生的嗅感性质主要是基本特征类气味，而且嗅感强度很高。如果这类分子的极性基团未能达到向位，其非极性基团却与受体发生弱相互作用时，也会呈现出背景特征类气味。这类分子的衍生物，也可能与受体作用而产生简单的综合特征类气味。

至于在分子中含有在构型上有利的三个极性官能团或两个极性基团和一个非极性基团的结构特征时，若这些结构特征能同时与受体相互作用，则具有产生基本特征类气味的最大机会。但这种情况在嗅感作用中不大可能发生。也有人认为，这种高度选择性的相互作用是产生甜味感的模式。

上述讨论的关系可简单归纳在表 3-20 中。由此可见：当参与和受体作用的嗅感分子的官能基团数目增加时，其嗅感的性质一般是从背景特征气味逐步经由复杂的综合特征气味到简单的综合特征气味，最后转向基本特征类气味；同时，柔性分子的嗅感性质比刚性分子容易从背景特征类气味转向基本特征类气味；其嗅感强度一般是由低向高转变。

表 3-20 嗅感分子参数和嗅感作用特征

分子极性特征	嗅感性质特征		嗅感强度	有无嗅感缺失
	柔性分子	刚性分子		
无	背景特征类	多为背景特征类,某些为复杂综合特征类	无→低	无
一个极性基团	综合特征类或基本特征类,某些为背景特征类	多为基本特征类,某些为简单综合特征类和背景特征类	无→高	可能有
多功能分子	基本特征类,某些为综合特征或背景特征类	基本特征类,某些为弱的简单综合特征	无→高	有

3.3 风味物质与食品成分的相互作用

3.3.1 风味物质的稳定性

食品中的风味物质，特别是具有挥发性的一些嗅感物质，由于分子结构中含有不饱和和双键，即使在某些自然条件下（如光照、氧、热等）也很容易发生氧化反应或者是分解反应，稳定性较差。例如，茶叶的风味物质在分离后就极易被氧化；油脂的风味成分在分离后很快就转变成人工效应物，而油脂腐败时形成的鱼腥味组分也极难捕集；肉类的一种风味成分，即使保存在 0℃ 的四氯化碳中，也会很快分解成 12 种组分。

香气物质常常由于挥发而造成损失，进而影响食品的品质。可以通过适当的稳定技术来防止这种挥发。在一定条件下使食品各种香气成分挥发性降低的作用，称为稳定作用。稳定作用必须是可逆的，否则因稳定作用而造成香气物质的损失则得不偿失。风味物质的稳定性是由食品本身的结构和特性决定的，完整无损的细胞比经过研磨、均质等加工后的细胞能更好地结合风味物质，加入软木脂或角质后，也会使香气成分的渗透性

减低而易于保存。一般来讲,对食品风味物质稳定作用有两种主要方式:一是在食品表面形成包合物,即在食品微粒表面形成一层膜,使得水分子能通过而香气成分不能通过。第二种方法为物理吸附,对那些不能形成包合物的香气成分,可以通过物理吸附(如溶解或吸收)而与食品成分结合。所以,在实际的生产和加工中,对这些易分解易被氧化的风味物质采取保护措施,尤为重要。

3.3.2 油质与风味物质的作用

纯净油脂几乎无气味,它们除作为风味化合物前体外,还可以通过它对口感以及风味成分挥发性和阈值的影响调节许多食品的风味。脂类在保藏或加工过程中,能发生很多反应,生成多种中间产物和最终产物,这些化合物的物理和化学性质差别很大甚至完全不同,因此,它们所表现的风味效应也不一样,其中有些具有使人产生愉快感觉的香味,像水果和蔬菜的香气,而另一些则有令人厌恶的异味。

食品加工和贮藏中,油脂产生异味的途径主要有以下几种。

① 酸败 脂类的水解酸败导致油脂释放出游离脂肪酸,但只有短链脂肪酸才有令人不愉快的气味,特别在牛乳和乳制品中常常会遇到这种情况。另外,油脂经过自动氧化,会产生油漆、脂肪、金属、纸、蜡的不同异味,当在食品加工过程中这些风味物质的浓度适宜时,则是人们需要的。酸败产生的异味因食品种类不同而异,即使是同一种食品氧化产生的气味,也因氧化条件的差异而有明显区别,如肉、核桃或奶油的脂肪氧化产生完全不同的酸败味。

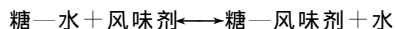
② 风味回复 是豆油和其他含亚油酸酯的油脂所独有的,这种异味即所谓豆腥味或草味,一般在低过氧化值(5mEq/kg)时出现,有几种化合物是产生风味回复的成分,从产生风味回复的豆油中鉴定出的一种化合物为2-正戊基呋喃,它是亚油酸酯经自动氧化形成的。若将此化合物以2mg/kg水平添加在其他油脂中也会产生同样的生油味。亚麻酸具有催化亚油酸自动氧化生成2-正戊基呋喃的作用。亚油酸酯自动氧化反应中形成的氢过氧化物中间体是十氢过氧化物,它并不具有亚油酸酯自动氧化的特征,但单重态氧可以使它产生这种反应。

近来发现顺式和反式-2-(1-戊基)呋喃可能是产生生油味的化合物,另有一些人认为,3-顺和3-反-己烯醛、磷脂和非甘油酯等其他几种化合物是大豆生油味的重要成分。

③ 硬化风味 氧化豆油和海鱼油在贮藏过程中产生异味(臭味),这种异味是由于油脂中形成了6-顺和6-反壬烯醛、2-反-6-反十八碳二烯醛、酮、醇和内酯等化合物。这些化合物可能是氢化过程中形成的异构二烯自动氧化产生的。

3.3.3 碳水化合物与风味物质的作用

由不同工艺制得的食品,特别是喷雾或冷冻干燥脱水的食品,碳水化合物在这些脱水过程中对于保持食品的色泽和挥发性风味成分起着重要作用,它可以使糖—水的相互作用转变成糖—风味剂的相互作用。



食品中的双糖比单糖能更有效地保留挥发性风味成分,这些风味成分包括多种羰基化合物(醛和酮)和羧酸衍生物(主要是酯类),双糖和分子量较大的低聚糖是有效的风味结合剂,环状糊精因能形成包合结构,所以能有效地截留风味剂和其他小分子化合物。

大分子糖类化合物是一类很好的风味固定剂,应用最普通和最广泛的是阿拉伯树胶,阿拉伯树胶在风味物颗粒的周围形成一层厚膜,从而可以防止水分的吸收、蒸发和化学氧化造成的损失。阿拉伯树胶和明胶的混合物用于微胶囊技术是食品风味固定方法的重

大进展，此外阿拉伯树胶还用作柠檬、莱姆、橙和可乐等乳浊液的风味乳化剂。

非氧化褐变反应除了产生类黑精外，还生成多种挥发性风味物，这些挥发物有些是需要的，有些则是不需要的。非氧化褐变使加工食品产生特殊的风味，例如花生、咖啡豆在焙烤过程中产生的褐变风味。此外，它本身可能具有特殊的风味或者能增强其他的风味，具有这种双重作用的焦糖化产物是麦芽酚和乙基麦芽酚。

糖类化合物的褐变产物均有特征的强烈焦糖气味，可以作为甜味增强剂，麦芽酚可以使蔗糖甜度的检出阈值浓度降低至正常值的一半，麦芽酚还能影响食品质地并产生更可口的感觉。异麦芽酚增强甜味的效果为麦芽酚的6倍。糖的热分解产物有吡喃酮、呋喃、内脂、羰基化合物、酸和酯类等。这些化合物总的风味和香味特征使某些食品产生特有的香味。

羰氨褐变反应也可以形成挥发性香味剂，这些化合物主要是吡啶、吡嗪、咪唑、吡咯等。含硫氨基酸和D-葡萄糖一起加热可产生不同于其他氨基酸加热时形成的香味。例如，甲硫氨酸和D-葡萄糖在温度100℃和180℃反应可产生马铃薯香味，盐酸半胱氨酸形成类似肉、硫磺的香气，胱氨酸所产生的香味很像烤焦火鸡皮的气味。

褐变能产生风味物质，但是，食品中产生的挥发性和刺激性产物的含量应限制在能为消费者所接受的水平，因为过度增加食品香味会使人产生厌恶感。

3.3.4 蛋白质与风味物质的作用

蛋白质的价值不仅仅体现在其营养价值上，还体现在其丰富的功能特性上。某些蛋白质制品，虽然在功能和营养上可以为人们所接受，但由于有异味，因此必须经过脱臭处理。例如醛、酮、醇、酚和氧化脂肪酸产生豆腥味、苦味或涩味，在食品中与蛋白质或其他成分结合时，烹煮或咀嚼便能感觉出这些物质的释放。然而某些物质结合得非常牢固，甚至蒸汽或溶剂提取也不能去除。

蛋白质可以作为风味载体，产生或保存食品良好风味，例如质构化植物蛋白可产生肉的风味。理想的情况是使所有挥发性风味成分在贮藏和加工中能始终保持不变，并在口腔内迅速释放而不失原味。

3.3.4.1 挥发性物质和蛋白质之间的相互作用

食品的香味是由食品中的低浓度挥发物产生的，挥发物的浓度取决于食品和其表层空隙之间的分配平衡。在水-风味模拟体系中添加蛋白质，可降低表层空隙挥发性化合物的浓度。

风味结合包括食品的表面吸附或经扩散向食品内部渗透，固体食品的吸附分为两种类型，一种是范德华力相互作用引起的可逆物理吸附，二是共价键或静电力的化学吸附。前一种反应释放的热能低于20kJ/mol，第二种至少为40kJ/mol。吸附性风味结合除涉及上述机理外，还有氢键和疏水相互作用。极性分子例如醇通过氢键结合，但非极性氨基酸残基靠疏水相互作用可优先结合低分子量挥发性化合物。

在某些情况下，挥发性物质以共价键与蛋白质结合，这种结合通常是不可逆的，例如，醛或酮与氨基的结合，胺类与羧基的结合都是不可逆的结合。虽然羰基挥发物同蛋白质和氨基酸的 ϵ -或 α -氨基之间能形成可逆的席夫碱，但分子量较大的挥发性物质可能发生不可逆结合（在同浓度下，2-十二醛同大豆蛋白不可逆结合是50%，而辛醛为10%）。这种性质可以用来消除食品中原有挥发性化合物的气味。

挥发性物质与蛋白质的结合，只能发生在那些未参与蛋白质-蛋白质或其他相互作用的位点上，挥发性化合物同蛋白质的可逆的非共价键结合遵循斯卡特卡尔（Scatchard）方程，平衡时有

$$\frac{V_{\text{结合}}}{V} = k(n - V_{\text{结合}})$$

式中, $V_{\text{结合}}$ 表示每摩尔蛋白质结合挥发性化合物的摩尔浓度; V 表示游离挥发性化合物的摩尔浓度; k 为缔合常数; n 为每摩尔蛋白质可用于结合挥发性化合物的位点数。

根据平衡时的不同 V 值, 用斯卡特卡尔方程, 从实验测定的 $V_{\text{结合}}$ 值即可计算出 k 和 n 。 $V_{\text{结合}}$ 随着游离挥发物浓度 V 的增加而增大。斯卡特卡尔方程表明 $V_{\text{结合}}$ 和蛋白质浓度之间不存在依赖关系, 这对于有一条多肽链的蛋白质是正确的, 如牛血清蛋白。但对低聚蛋白质并不如此, 如大豆球蛋白, 每摩尔蛋白质结合的挥发化合物分子数随着蛋白质浓度的增加而减少 (挥发性化合物浓度恒定时), 因为蛋白质-蛋白质的相互作用随着蛋白质浓度增加而增大。吸着作用测定 (表层空隙气体分析和透析平衡) 结果表明, 结合的位点数目随着挥发性化合物的结合而增多, 斯卡特卡尔方程的曲线可说明, 曲线斜率随 $V_{\text{结合}}$ 增加而降低。在结合时蛋白质发生伸展 (用示差分光光度法可观察到), 于是有更多的疏水氨基酸残基能用于结合挥发性化合物。非极性挥发性化合物能渗入蛋白质的疏水性中心产生相互作用, 这样就取代了分子内或分子间的蛋白质-蛋白质相互作用, 便引起蛋白质去稳定和改变蛋白质的溶解度。

3.3.4.2 蛋白质与挥发性化合物结合的评价方法

蛋白质载体吸附的挥发性化合物的吸附等温线, 是在密闭空间中蛋白质与空气中已知起始浓度挥发性化合物达到平衡时, 用气相色谱法测定一定温度下游离挥发性化合物的平衡浓度绘制的。载体对被结合化合物的保持能力, 经过提取或蒸馏后即可求得被解吸的挥发物。

3.3.4.3 影响蛋白质与风味物质结合的因素

任何能改变蛋白质构象的因素都会影响它对挥发性化合物的结合。水可以提高蛋白质对极性挥发性化合物的结合, 但对非极性化合物的结合几乎没有影响。在干燥的蛋白质成分中, 挥发性化合物的扩散是有限度的, 稍微提高水的活性就能增加极性挥发物的迁移和提高它获得结合位点的能力。在水合作用较强的介质或溶液中, 极性或非极性氨基酸残基结合挥发性物质的有效性受到许多因素影响。酪蛋白在中性或碱性 pH 时比在酸性 pH 溶液中结合的羧基、醇或酯类挥发性物质更多。氯化物、硫酸盐通常能稳定球蛋白的天然结构, 但在高浓度时由于改变了水的结构致使疏水相互作用减弱, 导致蛋白质伸展, 提高对羰基化合物的结合。凡容易使蛋白质解离或二硫键裂开的试剂, 均能提高对挥发物的结合, 然而低聚物解离成为亚单位可降低非极性挥发物的结合, 因为原来分子间的疏水区随着单体构象的改变易变成被埋藏的结构。

蛋白质彻底水解将会降低它对挥发性物质的结合能力, 例如每公斤大豆蛋白能结合 6.7mg 正己醛, 但用一种酸性细菌蛋白酶水解后的产物只能结合 1mg 的正己醛。因此, 蛋白质水解可减轻大豆蛋白质的豆腥味, 此外, 用醛脱氢酶使被结合的正己醛转变成己酸也能减少异味。相反, 蛋白质热变性一般导致对挥发性物质的结合增强, 例如, 10% 的大豆分离蛋白溶液在有正己醛存在时于 90℃ 加热 1h 或 24h, 然后冷冻干燥, 发现其对己醛的结合量比未加热的对照组分别大 3 倍和 6 倍。

脱水处理、冷冻干燥通常使最初被蛋白质结合的挥发物质降低 50% 以上, 例如酪蛋白, 对蒸气压低的低浓度挥发性物质具有较好的保留作用。脂类的存在能促进各种羰基挥发性物质的结合和保留, 包括脂类氧化形成的挥发性物质。

3.3.5 包装材料与食品风味物质

食品包装材料给食品带来的异味可能是由一种物质或几种物质的混合物引起的, 异

味混合物组成的微小变化都会导致气味细微的差别。导致异味的包装原料可以分为不同的残余单体，如苯乙烯、醋酸乙烯酯、丙烯酸酯、残余溶剂（如乙酸乙酯）。在对这些异味化合物进行定量定性测定时，可以依据包装材料的组成来推断。

预测由包装材料引起异味的种类非常困难，主要是因为它们可能是包装成分（或者这些成分与食品成分）通过氧化、缩聚、脱水等多个反应形成的产物。在大多数情况下，这些反应无法预料。一般情况下，芳香化合物的气味阈值非常低，因此对它们进行识别、测定需要消耗大量的时间和费用。大部分异味问题有以下几个共同的典型特征。

① 异味的发生一般是零星的。特别是采用新的包装生产方法、生产工艺，或者是采用新的包装材料引起。

② 采用了更为环保的新材料，但是由于技术上不够成熟，而导致异味化合物的产生。

③ 由于包装材料受到污染而产生异味物质，因此在实际生产中必须保证包装材料的来源可靠。

④ 缺乏食品及其包装材料组成成分的相关研究。

⑤ 由于缺乏异味物质标准样品，在分析测定这些化合物时，就更加困难。

⑥ 许多挥发性化合物具有相同的气味。

⑦ 不同浓度条件下，同一物质会表现出不同的气味。

⑧ 不同挥发性物质的气味叠加，能形成难以名状的混合气味。这种叠加混合物的气味阈值差别非常大，有时气味阈值还很低。

思考题

1. 简述三种甜味理论的基本内容？
2. 应用三点接触理论，举例说明甜味产生的机理及影响甜味强度的因素？
3. 简述苦味产生的机理？
4. 说明啤酒特征性风味的生成过程？
5. 苦味肽的脱除方法有哪些，其基本特征是什么？
6. 酸味的产生机理是什么？影响酸味的主要因素有哪些？
7. 举例说明不同酸味剂的酸味特征及其应用？
8. 基本味觉和基本嗅感包括哪些？其典型代表是什么？
9. 说明影响风味物质稳定性的因素。
10. 简述食品加工和贮藏中油脂产生异味的途径？
11. 说明蛋白质与风味物质之间的相互作用。

第 4 章 风味物质的形成

尽管一种食品的风味是由很多物质体现出来的，但往往是几种特征化合物或关键化合物决定了食品的风味特征。在探索风味物质形成过程时，一般区分为两种情况：其一是原料生长、成熟及贮藏过程中产生的风味物质；其二是食品加工过程中形成的风味物质。根据风味物质产生的基本原理，可大致划分为非酶反应途径和生物合成途径两大类。由于嗅感物质的复杂性和易变性，本章较多地介绍嗅感物质。

4.1 常见非酶反应中嗅感物质的形成

4.1.1 美拉德反应与嗅感物质的形成

美拉德（Maillard）反应又称羰氨反应，是氨基化合物和羰基化合物之间的反应。法国著名化学家 Maillard L. C. 于 1912 年发现了该反应，并对其进行了深入研究。以后的研究表明，Maillard 反应不仅能影响食品颜色，而且对风味也有重要作用，几乎所有含羰基（来源于糖或者油脂氧化酸败过程中产生的醛和酮）和含氨基（来源于蛋白质）的食品在常温和高温条件下都能发生反应，并生成各种嗅感物质。因此，Maillard 反应是热加工食品中风味物质产生的最重要途径之一和研究热点。

Hodge 于 1953 年提出了 Maillard 反应的历程，认为 Maillard 反应过程可以分为初期、中期和末期三个阶段，每一阶段又可细分为若干反应，该理论至今仍是理解 Maillard 反应的基础。Maillard 反应的产物十分复杂，既和参与反应的羰基化合物及氨基化合物有关，还与受热的温度、时间、pH、水分等因素有关。一般来说，当受热时间较短、温度较低时，反应产物除了 Strecker 醛类以外，还有特征香气的内酯类和呋喃类化合物等；当温度较高、受热时间较长时，生成的嗅感物质种类有所增加，还有吡嗪、吡咯、吡啶等具有焙烤香气的物质形成。

4.1.1.1 Maillard 反应机理

Maillard 反应可以在醛、酮、还原糖及脂肪氧化生成的羰基化合物与胺、氨基酸、肽、蛋白质甚至氨之间发生反应，其化学反应过程如下：

（1）初期阶段 该阶段包括羰氨缩合和分子重排两种作用。首先，氨基化合物中游离氨基与羰基化合物中游离羰基缩合形成亚胺衍生物，该产物称为席夫碱（Schiff's base），该物质不稳定，随即环化成 *N*-葡萄糖基胺，反应历程如图 4-1 所示。

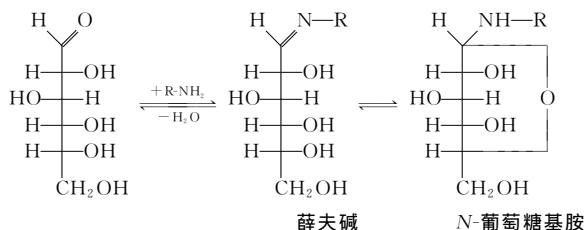


图 4-1 羰氨缩合反应及 *N*-葡萄糖基胺的形成

N-葡萄糖基胺在酸的催化下经阿姆德瑞 (Amadori) 分子重排生成 1-氨基-1-脱氧-2-酮糖, 即单果糖胺, 此反应历程如图 4-2 所示。此外, 酮糖还可与氨基化合物生成酮糖基胺, 而酮糖基胺可经过海因斯 (Heyenes) 分子重排异构构成 2-氨基-2-脱氧葡萄糖。Maillard 反应初级阶段产物不会引起食品色泽和香味的变化, 但其产物是风味物质的前体成分。

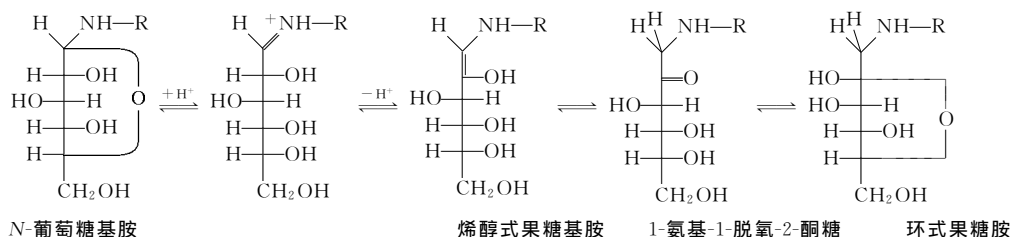


图 4-2 阿姆德瑞 (Amadori) 分子重排

(2) 中期阶段 主要是初期阶段产物的进一步降解过程, 反应主要按以下三条途径进行:

① 果糖基胺脱水生成羟甲基糠醛 (hydroxymethylfurfural, HMF)。该过程总的结果是脱去胺残基 ($\text{R}-\text{NH}_2$) 和糖衍生物经脱水转变为 HMF, 反应历程如图 4-3 所示:

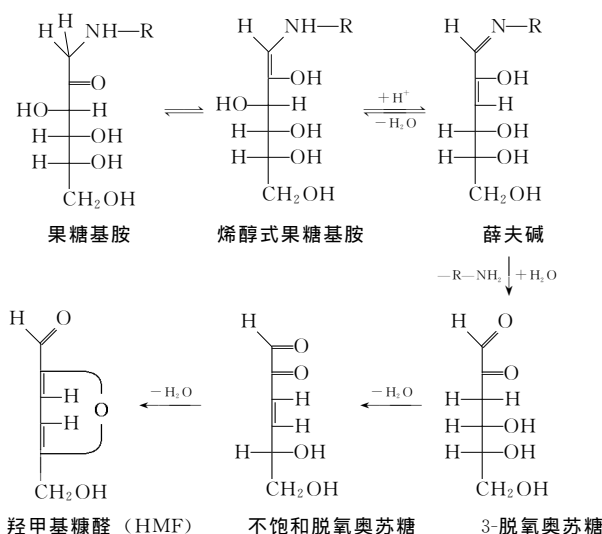


图 4-3 羟甲基糠醛形成途径

② 果糖基胺脱去胺残基重排生成还原酮, 如图 4-4 所示:

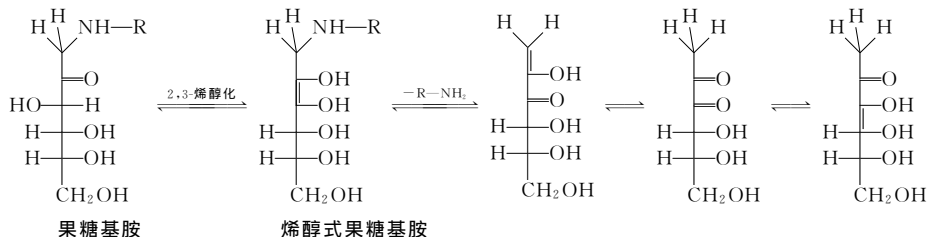


图 4-4 美拉德反应中还原酮的形成途径

③ 氨基酸与二羰基化合物的作用。在二羰基化合物存在的条件下, 氨基酸可发生脱羧、脱氨作用, 成为少一个碳原子的醛 (Strecker 醛), 氨基则转移到二羰基化合物上, 该反应

称为斯特雷克尔 (Strecker) 降解反应, 反应历程如图 4-5 所示。半胱氨酸、甲硫氨酸等氨基酸的斯特雷克尔降解反应对风味特别是肉类风味的形成具有重要意义。

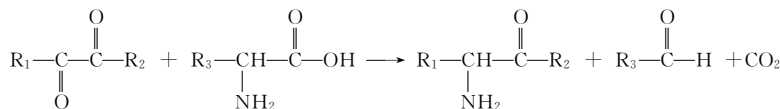


图 4-5 斯特雷克尔 (Strecker) 降解反应

(3) 末期阶段 此过程包括醇醛缩合、醛氨聚合、环化反应等。Maillard 反应中期阶段形成的大量有活性的中间体, 如糠醛及其衍生物、二羰基化合物、还原酮类、Strecker 降解反应产生的醛等, 可进一步缩合、聚合或与氨基酸反应, 最终生成高分子色素、吡嗪和咪唑环等风味物质。

4.1.1.2 Strecker 降解反应与嗅感物质的形成

(1) 半胱氨酸、甲硫氨酸的 Strecker 反应与活性中间体的形成 半胱氨酸参与 Strecker 反应产生硫氢基乙醛和 α -氨基酮, 应引起注意的是反应的中间体半胱氨酸反应时, 可分解产生硫化氢、氨和乙醛 (图 4-6), 这些物质都是形成强香味化合物的十分重要的活性中间体, 而这些强香味化合物在肉的风味中具有重要的作用, 由此可以看出半胱氨酸在肉类风味产生过程中的重要性。甲硫氨酸的 Strecker 反应是含硫中间体的另一个重要来源, 反应中产生甲硫基醛、甲硫醇和 2-丙烯醛, 反应历程如图 4-6 所示。

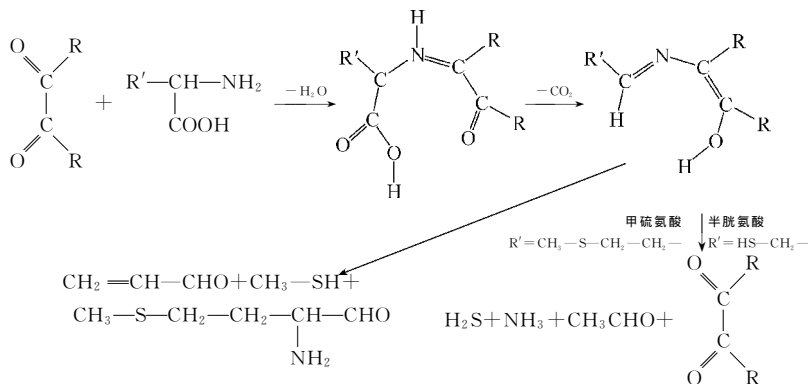


图 4-6 由半胱氨酸、甲硫氨酸 Strecker 反应产生活性中间体的途径

(2) Strecker 降解反应与吡嗪类物质的形成 在许多食品的热加工中, 吡嗪是常见的挥发性物质, 几乎所有品种的熟肉中都有吡嗪类物质的存在。烷基吡嗪的最可能形成途径是由 Strecker 降解生成的氨基酮自身缩合形成, 其历程如图 4-7 所示。吡咯 [1,2-a] 吡嗪和双环吡嗪, 即烷基-(5H)-6,7-二氢环戊烷基并 [b] 吡嗪是烤牛肉串的特征香味物质。前者衍生自 α,β 双羰基化合物 (来自于糖还原作用) 的缩合作用 [图 4-8(a)], 而后者来自 α,β 双羰基化合物与烷基羟基环戊酮 (如 1-羟基-2-甲基-环戊-5-酮) 和 NH₃ 的反应 [图 4-8(b)]。Shahidi 等已经成功地完成了对熟肉中挥发性物质归类的工作, 他们列出了牛肉中的 48 种、猪肉中的 36 种、羊肉中的 16 种吡嗪类物质。Bailey 和 Einig 列出了牛肉的小分子渗出物经加热后产生的 37 种吡嗪, 其中 25 种是烷基吡嗪, 5 种是环戊吡嗪。Motttram 等在加工好的烤猪肉中发现了 27 种吡嗪, 占猪肉中所发现的总挥发性物质的 77%。由此可以看出, 对高温加热的熟肉来说吡嗪类物质是嗅感物质中非常重要的成分。

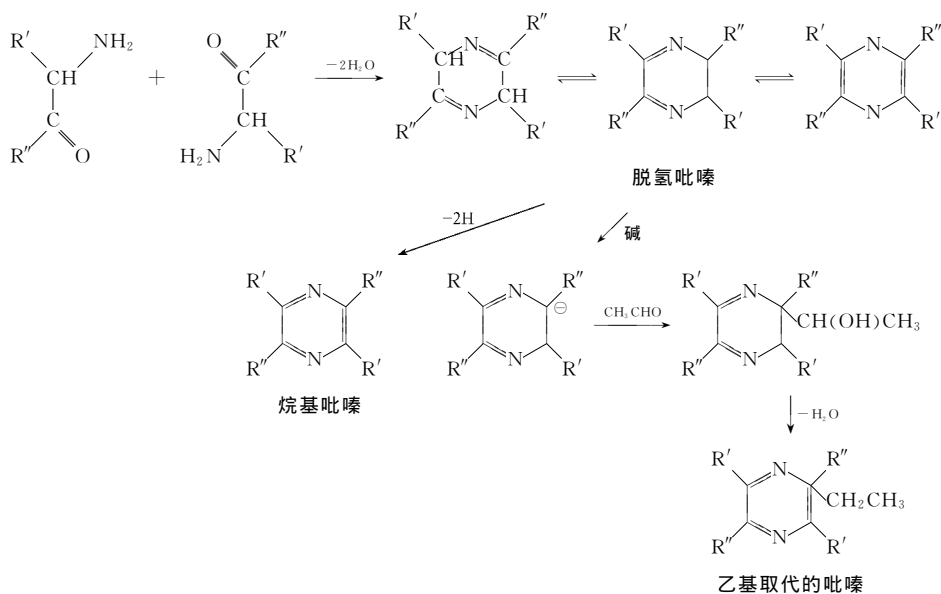


图 4-7 烷基吡嗪的形成途径

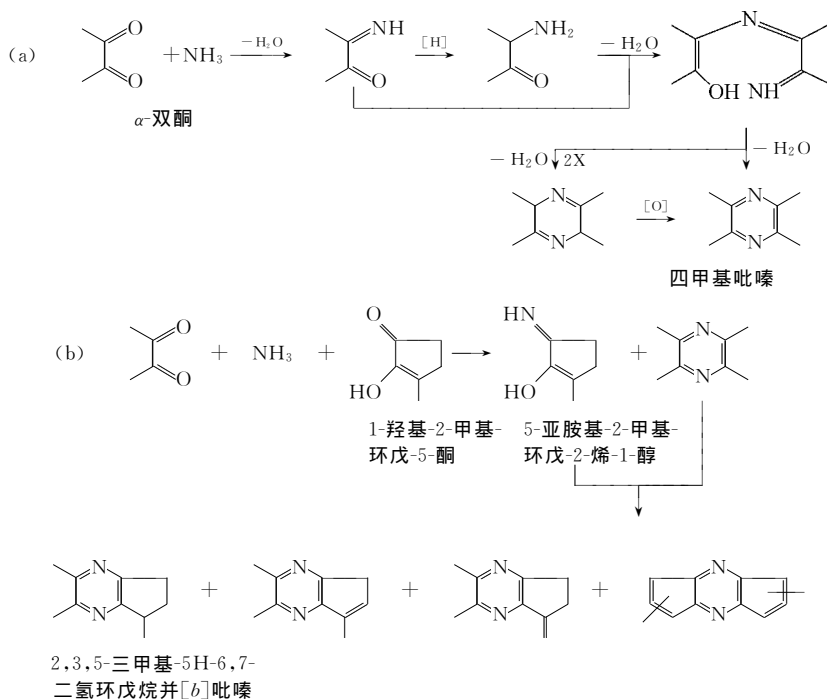


图 4-8 烤肉特征香味物质的形成

(3) Strecker 降解反应与内酯类物质的形成 Strecker 降解反应生成的醛可在加热的条件下脱水生成酮醛化合物，该化合物与氨基化合物缩合、脱羧形成席夫碱，进一步反应形成氨基醛类，而后经脱氢、脱水、环化等反应生成内酯类化合物，该反应途径如图 4-9 所示。

(4) Strecker 降解产物与含硫杂环化合物的形成 大多数研究者认为含硫化合物是肉类烹制过程中形成的最重要的挥发性物质，含硫前体物质，如半胱氨酸、胱氨酸以及肽类谷胱胺等，是热处理过程中产生肉香味不可替代的化合物，它们参与 Maillard 和 Strecker 反应

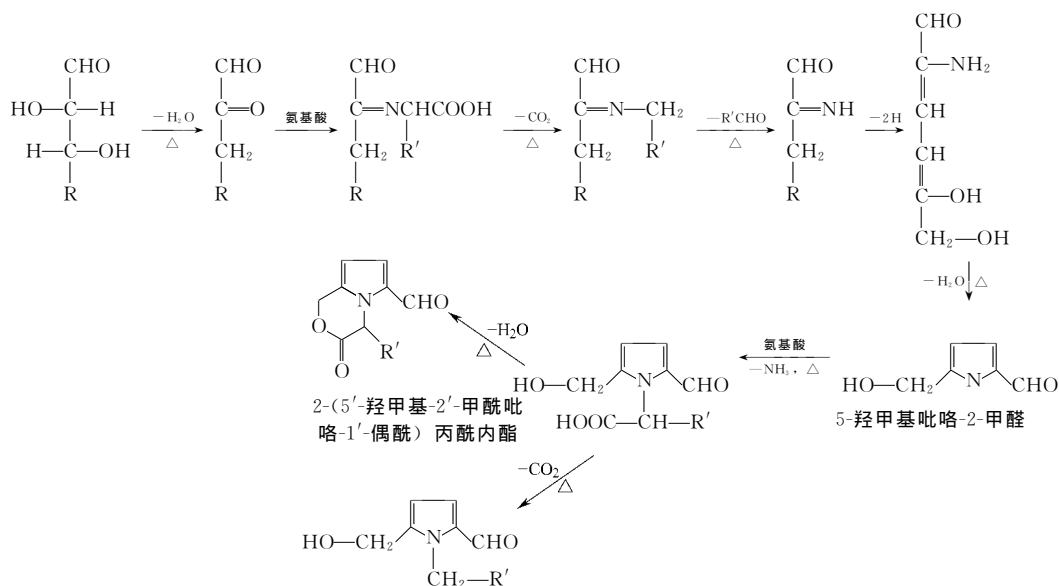


图 4-9 内酯类化合物形成途径示意

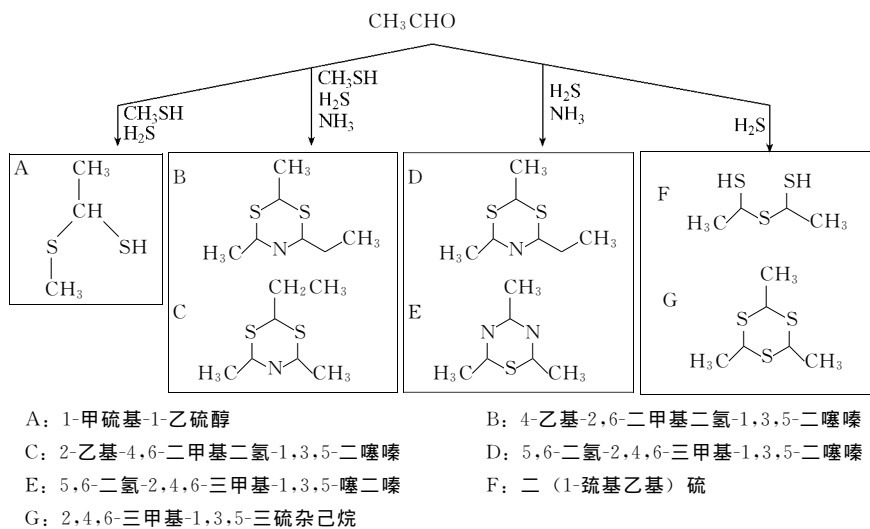


图 4-10 乙醛、甲硫醇、氨和硫化氢反应生成含硫化物途径

形成挥发性的含硫化物。乙醛、氨和甲硫醇都可通过 Strecker 反应生成，这些物质与 H_2S 反应，形成含硫杂环化合物等，形成途径如图 4-10 所示。

4.1.1.3 Amadori 分子重排与嗅感物质

羰氨缩合反应所形成的 *N*-葡萄糖基胺，经 Amadori 分子重排生成 1-氨基-1-脱氧-2-酮糖，即单果糖胺，该物质经去胺残基和脱水作用可产生许多嗅感物质中间体，这些中间体可进一步环化或断裂形成一些重要的嗅感物质，其中最重要的是环状含氧化合物的形成，这类物质对肉类风味的形成起着重要作用，其形成途径如图 4-11 所示。如由戊糖生成的 5-甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮，由己糖生成的 2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮（醇），以及异麦芽醇、麦芽醇、4-羟基麦芽醇和 3-甲基-2-羟基环戊烯-2-酮（环烯）等。

4.1.1.4 呋喃、噻吩和吡咯类物质的形成

呋喃类物质可由 Heyns 化合物（或 Amadori 化合物）经过 1,2-烯醇化途径产生的，该

途径如图 4-12、图 4-13 所示。在这些呋喃类物质中,最重要的一种是 2-呋喃醛,它是其他呋喃类物质的重要前体物质之一,而且也是其他杂环化合物如噻吩和吡咯的前体物质。这可能是因为在 H_2S 或 NH_3 存在时,呋喃环的氧可能被硫和氮取代,生成了相应的噻吩或吡咯衍生物,这些化合物的形成途径如图 4-13 所示。

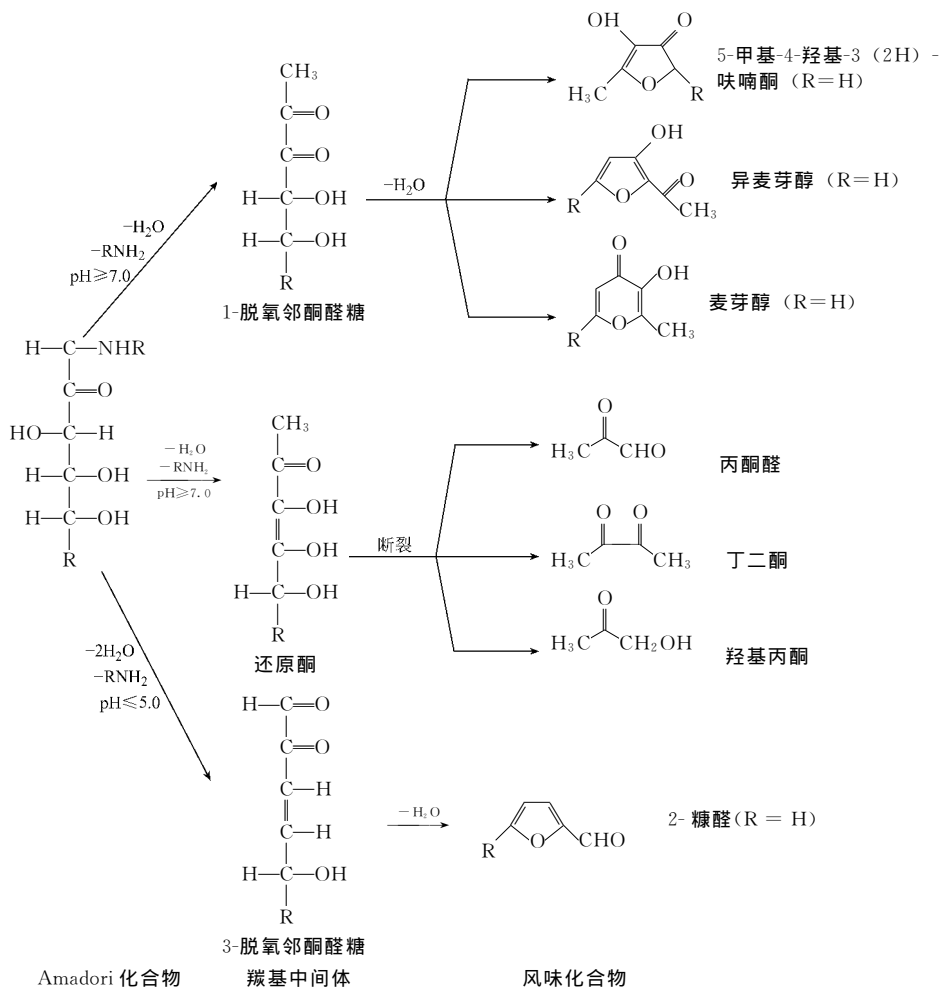


图 4-11 Amadori 分子重排产生嗅感物质的途径

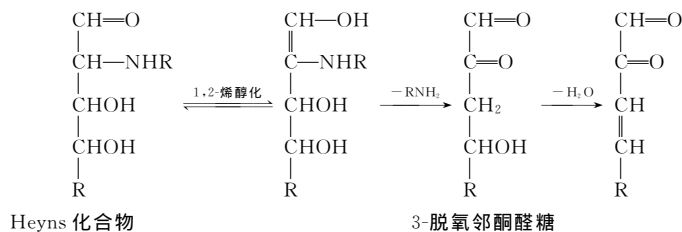


图 4-12 Heyns 化合物 1,2-烯醇化形成不饱和邻酮醛糖途径

4.1.1.5 呋喃类衍生物形成的含硫化合物

含硫化合物是肉香中非常重要的一类嗅感物质,若从加热牛肉所得的挥发性成分中去除硫化物,肉香味几乎完全消失。这一类化合物的形成途径较为复杂,其中有前面所述的由 Strecker 反应生成的乙醛、氨和甲硫醇等小分子物质与 H_2S 反应生成含硫杂环化合物 [见 4.1.1.2-(4)],另外一条重要途径是由呋喃类成分形成。

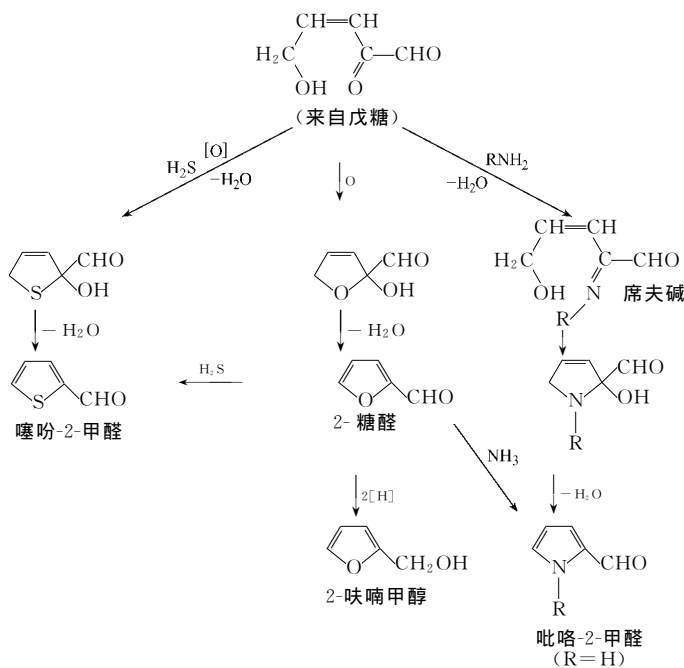


图 4-13 部分呋喃、噻吩和吡咯类物质产生的途径

呋喃类的衍生物是模型系统中发生美拉德反应的主要产物，它可以与硫化氢和氨反应形成二级反应产物而参与肉香味的形成（见 4.1.1.4）。有研究表明，将半胱氨酸、谷酰胺、丙氨酸、硫化钠和二甲基-4-羟基-3(2H)呋喃酮（呋喃醇）进行加热，可形成类似肉香的化合物。Macleod 通过对熟牛肉香味的各种研究，讨论了所鉴别的 25 种环状含硫化合物的形成，其中的大多数是通过美拉德反应或硫胺素的热降解而形成，由美拉德反应形成的最为重要的肉类风味化合物可能是在 1、2 或 5 位上有甲基或含硫取代基的呋喃或噻吩。这一点已经得到了相关研究证实。 C_2 和 C_5 的烷基及 C_3 的含硫基对于呋喃和噻吩的衍生物很重要，此外，两个呋喃环和两个或更多个硫原子将使肉味增加。

Van den Ouweland 和 Peer 对含硫衍生物的形成作了研究，他们用硫化氢和 5-甲基-4-羟基-3(2H)呋喃酮反应形成一些具有肉香的呋喃和噻吩酮硫基取代衍生物，得出以下结论：反应经过 2,4-二酮中间体，而后和硫化氢反应形成噻吩酮，该过程如图 4-14、图 4-15 所示。已经证实，这些化合物中的 5-甲基-4-硫基-四氢-3-呋喃酮具有强烈肉香味，可以将其视为一种肉类风味效应化合物。

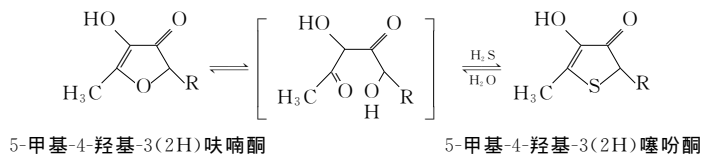


图 4-14 呋喃酮与硫化氢形成噻吩酮途径

Werkhoff 等通过加热模型系统中胱氨酸、硫胺、抗坏血酸以及 MSG，形成了为数众多的具有肉香味的含硫化合物。尽管所鉴别的很多成分是由硫醇降解生成，但美拉德类型的反应也可能参与有些化合物的形成，如 1-(2-甲基-2-噻吩硫基)-乙硫醇和 1-(2-甲基-3-呋喃硫基)-乙硫醇，这些化合物具有特殊的肉风味，在肉风味的形成中有重要作用。其可通过以下途径产生：Maillard 反应形成的呋喃和噻吩，在 2 位和 3 位上发生硫的取代，生成 2-甲基-3-呋喃硫醇和 2-甲基-3-噻吩硫醇，然后与乙醛反应而成（见图 4-16）。

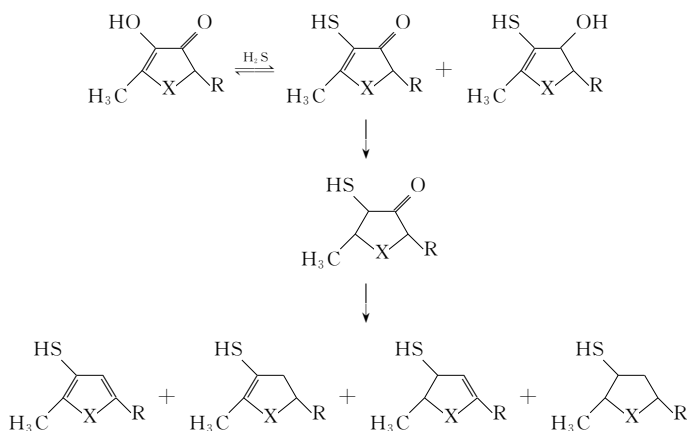


图 4-15 硫化氢与呋喃酮 (X=O) 或噻吩酮 (X=S) 形成含硫化合物途径

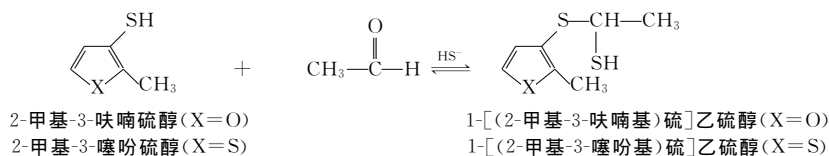


图 4-16 乙醛、硫化氢和甲基呋喃 (或甲基噻吩) 的反应产物

4.1.1.6 噻唑类、噻啉类化合物的形成

通过 Maillard 反应体系形成噻唑类、噻啉类化合物的途径如图 4-17 所示。

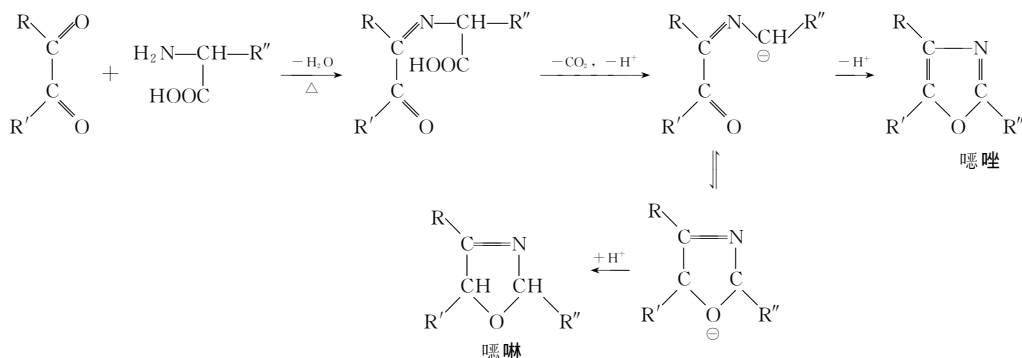


图 4-17 噻唑类、噻啉类化合物的形成途径

4.1.1.7 吡啶类物质的形成

在 Maillard 反应体系中,葡萄糖可通过两条相类似的途径分别形成 2-甲基-3-羟基吡啶和 2-羟甲基-5-羟基吡啶等吡啶类物质。其基本过程是:葡萄糖经反应生成双羰基化合物,双羰基化合物与氨基酸发生 Strecker 反应生成 Strecker 醛和氨基酮类物质,氨基酮再进一步环化、脱水,最后形成吡啶类物质。该途径如图 4-18 所示。

4.1.1.8 美拉德反应与脂质的相互作用

脂质降解生成的羰基化合物可与氨基酸或美拉德反应的其他中间产物进行后续反应,生成风味化合物,它们对猪肉的整体风味有重要的作用。一些长链的烷基取代的杂环化合物已经在肉的风味中被鉴定出来,这些化合物可能来自由脂质降解的醛与由美拉德反应生成的杂环化合物之间的反应。Ho 等已经研究了亚油酸降解的主要产物之一——2,4-癸二烯醛对于模型体系中杂环化合物生成的贡献,大量的长链烷基取代的杂环化合物从 2,4-癸二烯醛和半胱氨酸的反

应体系中得到。2-戊基吡啶通常被认为是由于脂质的氧化产物参与美拉德反应生成的，其形成途径如图 4-19 所示。根据目前的研究来看，脂质的氧化产物参加美拉德反应是在猪肉烹饪期间风味形成中最重要的反应，由于它们的相互作用产生了猪肉特征的芳香气味。

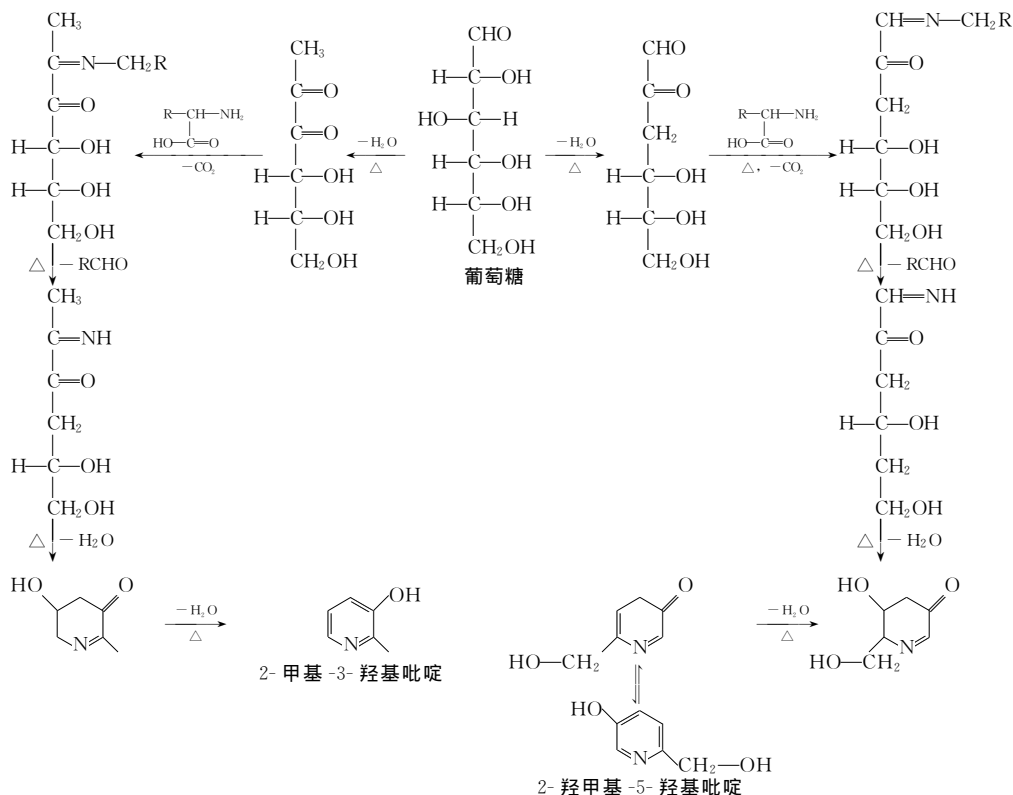


图 4-18 吡啶类化合物的形成途径

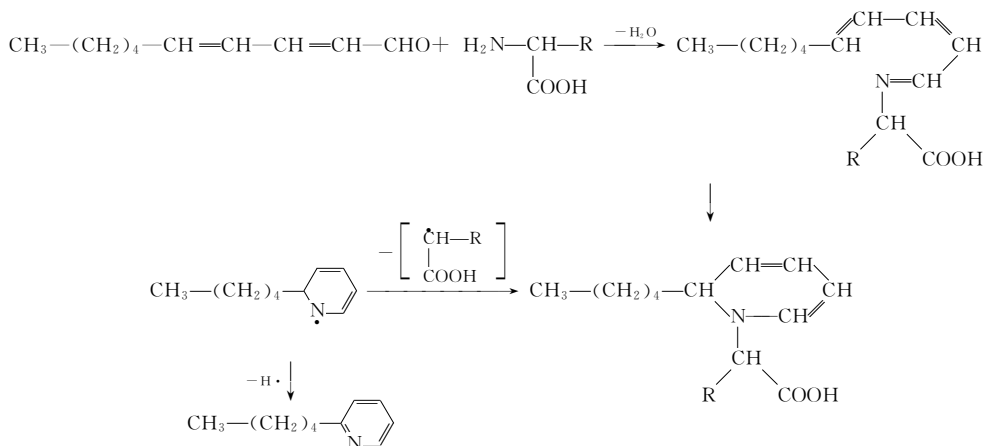


图 4-19 癸二烯醛参与美拉德反应形成 2-戊基吡啶途径

4.1.1.9 糖和氨基酸在美拉德反应中对嗅感物质形成的影响

参与 Maillard 反应的糖类和氨基酸的结构，对产物的形成影响很大。首先，不同种类的糖和氨基酸作用时，将产生不同的嗅感。例如，麦芽糖和苯丙氨酸反应能产生令人愉快的焦糖甜香；而果糖与苯丙氨酸反应则产生一种令人不快的焦糖味，如有二羟丙酮存在时，则

产生紫罗兰香气。二羟丙酮和甲硫氨酸作用形成类似烤土豆的气味，而葡萄糖和甲硫氨酸反应则呈现烤焦的土豆味。在葡萄糖存在时，脯氨酸、缬氨酸和异亮氨酸会产生一种好闻的烤面包香味；在还原二糖如麦芽糖存在时，形成烤焦的卷心菜味；而在非还原二糖如蔗糖存在时，则产生不愉快的焦炭气味。据报道，核糖与各种氨基酸共热时，能产生丰富的嗅感变化（如表 4-1）。但若在同样条件下加热没有核糖的含硫氨基酸，除产生硫磺气味外，没有其他嗅感变化。其次，不同种类的氨基酸参与 Maillard 反应的难易也不一样（如表 4-2）所示。一般来说，参与反应的速率依次为：羟基氨基酸>含硫氨基酸>酸性氨基酸>碱性氨基酸>芳香族氨基酸>脂肪族氨基酸。

表 4-1 核糖与各种氨基酸加热时产生的嗅感描述

氨基酸	100℃	180℃	氨基酸	100℃	180℃
甘氨酸	麦焦气味	烤糖气味	脯氨酸	面包瓢气味	烧烤气味
丙氨酸	柔和麦焦香	甜麦芽焦糖气味	色氨酸	油腻的糖甜味	油腻的甜味
缬氨酸	不愉快的甜味	烤巧克力气味	组氨酸	微苦麦焦太妃糖味	微焦的麦芽香
亮氨酸	苦杏仁味	烤面包味	赖氨酸	焦糖气味	面包气味
异亮氨酸	不愉快的芳香味	烤奶酪味	精氨酸	烤糖气味	苦的烤糖味
苯丙氨酸	尖辣的花香	芬芳的麦芽花香	甲硫氨酸	硫磺和臭蛋气味	烤肉的外皮香气
酪氨酸	微麦焦气味	弱的烤糖味	半胱氨酸	硫磺和臭鸡蛋气味	硫磺味,香辛肉味
丝氨酸	甜肉汤味	焦糖气味	胱氨酸	煮硬的鸡蛋黄味	硫化氢臭气
天冬酰胺	愉快的烤糖香	奶油苦糖味	牛磺酸	太妃糖香气	不愉快的烤麦芽味
谷酰胺	烤焦糖香	苦浓汤味	肌酸	微咸	微焦甜味
天冬氨酸	面包碎屑气味	焦黄面包气味	α-氨基丁酸	不快的烤糖味	槭树气味
谷氨酸	微甜肉香,有后味	烤肉香味	β-氨基丁酸	烤糖气味	槭树气味

表 4-2 葡萄糖与氨基酸加热 1h 后的降解率/%

温度	直链氨基酸	侧链氨基酸	羟基氨基酸	芳香氨基酸	酸性氨基酸	含硫氨基酸	碱性氨基酸
120℃	20~28		42	23	36	41	20~29
135℃	40	42.5	90				40~45
150℃	45			60	51	52	

4.1.2 热降解与嗅感物质的形成

在食品加工或烹饪过程中，热处理是最常用的方式之一，除具有熟制、杀菌、干燥等作用外，还有一个重要作用就是产生风味物质。在热处理时，食品中大部分基本组分和非基本组分都会发生一定程度的降解，产生种类繁多的风味化合物。本节对脂肪、氨基酸、碳水化合物、硫胺素、抗坏血酸和类胡萝卜素这 6 种重要前体物质热降解形成嗅感物质的途径进行介绍。

4.1.2.1 脂质的热氧化降解与嗅感物质的形成

在食物中的碳水化合物、蛋白质和脂质三大营养物质中，脂质是最不稳定的成分，食品中许多变化都是由脂质的变化引起。脂质在无氧条件下，即使加热到 220℃ 也没有明显的降解现象，但食品的贮存与加工通常都是在有氧的大气条件下进行，脂质易于氧化，在受热条件下的氧化速度则更快，由氧化、降解产生的许多挥发性物质都是食品风味的重要成分。

所报道的肉类食品中的挥发性物质，半数以上都是由脂质衍生的，在肉类食品烹煮过程中，挥发性芳香物质形成的一个重要途径是由热引发的、脂质的酰基链氧化。不饱和脂肪酸链的自氧化也是产生与酸败相关的不理想风味的原因，该风味是含脂质食品在存储过程中产生的。由脂质形成挥发性芳香化合物的反应是按照与热氧化和酸败氧化两者都相同的一般途径进行的，只是在反应历程中的细微差别产生了两个体系中挥发性物质的不同分布。

现已证实：肌内脂质对肉风味的贡献远比脂肪组织中的脂质重要得多，但人为的添加脂肪也可在一定程度上诱导肥、瘦肉之间的相互作用。肌肉内的脂质由纯白的脂肪（主要是甘油三酯）及结构脂质或膜脂质组成，后两者含有大量的磷脂和不饱和脂肪酸。Mottram 等的实验证明，从瘦牛肉的肌肉间及肌肉内剔除甘油三酯并不会引起显著的化学或感官性质的变化，但如果将甘油三酯和磷脂都剔除，则会引起明显的化学和感官性质的差别；牛肉中的脂质（或者它们的降解产物）可能抑制、特别是抑制由美拉德反应产生的杂环化合物的形成。Mottram 等的观点已得到了模型体系的验证，这些模型体系是在卵磷脂存在或不存在的条件下，甘氨酸和核糖模型体系以及半胱氨酸和核糖模型体系。模型体系实验结果表明：牛肉甘油三酯的增加并没有对半胱氨酸与核糖反应的产物混合物的芳香气味产生影响，但牛肉磷脂的增加会引起芳香物质显著增加，常规美拉德反应杂环化合物的浓度显著降低（如 2-甲基呋喃-3-硫醇、噻吩-2-硫醇等），脂质与美拉德反应产物之间相互作用形成的特殊的新杂环化合物的浓度明显增加（如 2-戊基吡啶、2-戊基-1-噻吩等）。因此，在牛肉中，一些脂质对整体的肉香化合物的产生是必要的，肌肉内的起主导作用的是磷脂（它大约仅占肌肉组分的 1%），甘油三酯是不必要的，水溶性物质与磷脂衍生物之间的相互作用也可能比较重要。

脂质中不饱和烃基链的氧化性分解涉及游离基的反应历程和氢过氧化物中间体的形成，这些氢过氧化物的分解又涉及进一步的游离基反应历程，以及包括挥发性香味化合物在内的非游离基产物的形成。氢过氧化物的降解反应体系十分复杂（如图 4-20），最初涉及链的断裂、产生烷氧游离基和羟基游离基，随后脂肪酸链在烷氧基的旁边发生断裂。由特定的氢过氧化物产生的挥发性产物的性质取决于烃基链的组成和键断裂所发生的位置（如图 4-20 中的 A 和 B 处）。如果烃基是饱和的，且断裂发生在 A 处，则产生饱和醛；如果断裂发生在 B 处，则产生一个烷基游离基，该游离基能够进一步反应产生烷烃或者和氧气反应产生一种氢过氧化物。后者又和脂质的氢过氧化物一样，产生一个烷氧基游离基，随后产生稳定的非游离基型产物，如一种醇或者一种醛。在烃基链中的一个或多个双键将产生与之对应的含有双键的化合物，产物的最终分布情况则更为复杂，因为不饱和链能够发生进一步的氧化。

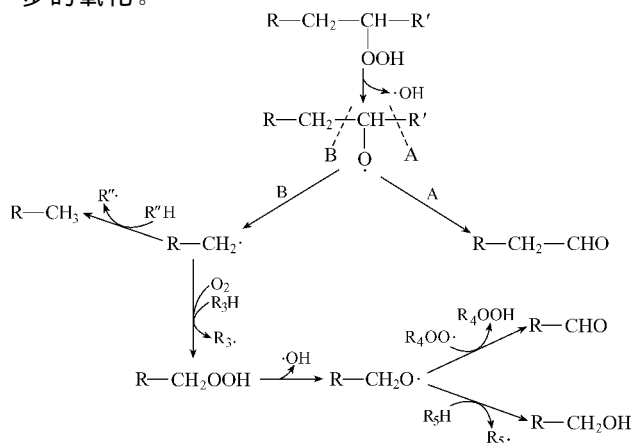


图 4-20 脂质氢过氧化物降解产生挥发性化合物途径

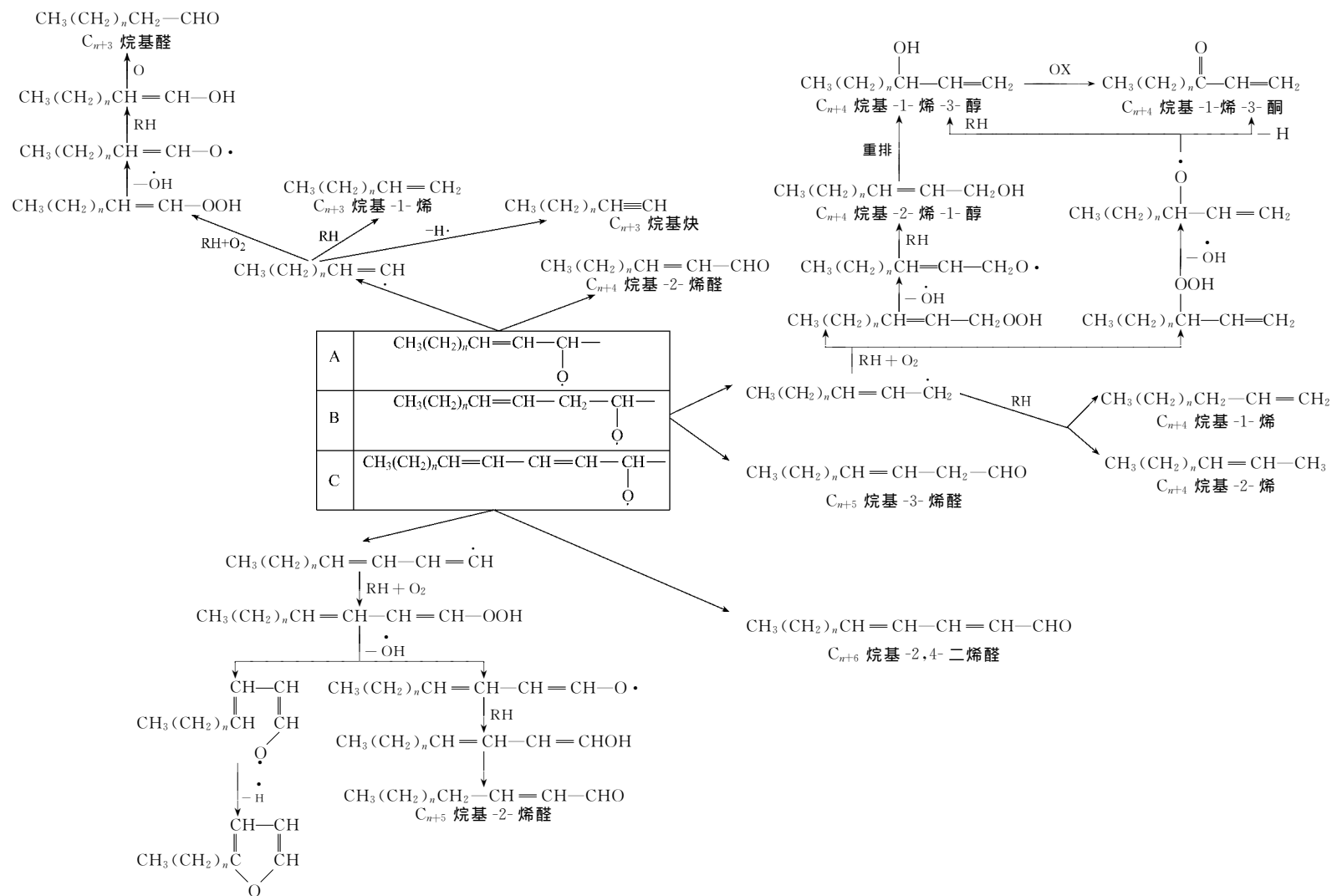


图 4-21 由不饱和脂肪酸氧化而成的单氢过氧化物形成烷氧自由基并分解生成挥发性物质途径

其他在上述这些反应和相关反应中形成的化合物包括酮、呋喃和具有香味的烃、醛或酮。游离脂肪酸能够由脂质水解而形成,而在肉中发现的 γ -和 δ -内酯则是由羟基脂肪酸的内酯化反应生成的。在煮沸的和略加烧烤的肉中,发现脂质的降解产物在挥发性化合物的提取物中占据主导地位,但是这些化合物中的许多种对熟肉的总体风味所起的作用可能很小,因为它们的风味阈值相对较高。那些具有足够低风味阈值、直接对肉的香味做出贡献的化合物是醛、不饱和醇、酮和内酯。

(1) 不饱和脂肪酸热氧化降解途径 脂肪酸的热氧化是自由基反应,不饱和脂肪酸中的碳碳双键的 α -H离解能最小,在热作用下很容易离解出自由基,然后和氧结合形成过氧化自由基,而过氧化自由基又可从其他脂肪酸的 α -亚甲基上夺取氢,形成氢过氧化物。不同的脂肪酸可产生不同种类的氢过氧化物,如油酸可产生8-、9-、10-、11-烯丙基的异构混合物,亚油酸可产生9-和13-共轭二烯氢过氧化物的混合物,亚麻酸可产生9-、12-、13-、16-位含三个双键的氢过氧化物的混合物。这些氢过氧化物首先在氧-氧键处均裂,生成烷氧自由基,烷氧自由基进一步裂解,最终形成种类繁多的嗅感物质。由不饱和脂肪酸形成的几种主要烷氧自由基的裂解途径如图4-21所示。

(2) 饱和脂肪酸的热氧化降解途径 据检测,在使用饱和油脂(如三硬脂酸甘油酯)的油炸厂空气中,192℃时的裂解产物主要有 $C_3 \sim C_{17}$ 的甲基酮、 $C_4 \sim C_{14}$ 的内酯类、 $C_2 \sim C_{12}$ 的脂肪酸类以及丙烯醛等化合物。这些嗅感物质的主要形成途径如下。

① 甲基酮的形成途径 脂质在受热的情况下水解,生成甘油和游离脂肪酸,游离饱和脂肪酸进一步发生 β -氧化、脱羧作用后产生甲基酮。该途径如图4-22所示。

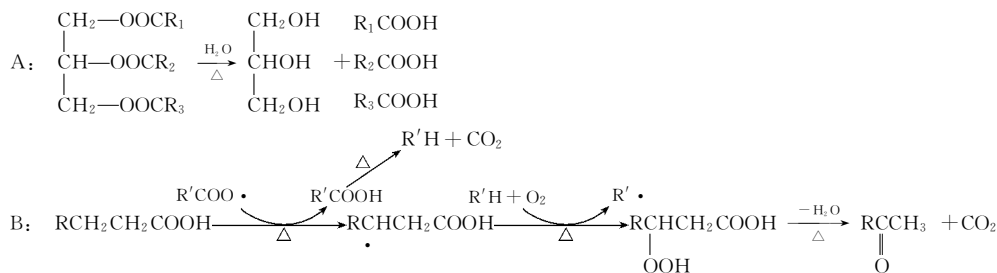


图 4-22 饱和脂质热氧化降解形成甲基酮途径

② 内酯的形成途径 饱和脂质受热氧化,可在 γ -碳上形成氢过氧化物,氢过氧化物氧-氧键处断裂形成烷氧自由基,然后在另一脂肪酸的参与下形成 γ -羟基酸, γ -羟基酸在分子内发生酯化反应并同时环化,形成 γ -内酯,该途径如图4-23中a途径所示。如果饱和脂肪酸的氧化发生在 δ -碳上,则在随后的反应中形成 δ -羟基酸,并分子内酯化和环化形成 δ -内酯,该途径如图4-23中b途径所示。内酯类化合物是脂质受热氧化产生的一类比较重要的嗅感物质,其中 γ -内酯在低浓度时有桃香和乳香,而在高浓度时则呈现油炸气味。

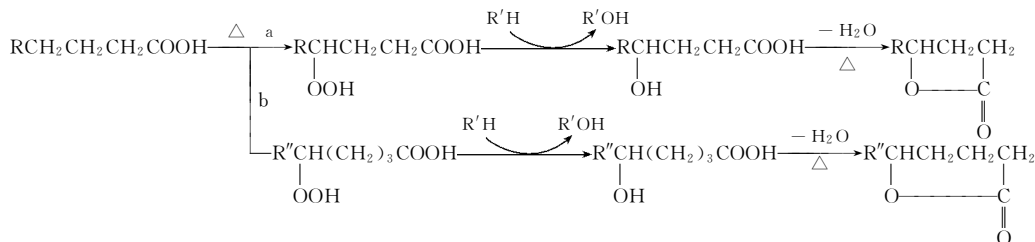


图 4-23 饱和脂质热氧化降解形成内酯途径

间的脱水反应,生成以呋喃类化合物为主的嗅感物质,并有少量的内酯类、环二酮类等物质形成,其中戊糖通过 β 消去反应脱水生成的主要产物是2-呋喃醛,而己糖生成的产物则以5-羟甲基-2-呋喃醛(HMF)为主。该反应途径与Maillard反应中生成糠醛的途径相类似,如果继续受热,则单糖的碳链发生裂解,形成丙酮醛、甘油醛、乙二醛等低分子嗅感物质,其典型的反应途径如图4-29所示。如果糖再在更高的温度下加热或受热时间过长,最后会形成焦糖色素。

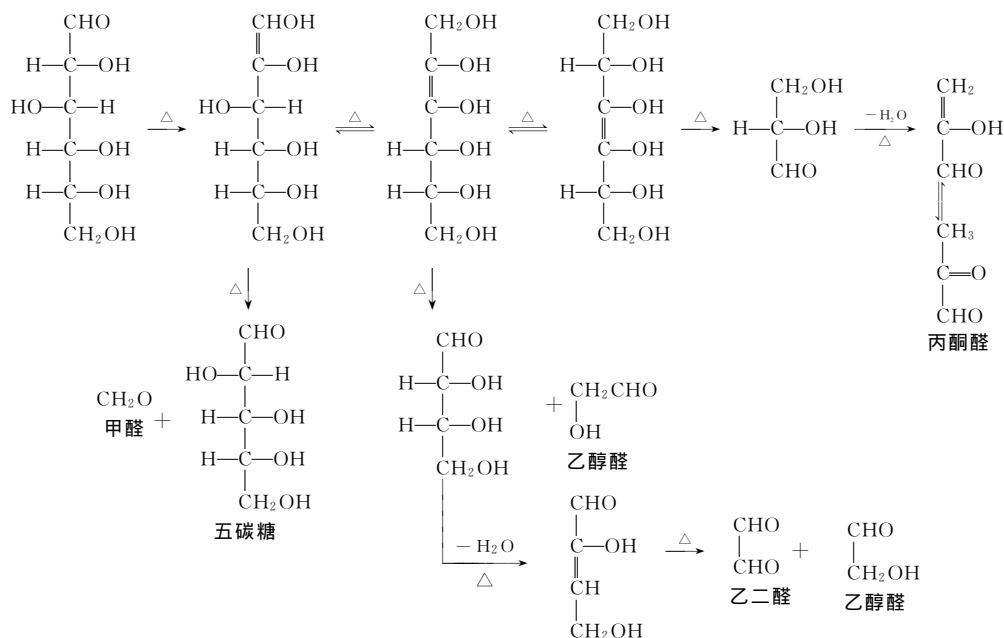


图 4-29 单糖热降解形成低分子醛类的途径

淀粉、纤维素等多糖,在高温下一般不经过熔融状态即进行热分解。在 400°C 以下时主要生成呋喃类、糠醛类化合物,同时还会生成麦芽酚、环甘素以及有机酸等低分子物质;若高温加热到 800°C 以上,则会进一步生成多环芳烃和稠环芳烃化合物,其中不少物质具有一定的致癌性。

4.1.2.4 硫胺素的热降解与嗅感物质的形成

纯的硫胺素并无嗅感,很多商品制剂有气味,主要是由于其降解产生的挥发性物质所形成的。硫胺素热降解产物非常复杂,主要有呋喃类、咪唑类、噻吩类和含硫化合物等。Ho等和Werkhoff等对硫胺素的降解途径进行了详细研究,提出了硫胺素降解途径。Guntert等经研究后提出了硫胺素热降解反应的机理和途径(如图4-30所示),其中被报道的部分物质气味品质如下:3-乙酰基-1,2-二硫杂戊烷(A),肉香、洋葱香、香菇香、肝香;4,5-二甲基噻唑(B),肉香、烤香、坚果香、清香、禽肉香;2-甲基四氢噻吩-2-硫醇(C),肉香、硫香、热带果香、美洲茶栗香;2-甲基-4,5-二氢噻吩-3-硫醇(D),肉香;2-甲基-4,5-二氢呋喃-3-硫醇(E),烤肉香;2-甲基噻吩-3-硫醇(F),烤肉香;双(2-甲基-3-噻基)二硫(G),硫香、铁腥香、橡胶香、弱肉香。

Werkhoff等设计了由胱氨酸、硫胺素、谷氨酸盐、抗坏血酸和水组成的模型肉体系,在pH 5.0、 120°C 条件下加热0.5h,进行挥发性硫化物的形成和特征研究,他们确切地表征了70种硫化物,其中有19种具有肉香味或其他气味,有4种已经从天然的熟牛肉中鉴定

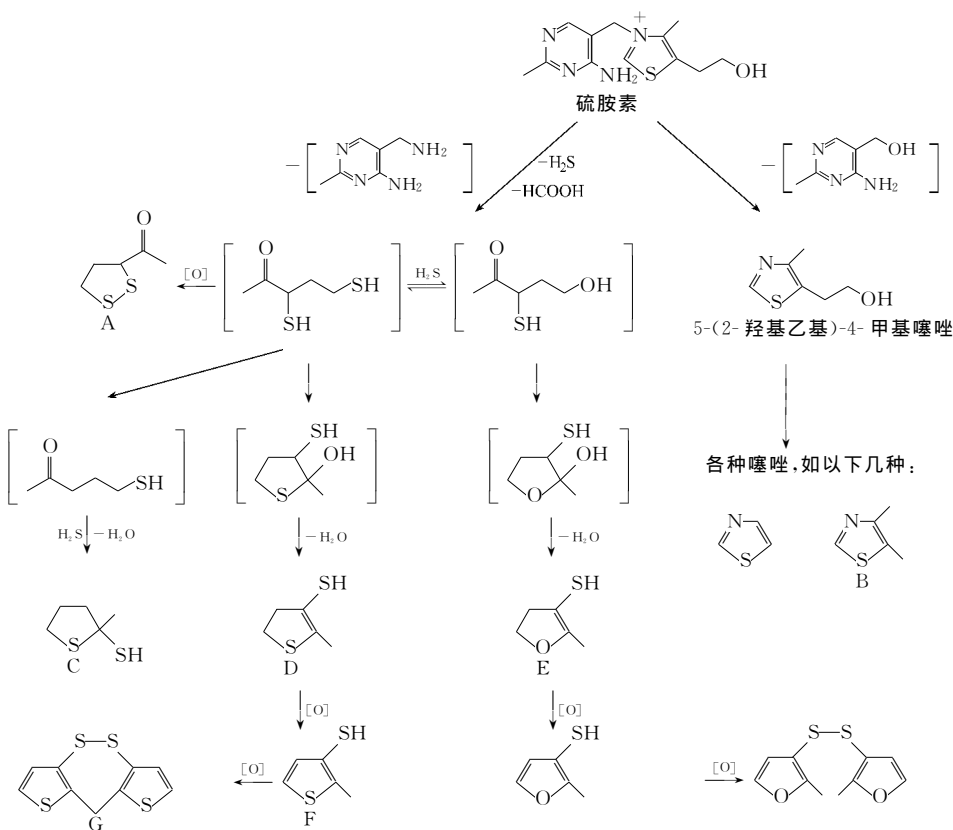


图 4-30 硫胺素热降解形成嗅感物质的机理和途径

出来, 即 2-甲基呋喃-3-硫醇、双 (2-甲基-3-呋喃基) 二硫、2-甲基-3-[(2-甲基-3-噻吩基) 二硫]-呋喃和 1-(甲硫基)-乙基硫醇。其中 2-甲基-3-[(2-甲基-3-噻吩基) 二硫]-呋喃是采用由上述模型体系中获得的信息通过追溯的方法鉴定出来的, 是该项体系的主要成分。1-[(2-甲基-3-噻吩基) 硫]-乙基硫醇和 1-[(2-甲基-3-呋喃基) 硫]-乙基硫醇是新鉴定的化合物, 它们在水中的风味阈值小于 $0.05\mu\text{g}/\text{kg}$, 分别是 2-甲基噻吩-3-硫醇和 2-甲基呋喃-3-硫醇与乙醛、 H_2S 反应形成。由硫胺素生成的大多数化合物的途径已经提出, 从这些途径中可以看出硫胺素是肉香化合物形成的重要前体。

4.1.2.5 抗坏血酸的热降解与嗅感物质的形成

抗坏血酸极不稳定, 在热、氧或光照条件下均易降解生成糠醛及低分子醛类化合物, 下面分别介绍抗坏血酸在有氧和无氧两种条件下的降解途径。

(1) 有氧热降解途径 抗坏血酸在有氧条件下受热, 逐步发生脱水 and 脱羧作用, 除形成糠醛外, 还会有乙二醛、甘油醛等低分子醛类的形成, 其热降解途径如图 4-31 所示。该途径生成的糠醛类化合物是烘烤后的茶叶、花生香气以及熟牛肉香气的重要组成成分之一, 生成的低分子醛类本身既是嗅感物, 也很易再与其他化合物反应生成新的嗅感成分。

(2) 无氧热降解途径 抗坏血酸在无氧条件下热降解的主要产物是糠醛, 该途径如图 4-32 所示。

4.1.2.6 类胡萝卜素的热降解与嗅感物质的形成

类胡萝卜素是不太稳定的物质, 在贮藏加工过程中易受热或被氧化而降解。研究资料表明, 新鲜茶叶与加工后的茶叶相比, 鲜叶中的类胡萝卜素含量较多, 而 β -紫罗酮衍生物等含

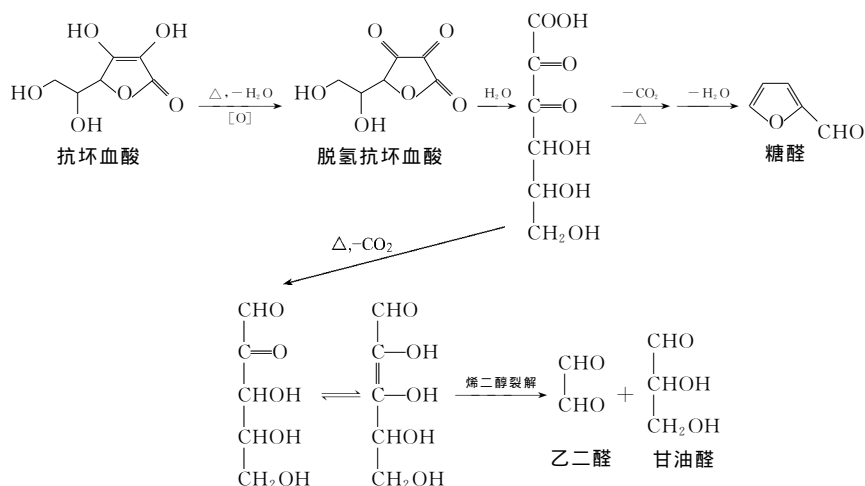


图 4-31 抗坏血酸有氧热降解途径

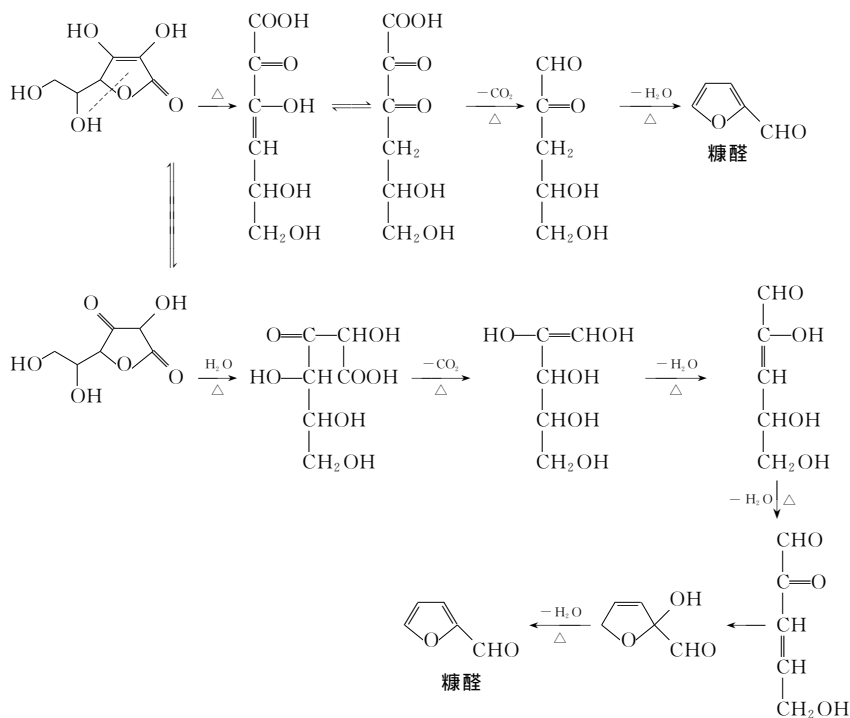


图 4-32 抗坏血酸无氧热降解途径

量较少；而加工后的茶叶则刚好相反，这说明， β -紫罗酮衍生物来源于类胡萝卜素在茶叶加工中的热降解。类胡萝卜素的热降解产物除了 β -紫罗酮（具有紫罗兰香气）外，主要的还有5,6-环氧紫罗酮、茶螺烯酮、二氢猕猴桃内酯、 β -大马宁酮等。这些物质形成的主要途径如下。

- (1) β -紫罗酮的形成途径 类胡萝卜素热降解形成 β -紫罗酮的途径如图 4-33 所示。
- (2) β -大马宁酮的形成 类胡萝卜素热降解形成 β -大马宁酮的途径如图 4-34 所示。
- (3) 醛、酮类化合物的形成 类胡萝卜素可通过热氧化降解作用产生烯醛、烯酮类物质，这类物质的形成途径如图 4-35 所示。

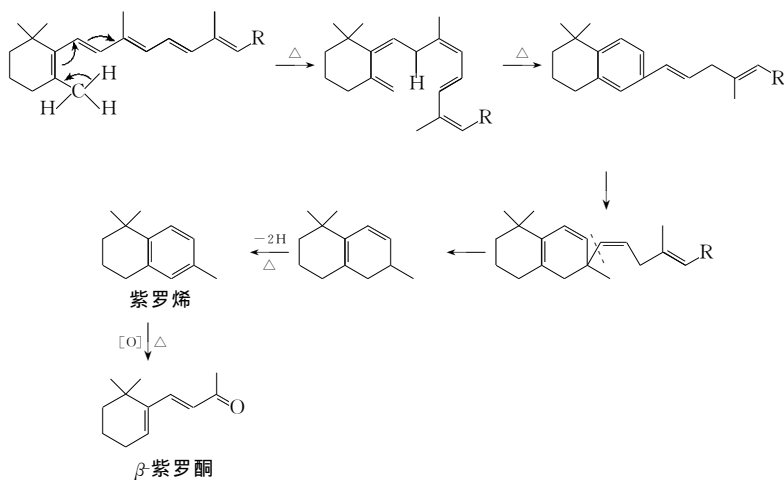


图 4-33 类胡萝卜素热降解形成 β-紫罗酮途径

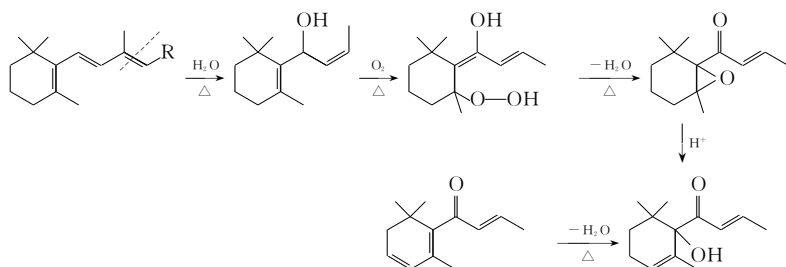


图 4-34 类胡萝卜素热氧化降解形成 β-大马宁酮途径

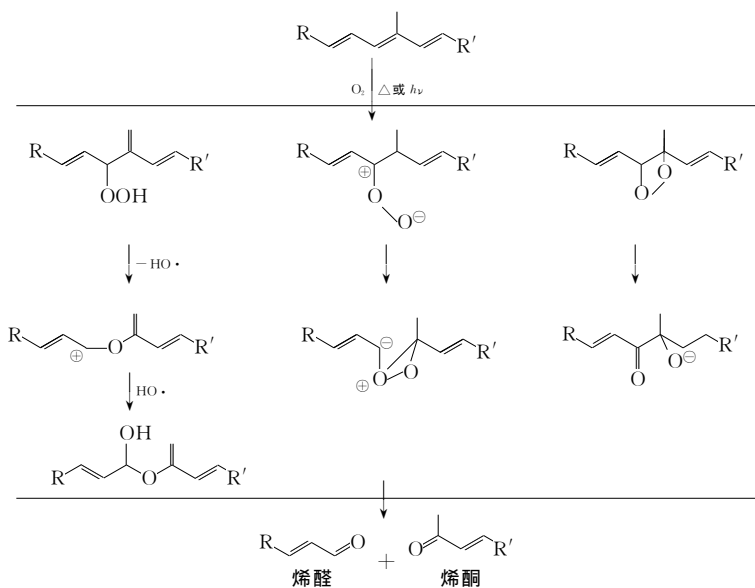


图 4-35 类胡萝卜素热氧化降解形成醛、酮类化合物途径

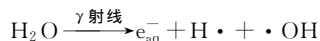
4.1.3 γ 射线照射与嗅感物质的形成

食品辐射保藏是利用原子能射线的辐射能量进行杀菌，是一种冷加工处理方法，食品内不会升温，处理得当则不会引起色、香、味方面的明显变化，该法具有很好的应用前景，已

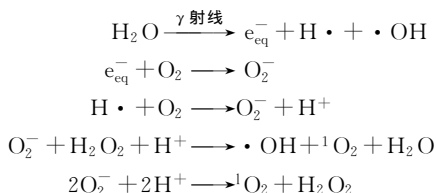
在新鲜肉类及其制品、水产品及其制品、蛋及蛋制品、粮食、水果、蔬菜以及其他加工产品中应用。但当剂量较高时,常常会产生“照射臭”的异味,甚至有些食品在低剂量照射时也会产生异味。照射臭的发生受剂量、温度、食品组成、物态、含水量、pH、氧气等多种因素的影响。射线照射产生嗅感物质的机理,主要是通过自由基的引发而产生的。

4.1.3.1 γ 射线照射与自由基及活性物质的产生

食品内都含有水分,在受到 γ 射线照射时,不同含水量条件下产生自由基的方式也有差异。在含水量较高的食品中,如基质浓度在 1mol/L 以下时,主要是水分子在 γ 射线的作用下生成水合电子 (e_{aq}^-)、氢自由基 ($\text{H}\cdot$) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$),该反应可用如下反应式来表示:



这些一级生成物都很活泼,能进一步与溶液中的食品成分相互作用而生成嗅感物质。在含水量较少的食品中,如基质浓度在 1mol/L 以上时,除了会发生上述反应外,一级生成物还会相互作用而形成各种离子:



反应过程所生成的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、超氧阴离子 (O_2^-)、单线态氧 (${}^1\text{O}_2$) 等都是反应能力很强的活性物质,很容易再与食品组分相互作用。

4.1.3.2 自由基、活性物质与食品组分的相互作用

羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 是一种氧化能力很强的物质,能与食物中的糖类、蛋白质、氨基酸、脂肪、核酸等成分作用,引起电子移动、拉出氢而发生反应。例如,它可以从葡萄糖分子中的 C—H 键处随机地拉出氢 ($\text{H}\cdot$),生成六种葡萄糖自由基,这些自由基又会进一步发生各种反应而生成挥发性的低分子化合物,该反应如图 4-36 所示。

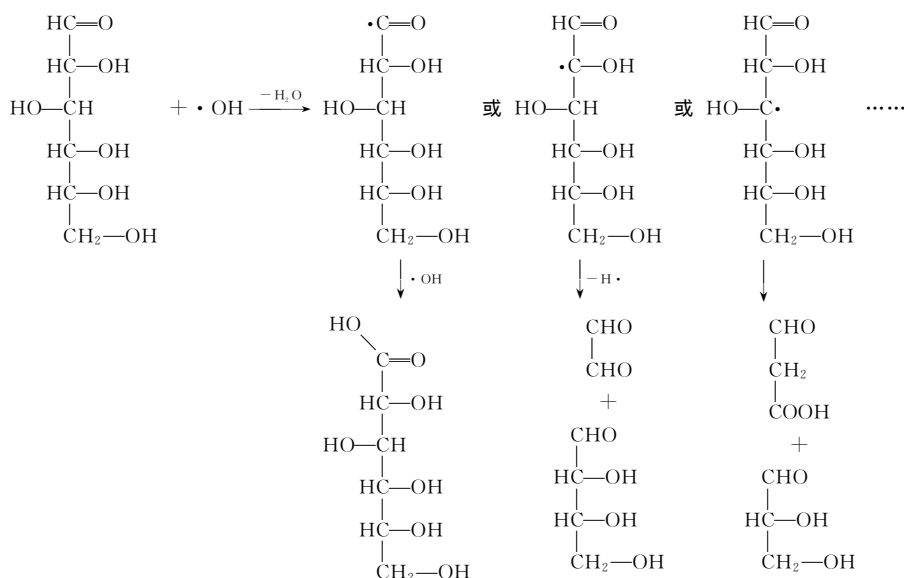


图 4-36 羟基自由基与葡萄糖的作用

油脂受到辐射后,产生烷基自由基和过氧化物自由基,然后在 α -C 两旁的碳碳键处发生断裂,形成各种羰化物,该反应如图 4-37 所示。如该反应过程的中间体有不饱和脂肪酸自

由基, 还易发生形成二聚体的反应。

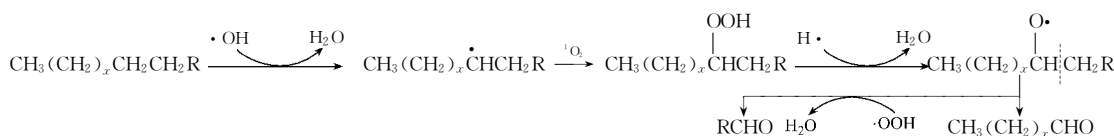


图 4-37 自由基、活性物质与饱和油脂的作用

水合电子 (e_{aq}^-) 对糖类、脂肪分子中的烷基、氢氧基等虽然没有活性, 但对肽链却有亲和力, 能与氨基酸、蛋白质相互作用, 特别是半胱氨酸、胱氨酸、甲硫氨酸等含硫化合物易与水合电子作用, 产生硫化氢, 该反应如图 4-38 所示。人们为了防止洋葱贮存时发芽, 在入贮前常用射线照射, 照射后的洋葱催泪性辣味减少, 风味受到一定程度的影响, 这与含硫化合物发生上述反应有关。照射时产生的自由基和中间体, 在贮存过程中还会继续与食品组分发生反应, 所以照射洋葱的剂量越高、贮存时间越长, 其风味变化越大。

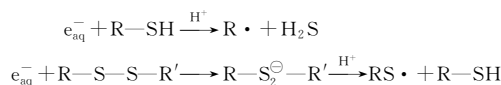


图 4-38 水合电子与含硫化合物的作用

食品的照射臭就是由上述一系列反应中生成的挥发性化合物所形成。据报道, 肉类在辐照后生成的嗅感物质就在 100 种以上, 主要有 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的烷烃、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ 的烯烃、 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ 的二烯烃、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{20}$ 的炔烃、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 的醇类、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 的醛类、 $\text{C}_3 \sim \text{C}_6$ 的酮类、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 的硫醇类、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_6$ 的硫醚和二硫化物等。其中烃类和羰化物主要来源于脂肪的降解, 而硫化物和芳香族化合物 (如苯和甲苯等) 则主要来源于蛋白质的降解。牛肉中不同组分被辐照后产生的主要嗅感物质依次如下。

牛肉蛋白质: 甲硫醇、二甲基二硫化物、苯、甲苯、硫化氢;

牛脂肪: $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 的正烷烃、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{15}$ 的正烯烃、羰化物;

牛肉脂肪蛋白: $\text{C}_1 \sim \text{C}_{14}$ 的正烷烃、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{15}$ 的正烯烃、羰化物、硫化物。

4.1.4 可见光照射与嗅感物质的形成

可见光的能量比 γ 射线低, 在一般情况下不足以引起食物基本成分的化学变化。但当在光照的同时又有氧气存在时, 有可能发生光氧化反应, 尤其是当食品内含有易被光分解的物质时, 可见光照射就更易发生光氧化作用生成嗅感物质。牛奶中含有核黄素, 经日光照射后容易产生“日光臭”; 大豆油中含有叶绿素时, 在日光照射下也容易发生光敏反应, 形成不良嗅感。很多食用色素都是光敏物质, 所以有时也被称为光敏色素。

光敏氧化反应首先生成氢过氧化物中间体, 这种中间体因光敏剂的类型不同而异, 常见的作用方式有两种类型。如, 油酸甲酯在有食用色素赤藓红存在时, 能使基态氧 $^3\text{O}_2$ 变成激发态氧 $^1\text{O}_2$, 并使油酸的双键发生加成, 得到两种氢过氧化物。但油酸甲酯在有左旋黄素色素存在的条件下, 发生光敏氧化反应, 该反应是单纯的自动氧化反应, 生成 4 种氢过氧化物。由于两种途径所得到的氢过氧化物不同, 所以在以后的反应中生成的挥发性低分子化合物的种类也不一样。试验表明, 不仅含有不饱和脂肪酸残基的油脂会发生光敏氧化, 其他各种不饱和化合物也会发生这种反应, 尤其是食物中含有萜烯类化合物, 当发生光敏氧化反应时, 会直接使其香气的性质和强度发生较大改变。有研究结果表明, 有 β -类胡萝卜素存在时, 能阻止基态氧被激发成激发态, 使光敏氧化反应停止。由于 β -类胡萝卜素对激发态氧有净化作用, 故这类物质也称为猝灭剂。目前, 对于光敏氧化和香气成熟机理相关性的研究报道不多, 有待于进一步研究。

4.2 果蔬生长、成熟和贮存过程中嗅感物质的形成

果蔬中香气成分的生物合成由于其参与反应的前体物质不同,反应的途径也不一样,本节按反应前体物质分别进行介绍。

4.2.1 以氨基酸为前体的嗅感物质的生物合成

(1) 支链氨基酸 在各种水果和蔬菜的嗅感成分中,都发现含有低碳数的醇、醛、酸、酯等化合物,合成这些嗅感物质的前体有很大一部分来自氨基酸,其合成的一般途径如图

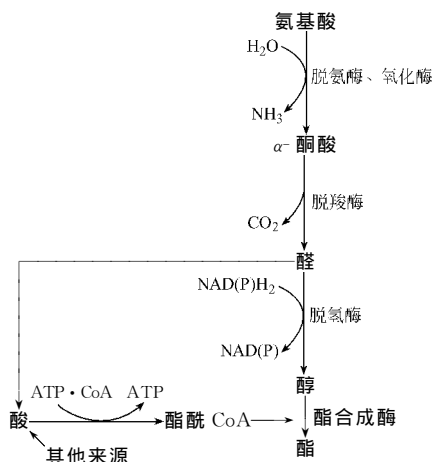


图4-39 以氨基酸为前体生成酯的一般途径

4-39所示。有实验表明,当将 α -酮酸加入草莓匀浆中后,可以检出在酶催化下生成的物质是比加入的 α -酮酸少一个碳原子的醛和醇。这一现象在草莓从生到熟的各个阶段所采集的匀浆内都存在,但只有在催色期以后的成熟草莓匀浆中才能检出由这种醇基所形成的酯类。这说明在生草莓中,酯合成酶尚不具有活性,而且这时也没有检出酯的另一基质——低级游离脂肪酸。

香蕉、苹果、洋梨、猕猴桃等水果是靠催熟来增加香气的,这些嗅感物质随着水果在后熟过程中呼吸高峰期的到来而急剧生成。例如香蕉,随着蕉皮由绿色变成黄色,其特征香气物质乙酸异戊酯等酯类含量迅速增加。洋梨的特征风味物质2,4-癸二烯酸酯的含量,也是在呼吸高峰期

后2~3d时升到最高值,这时洋梨吃起来风味也最好。苹果的特征风味物之一异戊酸乙酯也是在后熟中形成。有研究者认为,苹果和香蕉的上述特征风味成分,就是以支链氨基酸——L-亮氨酸为前体生物合成的,其反应机理如图4-40所示。

在番茄成熟过程中,异戊醇、乙酸异戊酯、异丁酸或丁酸异戊酯等的含量均有所增加,其中关键物质是异戊醛。曾有人将带有示踪 ^{14}C 的亮氨酸加入到新鲜的番茄粗提物中,得到含有 ^{14}C 的异戊醛;而将该亮氨酸加入煮沸后的番茄粗提物中却无上述现象。这说明在番茄内由亮氨酸生成异戊醛具有酶促反应性质,也证实了图4-40所示的反应机理。

有些蔬菜的特征嗅感成分中含有吡嗪类化合物,如甜柿子椒和豌豆含有2-甲氧基-3-异丁基吡嗪,生菜和甜菜含有2-甲氧基-3-仲丁基吡嗪,叶用莴苣和土豆含有2-甲氧基-3-异丙基吡嗪等。这类化合物可以在植物体内生物合成,某些微生物(如假单胞菌属菌株)也能产生这类物质,其前体物质也是支链氨基酸,该反应途径如图4-41所示。

除亮氨酸外,植物还能将其他类似的氨基酸按上述途径进行生物合成。如存在于各种花中的具有玫瑰花和丁香花芳香的2-苯基乙醇,就是由苯丙氨酸经上述途径合成。此外,某些微生物,如酵母、产生麦芽风味的乳酸链球菌等也能催化上述途径的反应,转变大部分氨基酸。

(2) 芳香族氨基酸 很多水果的嗅感成分中包含有酚、醚类化合物,如香蕉内的茴香素和5-甲基丁香酚、葡萄和草莓中的桂皮酸酯,以及某些果蔬中的草香醛等。目前普遍认为,这些嗅感物质的前体是芳香族氨基酸,如苯丙氨酸、酪氨酸,其形成途径如图4-42所示。由于这些芳香氨基酸可由莽草酸生成,所以有时也将这个化合物合成过程称为莽草酸途径,通过这个途径还可以生成与香精油有关的香气成分。烟熏食品的香气,在一定程度上也是以这个途径中的某些化合物为前体。

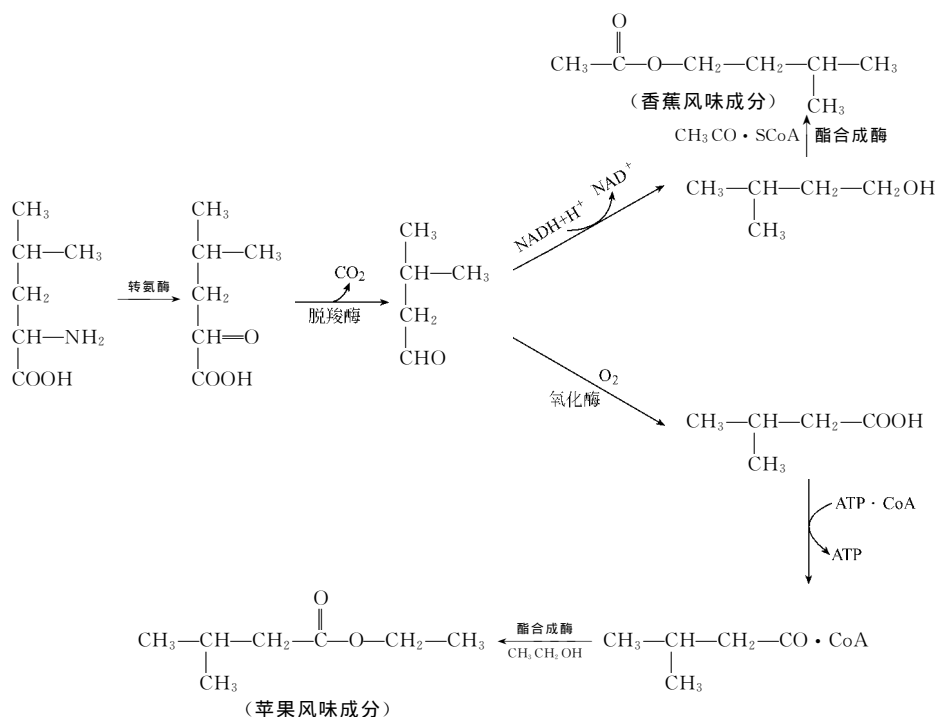


图 4-40 由亮氨酸生成异戊酸酯和异戊醇酯的途径

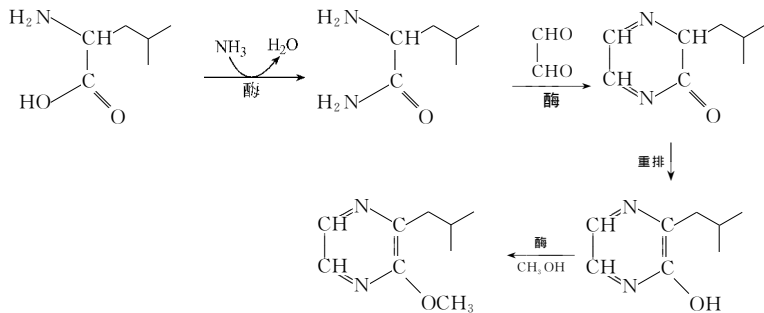


图 4-41 由亮氨酸生成吡嗪类化合物途径

(3) 含硫氨基酸 葱、蒜、韭菜的主要特征嗅感成分是硫化物, 目前普遍认为这些硫化物是以半胱氨酸为前体的生物合成产物, 该反应途径如图 4-43 所示。由半胱氨酸生成的烃基次磺酸不稳定, 在酶的催化作用下可以发生缩合、降解、重排、环化等反应, 生成各种葱属植物的特征嗅感物质。当 R 基为烯丙基 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$) 时, 形成蒜素 (二烯丙基硫代亚磺酸酯), 呈现出刚切开的大蒜气味, 其在酶或热的作用下, 会进一步降解生成三硫、二硫化合物及硫醚等, 从而表现出大蒜在存放或烹调后的愉快香气。有时大蒜在长期存放后会产生苦味或其他异味, 则是由于其降解产物烃基硫代磺酸进一步降解生成的产物引起, 如图 4-44 所示。当 R 基为丙烯基 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$) 和丙基时, 上述反应生成的硫化物主要呈现出洋葱气味。丙烯基次磺酸在葱酶的催化下, 1min 内即生成有催泪性的气体——S-氧化硫代丙醛, 所以在刚切开洋葱时会有强烈的催泪性嗅感。当 1~2h 后, S-氧化硫代丙醛会进一步形成丙醛或 2-甲基-2-戊烯醛, 这时刺激性嗅感消失, 呈现出醛和烯醛的特有气味。这一系列反应如图 4-45 所示。

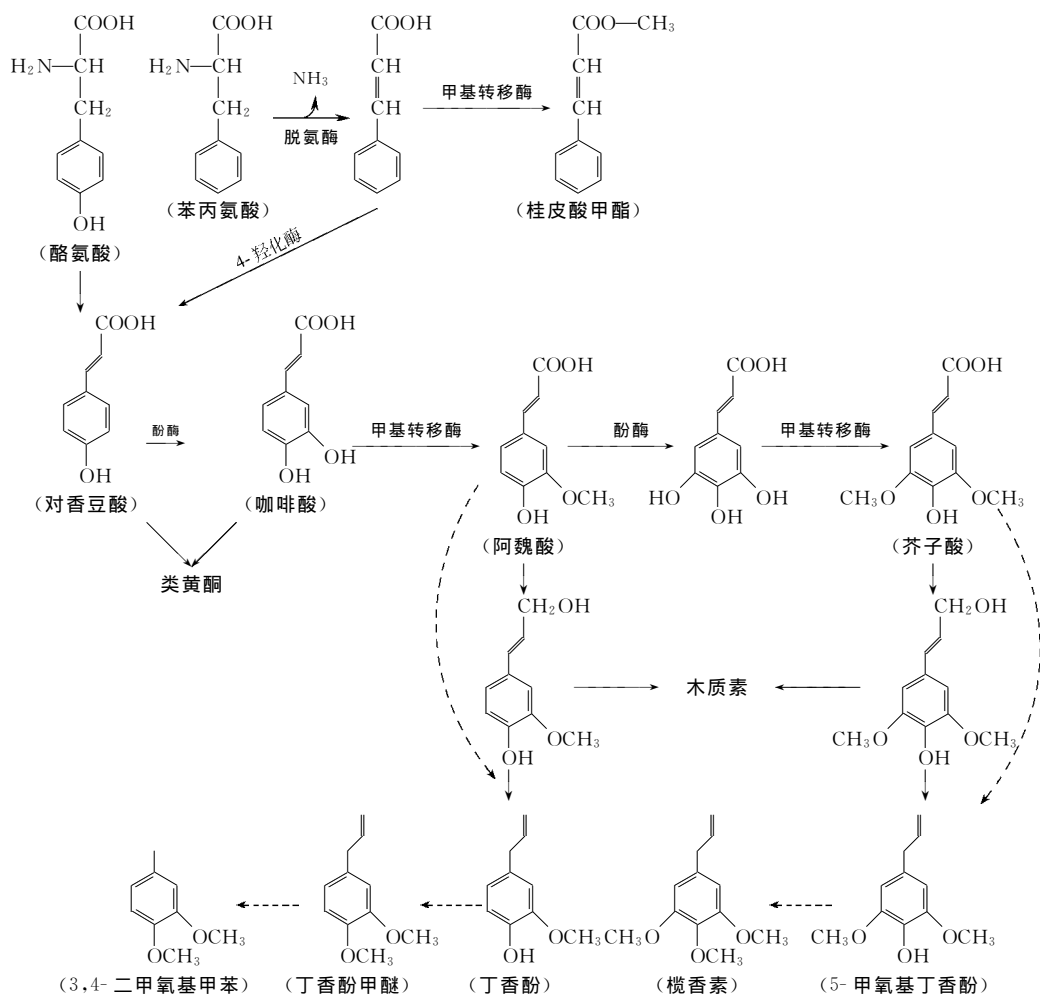


图 4-42 水果中酚醌类化合物的生物合成途径 (莽草酸途径)

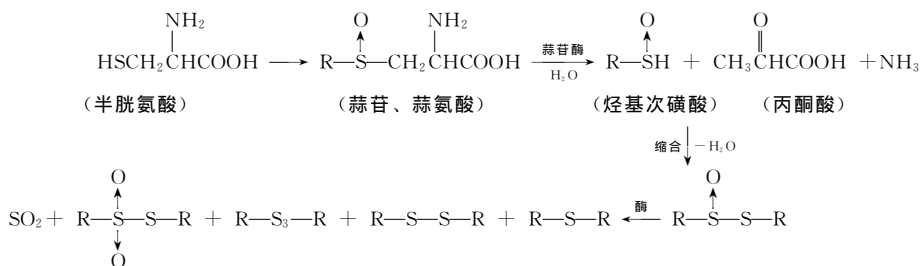


图 4-43 由半胱氨酸形成葱属植物特征嗅感物质（硫化物）途径

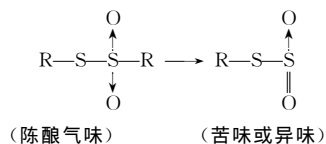


图 4-44 大蒜长期存放产生苦味或异味途径

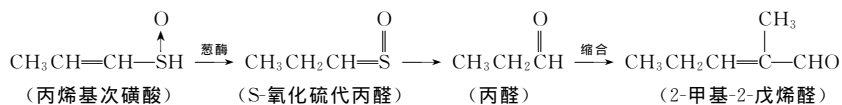


图 4-45 洋葱催泪成分形成及消失反应途径

当 R 基为甲基和正丙基时, 其降解得到的硫化物则表现出细香葱气味。由此可见, 以半胱氨酸为前体形成的产物中, 只有丙酮酸是个稳定的化合物。因此有人认为, 可以通过测定丙酮酸的含量来衡量葱属蔬菜制品的风味强度。

在甘蓝、芦笋、海藻等的嗅感成分中含有甲硫醚, 有人认为这是以生物体内的甲硫氨酸为前体合成的, 其可能的合成途径如图 4-46 所示。

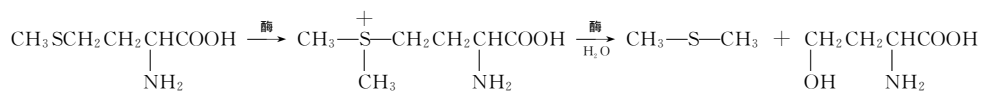


图 4-46 甘蓝、芦笋、海藻等形成甲硫醚的途径

4.2.2 以脂肪酸为前体的嗅感物质的生物合成

在水果和一些瓜果类蔬菜的嗅感成分中常发现有 C_6 和 C_9 的醇、醛类 (包括饱和或不饱和化合物) 以及由 C_6 、 C_9 的脂肪酸所形成的酯。这些香气物质大多数以脂肪酸为前体通过生物合成。这类在酶催化下由不挥发的前体物质生成多种挥发性嗅感物质的现象, 目前已引起了人们的关注, 按其催化酶的不同, 可将反应分为两类, 分别是由脂肪氧合酶和脂氧化酶催化的反应。

(1) 由脂肪氧合酶催化产生嗅感物质的途径 有关这条合成途径的研究报道相对较多。研究者发现, 与脂肪在单纯的自动氧化中产生的脂肪臭不同, 由脂肪酸经酶促反应生物合成的嗅感物质通常具有独特的芳香, 作为前体物的脂肪酸多为亚油酸和亚麻酸, 该反应的一般途径如图 4-47 所示。

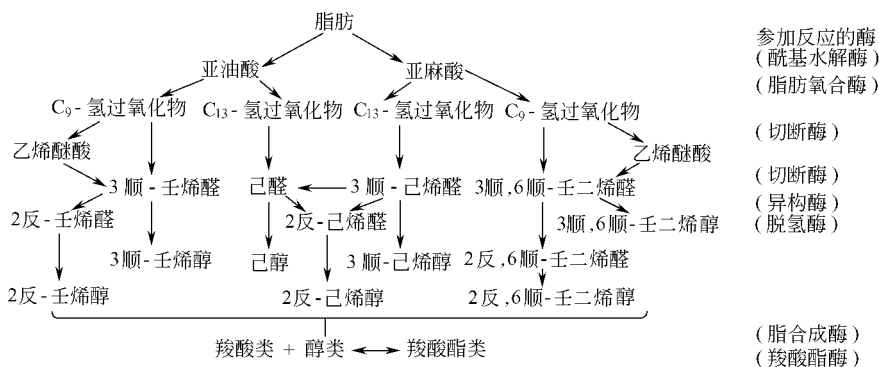
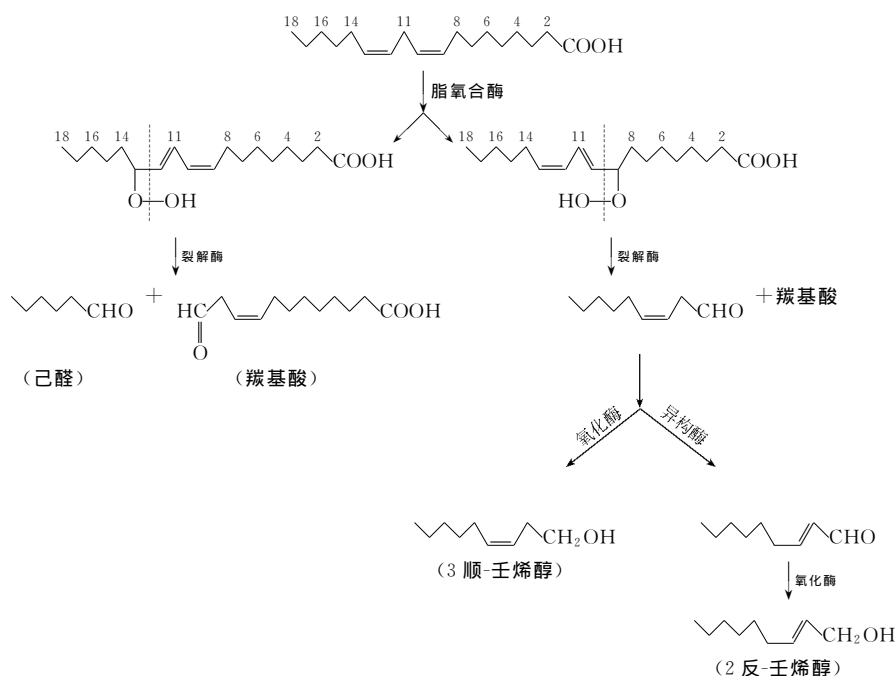
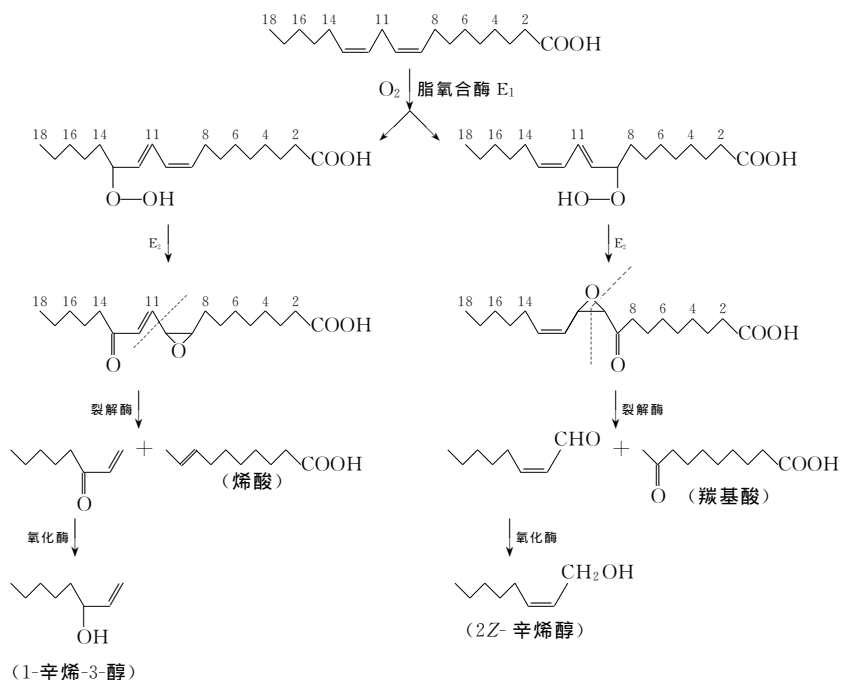


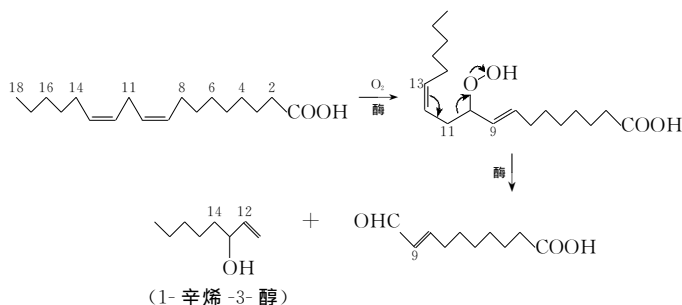
图 4-47 以脂肪为前体生成 C_6 和 C_9 的醛、醇类及相应的酯类的途径

① 亚油酸途径 己醛是苹果、葡萄、草莓、菠萝、香蕉和桃子的嗅感成分, 2-反-壬烯醇 (醇) 和 3-顺-壬烯醇是香瓜、西瓜等的特征香味物质。这些 C_6 和 C_9 的嗅感物质可以亚油酸为前体在氧合酶催化下合成, 该途径如图 4-48 所示。脂肪酸分子断裂后还生成了羧基, 但后者并不影响嗅感。在这里, 酶的去区域化作用对上述反应的引发是必须的, 并且随着后续反应的进行, 水果的香气也随着时间的变化而发生改变, 因为醇的阈值比相应的醛高。一般说来, C_6 化合物 (通常是伯醇和醛类) 产生青草气味, C_9 化合物 (通常也是伯醇和醛类) 往往呈现出甜瓜和黄瓜的香气, 而 C_8 化合物 (通常是仲醇和酮类) 则具有紫罗兰般的嗅感。

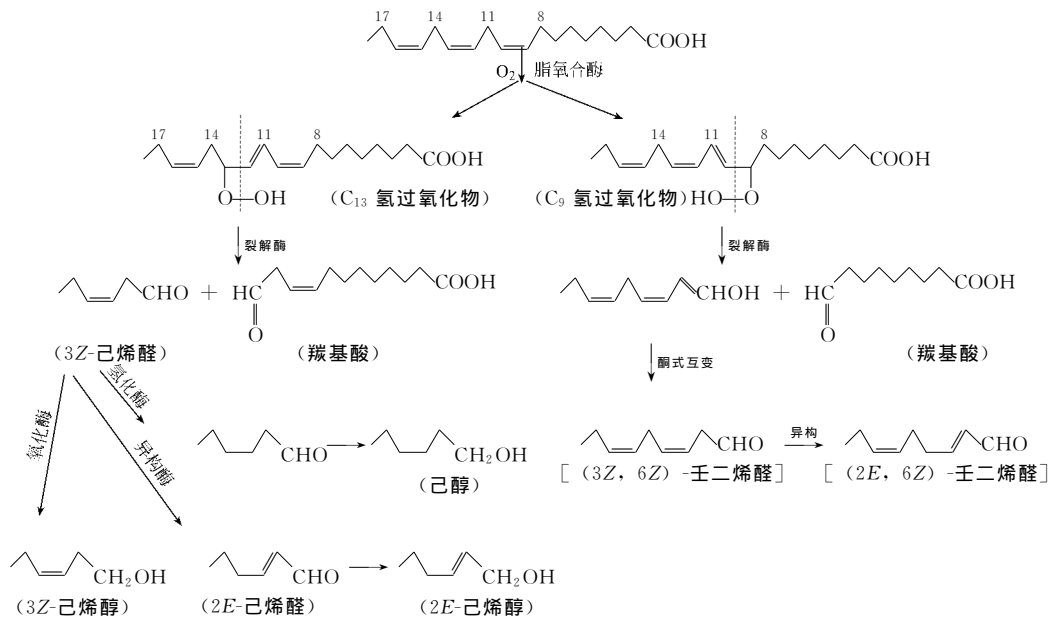
在食用香菇的特征嗅感物中有 1-辛烯-3-醇、1-辛烯-3-酮、2-辛烯醇等挥发性成分。Tressl 等认为, 这些含 C_8 和 C_{10} 的嗅觉感物的形成途径如图 4-49 所示。但 Wurzenberger 等

图 4-48 以亚油酸为前体生成 C₆ 和 C₉ 醛、醇类的途径图 4-49 以亚油酸为前体合成 C₈ 和 C₁₀ 醛、醇类的途径 (一)

的实验表明,亚油酸的 C₁₃-氢过氧化物在蘑菇匀浆中仅发现有相应的羧基酸,并未检出 1-辛烯-3-醇,同时用同位素标记的亚油酸 C₉-氢过氧化物也不能看作是辛烯醇的前体物质。因此,他们认为在香菇中可能存在着另一条亚油酸裂解途径——C₁₀-氢过氧化物中间体途径,该途径如图 4-50 所示。

图 4-50 以亚油酸为前体合成 C_8 和 C_{10} 醛、醇类的途径 (二)

② 亚麻酸途径 在黄瓜、番茄等蔬菜中含有的嗅感化合物包括有 C_6 和 C_9 的饱和及不饱和醛、醇，这些物质除了可以亚油酸为前体通过前述途径合成外，还可以亚麻酸为前体进行生物合成，该途径如图 4-51 所示，其产物 3Z-己烯醇和 2E-己烯醛是番茄的特征香气成分，而 (2E, 6Z)-壬二烯醛 (醇) 则是黄瓜的特征香气成分。

图 4-51 以亚麻酸为前体合成 C_6 和 C_9 烯醛、烯醇的途径

(2) 由 β 氧化产生嗅感物质途径 梨、杏、桃等水果在成熟时都会产生令人愉快的果香，这些香气成分很多是由长链脂肪酸经 β 氧化衍生而成的中碳链 ($C_6 \sim C_{12}$) 化合物。如由亚油酸通过 β 氧化途径生成的 (2E, 4Z)-癸二烯酸乙酯，该物质是梨的特征嗅感物质。在这个途径中，还同时生成了 $C_8 \sim C_{12}$ 的羟基酸，这些羟基酸能在酶催化下环化，生成 γ -内酯和 δ -内酯，这些 $C_8 \sim C_{12}$ 的内酯具有明显的椰子和桃子的特征芳香。自然成熟的水果比人工催熟的香，如自然成熟的桃子中内酯 (尤其是 γ -内酯) 的含量增加很快，其酯类和苯甲醛的含量比人工催熟的桃子多 3~5 倍，这与相关酶的活性有关。

4.2.3 以羟基酸为前体的嗅感物质的生物合成

在柑橘类水果及其他一些水果中都含有烯萜类化合物，包括开链萜和环萜是这些水果的重要嗅感物质。这些烯萜是生物体内通过异戊二烯途径合成的，其前体据认为是甲瓦龙酸

(一种 C_5 的羟基酸)，该物质在酶催化下首先生成焦磷酸 2-异戊烯酯 (DMAPP)，然后再分成两条不同的途径进行合成，这一系列反应如图 4-52 所示。这些反应的产物大多呈现出天然芳香，如柠檬醛、橙花醛是柠檬的特征香气成分，苧烯是酸橙的特征香气成分， β -甜橙醛是甜橙的特征香气成分，诺卡酮是柚子的重要嗅感物质。

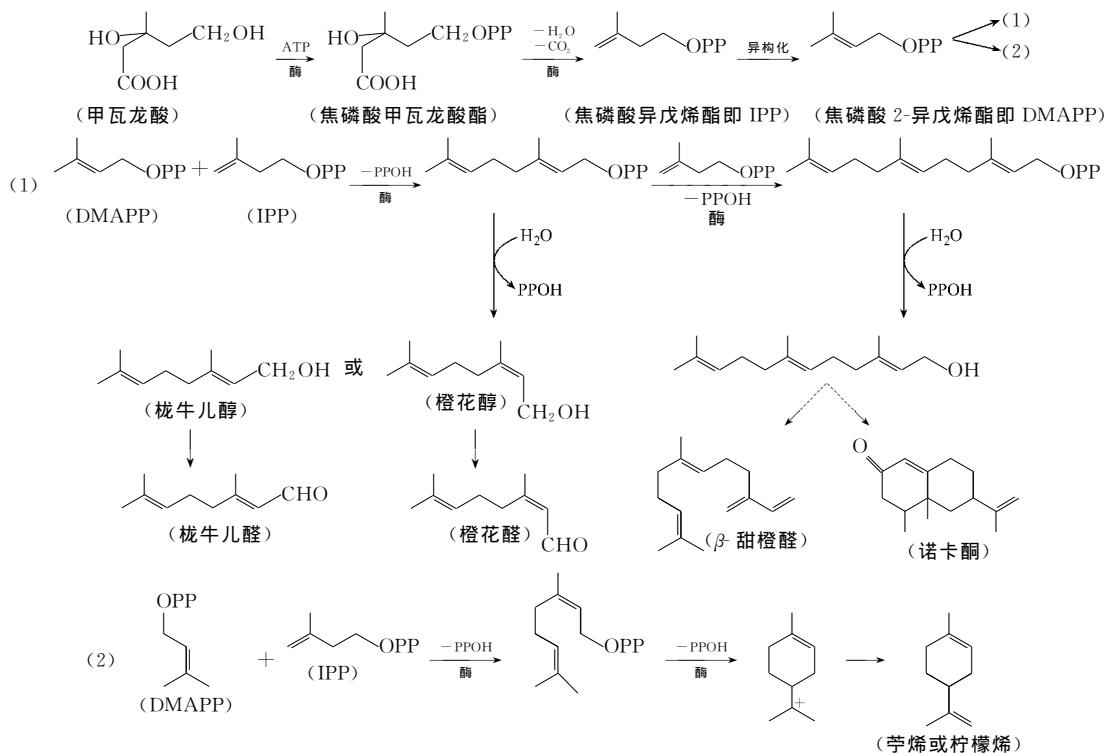


图 4-52 由异戊二烯生物合成萜类化合物途径

4.2.4 以单糖、糖苷为前体的嗅感物质的生物合成

在水果中存在大量的各种单糖，它们不但构成了水果的味感成分，而且也是许多嗅感成分如醇、醛、酸、酯类的前体物质，其生物合成途径如图 4-53 所示。即单糖经无氧代谢生成丙酮酸后，再在脱氢酶催化下氧化脱羧生成活性乙酰辅酶 A，而后分两条途径合成酯：一是在醇转酯酰酶催化下生成乙酸某酯；另一是在还原酶催化下先生成乙醇，再合成某酸乙酯。

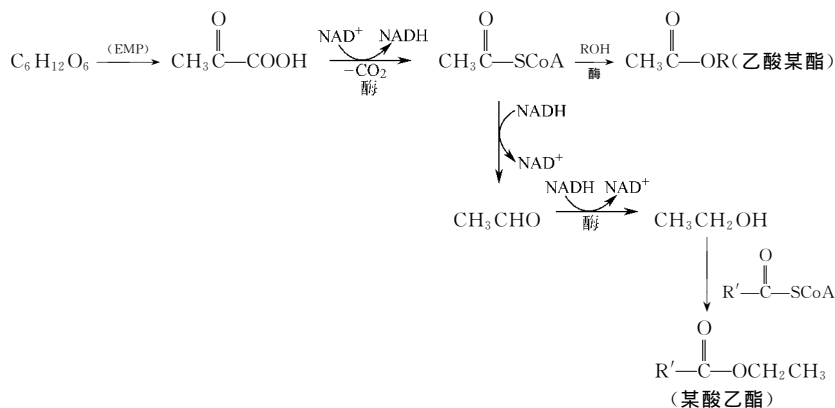


图 4-53 以单糖为前体生物合成酯类途径

十字花科蔬菜的特征嗅感物质有异硫氰酸酯、硫氰酸酯及一些腈类化合物。一般认为, 这些嗅感物质的前体是糖苷, 即芥子油中的黑芥子素(黑芥子硫苷酸)。该生物合成途径如图 4-54 所示, 其中的 R 基多为烯丙基、丙烯基、丙基、丁烯基等。如洋白菜中的硫苷, 可在酶的作用下生物合成异硫氰酸烯丙酯、二甲(丁)基硫醚、甲硫醚等特征香气成分; 萝卜的温和辛辣气味的主要风味物质 4-甲硫基-3 反-丁烯基异硫氰酸酯; 芥菜和辣根的主要特征风味物质 α -苯乙基异硫氰酸酯和烯丙基异硫氰酸酯; 花椰菜的主要风味成分 3-甲硫基丙基异硫氰酸酯和 4-甲硫基丁腈, 以上这些风味物质都是通过图 4-54 所示的途径合成的。

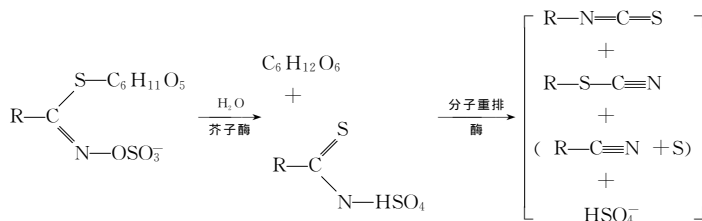


图 4-54 以黑芥子素为前体生物合成嗅感物质(异硫氰酸酯等)途径

4.2.5 以色素为前体的嗅感物质的生物合成

某些蔬菜的嗅感物质能以色素为前体进行生物合成, 如番茄中的 6-甲基-5-庚烯-2-酮和法尼基丙酮, 可由番茄红素在酶的作用下裂解形成, 该途径如图 4-55 所示。

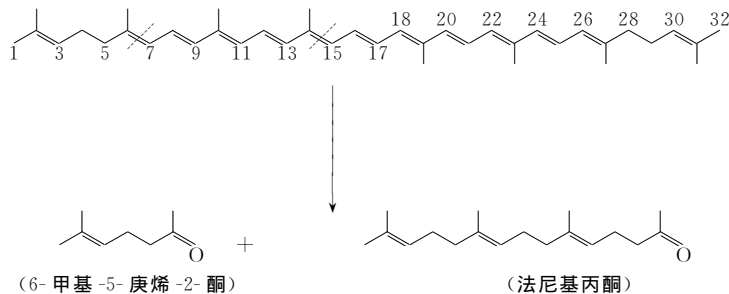


图 4-55 以色素为前体生物合成酮类物质途径

4.3 微生物转化过程中嗅感物质的合成

人类很早以前就知道了一些微生物生长过程中能产生出香味, 长期以来人们也把描述香味的方法用于某些微生物的分类。随着有机化学领域中一些仪器分析手段的应用和改进, 如气相色谱和质谱分析方法, 越来越多的微生物风味挥发物得以鉴定。实际上, 微生物能生产很多种类的风味物质, 比较典型的风味物质种类如表 4-3 所示。本节对微生物产生的几种典型风味物质的途径和机理进行介绍。

(1) 萜烯类化合物 通常是赋予精油特殊香味的重要组分, 它们由异戊二烯单体组所构成, 可以是开链的、环状的、饱和的或不饱和的等各种形式。产萜烯的微生物大多是真菌, 多见于腐烂的松木上, 属于子囊菌类和担子菌纲。

(2) 内酯类化合物 其与味觉感应有关系, 如它们与果味、椰子味、奶油味、甜味或坚果味有关。目前这类物质主要通过化学法合成, 但采用微生物法生产此类化合物将比化学法

合成更有优越性，特别是生产具有旋光性的内酯。例如，土壤真菌绿色木霉（*Trichoderma viride*）在简单生长培养基上可产生出具有浓郁椰子味的物质，其主体化合物是 6-戊烷基-2-吡喃酮，其浓度可达 170mg/L，而用化学法合成该化合物则需经过 7 步完成；香气掷孢酵母（*Sporobolomyces odours*）可通过发酵产生 4-癸内酯，浓度可达 1.6mg/L，该物质具有强烈的桃香味。

表 4-3 微生物发酵法形成的典型香味化合物

化合物种类	发酵用微生物	典型香味产物
萜烯类化合物	大多是真菌,多见于腐烂的松木上,属于子囊菌类和担子菌纲,如长喙壳菌(<i>Ceratocystis</i>)	香茅醇,香叶醇,里那醇,橙花醇等
内酯类化合物	土壤真菌绿色木霉(<i>Trichoderma viride</i>),香气掷孢酵母(<i>Sporobolomyces odours</i>)	6-戊烷基-2-吡喃酮(椰子香味),4-癸内酯(桃香味)
吡嗪类化合物	谷氨酸棒杆菌(<i>Corynebacterium glutamicum</i>)	4-甲基吡嗪
酯类化合物	乳酸菌(<i>Lactostreptococcus</i>),假单胞菌(<i>Pseudomonas</i>),帚状地霉(<i>G. penicillatum</i>)	乙酸乙酯,丁酸己酯,己酸乙酯,异戊酸异戊酯

(3) 吡嗪类化合物 该类物质是加热食品中所具有的典型的香味组分，它可赋予特殊的焙烤风味或坚果风味。例如，它存在于焙烤的坚果、咖啡、可可豆、焙烤制品和肉制品中。在正常情况下，这类化合物是通过美拉德反应（羰氨缩合的褐变反应）形成的，但从蔬菜中也能分离出吡嗪类化合物，它们具有豌豆或新鲜蔬菜的鲜味。有一些微生物也能合成吡嗪类化合物，如谷氨酸棒杆菌（*Corynebacterium glutamicum*）能产生 4-甲基吡嗪。将吡嗪类化合物加入到食品中，能使食品产生坚果味、咖啡味、巧克力味和香蕉味等。

(4) 酯类化合物 该类物质具有迷人的水果香味，是水果中的主要香味物质，但水果中含量很低，大部分为 1~100mg/kg。早在一个世纪以前，人们就首次合成了这类风味物质，并且已经知道可通过微生物法生产。常见的此类微生物有乳酸菌，假单胞菌，帚状地霉等，它们可产生乙酸乙酯、丁酸己酯、己酸乙酯、异戊酸异戊酯等酯类化合物。

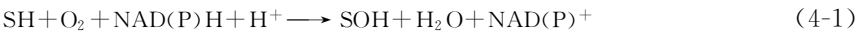
随着生物技术的不断发展，微生物基因工程技术在风味物质的合成方面已表现出巨大的潜力，具有很好的应用前景。

4.3.1 单萜的微生物转化反应

与微生物单萜生物降解有关酶的信息比较少，研究较多的是恶臭假单胞菌（*Pseudomonas putida* ATCC17453）的与（+）-和（-）-樟脑降解途径有关的酶。最近被纯化和鉴定的与单萜降解有关的酶有：里那醇单氧化酶、 α -萜品醇单氧化酶和 α -萜品醇脱氢酶等。

4.3.1.1 与氧化还原酶有关的转化反应

(1) 单加氧酶催化的羟化反应 一般来讲，类萜烯比它们的萜烯碳氢化合物对应物具有更好的风味特征，因此，便宜的、易行的萜烯碳氢化合物的羟化，如（-）- α -蒎烯和（+）-柠檬油精，是生物转化研究的目标反应之一。单加氧酶催化反应可将氧分子中的一个原子引入单萜底物，反应如式(4-1)所示。



到目前为止，催化羟化反应的 3 个萜烯单加氧酶已经被纯化和鉴定，它们分别是来自恶臭假单胞菌（*Pseudomonas putida*）、催化（+）-樟脑转化成（+）-5-外-羟基樟脑的樟脑单加氧酶；来自恶臭假单胞菌的变种 *incognita*、催化里那醇转化成 8-羟基里那醇的里那醇单加氧酶；来自假单胞菌（*Pseudomonas* sp.）、催化 α -萜品醇转化成 7-羟基- α -萜品醇的萜品醇单加酶。与到目前为止报道的大多数 P-450 酶相反，樟脑单加氧酶、里那醇单加氧酶和萜品醇单加氧酶是可溶的，这使得纯化操作更加容易。所有的这些酶都由三个组分组成：一个

是催化从 NADH 释放电子的 FAD-黄素蛋白还原酶；另一个是在黄素蛋白和细胞色素 P-450 之间起电子传递作用的铁硫蛋白；第三个是催化底物氧化的细胞色素 P-450 组分。来自铜绿假单胞菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 的甲基、异丙基苯单加氧酶的 P-450 组分、P-450_{cym} 也已经被纯化。

近年来,不少研究者对到目前为止发现的特性最佳的 P-450 酶,从其底物专一性、立体专一性或选择性和区域选择性等方面进行了广泛的研究。除了天然底物的外-羟化作用外,在 (+)-樟脑的 C₅ (见图 4-56),这个酶也能以天然异构体 70% 的比率羟化 (-)-樟脑,结果得到相反立体化学定位的羟基化合物。这表明,尽管酶是立体专一性的,但没有立体选择性。立体选择性差可能与底物中的手性碳原子是从羟化位置上移去的两个碳原子有关,(-)-樟脑的羟化也会形成 (-)-2,5-二酮蒎烷,可能是由于形成的 (-)-5-外-羟基樟脑的羟化,后者一个碳原子上有两个羟基 (见图 4-56),因此在化学上是不稳定的,能重排形成酮并释放出水。除了樟脑的羟化,P-450 酶也催化几种结构类似物的羟化 [在某些情况下是 (+)-樟脑结构类似物的对应物],以及 5,6-二氢樟脑和 5-甲烯基樟脑的环氧化。

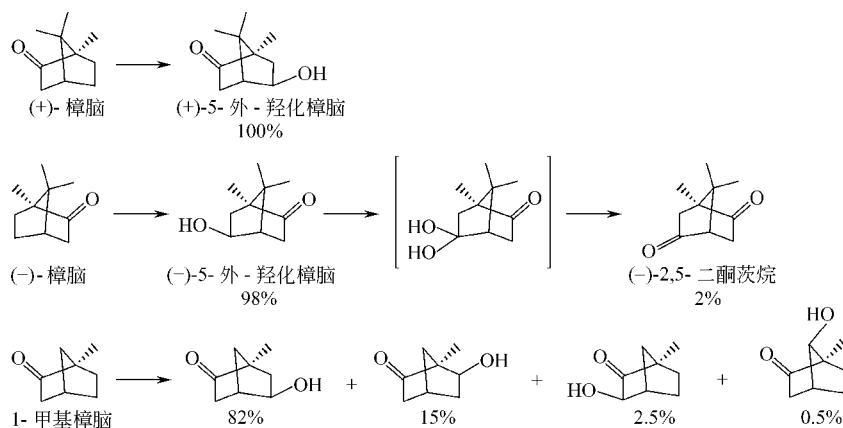


图 4-56 恶臭假单胞菌的纯樟脑单加氧酶催化的反应

樟脑单加氧酶催化氧化天然底物 (+)-樟脑时,显示出严格的区域专一性,但当酶催化几种与樟脑类似的底物羟化时,区域选择性要低的多。例如,对于 1-甲基-降樟脑,P-450_{cym} 催化 4 个不同碳原子的羟化 (如图 4-56)。这些结果表明,所用底物与天然底物之间的差别越大,形成的羟化产物种类越多,这也可以解释为什么在有些完整的细胞和生物转化中,特别是次级代谢中,有许多不同的羟化产物形成,如图 4-57 所示。当催化“非天然底物”转化时,反应的立体专一性也相当低。

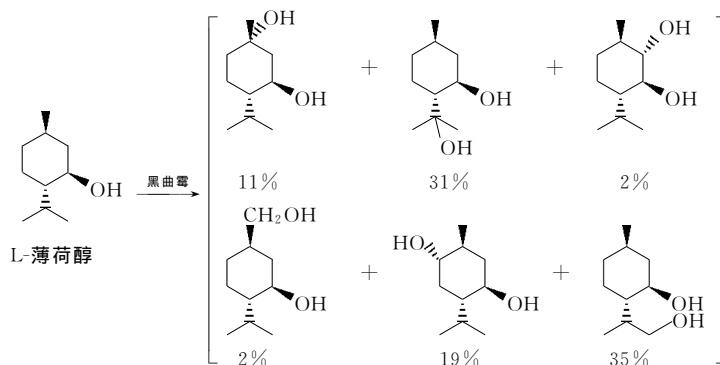
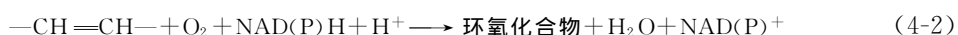


图 4-57 由黑曲霉催化的 L-薄荷醇羟化

里那醇单加氧酶也能催化广泛的底物类似物羟化, 通过两步氧化使里那醇变成 8-氧-里那醇。另一方面, α -萜品醇单加氧酶也能够催化几种取代的茴香硫醚的硫化氧化和几种苯乙烯的环氧化。

由于报道的 P-450 单加氧酶具有广泛的底物专一性, 这些酶可以被广泛应用于区域和立体专一性地生产手性合成纤维。因此, 含有这些酶的完整细胞也可应用于废水和废气的处理。

(2) 单加氧酶催化环氧化合物的形成 到目前为止, 报道的单萜环氧化合物的形式只有有限的几种情况, 该物质被认为是单萜二醇产生的中间化合物。目前, 已有一种催化单萜环氧化合物形成的单加氧酶的纯化报道, 该酶来自于 *Pseudomonas fluorescens* NCIMB11671 的 α -蒎烯单加氧酶, 其催化 α -蒎烯氧化成 α -蒎烯氧化物, 该反应依赖于 NADH、FAD 和 Fe^{2+} 。该酶也能催化柠檬油精 1,2-双键的环氧化。单加氧酶催化烯烃形成环氧化合物的反应见式(4-2)。



(3) 乙醇脱氢酶催化的转化反应 乙醇脱氢酶催化乙醇向乙醛或酮的转化反应见式(4-3)。



该反应是高度可逆的, 反应的方向受反应介质 pH 影响: pH 9 时该反应朝形成乙醛的方向进行; pH 7 时, 平衡朝形成乙醇方向进行。这种类型的酶对于简易的乙醛、香茅醛和柠檬醛的转化来生产香茅醇和香叶醇是十分有效的, 后者比与之相对应醛具有更强的风味特征。

在紫红红球菌 (*Rhodococcus rhodochrous* T1) 和恶臭假单胞菌 (*Pseudomonas putida* C1) 中与 (+)-和 (-)-樟脑有关的三个乙醇脱氢酶已被纯化。来自紫红红球菌的 6-内-羟基-樟脑乙醇脱氢酶已经被纯化为均一的结晶状态。这个乙醇脱氢酶的完整性需要有共价的金属离子, 其具有广泛的底物专一性, 能催化樟脑上 8 个可能的氢中的 6 个氧化, 而且能催化非取代的和 2-、4-甲基取代的环己醇的氧化。该酶催化在 (+)-和 (-)-樟脑降解中产生的对应醇中间产物的氧化。一个 5-外-和 5-内-羟基樟脑脱氢酶已经从恶臭假单胞菌中纯化出来。5-外-羟基樟脑脱氢酶是由两个 38ku 的亚基组成。研究发现这两个酶对 C_5 位具有绝对的立体专一性: 5-外-羟基樟脑脱氢酶不能催化 5-内-羟基樟脑的氧化, 5-内-羟基樟脑脱氢酶也不能催化 5-外-羟基樟脑的氧化。几个其他的在萜烷环上含有羟基的化合物也能作为这两个脱氢酶的底物。

另外两个萜烯醇脱氢酶也已经部分纯化, 分别是来自恶臭假单胞菌 (*P. putida* PL) 的紫苏子醇脱氢酶和来自恶臭假单胞菌 (*P. putida*) 的亚种 *incognita* 的里那醇-8-乙醇脱氢酶。研究发现这两个酶具有广泛的底物专一性。

最具有商业化潜力的乙醇脱氢酶催化反应的一个例子是薄荷酮到 L-薄荷醇的还原。天然的薄荷醇是从胡椒薄荷植物 *mentha piperita* 的香精油中分离得到的。胡椒薄荷植物在花开之前挥发油的含量最高, 这时 95% 的挥发油是 L-薄荷酮。不幸的是, 随着进一步的生长仅有 40% 的 L-薄荷酮转化为 L-薄荷醇, 而剩余的 L-薄荷酮转化成 D-新甲基- β -D-葡萄糖苷。因此, 还原 L-薄荷酮到 L-薄荷醇的分离过程在商业上是可行的。尽管已经报道几种微生物能够催化 L-薄荷酮到 L-薄荷醇的转化, 但在细胞的萃取物中没有检测到 L-薄荷醇的脱氢酶。近来, Kise 和 Hayashida 报道了用固定化 3- α -羟基类固醇脱氢酶催化从 L-薄荷酮连续生产 L-薄荷醇。这个依赖于 NADH 的酶已经从 *Celluomonas turubata* 中分离纯化并发现具有很好的稳定性。该酶以还原天然底物 5- α -17- β -雄(甾)烷醇-3-酮速率的 0.3% 还原 L-薄荷酮。在连续生产过程中 NADH 通过同样的酶催化甲基异丁基醇的氧化来再循环, 这样能产

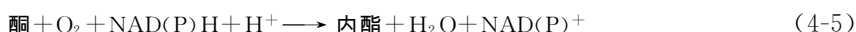
生 65g/L 的 L-薄荷醇。该连续系统的半衰期是 25 天。

(4) 还原酶催化的转化反应 由还原酶催化不饱和双键氢化是另一个生产具有重要感官性质的物质——单萜的有潜力的反应,该反应见式(4-4)。



到目前为止,研究者对单萜的还原进行了广泛的研究。黑曲霉(*Aspergillus niger*)和卵状假单胞菌(*Pseudomonas ovalis*)分别能够专一性地还原贡嵩萜酮和香芹酮的两种对映体,但已有的报道中没有对涉及酶进行鉴定。

(5) 内酯酶催化的转化反应 在单环和某些双环单萜的降解中,由一个单加氧酶催化的开环反应最先发生,该酶催化生物的 Baeyer-Villiger 反应,将一个氧原子插入邻近酮基的环上形成内酯,反应见式(4-5),具体反应过程如图 4-58 所示。



内酯是潜在的、一般具有悦人气味的、广泛应用于香料工业的化合物。目前,在几种商业化生物催化的内酯生产中,一般用羟基脂肪酸作为底物来形成内酯。这是发生在环化的单萜代谢过程中反应的逆过程。在单萜降解过程产生的这些内酯中,有一些在化学上是不稳定的,并自动开环。

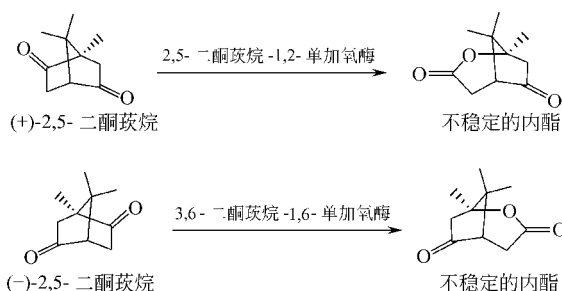


图 4-58 由恶臭假单胞菌(*Pseudomonas putida* ATCC17453)产生的 2,5-二酮莰烷-1,2-单加氧酶和 3,6-二酮莰烷-1,6-单加氧酶催化的反应

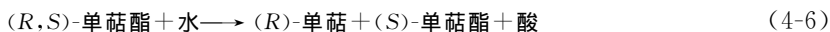
Baeyer-Villiger 单加氧酶是黄素蛋白,一般来讲是非常稳定的酶。到目前为止,所报道的大多数 Baeyer-Villiger 单加氧酶需要 NADPH 作为辅助因子。单萜降

解所涉及的 3 个 Baeyer-Villiger 单加氧酶已经被纯化,分别是 2,5-二酮莰烷-1,2-单加氧酶、3,6-二酮莰烷-1,6-单加氧酶和 2-氧- Δ^3 -4,5,5-三甲基环戊烯基乙酰 CoA 氧化酶。

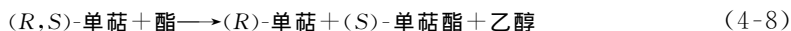
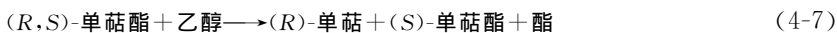
4.3.1.2 由水解酶催化的转化反应

水解酶(脂酶、酯酶)在生物催化中具有较宽的应用范围,这些酶显示出不同程度的立体选择性,而且当这些酶催化平衡反应时,能用于(光学活性)单萜的生产,具体反应见式(4-6)到式(4-10)。

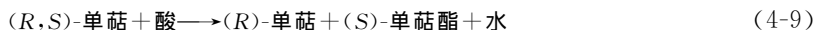
(1) 水解作用



(2) 内酯化



(3) 酯化



在水中,由水解酶催化的反应平衡朝着水解方向进行,因此,形成的酯产量减少。幸运的是,这些酶许多在有机溶剂中有活性(在提供水的情况下),故反应的平衡朝着形成酯的方向进行。用有机溶剂作为反应介质的另一个有利的方面是许多单萜在水中的溶解度很低。

对水解得到产品的产量、反应速率和立体化学构象的主要影响因素有以下 12 个。

① 所用的酶。

- ② 单萜底物。
- ③ 单萜底物的酯基。
- ④ 辅助底物。
- ⑤ 底物和辅助底物的浓度。
- ⑥ 底物与辅助底物的比率。

⑦ 酶所催化的反应。例如，由于传统的酯化反应在反应期间产生水，因此降低了产量，内酯化反应或用酐作为辅助底物则不会出现这种问题。

⑧ 当一个酶对底物和产物的亲和性和立体选择性不同时，反应的方向。

⑨ 有机溶剂的添加。在有些情况下，单萜底物既被用作底物又被用作溶剂。

⑩ 辅助溶剂的类型。特别是有光学活性的辅助溶剂。

⑪ 有机溶剂中水的含量。水对于维持酶的活性是必要的，但太多的水对于酯化反应的平衡有副作用。

⑫ 温度。

单萜醇的几种短链脂肪酸酯，如牻牛儿醇乙酸酯和香茅醇乙酸酯，是最广泛用于食品、化妆品和医药工业中作为风味和香料化合物的单萜。对于商业化生产来讲，从植物资源中萃取生产单萜常常太昂贵，因此，用水解酶进行的生物催化生产更具有吸引力，单萜酯的生产已经被广泛研究。

水解酶也广泛地应用于 L-薄荷醇的生产研究，已有几种香精油工业生产技术专利，包括利用细菌和真菌进行的甲酯生物转化。外消旋的薄荷醇能够通过化学方法来生产，如麝香草酚的还原。Yamaguchi 等用胶红酵母 (*Rhodotorula mucilaginosa*) 的诱变株，将 30% (±)-薄荷醇乙酸酯混合物进行不对称水解 24 小时，可产生 44g/L 的 L-薄荷醇，由于底物不是天然的，该过程不能产生天然的 L-薄荷醇。

尽管在某些情况下，脂酶或酯酶所催化的反应是用商业纯化的酶制剂进行的，但具有酯化单萜潜力的酶，目前只有一个被纯化。研究发现，来自于人苍白杆菌 (*Ochrobacterium anthropi*) 的羧化酯酶，其由两个亚基组成，能水解各种有机化合物的乙酸酯和丙酸酯，而且能水解 L-薄荷醇乙酸酯，但不作用于它的光学异构体。

糖苷酶也应用于单萜的生物氧化。由于许多单萜在植物中是以无味的糖苷形式存在，因此，糖苷酶能用于改善香精油的产量。

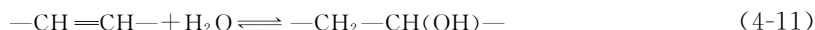
4.3.1.3 闭环和开环反应

单萜可以分为无环、单环和双环三种。在一些生物转化的研究中，已经发现了一些开环单萜的闭环。例如，在 Babicka 等的专利中，报告了香茅醛由绿青霉 (*Penicillium digitatum*) 环化成长叶薄荷醇和异构长叶薄荷醇。也有些商业化的报道，如由 *Botrytis cinerea*、*Pseudomonas incognita* 和 *Diplodia gossypina* 菌将里那醇转化成几种里那醇的氧化物。另外，还有报道介绍了 α -蒎烯转化成单环化合物柠檬油精和水合蒎醇。

目前，纯化的开环酶只有 α -蒎烯氧化裂解酶。具有商业化潜力的这种酶与 α -蒎烯单加氧酶结合使用来生成 isonovalal 已经被开发出来。

4.3.1.4 水化酶催化的转化反应

在水化酶催化下，将水与不饱和双键加成，反应如式(4-11)所示。



由水化酶催化单萜的转化可能是最重要的商业化过程之一，用这种方法，通过一个与辅助因子和氧无关的反应，能够生产商业上更感兴趣的类萜烯。催化反应的水化酶具有高度的专一性，而且有几种酶已经商业化。

只用一个水化酶进行的转化反应已经得到了较为详细的研究，如(+)-柠檬油精水化成

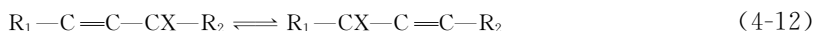
(+)- α -类蒎烯。与之相反,也有报道将 α -类蒎烯脱水生成蒎品油烯。

(+)- α -类蒎烯脱水酶已经从唐菖蒲假单胞菌(*Pseudomonas gladioli*)和产碱假单胞菌(*Pseudomonas alcaligenes*)中分离纯化出来。但不幸的是,该酶是膜结合的,这限制了它的进一步研究和使用的。

最近关于在脱氮条件下单蒎降解的报道值得注意,在厌氧条件下,活化底物的唯一方法是水化,一些令人感兴趣的、新颖酶的活性在这些微生物中可以被检测到。

4.3.1.5 丙烯基重排

丙烯基重排反应见反应式(4-12)。



在几种单蒎的生物转化研究中,已发现丙烯基重排反应。在所有的这些情况下,丙烯基重排导致一个仲醇的形成(如图4-59所示)。在由假单胞菌(*Pseudomonas* NOF-5)进行的薄荷烯醇的转化中,伯醇和仲醇结构都已从培养基中分离得到。但遗憾的是,该反应所涉及的酶还没有被鉴定。

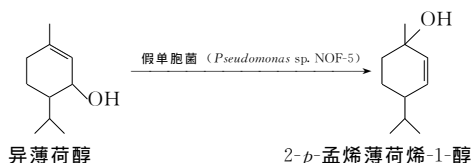


图 4-59 丙烯基重排形成仲醇

4.3.1.6 外消旋作用

外消旋酶催化光学活性化合物的外消旋作用如见式(4-13)。除非底物含有一个以上的手性中心,否则这些酶称为差向异构酶。



Noma 等报道了由假单胞菌(*Pseudomonas* IFO-3458)进行的(-)-异二氢贡嵩蒎酮转变成(-)-二氢贡嵩蒎酮差向异构化,该酶已被纯化,性质稳定。该酶还能催化异薄荷酮转化成薄荷酮的差向异构化。

4.3.2 内酯的微生物转化反应

内酯在自然界普遍存在,能从所有主要食物中分离得到。天然存在并且具有感官重要性的内酯一般有 γ -或 δ -内酯结构,而且一般是直链的,另外有一部分是大环状的。脂肪族内酯作为食物香味成分的重要性是基于它们本身特征性的感官感觉性质,这些性质包括:油性、桃仁味、奶油味、果汁味、胡桃味、椰子味、蜂蜜味等。由于它们具有很低的香味阈值(平均为0.1mg/kg),因此,内酯通常具有很高的香料价值。 γ -内酯多存在于植物中,而 δ -内酯则主要发现于动物产品中。

具有感官重要性的内酯常有8~12个碳原子,其中有些是许多食物(如草莓、桃子、杏子、乳制品、发酵食品等)中非常重要的香味成分,它们一般在水果成熟时、通过与脂肪酸有关的新陈代谢在植物体中产生。

许多微生物都能从头合成内酯,但遗憾的是,产量或浓度都非常低,每升发酵液只能得到几毫克甚至更少,这么低的产量常常限制了其在工业化生产中的应用,但还是有很多内酯合成系统得到了研究并被报道,包括酶法和/或微生物细胞法,其中与合成芳香性内酯有关的系统报道得最为详细,已有研究的重点是在对香料工业具有重要性的单个内酯上。表4-4列出了目前已知的微生物合成的各种内酯。

4.3.2.1 内酯的微生物发酵合成

从香料的角度来看,既能通过生物技术得到,又具有经济潜力的内酯中,最重要的是与辛酸、癸酸及十二烷酸有关的6个,其中 γ -癸内酯(又称4-癸内酯)最重要。

表 4-4 微生物合成的内酯

微生物种类	合成的内酯
<i>Candida globiformis</i>	5-癸内酯
<i>Candida pseudotropicalis</i>	5-癸内酯
<i>Ceratocystis moniliformis</i>	4-和 5-癸内酯
<i>Cladosporium butiri</i>	5-癸内酯
<i>Ischnoderma benzoinum</i>	4-丁内酯、4-戊内酯、4-己内酯、2-己烯-4-内酯、4-庚内酯、2-庚烯-4-内酯、4-辛内酯、2-辛烯-4-内酯
<i>Pityrosporum</i> sp.	4-辛内酯、4-庚内酯、4-十一碳内酯、4-壬内酯、4-癸内酯、4-己内酯、4-十二碳内酯
<i>Polyporus durus</i>	4-丁内酯、4-戊内酯、3-戊烯-4-内酯、4-己内酯、2-己烯-4-内酯、5-己烯-4-内酯、5-己内酯、2-庚烯-4-内酯、4-庚内酯、2-, 5-, 和 6-辛烯内酯、4-辛内酯、2-壬烯-4-内酯、2-癸烯-4-内酯、4-癸内酯
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	5-癸内酯
<i>Saccharomyces fragilis</i>	5-癸内酯
<i>Sarcina lutea</i>	5-癸内酯
<i>Sporobolomyces odorus</i>	4-癸内酯、5-癸内酯、顺-7-癸烯-5-内酯、顺-6-十二碳烯-4-内酯
<i>Trichoderma viride</i>	6-(戊基-1-炔)- α -吡喃酮、6-戊基-吡喃酮

(1) 4-癸内酯 目前，4-癸内酯通常是用 *Yarrowia lipolytica* 和其他微生物通过降解蓖麻油酸来生产。这个工艺起源于早期观察到 *Yarrowia lipolytica* 能进行蓖麻油酸 β -氧化作用，并形成 4-羟基癸烷酸（见图 4-60），即 4-癸内酯的开环结构。采用图 4-60 工艺得到的 4-癸内酯在第 4 位碳上环化，其手性中心存在于自然的 (R)-蓖麻油酸中，蓖麻油酸是蓖麻油中的主要脂肪酸，因此，这种方法得到的 4-癸内酯具有很高的光纯度，通常含有 98% 以上的 (+)-R-对映体。

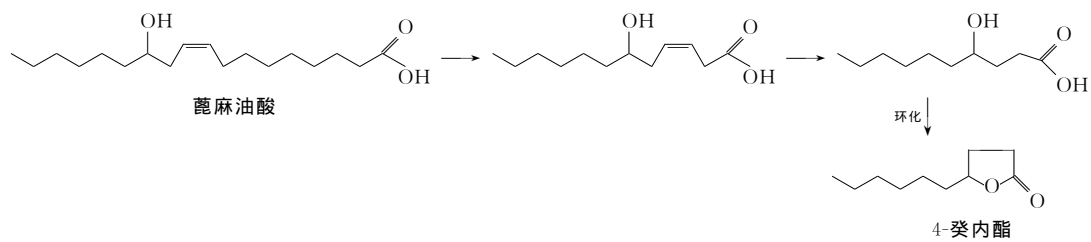


图 4-60 由改良的蓖麻油酸合成 4-癸内酯的路线

由 *Yarrowia lipolytica* 进行的蓖麻油酸到 4-癸内酯的转变已有详细研究。实验数据显示，在碳-碳双键被酵母还原前，蓖麻油酸首先进行了 3 个独立的 β -氧化循环，形成 6-羟基-3-十二碳烯酸（如图 4-60），然后由第 4 个 β -氧化循环把 6-羟基-3-十二碳烯酸转变为 4-羟基癸烷酸，进一步的氧化形成了 3, 4-二羟基癸烷酸，后者不能被酵母细胞用作碳源，因而在发酵液中积累或环化形成 3-羟基-4-癸内酯（见图 4-61）。

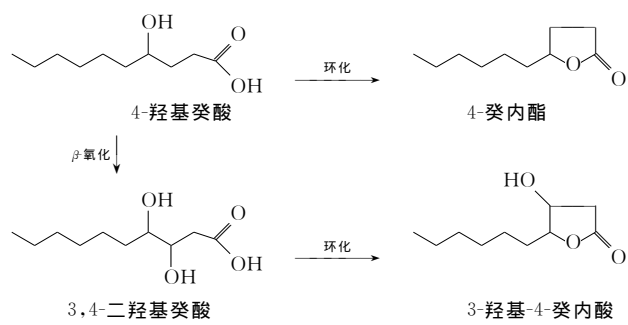


图 4-61 羟基癸酸转化为 4-癸内酯和 3-羟基-4-癸内酯

普通发酵液蒸馏和/或提取过程得到的初产品中主要是 4-癸内酯, 另有少量 2-和 3-癸烯-4-内酯, 这些不饱和内酯是在 3-羟基-4-内酯或者其线性前体 (3,4-二羟基癸酸) 的基础上脱水形成的, 这两种癸烯内酯的浓度必须很低, 因为它们会干扰 4-癸内酯的整体香味。研究报道的大部分微生物是酵母, 这些酵母都含有水解蓖麻油酸必需的合适脂酶活力, 能耐受脂肪酸而不受其抑制, 并且最重要的是能完成蓖麻油酸的部分 β -氧化以形成 4-羟基癸烷酸。这种工艺技术形成的最终产品含量一般为 5g/L 发酵液, 但有几篇报道认为 10g/L 的产品含量目标也可以达到。在以 *Yarrowia* 为菌种的发酵液中, 4-癸烷酸的环化作用在发酵过程中只完成了一部分, 因此, 为获得理想的产量, 必须通过酸化或/和加热来完全内酯化。

上述工艺的进一步发展是用烷基蓖麻油酸酯来代替蓖麻油作基质, 这样将简化生产工艺, 泡沫大幅度减少, 溶剂分离、产品提取也简单得多。蓖麻油酸也可以用多种真菌、酵母或细菌水解油酸得到, 但考虑到蓖麻油产量丰富, 这个方法在经济上是不合算的, 但这个思路对很难从自然资源中获得羟基脂肪酸来说还是具有一定意义的。

Cardillo 等宣称, 黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 和芳香芽枝霉 (*Cladosporium suaveolens*) 能以蓖麻油酸为基质产生 4-癸内酯和 4-辛内酯。同时报道的还有 *Phanerochaete chrysosporium* 和 *Pichia etchellsii* 这两种微生物。

Farbood 等从蓖麻油酸和蓖麻油生产 4-癸内酯和其他内酯的工艺, 利用嗜油假丝酵母 (*Candida petrophilum*) 把蓖麻油酸转化成多种羟基脂肪酸的混合物, 然后酸化和抽提回收, 在酸性条件下蒸馏这些羟基脂肪酸就能得到多种内酯, 其中主要是 4-癸内酯。

Cheetham 等申请了类似的专利, 利用 *Sporobolomyces odoratus* 和 *Rhodotorula glutinis* 来生产内酯, 这两种微生物都能通过 β -氧化进行蓖麻油酸的生物转化, 但两者都明显不如 *Yarrowia*, 其产品中 4-癸内酯的含量只有 0.6g/L。

真菌 *Monilia fructicola* 能把相应的脂肪酸转化成 4-癸内酯及 4-辛内酯, 可得到约 1g/L 含量的发酵液。

利用面包酵母还原 3-癸烯内酯, 是另外一种生物合成 4-癸内酯的新工艺。3-癸烯内酯是用蓖麻油生产 4-癸内酯时的副产物, 已证实这种不饱和内酯能被活性酵母转变成相应的 4-癸内酯。整个还原过程实际上还包括一个酶促的、具有构型专一性的同分异构步骤, 从而把非手性的基质转化成 (+)-*R*-癸内酯, 手性纯度大于 90%。用 D_2O 做还原实验表明, 最多有 4 个氘原子被结合进分子中。

(2) 5-癸内酯 天然奶油、椰子、白酒和许多水果如桃子、木莓、草莓中都有 5-癸内酯, 它呈现出奶油味、甜味、椰子味、牛奶味的香气特征。通过微生物的 β -氧化作用把蓖麻油酸成功转化成 (+)-*R*-癸内酯激发了人们寻找其他可以转化成内酯的羟基脂肪酸的兴趣, 这些脂肪酸可以在天然产品中找到, 如甜土豆与 Jalap 松香中含有 11-羟基棕榈酸和 3,11-二羟基肉豆蔻酸, 面包酵母能把这些酸转化成相应的 δ -内酯、5-癸内酯和 5-辛内酯 (图 4-62)。

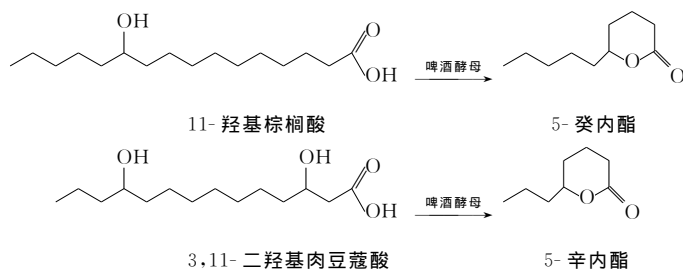


图 4-62 由啤酒酵母将羟基脂肪酸转变为 δ -内酯

5-癸内酯还能通过降解革兰酸(13-羟基-十八碳-9,11-二烯酸)生产,这种酸是一种称为 *Coriana nepalensis* 的植物种子油中的主要脂肪酸,最初报道能进行这种转化的微生物是芳香芽枝霉,其转化过程如图 4-63 所示。

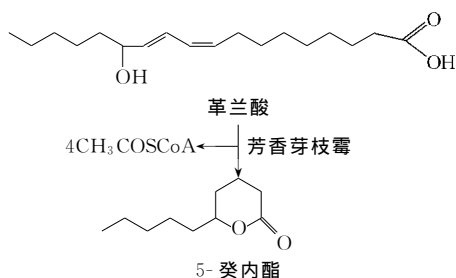


图 4-63 芳香芽枝霉将革兰酸转变成 5-癸内酯

脂肪酸的微生物水化是产生羟基脂肪酸这种中间产物的替代方法。毛霉(*Mucor*)的某些种类可以从相应的脂肪酸或它们的乙酯生产 γ -或 δ -内酯,而且其产物具有很高的构型一致性。但是,酶促水化作用的专一性非常有助于 γ -内酯的形成。

有些羟基脂肪酸可以通过还原相应的过氧化物得到,而过氧化物则通过氧合酶催化而来。氧合酶能把分子氧导入多不饱和脂肪酸的 1,4-间-戊二烯部分中去。例如用大豆氧合酶可以把亚油酸转化成革兰酸 [(+)-coriolic acid], 大规模的反应能产生近 25g/L 的过氧化脂肪酸。

大规模生产 5-癸内酯最诱人的一种方法是:通过微生物的还原作用把存在于一种 Mas-soi bark 油中的天然 α,β -不饱和内酯转化成相应的 5-癸内酯。这种油主要含有 2-癸烯-5-内酯(80%)、2-十二碳烯-5-内酯(7%)和苯甲酸苯酯(6%)。已发现有多种微生物能有效氢化上述两种不饱和内酯的环状双键,活性微生物有担子菌纲的真菌及面包酵母。约经过 16h 的发酵可得到大约 1.2g/L 的 5-癸内酯产品,副产物是 5-十二碳内酯,该转化过程如图 4-64 所示。这种反应机理已成为研究的热点。

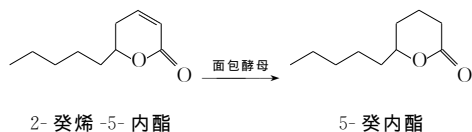


图 4-64 面包酵母还原 2-癸烯-5-内酯成 5-癸内酯

对用面包酵母在 D_2O 和 H_2O 中还原 2-癸烯

内酯得到的 5-癸内酯进行核磁共振(NMR)研究表明,双键饱和化涉及氢原子的反式加成,氢原子本身很大程度可从作为还原剂的 H_2O 中产生。

最初用面包酵母及其他一些真菌,包括 *Polyporus durus*、*Ischnoderma benzoium*、*Bjerkandera adusta*、*Poria xantha* 及 *Pleurotus ostreatus*, 进行 5-癸内酯的生物合成,已申请专利。另外也有报道用其他酵母进行类似的生物转化。

(3) 4-辛内酯 在啤酒、猪肉、热鸡肉、黄油和水果如木莓(山莓)、草莓和桃中都有 4-辛内酯,即 γ -辛内酯的存在,其呈现出一种甜味和很大的椰子汁回味。

生产 4-辛内酯最有效的方法是通过辛酸的专一性水化作用,这种生物转化作用由 Drawert 等首次报道,他们称可由甘油三酯片断转化成相应的 γ -内酯,使用的微生物是 *Lyporus durus*。

实际上,一种用毛霉菌从羧酸或其衍生物生产相应 γ -或 δ -内酯的类似技术已申请专利保护,该技术最适合于 4-辛内酯的生物合成。例如, *Mucor circinelloides* 能有效地把辛酸乙酯转化成 4-辛内酯,经过 40h 的发酵,其产物含量在发酵液中可达到 11g/L。

同样一种用被孢霉(*Mortierella*)进行生物转化的技术也已申请专利,用 *Mortierella isabellina* 能够把辛酸或辛酸乙酯转化成 4-羟辛酸,后者通过内酯化反应可得到具有高纯度度的 4-辛内酯。据报道,发酵液中的内酯产量可达 10g/L。

用黑曲霉(*Aspergillus niger*)、*Cladsporium suaveoleus*、*Phanerochaete chrysosporium* 及 *Pichia ethellsii* 来发酵富含辛酸的椰油也能得到类似的生物转化结果。

(4) 5-辛内酯 在肉制品、奶酪、水果(如菠萝和草莓)及发酵饮料(如葡萄酒和朗姆

酒)中,都含有5-辛内酯,即 δ -辛内酯,它呈现的是一种脂性、奶油香气感觉,并带有轻微的香兰素、似椰子的细微特征。

已知该内酯和许多其他 γ -和 δ -内酯的混合物是担子菌的次级代谢产物,当用霉菌(*Mucor*)或*Mortierella isabellina*以辛酸或辛酸乙酯为底物进行发酵时,5-辛内酯是一种副产物。合成这种香料化合物最有效的方法是通过3,11-二羟基肉豆蔻酸的 β -氧化作用,面包酵母能把该双羟基脂肪酸转化成5-辛内酯(如图4-62)。这种底物在甜土豆中就存在,很容易得到。

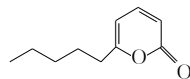
(5) 4-己内酯 4-己内酯(γ -己内酯)在自然界中广泛存在,例如肉类、奶酪和多种水果(如杏子和草莓)中,其呈现出的是一种相对较弱的甜味、似香兰素的香气、类似甘草的回味。对于香料工业来说,这是一种相对不重要的材料。这种内酯与5-己内酯都能用*Mucor subtilissimus*以乙酸乙酯为底物进行生物合成,但产量相对较低,在发酵液中含量不到0.5g/L。

(6) 4-十二碳内酯 表现出一种奶油味、果汁味、似桃子的香气。已报道在草莓、桃子及奶油中发现。

多年前人们就已知道4-十二碳内酯是许多微生物的次级代谢产物。例如,*Ptyrosporum canis*已被证明能产生这种物质及其他 γ -内酯的系列复杂同系物。实际上,*Ptyrosporum*的其他许多种也能把富含脂类的基质转化成富含 γ -内酯的发酵产物。相似的,寄生性半知菌(*Fusarium poae*)产生一种挥发复杂混合物,大部分是 γ -内酯,主要是4-十二碳内酯和他不饱和和衍生物,即顺-6-十二碳烯-4-内酯。

许多报道描述了从油酸到10-羟基十八烷酸的微生物氧化作用。用啤酒酿造酵母的静止细胞可能是得到这种产物的最有效方法。如果把10-羟基十八烷酸与一种有 β -氧化作用的微生物进行发酵就可得到4-十二碳内酯。例如,用面包酵母、假丝酵母、毕赤酵母、汉逊酵母能得到20%的转化率。一个类似的工艺已申请了专利,称用假单胞菌和*Yarrowia lipolytica*发酵20h后就能得到3.5g/L的4-十二碳内酯。

亚油酸和亚麻酸能被醋酸杆菌(*Acetobacter*)和红螺菌(*Rhodococcus*)以一种类似的方式转变成相应的10-羟基衍生物,这些衍生物即成为合成不饱和和4-十二碳内酯的理想基质。



(7) 6-戊基-2-吡喃酮 图4-65所示,是具有强烈椰子香味的内酯,是真菌绿色木霉(*Trichoderma viride*)产生的主要挥发性物质,可达200mg/L。据报道,这种内酯是由孢子而不是由菌丝合成的,木霉(*Trichoderma*)的其他一些种也能产生6-戊基-2-吡喃酮,而(*Trichoderma koningii*)还产生6-戊基-2-吡喃酮的同系物。

(8) 大环内酯 某些大环内酯有麝香香味,因而引起了人们的兴趣。这种大环麝香在两方面优于传统的合成硝化麝香,一方面是感官上,另一方面还在于皮肤对前者具有更好的耐受性及在环境中优先降解的特性。多年前就已知道,有些微生物能把某些脂肪酸转化成槐二糖脂。例如,酵母能把棕榈酸(或软脂酸)及其酯甚至十六烷转化成16-羟基十六烷酸的糖脂,目前可达到40%的转化率,总产量可达到300g/L。应该说这在香料和香味化合物工业上都是最有效的发酵工艺了。糖脂经酸水解后释放出羟基脂肪酸,后者环化形成大环内酯,即十六烷内酯。

4.3.2.2 内酯的酶法合成

(1) 通过分子内的酯化反应合成 1982年,人们首先发现,当把羟基脂肪酸与毛霉(*Mucor miehei*)放在一起时,能形成内酯(如图4-66),大环状的十五碳内酯以15-羟基十五碳酸为基质合成;同样,用4-羟基丁酸可合成 γ -丁内酯。这种现象后来得到Yamada等

的进一步证实,他们报道了在高度稀释的溶液中以 ω -羟基酸甲酯为基质进行生物催化内酯化反应。

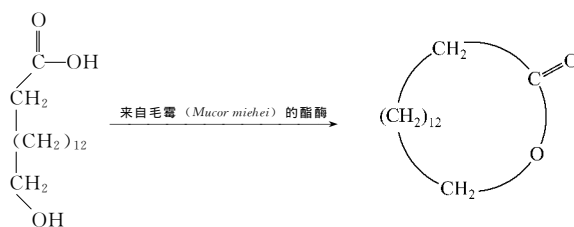


图 4-66 以 15-羟基十五碳酸酶法合成十五碳内酯

已有报道详细研究了 16-羟基十六碳酸酶促内酯化的影响因素。不同脂酶催化这个反应的能力似乎差别很大,有些酶似乎更倾向于催化分子间的酯化反应。

Gutman 等发现,猪胰腺脂酶在无水的有机溶剂中以高度的光学结构专一性催化许多 φ -羟基酸的内酯化反应。但是,同样一个酶对烷基取代的 5-内酯显示较低的光学结构选择性。

(R)-5-十六碳内酯很容易按如下方法制得:把外消旋羟基酸与脂酶 P (来自假单胞菌) 在异辛烷中混合、搅拌,其转化率可达到 40%,对映体优势估计大于 70%。脂酶的固定化对对映体的选择性起促进提高作用。有实验显示,脂酶用含水甲苯回流加热 24h,使之变性,然后用过量的这种变性脂酶来催化上述反应,形成的内酯是外消旋的。因此,可得出结论,不仅是脂酶的活性基团参与了内酯化反应,脂酶的表面功能性基团也对催化反应起了促进作用。

这些发现进一步证实了已报道的、用来自毛霉的脂酶合成普通酯类所得到的有关结果。很显然,这种酶的酯合成活力与它的解脂活力没有多大关系,解脂活力在酯合成反应的初期就已完全或不完全丧失了,使用具有很低的残余解脂活力的酶同样能高效完成进一步的酯合成循环。

(2) 通过对映体选择性水解合成 光学活性的内酯可以通过用具有对映体选择性的脂酶或酯酶水解相应的外消旋物来得到。例如,在马肝酯酶的作用下,外消旋 5-癸内酯能转化成 (一)-(S)-5-癸内酯,其对映体选择性优势大于 64%。其他具有对映体专一性的酯酶还有猪胰腺酯酶和猪肝酯酶。有报道称,用一种假单胞菌完成了类似的转化。例如,用酯酶 P 重新作用外消旋 5-癸内酯不对称水解释放出相应的 5-羟基癸酸,再次环化时就可以得到对映体纯度大于 83% 的 5-癸内酯。

(3) 通过拜耳-维利格类型反应合成 拜耳-维利格反应是有机化学家将酮转化为酯或内酯时使用的一种可靠而有用的反应,一般来说,是用酸酐来把氧原子插入到基质分子中去的。

目前已知有些微生物能够完成拜耳-维利格反应。催化这种反应的酶是一种黄素依赖型单加氧酶。如利用来自洋葱伯克霍尔德氏菌 (*Pseudomonas cepacia*) 的十三烷酮氧化酶可以把环戊烷转化成相应的内酯——5-戊内酯,具体过程见图 4-67。相似地,乙酸钙不动杆菌 (*Acinetobacter calcoaceticus*) 整体细胞只把外消旋的 2 位取代环戊烷中的一个对映体转化成光学活性的 δ -内酯,该反应见图 4-68。

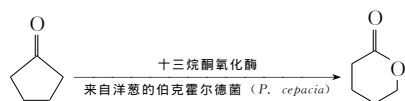


图 4-67 环戊酮到 5-戊内酯的酶转化

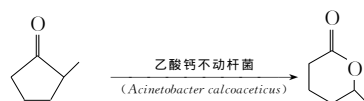


图 4-68 2 位取代的环戊烷酮转化成相应的 δ -内酯时的对映体选择

的 γ -C₅、C₉ 和 C₁₂ 内酯含量较高, 这些化合物可产生猪肉的甜香味。而在猪油、油渣和一些猪肉中可以发现独特的猪肉般风味是由对甲基苯酚和异戊酸产生的, 它们是在猪的肠道中由微生物从相应的氨基酸转化而来的。由色氨酸形成的吲哚和 3-甲基吲哚可能会增加猪肉的异味。

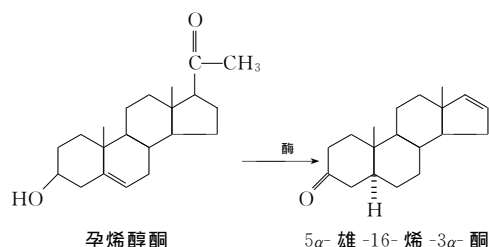


图 4-70 与公猪肉特异气味有关的一种甾类化合物的形成

已有许多关于公猪气味化合物的研究, 这些物质可引起猪肉的严重不良风味。产生这种气味的两个化合物是 5 α -雄-16-烯-3 α -酮 (图 4-70) 和 5 α -雄-16-烯-3 α -醇, 前者有尿味, 后者有麝香味。产生公猪味的化合物主要存在于公猪中, 但也可能存在于阉猪和母猪中。一部分人, 尤其是妇女特别厌恶这些甾类化合物, 但也有一部分人因遗传方面的原因不能觉察这些

化合物的气味。由于产生公猪味的化合物只在猪肉中引起异味, 因此将它们归为猪特有的风味化合物。

家禽的特别风味一直是很多食品界学者研究的重要对象, 鸡的特征化合物可能是由脂类氧化产生的。据报道, 可能是 2 反-5 顺-十一碳二烯醛和 2 反-4 顺-7 反-癸三烯醛等碳基化合物产生炖鸡的特征风味, 它们可能是从亚油酸和花生四烯酸衍生而来的。鸡能积累 α -生育酚 (一种抗氧化剂), 而火鸡却不能, 因而烹调时火鸡肉生成的羰基化合物的量要比鸡多得多。另外, 环境也显著地影响脂类自动氧化的结果, 如有铜离子和 α -生育酚存在时, 乳脂肪发生选择性氧化, 产生 1 顺-5-辛二烯-3-酮, 黄油的金属味就是由它引起的。在禽类特有风味的形成过程中还可能发生脂质的直接氧化, 并产生与品种有关的风味。

4.4.3 鱼和海产品特有风味物质的形成

海产食品风味包括的品种范围要比其他肌肉类食品略微广泛, 众多的动物种类 (有鳍鱼类、贝类和甲壳类) 以及随新鲜度而变化的风味性质导致了风味的差异。过去, 一直认为鱼、蟹般的气味与三甲胺有关, 但单纯的三甲胺仅有氨味和鱼腥味。在酶作用下, 氧化三甲胺降解产生三甲胺和二甲胺, 该反应见图 4-71, 只有海产品中才发现有相当数量的氧化三甲胺。由于很新鲜的鱼基本上不含三甲胺, 所以三甲胺只对不新鲜鱼的气味产生作用, 增强“鱼腥味”气味, 氧化三甲胺是海鱼体内缓冲系统的一部分。研究者认为, 与二甲胺同时生成的甲醛可促进蛋白质的交联, 并因此使冻鱼的肌肉变得坚韧。

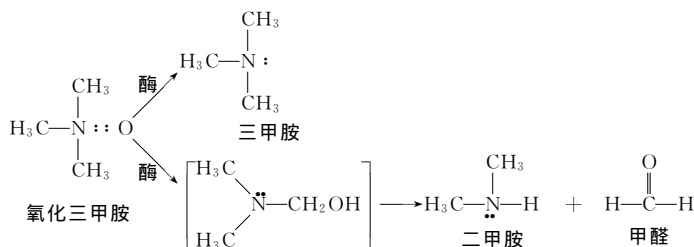


图 4-71 新鲜海鱼中微生物产生主要挥发性胺类的过程

被称为“氧化鱼油”或“鱼肝油般”鱼腥味很大程度上是由 ω -3-不饱和脂肪酸自动氧化产生的羰基化合物引起的。这些特征气味是由 2,4,7-癸三烯醛异构体产生的, 顺式 4-庚烯醛可能产生冷冻鳕鱼的芳香。

甲壳类动物和软体类动物的风味在很大程度上取决于非挥发性呈味成分, 此外, 挥发物

也对风味有影响。例如,经蒸煮的雪蟹(snow crab)肉味可用核苷酸、盐离子和12种氨基酸的混合物来模拟。利用这种呈味混合物加上某些羰基化合物和三甲胺可制成酷似蟹风味的产品。二甲硫醚产生熟蛤与熟牡蛎的香味,它主要来自二甲基- β -丙噻亭的受热降解,蛤与牡蛎摄入的海生微生物中含二甲基- β -丙噻亭。

4.5 土腥味化合物的形成

土腥味化合物引起关注是因为它们是普遍存在的水体异味污染物,具有难闻的气味,引起饮用水水质下降,也导致渔业、食品业的损失。自然界中存在一些具有土腥味的化合物,主要包括 Geosmin (反-1,10-二甲基-反-9-萘烷醇, *trans*-1,10-dimethyl-*trans*-9-decalol)、2-甲基异冰片(2-methylisoborneol, MIB)、2-异丙基-3-甲氧基吡嗪(2-isopropyl-3-methoxypyrazine, IPMP)、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪(2-isobutyl-3-methoxypyrazine, IBMP)及2,3,6-三氯代茴香醚(2,3,6-trichloroanisole, TCA)等,其中以 Geosmin 和 MIB 为主。人和动物的嗅觉对这些挥发性物质极其敏感,在纯水中,人对 Geosmin 的嗅阈值为15ng/L,对 MIB 的嗅阈值为35ng/L,即便含有微量这类物质,也能感觉到浓烈的土腥味、土臭味、泥土味和霉味。根 *Nature* 报道,骆驼之所以能在茫茫沙漠中奇迹般地找到水源,是因为其嗅觉对这些化合物极其敏感。这些臭味物质难以被常规的净化方法清除,从而引起了研究者极大的关注。

长期以来,对土腥味化合物的研究主要集中在分析检测、产生菌的分离鉴定以及净化处理等方面,对于其合成代谢途径和生物学功能报道得较少。关于代谢途径,1981年 Bentley 和 Meganathan 曾指出,Geosmin 和 MIB 来自于倍半萜前体,但是用同位素标记过的倍半萜类化合物二磷酸法呢酯(farnesyl diphosphate)来追踪 Geosmin 的合成并不成功,因为大部分的倍半萜都会抑制微生物的生长。Spiteller 等选择标记在代谢途径中更靠前的一些物质[5,5-²H₂]-1-脱氧-D-木酮糖([5,5-²H₂]-1-desoxy-D-xylulose)、[4,4,6,6,6-²H₅]-甲羟戊酸内酯([4,4,6,6,6-²H₅]-mevalolactone)和[2,2-²H₂]-甲羟戊酸内酯来培养链霉菌 JP95 (*Streptomyces* sp. JP95) 和苔藓植物地钱 (*Fossom bronia pusilla*),通过气相色谱-质谱联用检测,发现 Geosmin 在链霉菌 JP95 中通过 MEP 途径(甲基赤藻糖醇途径, the methylerythritol pathway),而在地钱中是通过 MVA 途径(甲羟戊酸途径, the mevalonic acid pathway)合成的,二者均经过二磷酸法呢酯环化过程,再通过氧化脱烷、脱氢、环化等作用而生成 Geosmin。

4.6 豆腥味化合物的形成

研究表明,大豆种子中的脂肪氧化酶(lipoxygenase,即 EC 1.13.11.12)能专一催化具有1,4-顺,顺-戊二烯结构的多元不饱和脂肪酸(如亚油酸和亚麻酸等)的加氧反应,氧化后生成具有共轭双键的脂肪酸氢过氧化物,这些脂肪酸氢过氧化物再经脂肪酸氢过氧化物裂解酶分解成短碳链的醇类、酮类和醛类等挥发性物质,从而使豆制品产生豆腥味,甚至使豆油产生“异味”(reversion flavor)。这些化合物中最重要的挥发性物质就是己醛。图4-72为大豆种子中脂肪氧化酶催化亚油酸和亚麻酸形成挥发性化合物的途径,整个反应的酶系通常包括脂酶(Lp)、脂肪氧化酶(Lox)、脂肪酸氢过氧化物裂解酶(HPO Lyase)、醇脱氢酶(Adh)和异构因子(IF)。大部分研究者认为,脂肪氧化酶(Lox)是豆腥味形成的关键酶,因而在遗传育种上,开展大豆种子脂肪氧化酶3种同功酶缺失体材料选育成为了一个重要的研究课题。

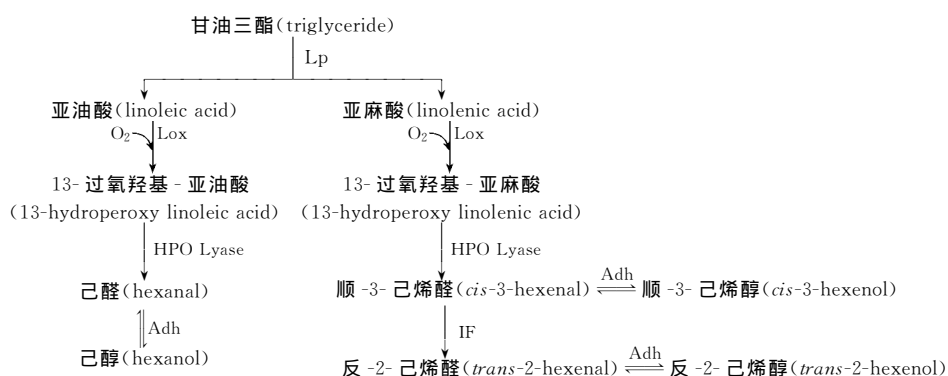


图 4-72 大豆种子脂肪氧化酶参与亚油酸和亚麻酸形成主要挥发性化合物的途径

4.7 鲜味物质的形成

人们平时喜欢用肉汤或骨头汤来烹制菜肴，就是因为这些汤汁可增加菜肴鲜味。日本人早期用海带汤来增加鲜味，而现在更喜欢用鱼汁、香菇来增鲜。鲜味的产生是因为肉汤和鱼汁里有肌苷酸、海带汤里有谷氨酸、香菇含有鸟苷酸等，另外琥珀酸对海贝类的鲜味有重要贡献。鲜味是一种复杂的综合味感，是基本味之一，用其他 4 种基本味调配不出鲜味。食品鲜味物质多种多样，已知的有 40 多种，并且在不断的发展中，目前尚无统一的分类标准。一般来说，可根据其来源和化学成分进行分类。在这些种类众多的鲜味物质中，以氨基酸类和核苷酸类最为重要。本节主要介绍宰后肌肉鲜味物质的形成以及 L-谷氨酸（钠）、肌苷酸和鸟苷酸的生物合成途径和机理。

4.7.1 宰后肌肉中鲜味物质的形成

动物肌肉中的鲜味成分主要是游离氨基酸和核苷酸类。肉在成熟过程中蛋白质受肌肉中组织蛋白酶的作用或微生物蛋白酶的作用，游离氨基酸的含量有所增加，其中最多的是谷氨酸、精氨酸、亮氨酸、缬氨酸、甘氨酸，这些氨基酸都具有增强肉的滋味和香气的作用，成熟后肉类鲜味的提高与这些氨基酸含量的升高有一定的关系。

核苷酸类物质对成熟肉的鲜味形成起着十分重要的作用。宰后肌肉中的 ATP 在 ATP 酶的作用下迅速转变成 ADP，ADP 又进一步水解成 AMP，再由脱氨酶的作用下形成重要的鲜味物质 IMP（肌苷酸），该形成途径如图 4-73 所示。如果肉继续存放，IMP 又会进一步降解为无味的肌苷，最后分解成有苦味的次黄嘌呤，鲜味也随之降低。在实际工作中，可通过检测次黄嘌呤的含量判断肉类，尤其是水产品的新鲜程度。此外，据研究 GMP（鸟苷酸）也对肉类鲜味的形成起重要作用。

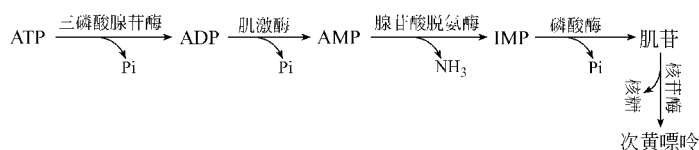


图 4-73 肌肉成熟过程中 IMP 的形成途径

有研究表明，成熟的新鲜肉中，IMP 的含量及变化因动物肉种类的不同而有所不同。

鸡肉在宰后第8天IMP达到最高值 $8\mu\text{mol/g}$ ，肌苷为 $1\mu\text{mol/g}$ ；而猪肉在宰后第3天达最高值 $3\mu\text{mol/g}$ ，同时肌苷和次黄嘌呤均相应增高。鸡肉伴随着ATP的减少而IMP的含量有所增加，其间ADP、AMP没有蓄积，这是因为AMP脱氢酶比其他酶活性高。而猪肉在形成IMP时同时生成肌苷和次黄嘌呤。图4-74是鲚鱼肉在 0°C 贮藏期间ATP及降解产物的消长情况，其中三磷酸腺苷（ATP）是无鲜味的物质，单磷酸肌苷酸（IMP，inosine monophosphate）是很好的鲜味物质，肌苷（Ino，inosine）是无味物质，次黄嘌呤（Hx，hypoxanthine）是苦味物质。鱼肉在尸僵前主要核苷酸类物质是ATP，此时鱼肉风味不太好；贮藏2~4d时大多数ATP转化为IMP，此时的肉最鲜美；贮藏到10d后肌苷酸类物质转化为Hx，肉的味感变差。

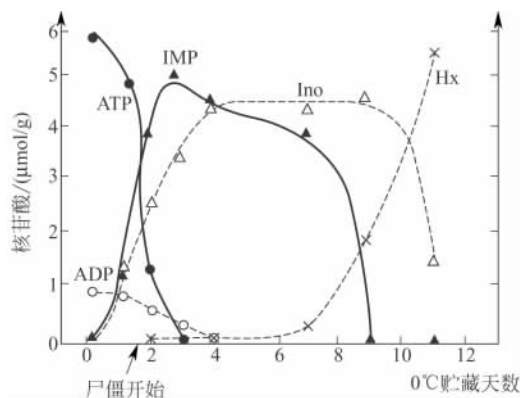


图 4-74 鲚鱼肉在 0°C 条件下贮藏期间核苷酸类物质的消长情况

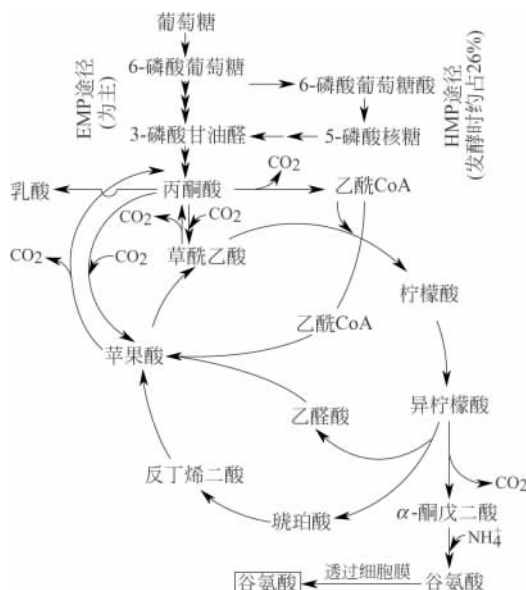


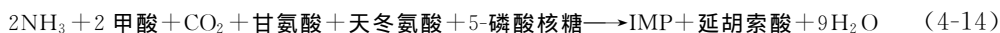
图 4-75 由葡萄糖生物合成谷氨酸途径

4.7.2 L-谷氨酸的生物合成途径

L-谷氨酸的发酵生产是以葡萄糖（或糖蜜）和尿素（或氨）等为原料，在通气条件下经谷氨酸产生菌的代谢作用而合成的，该合成途径包括糖酵解途径（EMP 途径）、磷酸己糖途径（HMP 途径）、羧化支路（ CO_2 固定反应）、三羧酸循环（TCA）、乙醛酸循环，最后经 α -酮戊二酸还原氨基化生成 L-谷氨酸，该途径见图 4-75。

4.7.3 核苷酸类鲜味物质的生物合成途径

肌苷酸（IMP）的生物合成途径也称为 Denovo 途径，是从枯草芽孢杆菌代谢中研究得出的：葡萄糖经 HMP 途径生成 5'-磷酸核糖后，从 5'-磷酸核糖开始合成肌苷酸要经过 11 步酶促反应。肌苷酸是嘌呤核苷酸生物合成的中心，从它开始分出两条环行路线：一条经过黄苷酸（XMP）合成鸟苷酸，再经鸟苷酸还原酶的作用生成肌苷酸；另一条经过腺苷酸琥珀酸（SAMP）合成腺苷酸（AMP），再经过腺苷酸脱氢酶的作用生成肌苷酸（IMP）。该生物合成途径见图 4-76，整个合成过程可用式（4-14）来表示，嘌呤中 9 个原子的来源见图 4-77。



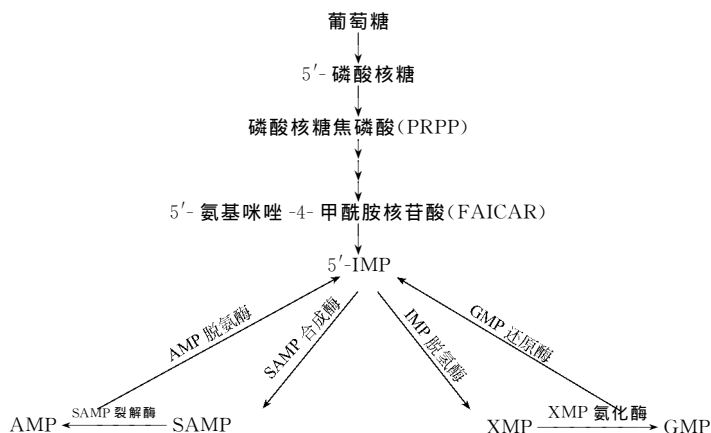


图 4-76 嘌呤核苷酸的生物合成途径

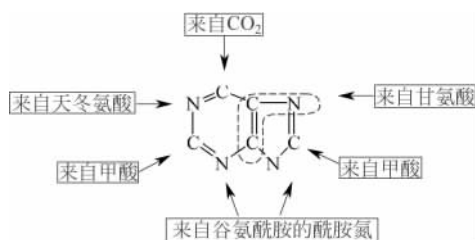


图 4-77 嘌呤分子中各原子的来源

思考题

1. 通过 Strecker 降解反应形成的 4 类嗅感物质及形成机理。
2. 试述 Amadori 分子重排与嗅感物质形成的关系。
3. 美拉德反应中间产物与脂质降解产物之间相互作用形成嗅感化合物的机制。
4. 脂质的热氧化降解对肉类嗅感物质形成的重要作用。
5. 含硫氨基酸和杂环氨基酸热降解形成嗅感物质的途径。
6. 简述硫胺素热降解形成嗅感物质的机理和途径。
7. 简述辐射臭的形成机制。
8. 简述以氨基酸为前体的嗅感物质的生物合成途径。
9. 微生物发酵法形成的四类香味化合物及其典型代表物。
10. 宰后肌肉中鲜味物质的形成机理。

第 5 章 典型食品风味

5.1 乳及乳制品风味

乳类包括牛乳、山羊乳、绵羊乳、马乳等，从产量看，牛乳占绝对优势。乳制品是指以乳类为原料加工而成的一系列食品（图5-1），但目前除牛乳和羊乳制品外，其他制品很少，这里仅讨论牛乳及其制品的风味（dairy flavor）。

5.1.1 牛乳的风味

牛乳是母牛分娩以后由乳腺分泌的，为给犊牛提供生长所需营养的一种白色或微黄色不透明液体，是动物出生后短时间内唯一的食物。其中含有水分、蛋白质、脂肪、碳水化合物、无机盐、磷脂类、维生素、酶、免疫体、色素、气体及动物体所需要的各种微量成分。

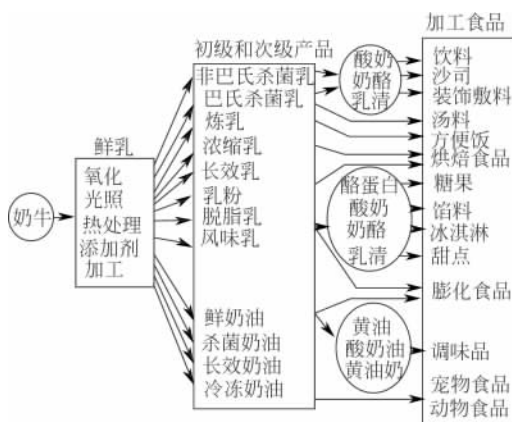


图 5-1 乳品的来源及应用

(1) 乳中的风味物质 新鲜优质的牛乳

具有一种鲜美爽口的香味（aromas），但这种香味中所含有的成分很复杂，至今还没有完全弄清。一般认为，未消毒的牛乳是由低级脂肪酸、丙酮类、乙醛类、碳酸气及其他挥发性物质组成的复杂混合物。但经过杀菌处理后产生的乳香味、香气与杀菌方式相关。二甲基硫化物是新鲜牛乳的重要香气成分，尤其是微量的二甲硫 $[(CH_3)_2S]$ 是牛乳风味的主体。二甲基硫化物是由 S-甲基蛋氨酸磺酸盐的热分解产生的（图 5-2），而其他含—SH 基的风味化合物来自于乳清蛋白（whey）中的半胱氨酸残基。该化合物的风味阈值在蒸馏水中大约为 0.012mg/L。如果稍微高于其阈值，则立刻产生过度的乳牛臭味和麦芽臭味。这种过度的乳

牛臭味在乳牛的鼻息中也可以嗅到。二甲硫的衍生物二甲基砜（ $CH_3-S(=O)-CH_3$ ）在乳牛的血
液中可以找到，因此可认为二甲硫在牛乳风味中占重要地位。此外，牛乳中所含微量的羰基化合物，如 2-己酮、2-戊酮、丁酮、丙酮、乙醛、甲醛等以及所含极微量的挥发性成分，如乙醚、乙醇、氯仿、乙腈、氯化乙烯等都与二甲硫共同成为牛乳的风味物质。

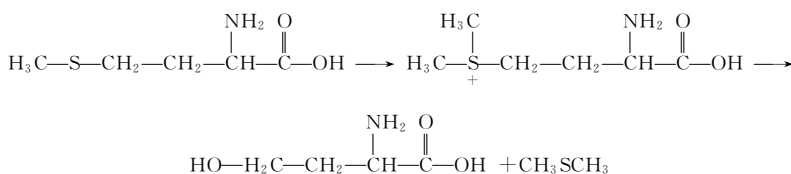


图 5-2 加热时牛乳中二甲基硫的生成

关于牛乳的滋味，可以分为原有滋味和次生滋味，前者是指牛乳原有的天然鲜美的滋味，是由微微的甜酸咸苦四种滋味相混融合而成的良好滋味；后者则是指由于饲料和乳牛疾病等的影响，而使牛乳产生其他的滋味。正常鲜美的牛乳滋味是由集微甜味、酸味、咸味和苦味四种滋味融合而成的混合体。其中微甜味由乳糖所形成；微酸味可能由柠檬酸及磷酸所形成，因为新鲜牛乳中几乎不含有乳酸，但随着乳酸菌在牛乳中的繁殖代谢而产生乳酸；咸味可能由氯化物所形成；苦味可能由镁和钙所形成。上述论断通过牛乳透析试验得到证明，即由乳糖、盐类等构成牛乳的四种风味物质全部移行于渗析液中，而不存在于渗析残渣中。

(2) 牛乳的异常风味 新鲜牛乳的风味成分，如羰基化合物、脂肪酸和含硫化合物是乳牛代谢过程中形成的。有些是从胃肠和呼吸系统吸收而进入乳汁中的。饲料及其污染物，加热、光照射、酶和细菌等的作用，都对牛乳的风味产生影响。把牛乳风味的来源及其感官性质和主要的化合物归纳于表 5-1 中。

表 5-1 牛乳中的风味和异常气味

风味来源	风 味 构 成	主要风味化合物
饲料	草饲料、青草料	甲硫醚、丙酮、丁酮、异丙醇、乙醇、丙醇
杂草污染	硫黄、硫醇、刺激性物	吡啶、3-甲基吡啶、硫醇类、硫化物、腈类、硫氰酸酯类
奶油	奶油	丙酮、甲硫醚
加工过程污染	防腐剂、消毒剂、陈腐气味、包装物质	氯代酚类、氯甲基酚、氯甲醚
加热	煮鸡蛋味(超高温) 消毒/焦糖化 过硫化	H ₂ S、甲硫醇、硫化物 2-脂肪酮(奇碳数 C ₅ ~C ₁₅) 麦芽酚、呋喃类、吡嗪类、Maillard 褐变产物 碳化蛋白质
氧化	氧化产物 油炸、金属催化氧化 清香、黄瓜 动物脂质 鱼腥气味	醛类、酮类 乙烯基脂肪酮(C ₄ , C ₅ , C ₈) 2-脂肪烯醛(C ₇ ~C ₁₀) 2,4-脂肪二烯醛(C ₇ , C ₁₀) (Z)-3-己烯醛、(E,Z)-2,6-壬二烯醛 2-脂肪烯醛(C ₇ ~C ₁₀)、脂肪醛 2,4,7-癸三烯醛
光照诱导	氧化/动物脂质	甲硫醇、甲硫醚、3-甲基硫丙醛(见氧化)
脂解腐败	皂气味、腐臭	脂肪酸(C ₄ ~C ₁₈)
蛋白质水解	苦味	肽类
腐败	败坏、发臭	硫化物、硫醇类等
风味添加剂	酚 酯、果香 像白垩的收敛剂 麦芽、可可 酸	甲基苯酚 丁酸乙酯、3-甲基丁酸乙酯、己酸乙酯 牛乳物理变化 3-甲基丁醛、2-甲基丁醛 乳酸、乙酸

综上所述，牛奶的风味是由众多的化合物混合而成的，各种成分的量有一个平衡关系。一旦平衡被破坏，牛奶就会出现异常风味(off-flavor)。以下分别介绍牛乳常见的异常风味。

(1) 氧化风味 氧化风味是未均质乳、脱脂乳、乳油和其他的一些乳制品中存在的风味缺陷，或称哈败气味，氧化作用(oxidation)是甘油三酸酯中的不饱和脂肪酸和氧气的反

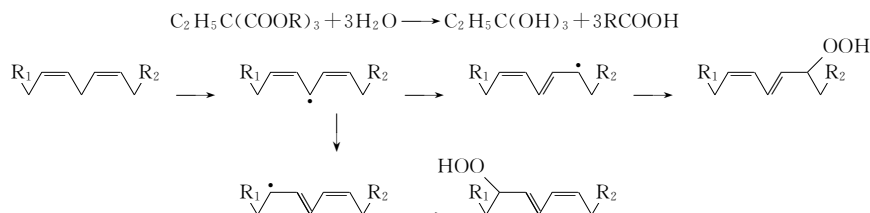


图 5-3 脂肪氧化酶促氧化机理及产物结构

乳脂肪水解而产生游离脂肪酸，致使酸度提高，使脂肪产生带刺激性的酸败味。乳脂肪水解主要起因于乳本身的脂解酶和外界混入的微生物所致。一些不适当的操作，会导致加速酸败反应。以下几种情况较常见：①牛乳在未经冷却的条件下长时间搅拌，易导致牛乳酸败而产生酸败臭味；②牛乳虽经冷却，但重复加温，冷却，乳温反复波动也会导致加速产生酸败风味；③生乳未经加热杀菌即进行均质处理也易促使牛乳酸败产生酸败风味，这是由于生乳中脂解酶未钝化的原因造成。

(3) 加热风味 牛乳加热后，则产生蒸煮味。蒸煮味的程度随加工处理而异。牛乳在高温下保持较长时间，可能产生一些化学反应。如蛋白质同乳糖发生美拉德反应，使乳的颜色变褐，俗称褐变；蛋白质发生某些分解而产生不良气味；以及产生焦糖味等。

① 蒸煮味 因蒸煮味是由加热处理造成的，且在乳贮存早期快速变化，故描述蒸煮味相当复杂，描述的术语也有多种说法，常用的词语有蒸煮味、卷心菜味 (cabbagedy)、硫味 (sulphury)。在市场上许多 UHT (超高温灭菌) 乳不能流行的原因也是由于“蒸煮味”造成的，如英国就是这样。蒸煮味在液态乳中非常容易察觉。

图 5-4 为 Ashon 总结出的蒸煮味形成示意图。Ashon 认为蒸煮味形成有两个阶段，在每一阶段内又有不同的步骤。牛乳在 C 和 D 步骤中食用是最好的。从图中也可看出，在贮存过程中发生的风味变化也是相当显著的，此外，上述变化受贮存温度的影响很大，乳中溶解的氧气水平也有一定的影响。

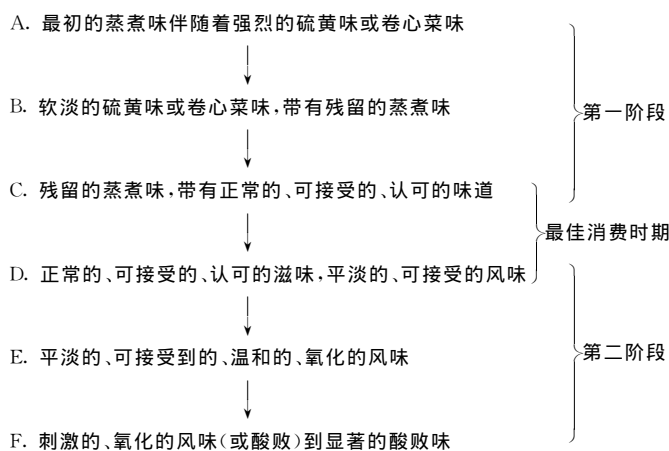


图 5-4 在 UHT(超高温灭菌)乳贮存过程中蒸煮味的变化

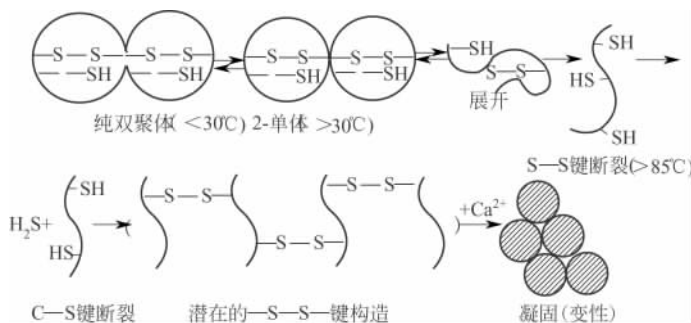
对牛乳的加热处理程度越强，则乳的风味变化也越显著。当乳加热到 75°C 以上时，含硫氨基酸释放出巯基，形成挥发性化合物 (如硫化氢、硫醇和硫化物)，而成为加热乳的所谓“焖煮气味”。蒸煮味的程度随温度而异，见表 5-2 所示。

牛乳经 $76\sim 78^{\circ}\text{C}$ 瞬间加热， $74\sim 76^{\circ}\text{C}$ 、3min， $70\sim 72^{\circ}\text{C}$ 、30min 加热后，就会明显地产生焦煮气味。如果牛乳在 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ 温度下长时间加热 (比如用于发酵剂的牛乳巴氏消毒)，牛乳就有焦味。

表 5-2 加热对牛乳风味的影响

加热温度	风 味	加热温度	风 味
未加热	正常	76.7℃ 瞬间	蒸煮味±
62.8℃ 30 min	正常	82.2℃ 瞬间	蒸煮味++
68.3℃ 瞬间	正常	89.9℃ 瞬间	蒸煮味+++

巯基特别是游离的或活性巯基，通常被认为是牛乳“蒸煮味”形成的主因，它们从乳清蛋白中衍生得到，在热变性过程中暴露出来。当加热到 80℃ 左右时，牛乳出现 S—S 键的裂解，同时产生巯基（—SH）游离，这种巯基（—SH）几乎全部来自乳清蛋白。特别要注意的是 β -乳球蛋白，占乳清蛋白的 50%，是形成蒸煮味的主要物质。 β -乳球蛋白加热变性过程见图 5-5。

图 5-5 β -乳球蛋白加热变性过程

α -乳白蛋白中也有两个二硫键，它们对蒸煮味均起一定的作用；酪蛋白（casein）中含有极少的巯基，对蒸煮味所起的作用很小。在 UHT 乳加工过程中，活性巯基（—SH）的数量增加，可能是二硫键按一级反应动力学进行反应生成了游离—SH。这些游离—SH 的量或所产生的“焖煮气味”程度与加热温度相关，也与热变性的程度有关，最大值是在温度低于 90℃。进一步的详细研究表明 UHT 乳中存在着低分子质量的挥发性含硫化合物，这些挥发性含硫化合物和蒸煮味的关系相当紧密。

用来检测牛乳蒸煮味来源的方法：一是测量牛乳中硫化物的总量，包括活性巯基、总的巯基、二硫键、含硫氨基酸、低分子质量含硫化合物如硫化氢和甲硫醇；二是测定牛乳中蛋白变性水平，特别是 β -乳球蛋白和 α -乳白蛋白，它们常被用作指示主要含硫化合物。

关于氧气和温度影响蒸煮味已有许多研究数据，Blac 和 Odet（1981）发现乳在 5℃ 冷藏贮存三周丧失硫黄味，最佳饮用时间为 4.5~7 周，8 周之后味道又开始变“陈”；而在 25℃，2 周之后硫黄味丧失，最佳饮用时间为 3~5 周之内，六周之后又有明显变“陈”感。Thollas 等（1975）检测了 UHT 乳在高氧、中氧和低氧气水平于室温贮存 150d 后的影响，最初高氧水平导致快速—SH 减少，进而抗坏血酸和叶酸快速减少；而在低氧水平，维生素损失大幅度降低。最初高氧水平的乳在 13d 之后最宜饮用，在这之后，接受性不再依赖于最初的氧气含量。

② 热褐变产生焦化味 牛乳经 95℃、60min 加热，构成焦煮味之一的挥发性硫化物一直在增加，但加热时间继续延至 90min 以上时，出现逐渐减少的倾向；当加热时间达到 210min 时，挥发性的硫化物不再继续增加，随着硫化物生成减少，巯基也减少，于是焦煮味消失，但焦糖味接着出现，同时牛乳发生褐变。乳在高温或长时间贮藏时醛类、酮类和还原糖与氨基酸（amino acids）、胺类、肽类和蛋白质产生反应，即热褐变。

乳和乳制品褐变反应的主要因素是乳糖和酪蛋白。在水溶液中，或在具有适当的温度条

件下,乳糖和酪蛋白两者相遇时很容易产生褐变。乳清蛋白质及磷酸盐与乳的褐变关系很小,但也不可否认其褐变。而这种褐变的化学变化很复杂,见第4章。

在乳粉中,乳糖与蛋白质之间的反应首先形成乳糖基赖氨酸,此化合物经过重排后形成N-烷基化脱氧乳糖。N-烷基化脱氧乳糖水解后可以形成两个不常见的氨基酸(furosine和pyridosine),它们均可以作为乳粉加工中发生美拉德反应的灵敏指示物。乳粉加工中生成的美拉德反应产物见图5-6。

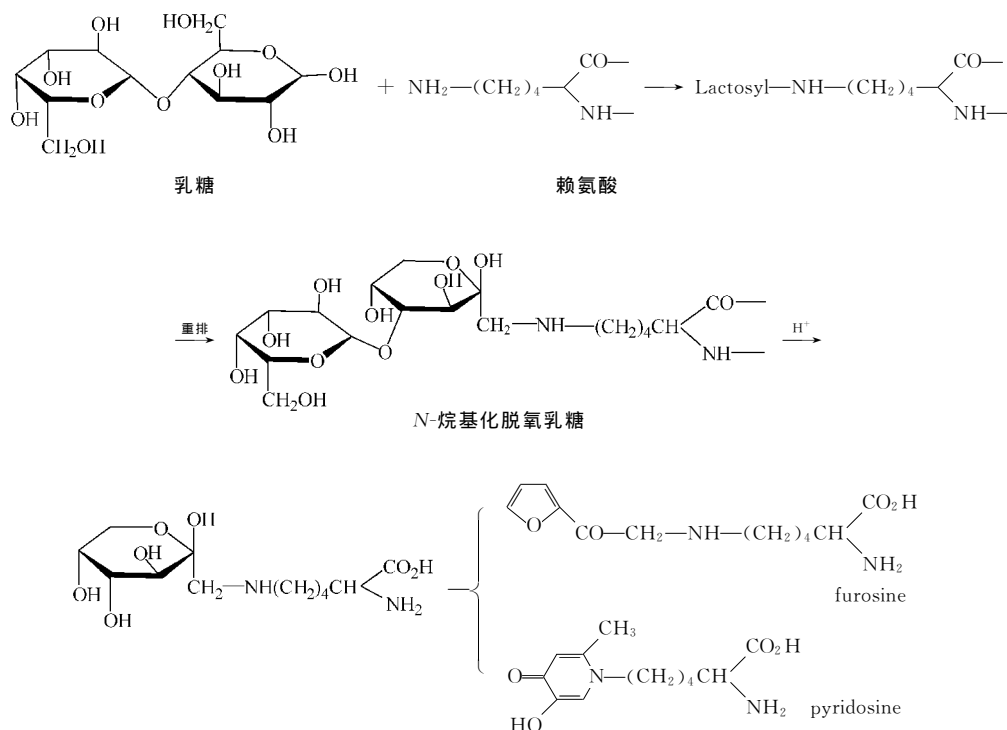


图 5-6 乳粉加工中生成的美拉德反应产物

乳与乳制品体系中发生的褐变反应生成产物众多,对其的风味、色泽等方面有重要影响。一般在乳品工业中除了极少部分外,都不希望产生褐变。普通的消毒牛乳在生产过程中一般不会产生褐变,但如炼乳、乳粉等产品需要经过高温处理或者要经过长期保藏,所以经常遇到褐变现象的产生。因此,加工灭菌乳时多采用 137~145℃、2~5s 的灭菌条件,在此条件下产品的颜色、滋味和气味及营养品质没有严重损害。

③ 其他风味 牛乳产品在 120℃ 温度下加热 5min,不仅产生蒸煮味和焦味,还会有特殊的粉笔灰口感。这一缺陷是由于经强烈的热处理和蒸发造成钙盐的沉淀(特别是磷酸钙沉淀)及脂肪-酪蛋白或变性的白蛋白-酪蛋白形成凝块。

在灭菌过程中,其游离—SH 含量趋于降低,结果在灭菌乳中胱氨酸和蛋氨酸含量会有些减少。每升超高温灭菌乳中约含 0.7μmol 的游离—SH,普通巴氏杀菌乳一般不呈现“焖煮气味”。在生产超高温灭菌乳中如果添加一些 L-胱氨酸则可降低游离—SH 的浓度,从而减轻了“焖煮气味”,也可以添加巯基氧化酶用以氧化—SH。

(4) 微生物产生的风味 由细菌引起的异常风味很复杂,简要介绍如下。

① 酸败臭味 牛乳在乳酸菌作用下不仅限于产生乳酸,而是包括甲酸、丙酸、醋酸、乙醛、丙酮等挥发酸类和醛、酮等一系列物质形成的异常酸败臭味。

② 麦芽臭味 乳链球菌的一个变种(*Str. lactis* var. *maltigenes*)的作用使牛乳带有麦

芽风味，粪链球菌的一个变种 (*Str. faecalis* var. *maltigenes*) 也会使牛乳带有麦芽风味。这种麦芽风味是由 3-甲基丁醛所形成，而其前体是亮氨酸。细菌分解牛乳中的亮氨酸生成 3-甲基丁醛而使牛乳带上麦芽风味。

③ 戊醇风味、醋风味、果实风味 戊醇风味是由小球菌属细菌作用的结果，而醋风味和果实风味等则是由某些酵母菌属细菌造成。某些产气杆菌还会使牛乳散发出一种药品气味。

④ 苦味 苦味圆酵母常会使牛乳带上苦味。另外，牛末乳中因含有较多的脂解酶，这种牛乳静置 1h 后即带有苦味。脂肪酶即使在较低的温度下也会使脂肪分解而生成游离脂肪酸，其中特别是丁酸。此外，由于脂解酶的作用而生成的甘油二丁酸酯也能使牛乳带上苦味。还有，乳牛吃了某些杂草也能造成牛乳变苦。

⑤ 鱼臭味 某些细菌，如鱼变形杆菌 (*Proteus ichthyosmius*)，荧光假单胞菌 (*Ps. Fluorescens*) 和极毛杆菌属的细菌会使牛乳带有鱼臭味。

⑥ 不洁臭味 常常是由于大肠菌群的作用而使牛乳产生一种不洁臭味。往往是牛舍不卫生或一些乳品机械设备和器具等不卫生所造成。有时是由于某些低温菌所形成。

(5) 吸收的风味

① 过度的乳牛臭味 牛乳中如果二甲硫含量过高，则会使牛乳产生一种过度的乳牛臭味。此外，患有酮病的乳牛，其牛乳也具有这种过度的乳牛臭味。乳牛场的卫生管理不善者，容易使牛乳具有过度的乳牛臭味。挤乳后应迅速将牛乳送出牛舍，并进行过滤冷却。牛舍应注意经常通风换气，以保持牛舍内空气新鲜。

② 饲料臭味 可以分为下列三种情况。

挤乳后的牛乳放置于牛舍中，吸收了牛舍内的饲料臭味。乳脂肪极易吸收外界的各种臭味，特别是牛乳温度在 35℃ 左右时，其吸收力最强。刚挤下的牛乳其温度恰好是这个范围，故挤乳时必须注意迅速将牛乳送出牛舍，进行过滤和冷却。

饲料的臭味从乳牛呼吸而移行到血液中再移行到牛乳中。例如松脂、樟脑等挥发性强的成分，被乳牛呼吸经 2h 后，所挤的牛乳就会具有这种臭味。葱蒜等的臭味，也多少会由乳牛呼吸而移行到牛乳中。此外，如不良的青贮玉米等也会由呼吸而进到牛乳中，使牛乳带有这种臭味。厩舍长时间不清理打扫，会使牛乳具有臭味。

饲料的臭味通过乳牛消化器官移行到血液中，再转到牛乳中。这种现象特别是挤乳时或挤乳前喂以气味浓厚的饲料，则挤下的牛乳很明显地带有这种臭味。

③ 杂草臭味 春夏季放牧时，乳牛吃了较多的野草，就会使牛乳中带有杂草臭味。例如毛茛、甘菊、臭菊、野菊、毒芹、绿藜芦、常春藤等都会使牛乳带有苦味或其他不快的杂草臭味。

④ 鱼臭味 乳牛过多地采食甜菜茎叶，能使牛乳带有鱼臭味。查其原因可能是由于甜菜茎叶中所含甜菜碱在牛体内代谢生成氧化三甲胺，当它移行到牛乳中与不饱和脂肪酸双键结合而生成带有鱼臭味的物质；乳牛大量食用鱼粉和鱼内脏，也可使牛乳带有鱼腥味。

(6) 日照风味 牛乳暴露于日光中而导致的氧化缺陷气味称为日晒气味。前面所述的氧化风味，是指牛乳中脂肪-磷脂与微量铜和光线之间所引起的氧化作用而产生的风味，日晒气味则是指牛乳中非脂部分，受日光照射而产生的氧化气味。如果是前者的作用，产生的氧化臭味，带有一种收敛性苦涩而辣的滋味，在舌根部易于感觉；反之，日晒气味则带有一种似乎甘蓝、芜菁的甜味，味感在舌尖部。两者如果单独发生时极易区别，但如同时混合发生，则很难辨别何者为主。

日晒气味的产生是与乳浆中存在的茛三酮、氨基酸和肽类有关。其中蛋氨酸在有维生素 B₂ 存在下由于光氧化导致脱羧、脱胺，经“斯特累克尔”反应 (Strecker reaction)，降解

第二，在加工过程中生成新的香气成分。在乳制品的贮存和加工过程中虽然也存在变质、走味等负面因素，但也是形成各种乳制品特征香气的重要原因。生成香气的主要机理有酶促反应、加热反应、自动氧化和微生物作用等反应类型。

(1) 酶促反应 植物、动物脂肪水解时，脂肪酸的生成导致皂味（脂肪酸味）、酸败味等不良风味，然而乳脂肪的水解却是一些乳制品产生风味化合物的一个重要途径，典型的例子就是干酪的风味，乳脂肪水解产生风味化合物的类型如图 5-7 所示。牛乳内本身就含有水解酶，有时也会在微生物的作用下产生这类酶类。在酶促反应中，最重要的是在酯酶催化下使脂肪解离出脂肪酸。温度变化或振动等外界刺激都可使脂酶活化。而乳脂的低、中级脂肪酸的三甘酯含量相对较高，它们酶促水解后生成的脂肪酸对乳制品的香气有很大影响。

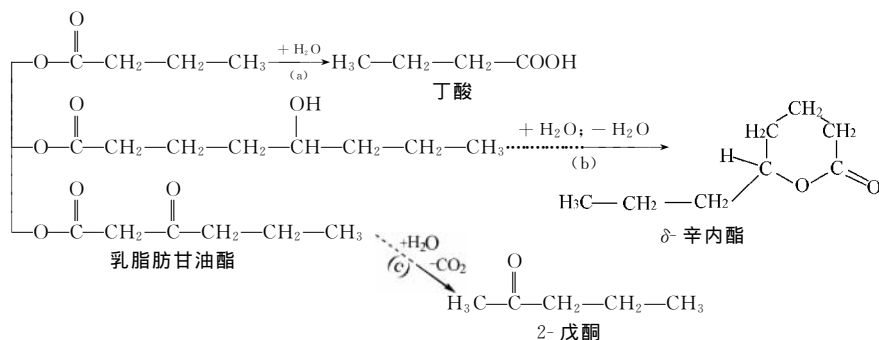


图 5-7 乳脂肪的三酰基甘油水解断裂生成的重要风味化合物

偶数碳原子短链脂肪酸 ($\text{C}_4 \sim \text{C}_{12}$) 的生成，对乳制品的风味影响很大，其中丁酸（酪酸）是最重要、最明显的风味化合物。内酯化合物的形成，会在烘烤食品中产生椰子味、水果味，但它也引起贮藏的灭菌炼乳的臭味，甲基酮对乳制品的风味作用与内酯相同。乳品加工和贮藏方法不当，会出现异味。例如，杂菌在发酵乳中增多时会引起丁酸产生量增多而引起酸败气味。

(2) 加热反应 这种方式生成香气成分的机理非常复杂，包括多种反应途径。其中还原糖、氨基酸等水溶性物质发生的 Maillard 反应，从乳脂中含有的 β -酮酸而生成的甲基酮类化合物，从含氧酸而生成的内酯类化合物，以及以乳脂为前体的裂解反应等，都是重要的加热反应类型。

(3) 氧化反应 在各种乳制品的香气成分中测出许多醛类化合物。乳制品加工时大多是在与空气接触的条件下进行，乳脂中的不饱和脂肪酸在空气中氧的作用下，易发生自动氧化反应，裂解生成许多醛类产物。光照也能引发乳中成分发生光敏氧化反应。

(4) 微生物作用 这是发酵乳制品生成香气的主要方式。微生物的作用有两种：一种与在脂酶催化下生成脂肪酸的反应类似，把牛乳中的成分分解；另一种是先将乳中的成分摄入菌体内，然后通过生物合成产生其他香气成分。

在风味化合物的产生中涉及微生物的例子很多，但微生物在发酵中对风味的特殊作用或固定作用尚不很清楚，可能是因为它们产生的风味化合物并不具有太大的特征效应。在发酵乳油中主要的香气成分包括有丁二酮，在酸乳中主要的香气成分包括有乙醛。对乳制品风味化合物的研究表明，所检测出的有机化合物包括有机酸、酮、醛、酯、芳香族化合物、杂环化合物、含硫化合物等，以及它们的不饱和化合物，含碳原子数目从 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{18}$ 不等。例如，干酪的风味化合物中除了少数化合物（如甲基酮、仲醇和一些含硫化合物）外，微生物衍生的风味化合物一般不能归入特征效应化合物之列。发酵过程中产生的风味物质对食品品

质仍有影响作用。

乳酸-乙醇发酵产生的风味物质(图 5-8),显示了异型发酵乳酸菌的一些发酵产物产生途径,发酵时以葡萄糖或柠檬酸为底物,生成一系列风味化合物。主要有乳酸、丁二酮(双乙酰)和乙醛共同产生了发酵乳油和发酵乳酪的大部分风味。同型发酵乳酸菌,如乳链球菌或嗜热链球菌,仅产生乳酸、乙醛和乙醇。

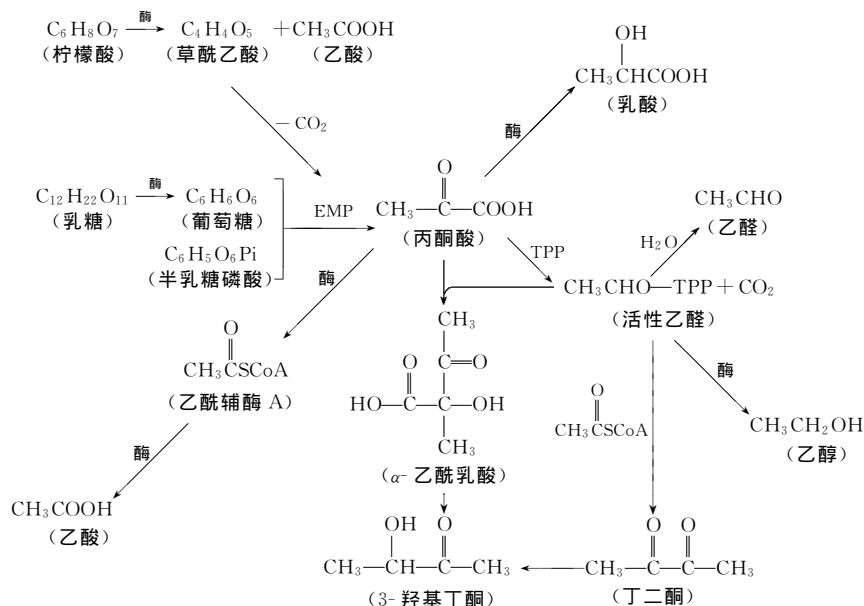


图 5-8 发酵乳制品中丁二酮、乙酸、乳酸、乙醛和乙醇的生成途径

乙醛是酸乳的特征效应化合物,丁二酮也是大多数混合发酵的特征效应化合物,无味的 3-羟基丁酮可被氧化为丁二酮。乳酸不仅产生特殊气味,同时也为发酵乳制品提供酸味。噬柠檬酸链球菌能够将柠檬酸分解生成挥发酸、羟丁酮和丁二酮等芳香物质,使乳油具有醇熟芳香风味。弱还原型的丁二酮乳链球菌或者再加上乳油链球菌等混合菌种的发酵就能够产生更多的挥发酸、羟丁酮和丁二酮,使乳油具有更馥郁的芳香味。

又如酸乳利用了嗜热乳链球菌和保加利亚乳杆菌发酵,脱脂乳受它们的作用后,除慢慢形成凝胶外,还产生了乳酸、乙酸、异戊醛等重要风味成分。乳酸发酵过程中产生的乙醇很少,不过乙醇对酸乳的风味有影响作用。其中乙醇与脂肪酸形成的酯给酸乳带来了一些水果香气。好的酸乳制品中,乙醇浓度在 $13\sim 16\mu g \cdot kg^{-1}$ 的水平。

上述各种香气生成的反应在牛乳中不是孤立进行的,某一反应的生成物常常成为其他反应前体物,使各种反应非常复杂地交织在一起。香气生成的反应几乎和挤乳同时开始,贯穿于整个加工过程之中,有时以这种反应类型为主,有时以另一种反应类型为主。这表明,对于全体乳制品来说,除了由微生物作用产生的特殊成分之外,加到乳类原有成分中的和由生成香气反应产生的物质,虽然在含量和香气平衡上存在差别,但大体上仍是相同的。这一事实已由成分分析得到证实。即使在发酵乳制品中含有的、通常认为是由微生物(例如乳酸菌)生成的那些成分中,有许多也与未发酵乳中所含有的成分相同。

5.1.2.2 饮用乳、乳油和黄油的风味成分

(1) 新鲜制品的风味成分 鲜乳经过均质、加热杀菌等处理后,增加了不少香气物质,一般所说的牛乳香气多指饮用乳的香气而言。鲜乳经过油、水分离后得到鲜乳油和脱脂乳。在分离过程中,亲油性强的香气成分随着乳脂肪大多移入鲜乳油中,亲水性强的物质大多进

入脱脂乳内,从而使两者具有不同的香气特征。当然,在分离过程中也会有新的香气成分生成。

黄油是鲜乳油加入各种配料后浓缩而成的复杂的乳胶体,上述倾向更加强烈,从而形成黄油独特的香气特征。新鲜黄油(butter)中的香气成分中主要的是挥发性脂肪酸、异戊醛、二乙酰、3-羟基丁酮等。醛类来自氨基酸的降解,酮类来自油酸及亚油酸等脂肪酸的氧化分解。饮用乳、乳油和黄油这三者之间香气产生差别的主要原因,是经过物理方法分配后香气成分的含量配比发生了改变。如鲜乳被离心分离时,脂溶性成分更多地随稀乳油而分出,由稀乳油转化为黄油时,被排出的水又把少量的水溶性风味物带走。因此,中长链脂肪酸、羟基化合物(特别是甲基酮和烯醛)在天然乳油和黄油中就比在鲜乳中含量高。只要没有外来的香气成分,它们的成分种类应是相同的。对这些乳制品香气成分的研究,似乎到1970年可以划为一个段落,此后的重要报告很少。图5-9表明了牛乳和乳油风味的形成过程。

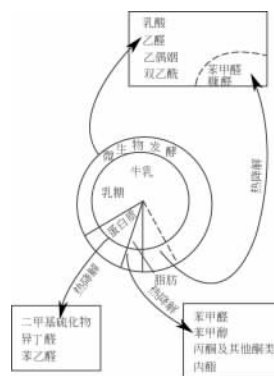


图 5-9 牛乳和乳油风味的形成

乳品乳油风味从黄油风味(联乙酰、乙偶姻、戊二酮)到香甜的乳油发酵风味(乙酸丙酮醇酯、 δ -癸内酯、 γ -辛内酯)是多种多样的。图5-10给出了代表这一风味类型的部分组分。

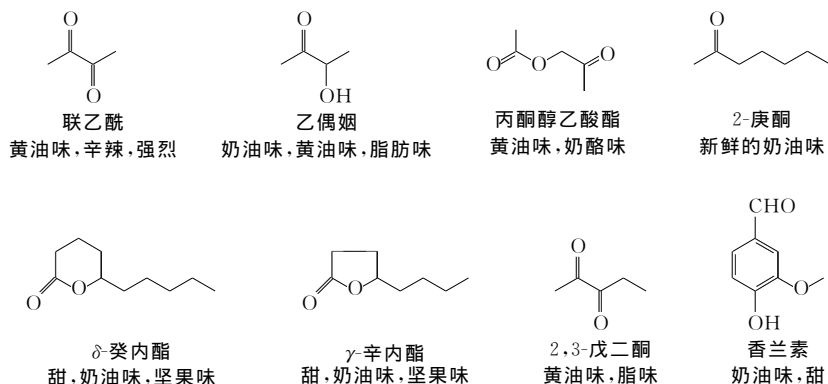


图 5-10 乳品乳油的风味成分

下面对这三种乳制品的主要香气成分概括说明。

① 酸类化合物 目前已从牛乳中测出了142种酸类,但其中许多只含痕量。主要酸类是 $C_2 \sim C_{18}$ 的偶数碳饱和羧酸、 $C_{10} \sim C_{18}$ 的偶数单烯酸、 C_{18} 的二烯酸和三烯酸、 $C_{10} \sim C_{18}$ 的偶数酮酸和羟基酸以及一些异烷酸。从对香气的贡献度来看, $C_4 \sim C_{12}$ 的低、中级脂肪酸的直接贡献大;但从香气前体的性质方面来看,高级脂肪酸则更为重要。乳中的一些酮酸和羟基,经加热后分别形成甲基酮和内酯类化合物,对加热后的制品香气也有影响。乳中脂肪酸的含量随制品的新鲜度会产生很大变动,饮用乳、鲜乳油和鲜黄油的平均值分别为415mg/kg、1027mg/kg和2733mg/kg。从游离脂肪酸的组成看,与饮用乳、鲜乳油相比,黄油中低碳脂肪酸的含量较小,高碳脂肪酸的含量较大。

② 羰基化合物 醛类化合物主要有 $C_1 \sim C_{12}$ 的正烷醛、 $C_4 \sim C_{12}$ 的烯醛、2-甲基丙(丁)醛、顺-4-庚烯醛等。从鲜乳中分离出的有甲、乙、丙、己醛和苯甲醛等物质;经过加热杀菌或加工成黄油的过程中,测出含有许多正烷醛、正-2-烯醛及2,4-二烯醛。这些醛类大多是乳脂中的脂肪酸及游离脂肪酸发生自动氧化而生成的。有人认为,顺-4-庚烯醛是乳油样

香气的特征化合物。制品中的酮类化合物主要有 $C_3 \sim C_{15}$ 的正-2-烷酮、3-庚酮、丁二酮、3-羟基丁酮等。其中 $C_3 \sim C_9$ 的甲基酮和丁二酮对加热乳的香气有重要影响。鲜乳在加热前后，丁二酮的含量从 $3.8 \times 10^{-4} \text{ mg/kg}$ 增大到 $5 \times 10^{-3} \text{ mg/kg}$ 。

③ 酯类化合物 制品中的酯类主要有 $C_1 \sim C_{10}$ 、 C_{12} 脂酸的甲酯或乙酯以及苯甲酸甲酯。内酯化合物主要是 $C_6 \sim C_{18}$ 的 δ -或 γ -内酯。内酯是由乳脂中的羧基酸受热脱水生成，这是可逆反应，要评价它在香气成分中的重要程度有些困难，但从乳制品整体来看，它是起重要作用的成分。

④ 硫化物 在鲜乳和乳制品中测出了二甲硫醚、硫化氢、甲硫醇以及其他许多含硫化物。目前都认为，二甲硫醚对乳制品的香气贡献很大。试验表明，当在饲料中加入甲硫氨酸时，乳中二甲硫醚的含量增加。当加热牛乳时二甲硫醚的含量也会增加。所以人们认为牛乳中含有对热不稳定的能生成二甲硫醚的前体物质 S-甲基甲硫氨酸铈盐。但当某些硫化物含量较多时，受热后会产生洋白菜般的不快嗅感。

除上述几大类化合物外，乳制品的香气成分中还包括有 $C_1 \sim C_{10}$ 的直链饱和醇、糖醇、糠醛、苯酚、甲醛、麦芽酚和香兰素等化合物，这些鲜美的香气，加上甜润的味感和特殊的质构，就组成了各种乳制品的独特风味。

(2) 不良风味 鲜乳及其制品在贮存、加工过程中容易产生各种不良的嗅感，从而影响风味质量。乳的不良风味有：酸败臭气、日晒气味、氧化臭气、吸收臭味、微生物产生的臭味等。例如，牛乳中的乳脂肪和乳糖吸收外界异味的能力较强，尤其在 35°C 时吸收能力最大。刚挤出的鲜乳正处于这个温度范围，很易受到有异味的物料和容器污染。除此外，很多不良嗅感的形成还与贮存加工过程中发生的化学反应有关。

UHT 灭菌牛乳在贮藏和保鲜两个方面较巴氏杀菌乳和保持灭菌乳均具有独到的优越之处。但是，由于 UHT 灭菌牛乳对其原料和生产过程的控制要求相对严格，某些环节控制不当将会造成产品风味出现一些质量问题，见表 5-3。

表 5-3 常见的 UHT 乳风味及质量缺陷

名 称	现 象	主要环节和原因
生化酶解	苦味产生或蛋白质凝胶，微生物检验阴性	原乳质量、集乳、预处理、贮存
脂肪分离	脂肪以块状或片状漂浮，风味变差，乳质变稀	原乳质量、均质、标准化(脱气)
色泽变化	颜色变深至褐，乳香不足，有焦味	原乳质量、UHT 灭菌
蛋白变性	有白色絮片状悬浮蛋白，或白色沉积物	原乳质量、UHT 灭菌
微生物引起的变质	产酸、产气、产黏，蛋白热稳定性下降或呈粥样，严重时产生异味	原乳质量、整个生产线

乳油中可能产生的异味：① 酵母味和霉味，由于牛乳或稀乳油在加工过程中受酵母菌或霉菌的污染。② 金属味，由于车间内的洗涤和清洁卫生不够，装牛乳或稀乳油的容器生锈或没有洗涤干净，接触的机器和工具生锈，洗涤水的金属含量过高。③ 油脂臭味，乳油贮藏温度高、时间长、暴露在光线中等原因极易产生油脂氧化现象。此外乳油中含有铜、铁等金属离子时，也易促使油脂的氧化。④ 过熟味，由于稀乳油杀菌温度太高或保温时间过长。

5.1.2.3 乳粉和炼乳的风味成分

(1) 新鲜制品的风味成分 乳粉是由鲜乳脱水而成的粉状制品，主要是全脂乳粉和脱脂乳粉，此外还有从乳类加工中派生出来的乳酪乳清乳粉、酪浆乳粉等。炼乳也有全脂炼乳和脱脂炼乳之分，是在牛乳中加入砂糖后浓缩制成。这些产品都很耐贮存。

这些制品的香气成分自然以乳中本来含有的成分为主，但在加工贮存过程中生成的香气物质也对制品产生多种影响。乳粉和炼乳的加工中，乳中固有的一些香气物质因挥发而部分损失，但加热又产生了一些新的风味物，例如，脱脂乳粉中增加的甲基酮和烯醛等气味

成分。

人们希望在乳粉中加水后,无论在香气方面或物性方面都尽可能地同原来的鲜乳一样。但由于在加工过程中必须加热,并且很难做到完全隔绝空气操作,所以在产品中也无法避免酸败臭和氧化臭等气味的发生。有报告指出,脱脂乳粉的不新鲜气味,与其中含有的糠醛、丁酸-2-糠醇酯、烷基吡嗪、*N*-乙基-2-甲酰吡咯、邻甲基苯、苯甲醛和水杨醛等12种物质有关。加热产生这些风味的反应包括美拉德反应、脂肪氧化和一些二次反应。加工炼乳虽然可以在隔绝氧气的条件下操作,但也无法避免加热,所以 Maillard 反应的生成物以及加热臭的成分,成为形成炼乳的特征嗅感成分。

(2) 不良风味

① 乳粉脂肪氧化臭味 乳粉的游离脂肪含量高者,易引起乳粉的氧化变质而产生氧化臭味。乳粉发生脂肪氧化臭的化学反应过程很复杂,现在只知道其中一部分。该过程形成的基本物质可能是卵磷脂类,以及甘油酯中含有的亚油酸、花生四烯酸等不饱和脂肪酸形成氢过氧化物及其降解产物。一般认为 α -、 β -不饱和醛($\text{RCH}=\text{CHCHO}$)是强的氧化臭味化合物。在氧化臭味中发现了一系列这种醛类,一般为 $\text{C}_5\sim\text{C}_{11}$ 的碳链,并确证了有双键不饱和醛类(2,4-二烯醛类)存在。其中以碳原子数8的辛二烯醛以及碳原子数9的壬二烯醛为最典型的氧化臭味代表。

② 脂肪分解臭味(酸败臭味) 由于乳粉中的脂肪在脂解酶及过氧化物酶的作用下,产生游离的挥发性脂肪酸,使乳粉产生刺激性臭味。

③ 陈腐气味 主要是与乳粉中的含水量和保藏温度有关。如果乳粉含水量在5%以下,室温下保藏时,不会产生陈腐味,而当水分含量高于5%以上时,在高温下保藏很快就会引起褐变,并产生陈腐味。

5.1.2.4 发酵乳制品的风味成分

这类制品包括酸乳(发酵乳)、乳酪(乳酪)和发酵黄油等。参与发酵作用的微生物以乳酸菌为主,还有某些杆菌和酵母等。发酵乳制品的香气成分包括从原料鲜乳中移入的物质、加工中各种反应产生的物质以及由微生物发酵产生的风味物质。

(1) 发酵乳制品主要的风味成分 发酵乳制品基本风味源于乳糖发酵以及双乙酰的柠檬酸发酵,还有原料鲜乳中带入的和各种反应生成的成分。丁二酮和3-羟基丁酮是发酵乳香气的特征成分,都有清香气味,其前体物 α -乙酰乳酸在氧气充足的条件下,分解成3-羟基丁酮,并进一步氧化生成丁二酮;若在缺氧条件下,3-羟基丁酮会被还原为无明显嗅感的2,3-丁二醇后,香气变得贫乏。例如发酵黄油利用了乳酸链球菌或嗜酸明串球菌等,在它们的作用下,发酵黄油中除产生了较多乳酸外,还产生了二羟丙酮、3-羟丁酮、乙醛等气味物,使风味发生较大变化。主要反应历程见图5-8。

主要风味物质有以下几种。

① 羰基化合物 乙醛具有“生的”、“酸牛乳”的风味,是酸牛乳和相关产品的特征风味成分,能产生较高浓度乙醛的是绝大多数乳链球菌丁二酮亚种菌株和某些乳链球菌。双乙酰是发酵乳制品的一种极为重要的基本风味化合物,纯品是最浓郁的芳香化合物之一,浓度高时因其芳香味浓烈而有不愉快感,能够产生悦人、柔和香味的浓度约为 $3.5\mu\text{g/g}$,带有类似坚果仁的香味,是使发酵乳制品具有“乳油”特征的关键。

除乙醛外,乳链球菌还产生各种各样中性和酸性的羰基化合物,其中一个很重要的羰基化合物是3-甲基丁醇,能赋予发酵牛乳一种麦芽味。

在乳酪的香气成分中检出了内酯类和许多甲酯、乙酯类化合物。内酯类化合物的前体是羟基酸和酮酸等。当酯类浓度超过某一范围时,乳酪会呈现果实香气,但也会导致乳酪的风味劣化。

② 醇类 香气细菌在异型乳酸发酵中产生少量乙醇。乙醇是酸牛乳酒和马乳酒中的一种重要特征成分。在优质酸牛乳酒和马乳酒中酒精含量分别为 1.0% 和 0.1%~1.0%。

③ 挥发性脂肪酸 甲酸、乙酸和丙酸对于发酵乳制品的风味很重要，只有相当量的挥发性脂肪酸才能使发酵牛乳具有特征风味。与其他的乳链球菌相比，乳链球菌丁二酮亚种利用酪蛋白水解产物可以产生更多的挥发性脂肪酸。

从乳脂中生成的脂肪酸在各种乳制品中都起着重要作用。乳酸的酸味和芳香在发酵乳油芳香气味中有关键性作用。由于微生物的脂酶可再次参加反应，所以在乳酪中游离脂肪酸的含量更高。条件的微小变化，也会使同一品种乳酪中脂肪酸的含量产生相当大的变化，不同品种之间差别就更大。不同脂肪酸的含量构成了不同乳酪的风味特征，瑞士乳酪丙酸含量非常高，其次是醋酸；而意大利乳酪丁酸含量很高。由于乳酪的熟化期较长，在这期间部分脂肪酸在微生物作用下转变为甲基酮或发生自动氧化生成各种醛类也会影响香气特征。

④ 硫化物 发酵乳制品含有一定量的硫化物，如乳酪中发现许多硫化物。不稳定的甲硫氢醛分解后生成甲硫醇、二甲硫醚等物质。尽管含量很少，但对乳酪香气效果影响很大。

(2) 各类发酵乳制品的风味特征

① 乳酪的风味特征 全世界的乳酪品种在 400 种以上。和其他乳制品相比，一般乳酪的制造时间较长。干酪是保藏乳制品的一种加工方式，在其成熟过程中乳蛋白、乳脂肪以及乳糖等化合物在微生物的作用下，被代谢为一系列的挥发性有机化合物和少量的无机物，从而产生了特征的风味。图 5-11 中尝试给出了乳酪风味形成过程中部分化学合成途径的简化步骤。

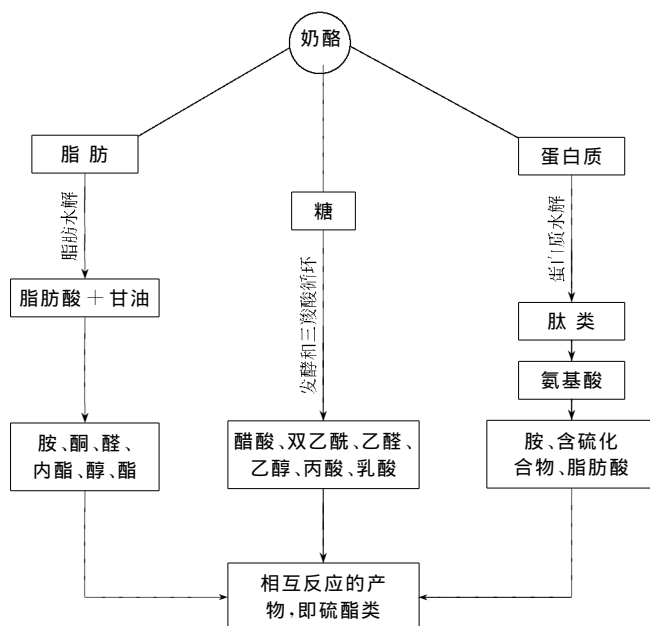


图 5-11 乳酪风味的形成

在干酪成熟过程中微生物对氨基酸的代谢涉及缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、色氨酸和甲硫氨酸，其中甲硫氨酸的代谢十分重要。从干酪的风味物质中鉴别出了许多含硫化合物，包括甲基硫醇、3-甲基巯基丙醛、二甲基硫、二甲基二硫、二甲基三硫、二甲基四硫、硫代羰基化合物等，其中甲基硫醇被认为是品质优良的切达干酪的重要风味化合物。据此，提出了干酪成熟过程中甲硫氨酸的代谢途径（图 5-12）。

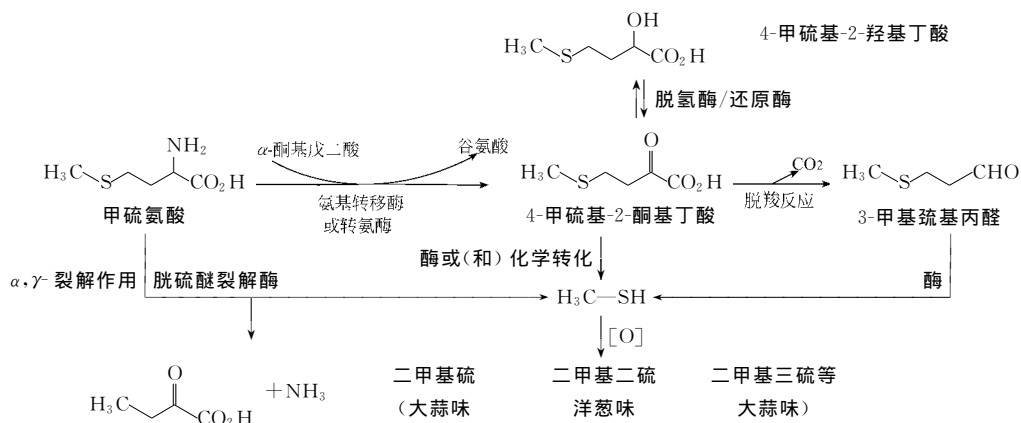
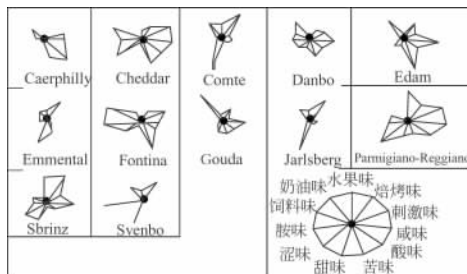


图 5-12 干酪成熟过程中甲硫氨酸的代谢途径

在此过程中至少有一种以上的微生物参加反应，还有各种酶的作用。因此，乳酪在熟化期间的香气生成途径极为复杂，而且处在不断变动的状态之中。

对此，Nielsen (1998) 以干酪风味轮的方式描述了干酪的风味，图 5-13 中的右下方是干酪风味的总汇图，按一定规则画成一轮盘。其他十二种硬质干酪根据其各种风味的强度在轮形坐标上标示，如 Caerphilly 的风味特点是酸咸味为主体，少量奶油味，根据这种描述方式，可以很直观的看出各种奶酪的特点。


 图 5-13 十二种干酪的风味特性
(图中中文为干酪的中文名)

干酪主要的风味缺陷是其苦味，一般适度的蛋白质水解产物可促进干酪良好风味的形成，但控制不当也会形成不良气味。Lowrie 和 Lawrence 指出，干酪的苦味是过多凝乳酶引起水解蛋白质产生苦味肽引起，由疏水肽的过度积累形成；早期的假设认为苦味肽的产生是由凝乳酶和发酵剂形成的，因为发酵剂形成的肽酶活性不强，不能将凝乳酶产生的苦味肽分解为非苦味肽和氨基酸。凝乳酶和发酵剂的蛋白酶都可分解酪蛋白产生苦味肽，而发酵剂的蛋白酶还可以作用于酪蛋白降解的非苦味肽形成小的苦味肽。苦味肽的结构见图 5-14，该肽具有很强的非极性特征。

② 酸乳的风味特征 酸乳是乳酸菌发酵全脂乳或脱脂乳后得到的制品。世界上酸乳种类很多，独特的方式制出风味各异的酸乳，但其风味均以全脂乳或脱脂乳的风味为基调，以

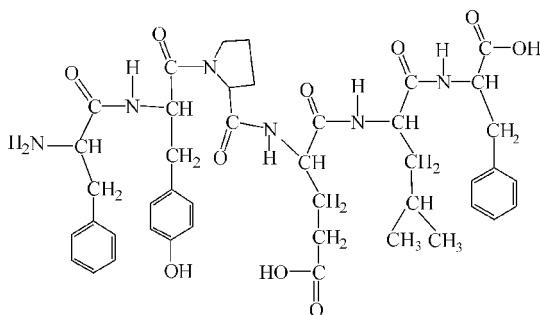


图 5-14 苦味肽的结构 (Phe-Tyr-Pro-Glu-Leu-Phe)

乳酸菌生成的香气为特征。不同的乳酸菌形成的特征香气不同，但也仅是含量和配比上的不同。而纯酸牛乳的特点是高酸度和“生鲜的”乙醛味。

乳酸菌所产生的风味物质主要有异戊醛、 $C_2 \sim C_8$ 的挥发性酸、3-羟基丁酮、丁二酮等。其中丁二酮和 3-羟基丁酮是发酵风味的特征主体成分。酸乳中乳自身的香气、发酵后生成的以乳酸为主的酸味感和芳香，以及乳糖的甜味等，共同构成了酸乳的独特风味。

③ 发酵黄油的风味特征 它是在乳油中加入黄油酵母发酵后制成的制品，在我国很少见到，在欧洲很多。发酵黄油除了具有鲜乳油的风味外，还有一种独特的、由乳酸菌生成的以乳酸为主的酸味和芳香味。各乳酸菌种都有生成乙醛和发酵黄油主要香气成分——丁二酮的能力。丁二酮和乙醛的比率是决定发酵黄油培养基质量的标准，最佳比率约为 4 : 1。

5.2 肉及肉制品

5.2.1 肉类的风味特点

肉的风味 (meat flavor) 是指生鲜肉的气味和加热后肉及肉制品的香气和滋味。它是由肉中固有成分经过复杂的生理生化变化产生的各种有机化合物所致。呈味物质均具有各种发香基团，如羟基 ($-OH$)、羧基 ($-COOH$)、醛基 ($-CHO$)、羰基 ($-CO$)、巯基 ($-SH$)、氨基 ($-NH_2$)、酰氨基 ($-CONH_2$)、亚硝基 ($-NO_2$)、苯基 ($-C_6H_5$)，这些肉的味质是通过人的高度灵敏的嗅觉和味觉器官而反映出来的。表 5-4 为 (May 和 Ashurst, 1991) 肉类挥发性组分中发现的各种化学成分类型的分布。

表 5-4 肉类挥发性组分中发现的各种化学成分类型的分布 (单位: 种)

化合物的类型	牛肉	鸡肉	小羊肉	猪肉	熏肉	化合物的类型	牛肉	鸡肉	小羊肉	猪肉	熏肉
醇和酚	64	32	14	33	10	内酯	33	2	14	2	—
醛	66	73	41	35	29	含氮化合物	6	5	2	6	2
羧基酸	20	9	46	5	20	含硫化合物	90	25	10	20	30
酯	33	7	5	20	9	唑和咪唑	10	4	—	4	—
醚	11	4	—	6	—	吡嗪	48	21	15	36	—
呋喃	40	13	6	29	5	吡啶	10	10	16	5	—
烃类	123	71	26	45	4	噻唑和二氢噻唑	17	18	5	5	—
酮	59	31	23	38	12	噻吩	37	8	2	11	3

肉的风味物质一般具有以下特点。

① 种类繁多，相互影响 形成肉的特定风味，尤其是产生嗅觉的风味物质，其组分一般都非常复杂、类别众多，而且相互间产生协同作用或拮抗作用。

② 含量极微，效果显著 一般肉的嗅觉风味物质含量极微，约占肉的 $10^{-16} \sim 10^{-10}$ 。味觉风味物质的含量通常比嗅觉风味物质多一些，但所占的比重仍很低，它们在肉中百分含量虽少，而产生的风味效果却十分明显。

③ 稳定性差，易被破坏 肉的多数风味物质，尤其嗅觉物质容易挥发，在空气中很快会自动氧化或分解，热稳定性也差。

④ 风味和风味物质的分子结构缺乏普遍规律性。

5.2.1.1 肉香的前体物质

(1) 肌肉 (瘦肉) 肉香的前体物质 肉类的组成不同，肉香的前体物质 (precursors) 也有差别。畜禽肉类的加热香气成分是由肉中含有的蛋白质、糖类、脂肪、盐类等相互反应

和降解生成的。

肌肉肉香成分的前体物质主要分为两大类：水溶性成分和脂质。其中水溶性成分为：氨基酸、肽类、碳水化合物、核苷酸、硫胺素等，这类物质是具有透析性的低分子化合物。例如，从不含脂肪的牛肉或猪肉中得到的水提取物，经冻结、干燥、浓缩等过程后，在0℃下水透析，并将透析物质冻结、干燥成粉末。若将这种粉末加热时会产生烤肉香气，用水煮时会产生肉汤香气。但若将透析时得到的非透析物加热却不产生上述香气。

实验表明，当把从牛肉和猪肉中得到的两种水提取物分别加热进行比较时，会得到相同的肉香。由此可以认为，这两种肉的加热香气的前体物质都是一些相同的水溶性低分子化合物。结合肉香成分的测定结果可知，在畜禽肉类成熟过程中生成的还原糖如葡萄糖、果糖、核糖等，肽类如含硫的多肽、磷酸肽、脂肽、核苷肽、谷苷肽等，氨基酸尤其含硫氨基酸等，必定是加热香气的前体，不存在种别差异。但肉香成分中的硫化氢含量却与肌肉中的蛋白质及加热温度有关。与肉成熟过程生成的低分子化合物相比，硫化氢却主要是由高分子量蛋白受热形成的。加热肌动球蛋白、肌纤蛋白都能直接生成硫化氢，温度越高，生成量越多。所以随加热方法的不同，反应程度也相应有所差别。由此可见，不含脂肪肌肉的加热风味，是由肌肉中的蛋白质、糖类、核苷酸以及其他的水溶性低分子化合物通过非酶反应生成的一次反应生成物，再加上这些产物相互间发生的二次反应生成物综合形成的。

(2) 脂肪加热香气的前体物质 不同畜禽种类之间的香气差别既然不是由其肌肉中的水提取物所引起，人们就会很自然地联想到这种差别可能来自脂肪部分。实验表明，当加热不含脂肪的牛肌肉时，能够判断出是牛肉的比率仅为45.2%；但如果加热含10%脂肪的牛肉时，判断出是牛肉的比率增至90.2%。脂肪在形成肉香中所起作用的大小因畜禽种类而异。牛脂肪对于形成具有牛肉特征肉香的影响较小，而羊脂肪和猪脂肪则更为明显地含有生成特征香气的因子。羊脂肪生成特征香气的因子是脂肪中的脂溶性成分，而猪脂肪的这种因子却是脂肪中的水溶性成分。但目前尚未搞清不同种类畜禽的肉香特征成分究竟是从哪种前体生成的。研究证实，在真空或氮气中加热牛和猪的脂肪时，并不表现出该肉类独特的加热香气，而在空气中加热上述脂肪时，一开始就产生该种肉香的特征香气。这一事实表明，某种程度的脂肪氧化在特征肉香的生成上十分重要。由于各种畜禽脂肪的脂肪酸组成不同，氧化时所发生的氧化程度、生成的风味成分自然也会产生差别。

肉类在肉成熟或冷冻过程中也能发生氧化而生成游离脂肪酸及羰基化合物。例如，牛肉在3℃下经过0、3d、8d和14d的熟化后，测出的羰化物总量，第3d和第14d分别是原来的2倍和3倍。在羰化物中，甲基酮占了大部分。在肉类成熟过程中存在的某些微生物作用下，这些羰化物的生成或消失也会对肉的风味产生影响。

畜禽体内不同部位的脂肪组织，其含有的组分也有所不同。从肌肉内提取的肌脂质比皮下脂质含有较多的磷脂和胆固醇。磷脂在冷冻或加热过程中都容易发生氧化，生成香气物质。所以含有较多肌脂质的肌肉“五花肉”，一般肉质较柔嫩，肉香增强。

就动物肉的风味与前体之间的关系，相关研究的总结如下：①瘦肉的风味前体是水溶性的；②还原糖与氨基酸之间的美拉德反应可能在特定的瘦肉风味产生时起到主要作用；③瘦牛肉、猪肉和羊肉的水溶性成分的组成相似，说明这些物种的无脂肪肉在风味上是相似的；④嫩的纤维蛋白和肌质蛋白对肉的风味没有贡献；⑤脂肪可能对肉的物种风味差别具有作用，不同的脂溶性物质的存在构成其风味特征。

5.2.1.2 滋味物质

滋味是由溶于水的呈味物质体现的味感。肉的鲜味成分主要来源于核苷酸、氨基酸、酰胺、肽、有机酸、糖类、脂肪等前体物质。

表 5-5 肉的滋味物质

滋味	化 合 物
甜	葡萄糖、果糖、核糖、甘氨酸、丝氨酸、苏氨酸、赖氨酸、脯氨酸、羟脯氨酸
咸	无机盐、谷氨酸钠、天门冬氨酸钠
酸	天门冬氨酸、谷氨酸、组氨酸、天门冬酰胺、琥珀酸、乳酸、二氢吡咯羧酸、磷酸
苦	肌酸、肌酐酸、次黄嘌呤、鹅肌肽、肌肽、其他肽类、组氨酸、精氨酸、蛋氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、酪氨酸
鲜	5'-IMP, 5'-GMP, 其他肽类

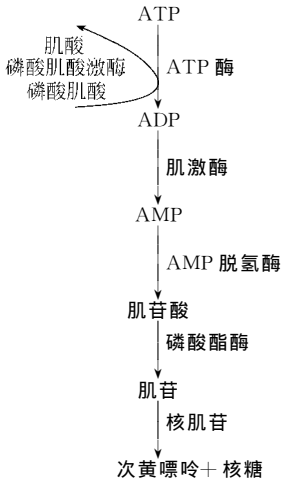


图 5-15 动物肌肉中 ATP 的降解途径

从表 5-5 可看出肉中的一些非挥发性物质与肉滋味的关系，其中甜味来自于葡萄糖、核糖和果糖等；咸味来自于一系列无机盐和谷氨酸盐及天门冬氨酸盐；酸味来自于乳酸和谷氨酸等；苦味来自于一些游离氨基酸和肽类；鲜味来自于谷氨酸钠（MSG）及核苷酸（如 IMP）等。另外 MSG、IMP 和一些肽类除给肉以鲜味外，同时还有增强以上 4 种基本味的作用。日本学者经过多年的研究，认为肉类中的香气和滋味成分主要是由单核苷酸所构成的即 IMP 的同系物，其中只 5'-IMP（5'-肌苷酸）具有风味活性，它的含量比 L-谷氨酸的含量高 3~10 倍。通常动物肌肉中 IMP 是从 ATP 的分解经过 AMP 而衍生出的（图 5-15）。

5.2.1.3 芳香物质

生肉不具备芳香性，新鲜的畜肉一般都带有家畜原有的生臭气味，生肉一般只有咸味、金属味和血腥味。风味物质主要由 H_2S 、 CH_3SH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 、 CH_3CHO 、 CH_3COCH_3 、 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 和 NH_3 等挥发性化合物组成，有典型的血腥味。烹调加热后一些芳香前体物质产生挥发性物质，赋予熟肉芳香性。Mottram（1991）总结了 120 篇有关肉风味物质的文献资料，并进行了汇总。这些资料表明硫化物占牛肉总芳香物质的 20%，是牛肉风味形成的主要物质；羊肉含的羧酸高于其他肉类；醛和酮是禽肉中主要的挥发性物质；腌猪肉则会有较多的醇和醚，这可能与其烟熏有关。

从肉类风味中发现的各种挥发性化合物的数目比大多数食品中的风味成分要多得多，可以列出上千种，但对那些起主导作用的物质一直缺乏共识。近来的研究发现起决定性作用的可能主要有十几种。分述如下。

① 碳氢化合物 这类化合物在熟肉中的种类最多，但它们对于风味的贡献是最少的一类化合物。约有 200 种碳氢化合物存在于牛肉的挥发性风味成分中，见表 5-6。

表 5-6 熟肉挥发性风味成分中的碳氢化合物种类

化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉	化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉
烷烃（直链）	21	14	12	21	18	炔烃	4	1	—	—	3
（支链）	24	5	—	5	7	脂环烃	44	—	1	1	7
烯烃	43	—	4	2	16	芳香烃	46	19	20	12	28
二烯和三烯烃	11	—	—	2	5	合计	193	39	37	43	84

在肉类挥发性风味中存在的脂肪烃主要是 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{25}$ 的正构烷烃、烯烃和其甲基支链衍生物；芳香烃主要是烷基取代的苯类化合物，有一、二、三和四正构烷基取代苯。在煮牛肉的风味中发现有 C_{20} 的支链烯烃，1-植烯、2-植烯（2,6,10,14-四甲基十六烯）和新植烯（7,11,15-三甲基-3-亚甲基-1-十六烯）以及有支链的植烷等。在羊肉的风味中有几种化合

物, 却未在猪肉和鸡肉的风味中发现。在瘦猪肉的风味中有数种脂环化合物。它们有烷基取代的环己烷和一些萜类化合物如柠檬烯。由于脂肪烃的阈值都相当高, 所以这种化合物不像是对肉类风味有重要贡献的物质。烷基取代苯有较低的阈值, 但它们在瘦肉风味中的含量不高。在牛肉风味中这些芳香烃有一定的贡献。

② 醇和酚类化合物 脂肪醇是食品中脂肪自动氧化的产物。酚类化合物是肉在熏制过程中产生的。四种肉的风味中含醇和酚类化合物的种类见表 5-7。

表 5-7 熟肉风味中醇和酚类化合物的种类

化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉	化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉
脂肪醇	48	30	20	12	23	苯酚	3	12	1	6	6
脂肪烯醇	19	5	3	2	11	芳香醇	3	1	—	—	3
脂环醇	3	—	1	—	5	甲氧基苯	3	—	—	—	1
其他脂肪醇	3	1	—	—	4	共计	82	64	25	20	53
甲氧基苯酚	—	15	—	—	—						

一级脂肪醇在肉风味中含量比较高, 但由于阈值较高, 所以对肉的风味贡献很小。不饱和醇的阈值较低, 因此, 1-辛烯-3-醇有蘑菇的气味并带有点金属气味。含有 $C_8 \sim C_{12}$ 的脂肪-2-烯醇有油脂的气味, 对肉类的风味贡献较大。苯酚和甲氧基苯酚是熏肉和火腿的烟熏气味的特征化合物。

③ 醛类化合物 醛类化合物在肉类的风味中有表 5-8 中的各种化合物。饱和醛和不饱和醛是脂类氧化分解的主要产物, 也可以是脂类的非加热和氧化反应的产物。在肉类风味中被鉴别出的饱和醛类化合物主要是 $C_5 \sim C_{10}$ 正构脂肪醛, 不饱和醛是相应的 2-烯醛和 2,4-二烯醛。(E,E)-2,4-癸二烯醛是油炸食品的重要风味物质。醛类特别是烯醛和三烯醛是加热的鸡脂肪的特征香气的主要成分。有研究发现, 在烤鸡脂肪中醛类占风味提取物的 59%, 其中 89% 是不饱和醛。半数是 C_{10} 的醛。(E,Z)-2,4-癸二烯醛是鸡油的特征风味物质。表 5-8 中鸡肉的挥发性成分中不饱和醛的数目最多。由于醛类的阈值较低, 所以在其他肉类中的醛对其风味也有一定的贡献。应该指出醛类可以是其他风味物质的中间产物, 也可能是肉类异常气味物质。熟肉放在冰箱中可能产生一种异常的气味, 就是脂质氧化产生的醛类化合物。

表 5-8 肉类风味中的醛类化合物种类

化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉	化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉
脂肪醛	25	12	21	19	20	芳香醛	10	4	6	2	7
脂肪烯醛	19	9	9	12	32	其他醛	3	2	2	—	2
脂肪二烯醛	8	6	3	6	20	合计	65	38	41	39	83
脂肪三烯醛	—	—	—	—	2						

④ 酮类化合物 酮类化合物在肉类风味中种类比醛类少, 含量也较低。五种肉类的风味中酮类化合物的种类列在表 5-9 中, 其来源与醛类基本相同。在鸡肉的挥发性化合物中, 不饱和酮较丰富, 如 1-辛烯-3-酮、3-辛烯-2-酮、3-壬烯-2-酮和 3,5-辛二烯-2-酮的两个异构体。在牛肉的风味中含有脂环酮, 如环戊酮、2-环戊烯酮、环己酮和 2-环己烯酮。其中有些不饱和酮有香味特性。2-或 4-甲基-2-环己烯酮、2,6-二甲基-2-环己烯酮、3,5,5-三甲基-2-环己酮可以从加热煮熟的瘦肉中提取。这些化合物在肉和其他加热食品中有咸味增强性质。2-环戊烯酮和 2-环己烯酮已申请作为肉风味剂的专利。还有 2-或 3-甲基环戊酮; 2-或 3-甲基-2-环戊烯酮, 三甲基-2-环戊烯酮。4-亚甲基-3,5,5-三甲基-2-环己烯酮也能增加肉的风味。从油炸熏猪肉中还提取了 2-羟基-3-甲基-2-环戊烯酮和 1,2-环戊二酮的三个异构体 (3,5-二甲基-1,2-环戊二酮、3,4-二甲基-1,2-环戊二酮和 3-乙基-1,2-环戊二酮)。

表 5-9 肉类风味中的酮类化合物种类

化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉	化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉
脂肪酮	37	14	17	15	25	芳香酮	9	3	2	—	1
脂肪烯酮	5	2	3	1	15	其他酮类	2	1	4	1	4
脂肪二烯酮	5	5	2	2	6	合计	76	32	31	20	53
脂环酮	18	7	3	1	2						

⑤ 羧酸、酯和内酯类化合物 肉类的游离脂肪酸是从脂肪酸甘油酯和磷脂加热氧化或酶分解而来的。肉类风味中的羧酸、酯和内酯化合物的种类，因肉的品种和加工条件不同而异，见表 5-10。

表 5-10 肉类风味中的羧酸、酯和内酯化合物的种类

化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉	化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉
直链羧酸	16	15	14	15	13	硫酯	3	5	3	—	—
支链羧酸	2	6	1	20	2	γ -内酯	15	3	8	7	13
不饱和羧酸	3	7	14	13	7	δ -内酯	14	4	4	6	10
其他羧酸	3	1	1	3	—	不饱和内酯	8	1	—	1	1
乙酸酯	18	5	12	1	5	硫内酯	1	—	—	—	—
其他酸酯	35	10	18	10	10	合计	121	58	76	76	62
芳香酸酯	3	1	1	—	1						

肉类风味中含的羧酸一般是 C_{12} 以上的直链羧酸较多。这些酸的挥发性低，对肉类的香气贡献较小， $C_6 \sim C_{11}$ 羧酸的挥发性较高，对肉类的风味有一定的影响。羊肉的风味中含有 20 种甲基支链羧酸，与其他肉类有明显的区别。4-甲基辛酸和 4-甲基壬酸是特有的羊肉气味（膻气味）的主要成分。

酯类在牛肉和猪肉的挥发性成分中明显比羊肉和鸡肉中多。在猪肉的挥发性成分中有乙酸酯类，还有 $C_4 \sim C_{10}$ 的脂肪酸甲酯、乙酯和 3-甲基丁酯。在猪肉的风味中以 $C_1 \sim C_{10}$ 的脂肪酸酯为主，而且有果香气息，而牛肉的风味中这类酯则以油香气息占主导。有些硫酯在高压蒸煮的牛肉和猪肝的挥发性成分中被发现，但在其他肉类的挥发性成分中未见到。硫酯的阈值较低，对于牛肉和猪肝的风味有一定的贡献。

内酯在肥肉挥发性成分中较多，在瘦肉中仅有少数几种。有五元环和六元环两类内酯： γ -内酯和 δ -内酯。这些内酯有油、奶油、脂肪和果香的气味。还有一些不饱和内酯在牛肉的风味中被发现，如丁烯羟酸内酯（4-羟基-2-丁烯酸内酯）。这种内酯与甲硫醇反应产生 3-甲硫基-4-羟基丁酸内酯。这种化合物有葱的硫化物气味。

⑥ 呋喃和吡喃类化合物 呋喃类化合物最早从熟鸡肉中被发现的有 2-烷基呋喃（ $C_1 \sim C_7$ 烷基）的七种化合物。此后在肉类的挥发性成分中发现 62 种呋喃类化合物。其中大多数为 2-烷基取代呋喃化合物。在羊肉的风味中仅有少数几种呋喃类化合物（见表 5-11）。

表 5-11 肉类挥发性化合物中呋喃的种类

化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉	化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉
呋喃类						呋喃酮	3	2	1	—	1
烷基取代物	18	7	5	3	112	其他呋喃化合物	1	—	3	—	—
含氧取代物	17	6	15	2	2	吡喃类化合物	3	—	—	—	—
含硫取代物	5	1	4	—	1	合计	47	16	28	5	16

从甲基到辛基取代的呋喃化合物在所有的肉类风味中都存在，但最丰富的还是 2-位取代的化合物、2-戊基呋喃；还有一些二或三烷基取代基、二氢取代和四氢取代呋喃化

合物。在猪肝的风味中发现有二呋喃甲烷和苯基呋喃。在烤牛肉中有 2-甲基苯并二氢呋喃。

带有其他官能团（如羰基、羟基、巯基、硫醚基）的呋喃类化合物几乎在半数以上肉类的挥发性风味中存在，特别是在牛肉中。羧基取代的呋喃类化合物有糠醛、5-甲基糠醛、2-乙酰基呋喃、4-羟基-5-甲基-3(2*H*)-呋喃酮和 2,5-二甲基-4-羟基-3(2*H*)-呋喃醛等。这些呋喃醛和酮类化合物有焦糖香、清香和果香气味。1-(2-呋喃基)-2-丙酮有甜酒气味。2,5-二甲基-4-羟基-3(2*H*)-呋喃酮不仅存在于肉类风味中，而且存在于其他食品风味中。它有菠萝香气，在低温时有草莓的香气。巯基和硫醚基取代的呋喃类化合物具有焦香和硫磺气味。3 位和 4 位巯基取代呋喃化合物有更强的肉香气味，但至今尚未在肉类的风味中发现这类化合物。2-甲巯基糠醛存在于熏火腿肉的风味中；2-(甲基-硫-甲基)-呋喃和 2-(甲基-二硫-甲基)-呋喃是高压锅煮的猪肝挥发性成分中存在的两种化合物；还有 2-呋喃甲硫醇存在于煮牛肉和猪排骨中。这四种化合物并无肉香气味。但 2-甲基-3-甲巯基-呋喃是煮牛肉产生的特征香气。这种化合物的香气阈值很低 (5×10^{-5} mg/kg)；浓度为 10^{-3} mg/kg 时，它呈肉香味；在高浓度时，它呈硫氨气味。2-甲基-3-呋喃硫醇和双-3-(2-甲基呋喃)二硫化物有更低的香气阈值 2×10^{-8} mg/kg。

吡喃的衍生物只在牛肉的挥发性成分中被发现。麦芽酚（2-甲基-3-羟基-4-吡喃）有特征的麦芽香气。3,4-二甲基-5,6-二氢-2-吡喃-6-羧酸酯有宜人的清香气味。

⑦ 吡咯和吡啶类化合物 吡咯类化合物在肉类风味中被发现的已有 33 种，而吡啶类化合物则较少。这些化合物在各种肉中的种类列于表 5-12 中。

表 5-12 肉类风味中的吡咯和吡啶化合物的种类

化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉	化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉
1-氢吡咯	1	—	1	—	1	甲基、乙基取代吡啶	10	3	7	7	7
烷基吡咯(脂肪烷基)	8	—	—	—	5	其他烷基取代吡啶	2	—	1	8	3
酰基吡咯	4	5	5	1	3	其他吡啶	4	1	1	1	1
其他吡咯	3	1	1	—	2	吡啶	4	—	—	—	—
吡咯啉和吡咯烷	2	1	—	1	1	合计	39	12	17	19	24
吡啶	1	1	1	1	1						

在煮猪肉的挥发性成分中，现在只发现有吡咯和 1-(2-呋喃基)-吡咯。2-甲酰基和 2-乙酰基吡咯以及 2-溴代和 2-氯代-1-乙酰基吡咯是炸熏猪肉的风味成分。在炸鸡肉的挥发性成分中除 2-甲酰基和 2-乙酰基吡咯外，还有 1-和 2-(2-甲基丙基)吡咯和 1-丁酰基吡咯。尽管吡咯类化合物在牛肉的挥发性成分中含量较低，但它是烤牛肉香气的重要成分，并且带有焦香气味。羊肉的风味中发现 1-吡咯啉，2-乙酰基-1-吡咯啉、甲基吡咯啉和 1-甲基吡咯烷-2-酮在烤鸡中被发现。1-乙基吡咯烷-2-酮是熟猪肉风味的一个特征成分。

单一或双烷基取代的吡啶和 2-乙酰基吡啶存在于所有肉类的挥发性气味中，但它对肉类风味特征的作用较小。2-戊基吡啶在烤羊肉脂肪中含量最高，阈值浓度在 6×10^{-4} mg/kg，有一种动物脂肪的气味，这也许是羊肉不很受人喜欢的原因。这种化合物也在牛肉、鸡肉和猪肉的挥发性风味中被发现，2-(2-甲基丙基)-3,5-二丙基吡啶在炸鸡的挥发性成分中被发现，有烤可可的香气。长链脂肪烃基取代的吡啶衍生物在羊肉的风味中较多。其他取代基的吡啶衍生物有 3-腈基吡啶、2-腈基吡啶、烟酸甲酯和四氢吡啶及其 *N*-烷基取代衍生物，它们存在于牛肉的挥发性成分中。

⑧ 吡嗪类化合物 吡嗪类化合物是许多食品令人愉快香气的重要成分。因此这类化合物一直很受食品风味化学研究者的注意。肉类挥发性成分中的各种吡嗪化合物的种类列于表 5-13 中。

表 5-13 肉类风味中各种吡嗪化化合物的种类

化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉	化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉
烷基吡嗪	26	18	25	14	17	吡咯并吡嗪	7	—	—	—	—
烯基吡嗪	4	1	2	1	3	喹啉	2	1	5	—	—
炔基吡嗪	4	2	4	—	—	其他	1	—	2	—	—
环戊烷吡嗪	7	—	6	—	—	合计	51	22	44	15	20

烷基取代（1,2,3 或 4）吡嗪化合物在肉类的挥发性成分中存在，以甲基和乙基取代的吡嗪衍生物居多，还有一些丙基、丁基和戊基取代的吡嗪衍生物以及乙烯基和丙烯基取代的吡嗪衍生物。这类化合物具有烤坚果的香气并带有弱的土豆气味。许多乙基取代的吡嗪化合物具有较低的香气阈值，是肉类烤香气味的重要成分。

有些含氧基团取代的吡嗪化合物在肉类的挥发性成分中被发现，如乙酰基吡嗪、吡嗪基-2-丙酮和 2-呋喃基吡嗪等。乙酰基吡嗪有爆玉米花的香气，其香气阈值较低。6,7-二氢-5(*H*)-环戊基吡嗪对于肉类的熏烤香气有重要贡献。双环吡嗪化合物有吡咯基 [1,2*a*] 吡嗪、喹啉，5,6,7,8-四氢喹啉以及其甲基衍生物。

⑨ 其他含氮化合物 嘧啶化合物如 4,6-二甲基嘧啶和 4-乙酰基-2-甲基嘧啶在牛肉的萃取液中被发现。二甲基嘧啶具有像烷基取代的吡嗪香气味，而乙酰基甲基嘧啶有典型的熏牛肉的香气味。

一些脂肪族硝基化合物，苯腈和苯乙腈在煮的或炸的猪肉中被发现。由于这些化合物的香气阈值浓度较高，对肉类的风味作用不大。

⑩ 噁唑和噻唑类化合物 肉类的挥发性成分中有噁唑和噻唑类化合物（见表 5-14）。最早在牛肉的挥发性成分中发现 2,4,5-三甲基-3-噁唑啉，随后在其他肉类中也发现噁唑和 3-噁唑啉类化合物。

表 5-14 熟肉类挥发性物质中各种噁唑类和噻唑类化合物的种类

化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉	化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉
噁唑类						噻唑类					
二烷基取代物	1	1	—	2	1	单烷基取代物	4	1	1	1	1
三烷基取代物	5	1	1	2	2	双烷基取代物	4	—	9	2	2
苯并噁唑	1	—	—	—	—	三烷基取代物	12	3	4	6	12
噁唑啉	6	1	—	—	2	其他噻唑	2	1	1	1	—
噻唑	1	—	1	—	1	苯并噻唑	2	1	1	1	—
						噻唑啉	4	—	—	2	2
						合计	42	9	18	17	23

2,4,5-三甲基噁唑啉不像人们所预期的那样具有肉类香气味，而只有木香和霉的清新气息。其他 3-噁唑啉有坚果、甜或蔬菜似的香气。因此这类化合物对于肉类风味的作用可能不像噻唑和噻唑啉类化合物那么重要。

噻唑和噻唑类化合物在结构上与噁唑和噁唑啉化合物相似。一般说来，它们在食物风味成分中的相对含量高。香气阈值低。在肉类风味中，已发现有 41 种噻唑类化合物，5 种噻唑啉化合物，几乎大部分都是烷基取代物。一般有单取代、双取代和三取代衍生物，甲基和乙基取代位置以 4 位或 5 位居多，长链烷基取代位置在 2 位。其他取代基的噻唑类化合物在肉类挥发性成分中被检出的有 2-乙酰基噻唑、2-(甲硫基)-苯并噻唑和 5-(2-羟基乙烷)-4-甲基噻唑。

噻唑和噻唑啉类化合物是肉类风味的重要成分。它们可能有特征性的肉香和焦香。烷基取代的性质和数目对衍生物的香气特性有重要作用，一些二和三烷基取代衍生物具有烤肉香气，如 2,4-二甲基-5-乙基噻唑有坚果香、烤香、肉香和类似猪肝的香气。这一化合物在烤牛肉、炸鸡肉和熏猪肉的挥发性成分中存在。长链的烷基取代物有脂肪和甜的气味。

许多噻吩类化合物在牛肉的挥发性成分中被鉴定，而在猪、羊和鸡肉的风味中则较少。从表 5-16 所示的各种噻吩类化合物在肉类中的种类可以清楚地看出这一情况。

表 5-16 各种噻吩化合物在肉类挥发性成分中的种类

化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉	化合物	牛肉	熏猪肉	猪肉	羊肉	鸡肉
烷基取代噻吩	18	2	5	1	6	其他噻吩	2	—	1	—	—
酰基取代噻吩	13	2	8	1	1	合计	35	4	15	2	7
噻吩酮	2	—	1	—	—						

在肉类风味中发现噻吩主要是 2 位取代的噻吩。但是噻吩类化合物中，3-噻吩硫醇被鉴定有肉香气味，而 2-噻吩硫醇则无肉香气味。大多数的噻吩类化合物的香气阈值在 10^{-6} 范围之内。它们可能是潜在的对肉风味有贡献的化合物。烷基取代的噻吩具有烤葱香气味，2-甲酰基噻吩像苯甲醛的香气，5-甲基-2-甲酰基噻吩有樱桃的香气，而 3-甲基-2-甲酰噻吩有近似藏红花香的气味。2-乙酰基噻吩有葱的气味或类似芥菜的气味。至今，还未见报道某一噻吩化合物直接对肉香气有贡献。但风味化学研究者仍然因为 3-噻吩硫醇有肉香气特征，而企图从噻吩类化合物中寻找有肉香特征的化合物。

⑬ 其他杂环硫化物 在肉类的挥发性成分中发现的非芳香族杂环硫化物，有五元和六元环中含 2 个或 3 个硫的化合物。3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷是第一个从肉类的挥发性成分中被鉴定出来的这类化合物。Wilson 等首先证实在肉香中有多硫杂环化合物存在，随后还有其他多硫化合物被发现，如 3-乙基-5-甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷、3-异丙基-5-甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷、1,3-二硫杂环戊烷和 2-甲基-1,3-二硫杂环戊烷等。这些化合物有似葱的特征气味，香气阈值一般低于 10^{-6} 。3,5-双-(2-甲基丙基)-1,2,4-三硫杂环戊烷是在牛油中炸的鸡肉的挥发性成分，具有炸熏肉的香气味。六元环多硫化合物在肉类的挥发性成分中被发现的有 1,3-二硫杂环己烷和 1,4-二硫杂环己烷（煮牛肉）；三聚己硫醛（2,4,6-三甲基-1,3,5-三硫杂环己烷）和三聚己硫酮（六甲基-1,3,5-三硫杂环己烷）（高压煮牛肉）；1,3,5-三硫杂环己烷（煮鸡肉）；其中三聚己硫醛和三聚二硫酮有肉香特征。

噻唑（5,6-二氢-2,4,6-三甲基-1,3,5-二硫噻）在各种肉类的挥发性成分中都有。这种化合物有烤牛肉的香气味。3-甲基-1,2,4-三硫杂环己烷是一种肉香风味剂，其浓度在 0.05～0.5mg/kg，有明显的肉香气味。

综上所述，在对肉类的挥发性风味成分研究中，已发现有近 1000 种化合物，其中有些具有某些肉香气味的性质，但还未发现某一化合物，或某一类化合物可能产生所有的肉香气味的特征。肉类加热中产生的风味成分与许多复杂的反应过程有关，其中最重要的反应是 Maillard 反应和脂质降解反应。这些成分还与肉的品种、饲料、屠宰条件、储存条件和加工方法等因素有关。目前的研究结果表明有机硫化物对肉香气味有重要的贡献，是研究者关注的热点。如何改变产生风味物质的前体和加工条件，以期产生更令人喜爱的肉香气味，仍是研究的重点。

5.2.1.4 影响肉风味的主要因素

肉的滋味和香气成分的强弱不仅受动物的种类、遗传因子、不同部位影响，而且受加热条件不同的影响。对肉的风味产生影响的因素及其作用见表 5-17。

（1）不同品质的原料肉对肉制品风味的影响

① 原料肉的遗传因素 不同类型的动物肉，各有其特殊风味。如猪、牛、羊、鸡、鱼、兔等肉风味各不相同。动物的生长年龄对肉的风味也有影响，如老牛肉比犊牛肉风味更浓郁；老母鸡炖出的肉汤更浓、更香等。肉的风味确切性质，除了动物种类差异外，还受品种影响。即使是同一类型的动物，肉的风味也有差别。如山羊肉比绵羊肉更膻；种猪肉带有的

公猪骚臭（见第四章，4.4.2）。这种骚味的因子可溶于脂肪，但不能皂化。如宰前 30d 于动物体皮下埋植己烯雌酚或进行阉割，均可消除公猪骚味的产生。

表 5-17 影响肉风味的因素

因 素	影 响
年龄	年龄愈大,风味愈浓
物种	物种间风味差异很大,主要由脂肪酸组成上的差异造成;物种间除风味外还有特征性异味,如羊膻味、猪味、鱼腥味等
脂肪	风味的主要来源之一
氧化	氧化加速脂肪产生酸败味,随温度增加而加速
饲料	饲料中鱼粉腥味、牧草味均可带入肉中
性别	未去势公猪,因性激素缘故,有强烈异味,公羊膻腥味较重,牛肉风味受性别影响较小
腌制	抑制脂肪氧化,有利于保持肉的原味
细菌繁殖	产生腐败味

不同加工方式得到的熟肉香气也存在一定差别，如煮、炒、烤、炸、熏和腌肉的风味各不相同。各种熟肉中关键而共同的三大风味成分为硫化物、呋喃类和含氮化合物，另外还有羰基化合物、脂肪酸、内酯、芳香族化合物等。

② 饲料和疾病以及药物的影响 喂养的饲料可影响肉的风味，如长期喂养甜菜根的绵羊，其肉带有肥皂味；而放牧啃食某些杂草（包括水芹和豚草），则动物不能排泄色氨酸代谢产生的吲哚和 3-甲基吲哚，这就造成鲜肉散发 3-甲基吲哚臭。当绵羊在宰前数周啃食某些牧草，则其肉中可检测出许多异臭味（表 5-18）。在一年的某些时期，在这些牧草的某些生长阶段和在某些土壤条件下，牧草对羊肉的影响比较严重。

表 5-18 饲料对绵羊肉风味的影响

植 物	肉 风 味
紫苜蓿、白三叶草、甜菜	辛辣味,严重时令人讨厌
多年生黑麦草、绿黍草、Kikuya 草	强烈的肉气味(受某些食肉者欢迎)
青燕麦	强烈的肉风味,辣味(受食羔羊肉者欢迎)
油菜	令人作呕的气味和风味

用甲醛处理过的饲料喂猪，则猪肉带有油样气味。若动物患有各种疾病，其肉风味也不佳。如患有肌肉肿胀、气肿疽、酮血症等的动物，其肉的风味极差，往往带有特殊的臭味；动物在屠宰前若口服或注射而吸收樟脑、焦油、乙醚等药物，其肉品会带有各种令人厌恶的气味。

③ 肉的分割部位 动物身上不同部位的肉，其风味也有差别。如腰部肌肉较嫩，但缺乏风味；膈部肌肉风味浓，但韧度较大、筋腱较多。特定肌肉的生化状态也是决定风味的因素。一般来说，终极 pH 值越高，品尝测得的风味越差。这可能是高的终极 pH 值引起的肉结构膨大，妨碍了有关物质与味觉的接触所造成的。在腌肉中也发现了相似的影响，例如，在咸味上，即使食盐含量相同的情况下，终极 pH 值较高的腌猪肉也比终极 pH 值低的腌肉淡。但就终级 pH 值而言，除了上述影响外，还在终级 pH 值（5.5~5.8）正常的羔羊肉和牛肉与终极 pH 值达 6 以上的羔羊肉和牛肉之间发现了蒸气挥发性物质存在许多差异。

④ 肉的成熟（ageing） 活体禽畜肉类中含氮化合物主要是以蛋白质的形式存在，游离氨基酸含量很少。刚屠宰的禽畜肉是柔软的，并具有很高的持水性；放置一段时间后肉质会变得粗硬，持水性也降低很多（为未解僵状态）；继续放置粗硬的肉又会变得柔软，逐渐游离出酸性肉汁，结缔组织软化，僵硬消失，肌肉柔软并有弹性。煮时，肉汤透明，气味芳

香。用已成熟的冷却肉加工成肉制品，产品结构较好，风味最佳。这一禽畜肉转变称为肉的成熟，其实是宰后一系列的生物化学变化和物理化学变化，使肉类变得柔嫩并具有特殊的鲜香风味。

在成熟过程中存在自溶等重要作用。在正常生活条件下，禽畜活体组织中的组织蛋白酶类处于非活化的、被抑制状态中。禽畜死后随着肌肉 pH 的降低和组织破坏，被激活的组织蛋白酶将肌肉蛋白质分解为肽和氨基酸，游离的肽和氨基酸是构成肉浸出物的成分，以其自身的鲜味可强化肉的味感，又参与加工中肉的香气形成，在形成和改善肉的风味方面发挥关键作用。另外，在达到极限 pH 时，禽畜体内 ATP 大部分已分解为 IMP，此时肉的芳香达到最适宜的程度。

⑤ 贮藏环境 肉经过贮藏，会渐渐失去风味。即使冷冻保藏，也会随贮藏时间、温度、湿度、环境条件的变化，而使肉的颜色、营养成分及外观性状发生明显变化。在低温下长期贮藏的动物肉，吃起来有哈喇味，且口感明显较差。这是因为冻肉的脂肪组织在空气中很容易被氧化，生成了一些醛酮类过氧化物，特别是生成一些含有较多不饱和脂肪酸的酯类。各种脂肪中以家畜肉的脂肪最稳定，禽类次之，鱼类最差。而在家畜脂肪中又以猪脂肪最稳定。肉在贮藏中，当受到微生物的侵害时，肉中蛋白质会腐败分解而产生硫化氢、氨、吲哚等不良气味。此外，若将肉与有气味的化学物品和其他食品同时存放，肉会吸收这些物品的气味，如汽油味、焦油味、臭味等。用这样的肉生产出来的肉制品，风味必然欠佳。

(2) 不同的热处理对禽畜肉风味的影响

① 主要热处理方式对禽畜肉香气的影响 在加工制造和烹调时，肉类的热处理方法不同，肉香显示出各自的特征。煮肉（炖肉）操作的特点是温度不高于 100°C ，而且水分很高，则香气的特征成分以硫化物、呋喃类化合物和苯环型化合物为主体，一般不产生吡嗪类成分。油炸肉操作的特点是温度高而水分少，炸肉所用的不同种类的油脂在高温条件下产生的芳香成分，与禽畜肉受热产生的肉香成分构成了炸肉香。烤肉操作的特点是温度高而肉的水分随蒸发而降低，此时非酶褐变反应是生成香气成分的主要过程，吡嗪类、吡咯类、吡啶类化合物等碱性组分以及异戊醛等羰基化合物是烤肉香气的主要特征成分，其中以吡嗪类化合物为主。炒肉操作条件则介于煮肉与烤肉之间。微波加热原理与通常的食品热处理完全不同，此条件下肉香气特征成分特点是醇类和吡嗪类化合物含量较多。

但过度的热处理使肉的气味成分中的乙烯基硫化物、丙烯基硫化物、噻吩类化合物等含硫化合物和挥发性醛类的浓度有所增加，因此肉味变得令人不快。

② 热加工过程中温度和水分变化对肉类风味的影响 肉类在加工时的温度、时间和水分含量等因素，也会影响肉中风味物质的反应变化和风味物质的形成。例如高温环境下加工的肉制品，会有一种明显的高温蒸煮味，如肉类罐头，由于在高压灭菌时的加热，使蛋白质析出硫化氢，它与从罐内壁涂料析出的氧化三甲基发生反应，产生各种化合物，包括 4-甲基-4-巯基-2-戊酮，因而有“猫腥味”。传统的中式肉制品，大多加工温度较高（ $95\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，油炸则 160°C 以上），加工时间较长 2~4h，一般采用炖、卤、烧、烤、熏等工艺，能够充分提取肉自身的风味物质，再辅以天然的香辛料，使肉制品呈现出很好的滋味。而西式的肉制品加工过程中受热温度一般不超出 90°C ，受热温度较低，时间较短，生成的香气就与传统的肉制品风味不同，没有很突出、很悠久的香气。主要原因在于蛋白质分解产物（氨基酸）和糖类分解产物（单糖）的美拉德反应不充分，呈香物质生成得较少，使低温产品闻起来香气稍感不足。尤其是那些出品率高，各种辅料、添加剂相对用量多的灌肠类制品，风味更是需要添加香辛料和香精来保证产品的香气，掩盖异味、突出产品肉香味。

烹调加工的时间和温度对肉的滋味和香气有强烈的影响。在非加压烹调加工中,肉片内的水分在没有完全蒸发之前,肉片的温度不能超过 100℃。所以肉的外表温度较高,另外水分也较少,产生滋味和香气成分物质少,故呈现滋味和香气也较差。加压烹调的肉类,肉的内层可以达到较高的温度,可增强肉的滋味和香气。烧煮仔羊腿部肉,内层温度在 75℃ 比在 65℃ 时显示出较明显的仔羊肉的滋味和香气特征。

(3) 香辛料、香精的使用对肉制品风味提升的影响 肉制品中使用香辛料和香精的主要目的是掩盖原料肉中的腥膻气味,并赋予产品独有的香型。用添加香精香料、调味品(包括谷氨酸钠)和蔗糖等方法提高肉的香味和口味,在传统肉制品的加工中,香精香辛料的组合与变化对肉制品最终风味的影响尤为重要。国内外用于肉制品加工中使用的香辛料品种和种类很多。一般情况下,在香辛料使用的选择上,猪肉产品与八角、花椒、小茴香搭配使用,羊肉与孜然、白蔻、玉果搭配使用,牛肉与白芷、玉果、良姜等去腥臭的香辛料搭配使用,这样既能突出产品肉固有的香味,又赋予产品独特的风味。

5.2.2 肉类风味产生的途径

5.2.2.1 热降解反应产生风味的途径

对肉类进行的热处理,最为常见的有烹煮、焙烤、油炸等方式。最基本的热降解反应有三种:①美拉德反应,特别是 Strecker 降解反应;碳水化合物、脂肪和蛋白质的热降解反应;②脂质的氧化、水解、脱水及脱羧等反应,形成醛、酮、内酯类化合物;③非基本组分的热降解,如维生素的降解反应(特别是维生素和抗坏血酸)。不同肉类的特征风味产生途径见表 5-19。

表 5-19 不同肉类特征风味的产生途径

化 合 物	特 征	来 源	产 生 途 径
碳水化合物	脂溶挥发性	鸡肉和羊肉特有香味、水煮猪肉	脂肪氧化、Maillard 反应
含氧杂环化合物(呋喃和呋喃类)	水溶挥发性	煮猪肉和牛肉、炸鸡、烤鸡、烤牛肉	V_{B_1} 、 V_C 和碳水化合物的热降解、Maillard 反应
含氮杂环化合物(噻唑、噻吩、噻唑)	水溶挥发性	浅烤猪肉、炸鸡、高压煮牛肉、煮猪肝	Maillard 反应、游离氨基酸和核苷酸加热形成
含硫化物	水溶挥发性	浅烤猪肉、煮猪肉、炸鸡、烤鸡、腌火腿	含硫氨基酸热降解、Maillard 反应
游离氨基酸、单核苷酸(鸟苷酸、肌苷酸)	水溶挥发性	鸡肉基本味、鸡汤、煮牛肉和猪肉、炸鸡	氨基酸衍生物
脂肪酸酯、内酯	脂溶挥发性	种间特有香味、烤牛肉汁、煮牛肉	甘油酯和磷脂水解、羟基脂肪醛环化

据测定,90%的芳香物质来自于脂质反应,其次是美拉德反应,硫胺素降解产生的风味物质比例最小。虽然两者反应所产生的风味物质在数量上不到 10%,但并不能低估它们对肉风味的影响,因为肉风味主要取决于最后阶段的风味物质,另外对芳香的感觉并不绝对与数量呈正相关。

(1) 美拉德反应和碳水化合物、脂肪和蛋白质的热降解反应 肉类风味形成的途径,首先是由肉中含有的前体物质如还原糖、肽和氨基酸、脂肪和脂肪酸、核苷酸、维生素等在热的作用下,发生了 Maillard 反应以及基本成分和非基本成分的热降解。同时,中间产物发生的二次反应生成物对形成肉香也很重要。

人们较早就知道将生肉汁加热就可以产生肉香味,通过测定成分的变化发现,在加热过程中随着大量的氨基酸和绝大多数还原糖的消失,一些风味物质随之产生,这就是所谓的美

拉德反应。此反应较复杂，步骤很多，在大多数生物化学和食品化学书中均有描述，此处不再一一列出。

美拉德反应由于其反应特点和广泛性，在众多食品中均是研究的重点，特别是对动物食品，公认美拉德反应是肉类风味化合物形成的一个重要途径。图 5-17 总结了在肉类加工中发生的美拉德反应和形成的特征效应化合物。

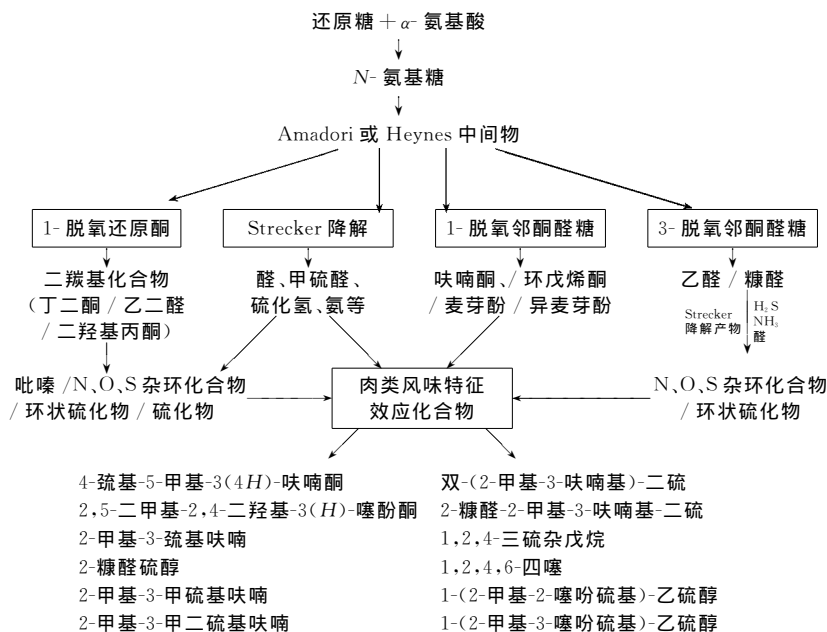


图 5-17 在肉类加工中发生的美拉德反应和形成的特征效应化合物

① 吡嗪类化合物的形成 一般认为吡嗪类化合物的产生与 Maillard 反应相关，它是反应中生成的中间物 α -二羰基化合物与氨基酸通过 Strecker 降解反应而生成。反应中氨基酸的氨基转移到二羰基化合物上，最终通过分子的聚合反应形成吡嗪化合物（见第 4 章 4.1.1.2）。

② 含硫（氧）杂环化合物的形成 在热加工时，肉中挥发性物质中含有硫、氮，此时 Strecker 降解反应生成的 H_2S 就是重要的中间物，例如半胱氨酸裂解后生成的 H_2S ，它可以与众多的其他物质反应，生成各种挥发性化合物，尤其是杂环化合物。

含硫氨基酸是在肉类热处理过程中对食品风味影响较大的一类氨基酸。它们单独存在时的热分解产物，除了有 H_2S 、 NH_3 、乙醛、半胱胺等物质之外，还会同时生成噻唑类、噻吩类及许多含硫化物，这些大多数都是挥发性的强嗅感物质，是熟肉香气的重要组分。如半胱氨酸的热降解途径见图 5-18。

而半胱氨酸降解后生成 H_2S 、 NH_3 和 CH_3CHO ，它们可以与 Maillard 反应中生成物羰基酮反应，生成噻唑啉类化合物，经过氧化后转化为噻唑化合物。含硫杂环化合物的形成见图 5-19。

含硫氨基酸和糖之间发生美拉德反应，然后发生 Strecker 反应，形成的降解产物之间相互反应，而产生肉类香味中的重要成分三噻烷（trithiane）及等含硫化物（图 5-20）。

在烤猪肉或煮猪肉中被鉴别出的含硫化合物二噻嗪，也是 H_2S 与其他物质反应而生成的，可能涉及的反应包括氨基酸的降解，例如赖氨酸、脯氨酸等以及其他的醛类。二噻嗪化合物可能的形成机制如图 5-21 所示。

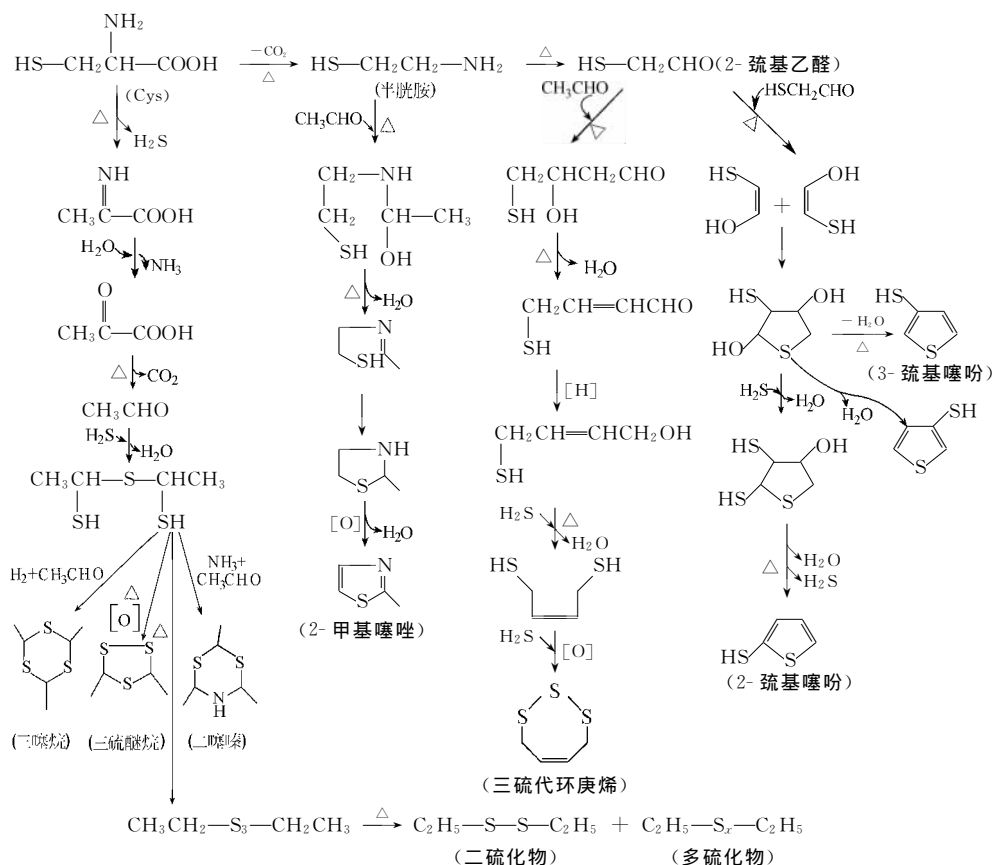


图 5-18 半胱氨酸热降解生成嗅感物质途径

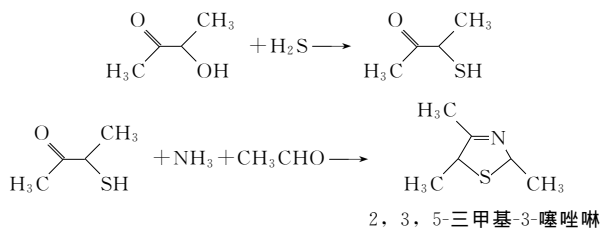
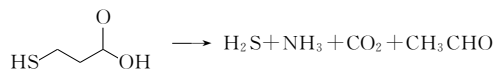


图 5-19 含硫杂环化合物的形成

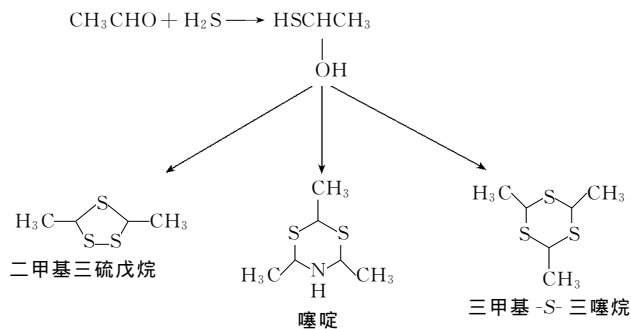


图 5-20 三噻烷的形成

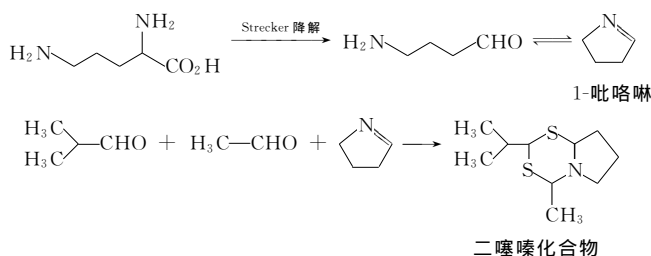


图 5-21 二噻嗪化合物可能的形成机制

③ 巯基化合物的风味特征 H_2S 是熟知的具有臭味的气体，含有巯基的有机化合物如低分子的硫醇也具有令人厌恶的气味。但是，在肉类制品加工过程中形成的巯基化合物，却往往具有肉香的风味特征。常见的含巯基的氧杂环化合物、苯的巯基取代物的风味特征见图 5-22。

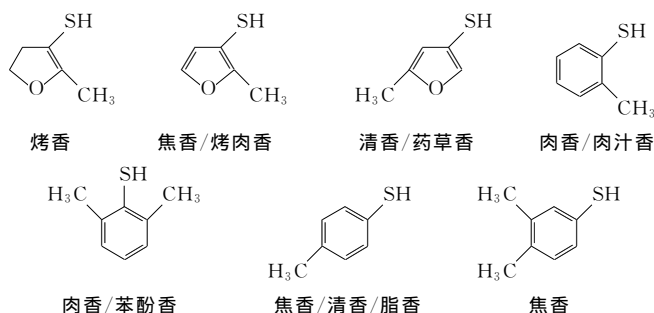


图 5-22 一些巯基化合物的风味特征

对具有肉香味化合物的研究表明，一般具有肉香味的化合物分子具有下面的结构特征 [图 5-23(a)]。在此结构式中，X 为 O、S 等原子， β 为与 α 碳原子共平面的基团和甲基（或者是一种不同于 O 的原子例如 S）；对于 X 为 O 或 S 时，C2 位置上的 $-\text{CH}_3$ 对肉味的产生起重要作用，同时，如果为两个呋喃环或多个碳原子更有利于肉香味的产生。分子结构中的 X、 H^2 结构是重要的 [图 5-23(b)、(c)]， H^2 来自于甲基，而甲基必须能够自由旋转。当 X 为 O、N 原子时，X 与 H^1 间的距离为 0.262~0.277nm 时，此结构的化合物具有典型的肉香味（或肉汤味、肉肠香味），而当 X 与 H^1 之间的距离为 0.278~0.306nm 时，此结构的化合物具有典型的烤肉香味。

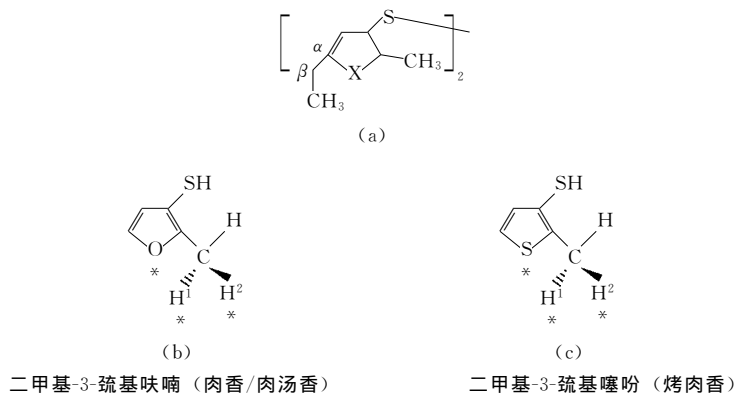


图 5-23 化合物的结构与肉香特点

④ 糖类、脂肪和蛋白质的热分解 己糖类在适当加热后能产生宜人的焦糖香味，主要是由于己糖发生分子内脱水反应和成环反应，生成氧杂环挥发性化合物，其中麦芽酚是重要的风味增效剂。进一步加热则糖会分解生成醛、酮类，产生刺激性臭味和烧焦臭味。糖热分解生成的重要风味化合物见图 5-24。

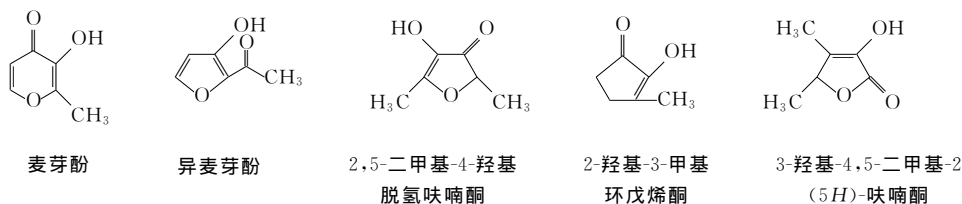


图 5-24 糖热分解生成的重要风味化合物

在美拉德反应中，生成的中间产物（Amadori 产物）通过分子内脱水、分子裂解等反应，生成各种挥发性化合物，它们进而可以与其他美拉德反应降解产物发生反应，生成肉类风味化合物。由己糖衍生出的 1-脱氧邻酮醛糖是最重要的一个中间物（见第 4 章 4.1.1.3）。它可以生成麦芽酚、异麦芽酚、2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮等。在此过程中，二氢麦芽酚是一个重要的中间物，例如在 120℃ 加热葡萄糖时，在挥发性化合物中它的生成量占 30%，在更高温度下加热它转化为 2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮和 2-羟基-3-甲基环戊烯酮。1-脱氧邻酮醛糖的进一步反应见图 5-25。

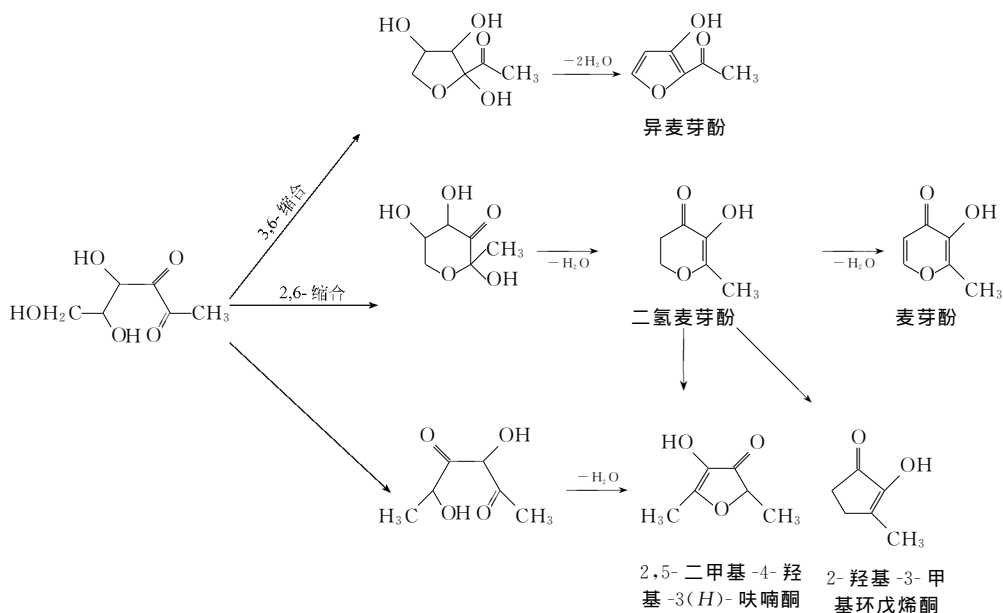


图 5-25 1-脱氧邻酮醛糖的进一步反应

核糖核苷酸在加热时也能反应生成呋喃酮化合物，并且呋喃酮化合物还可以与 H_2S 作用，生成相应的含硫化合物（巯基呋喃和巯基噻吩类），它们中的一些具有肉香味，因此对肉香味的形成具有意义。呋喃酮化合物已经从牛肉中分离出，它们的环是不稳定的，在加热时可以发生开环反应，尤其是在低的 pH 时，呋喃酮中的氧部分或全部被硫取代，混合物总体上具有烤肉的香味。核糖核苷酸热分解生成的风味化合物见图 5-26。

挥发性化合物之间的相互反应 应该指出的是，有些风味化合物反应性高，很易发生降

解或与食品成分相互进一步反应，从而形成新的风味化合物。典型的一个例子就是图 5-27 所示的含硫化合物的相互反应，前者代表烤肉香味，但转化为二硫化物后变成了煮肉的香味。

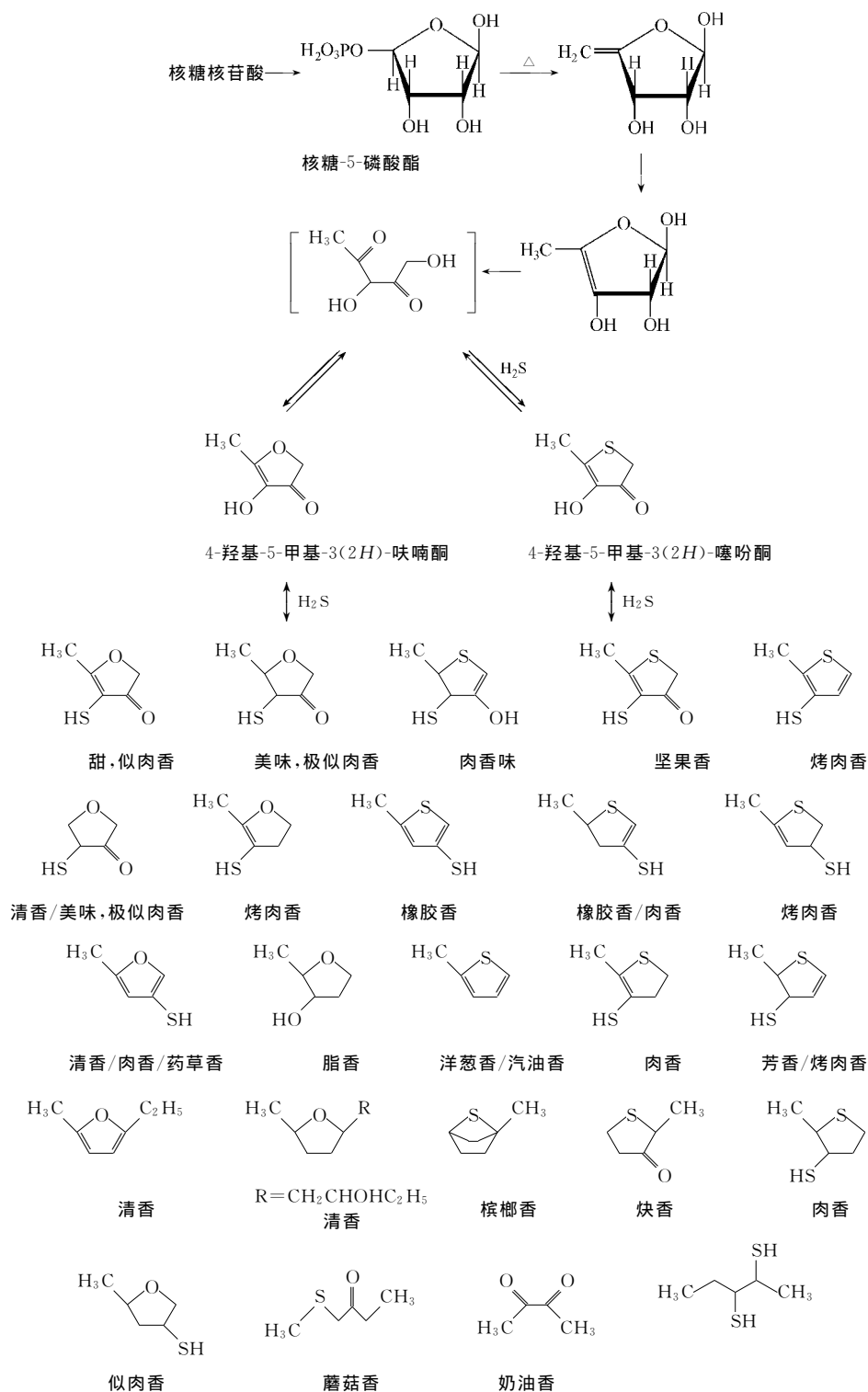


图 5-26 核糖核苷酸热分解生成的风味化合物

(2) 脂质氧化 研究表明,脂肪对离畜肉风味的形成有决定性作用,而且作用的机理是脂肪在受热时氧化的程度。脂质氧化是产生风味物质的主要途径,不同种类风味的差异也主要是由于脂质氧化产物不同所致。肉

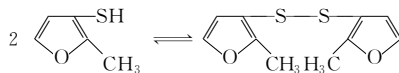


图 5-27 含硫化合物的相互反应

在烹调时的脂肪氧化(加热氧化)原理与常温脂肪氧化相似,但加热氧化由于热能的存在使其产物与常温氧化大不相同。总的来说,常温氧化产生酸败味,而加热氧化产生风味物质。一些脂肪氧化还参与美拉德反应生成更多的芳香物质,因为美拉德反应只需要羰基和胺,脂肪加热氧化产生的各种醛类为其提供了大量的底物。

不同的动物种类,肌内脂肪加热时产生的挥发性物质存在着很大差异,这说明了不同种类动物肉在风味上的差异原因。例如,加热后的猪肉脂肪能产生辛烷、十一烷、2,4-庚二烯和 2,4-壬二烯。但牛肉脂肪则不能产生这些物质,而加热后的羔羊肉脂肪能产生微量的 2,4-二烯。但如果缺乏某种水溶性成分,则不能获得完全具有动物种类特征的香味。动物种类特异的风味可能与脂肪组织中氨基酸和碳水化合物含量的微细差异有关。

由于不同脂肪的脂肪酸组成不同,受热的程度、时间等环境条件的不同,生成的风味成分必然要有差异,反映出不同的离畜肉风味不同。与牛脂肪相比,猪脂肪和羊脂肪对各自肉味的贡献和影响更大,源于猪脂肪和羊脂肪含有更多的形成特征风味的前体物质。但是猪脂肪和羊脂肪的特征风味前体物质物性不同,猪脂肪的特征前体物质是水溶性的,而羊脂肪的特征风味前体物质则是脂溶性的,显然猪肉和羊肉采用不同的加工方式会导致肉的特征风味有相当大的差异,但是目前人们还不能确定前体物质与特征香气之间的关系。

脂肪氧化降解产物——游离脂肪酸对风味有影响,一般认为羊肉的特征气味与辛酸和壬酸等中级饱和脂肪酸有关。游离脂肪酸的多少将直接影响着产品风味浓郁与否。各种游离脂肪酸加热前后量的对比见表 5-20。

表 5-20 加热前后游离脂肪酸的变化/(mg/kg)

酸的种类	牛肉		猪肉		酸的种类	牛肉		猪肉	
	加热前	加热后	加热前	加热后		加热前	加热后	加热前	加热后
月桂酸	0.04	0.16	0.08	0.56	十七碳烯酸	0.19	0.44	—	—
豆蔻酸	0.49	2.04	0.54	1.39	硬脂酸	0.96	1.37	0.77	3.21
十四碳烯酸	0.36	2.24	—	—	油酸	9.24	19.74	17.01	28.52
十五烷酸	0.06	0.15	—	—	亚油酸	0.58	1.34	5.45	13.27
软脂酸	2.24	4.91	2.89	3.62	亚麻酸	—	—	1.04	1.45
十六碳烯酸	1.31	4.98	1.64	3.45					

肌肉组织中的磷脂(占 25%~50%)含多不饱和脂肪酸的比率远高于脂肪,是脂肪氧化呈香的关键成分,磷脂极易被氧化,即使在冷冻的条件下氧化都很容易发生。牛和猪的脑磷脂受热后有强烈的鱼腥味,而卵磷脂则鱼腥气很弱,带有肝脏的芳香气味。

脂肪发生氧化而生成羰基化合物的过程在较低的温度条件下即可发生,如在 3℃ 下贮藏的牛肉,其甲基酮占羰基化合物总量在 3d 和 14d 后分别增加了 1 倍和 2 倍。但是,在肉类中存在的某些微生物或酶类,会影响这些羰基化合物的生成或分解,从而影响肉的风味。

脂肪在食品加工和烹调过程中受热氧化时,其挥发性成分有酸类、酯类、醚类、烃类、醇类、羰基化合物、苯环化合物、内酯类以及呋喃类等多种化合物。高温短时间加热牛脂肪所得到的挥发性化合物种类很多,对肉香的影响和贡献各异。采用硅胶柱色谱法分析,可分为五类组分。第一类是烃类,有 25 种,形成清淡香气,这些饱和或不饱和脂肪烃及烷基苯在脂肪加热香气中作用一般较小。第二类是羰化物(15 种)和酯类(2 种),呈现牛油臭味。

这类成分中无论哪种化合物,在单独存在时都不会使人产生有牛油臭气感觉。若在其主要成分($C_5 \sim C_9$ 的饱和醛类、2-壬烯醛、2-癸烯醛等)中混入了微量的硫化物后,便能构成牛脂肪的加热香气主体,呈现出具有牛肉特征的肉香。其中丁二酮、3-羟基丁酮则与形成炖牛肉或水煮牛肉的嗅感有关。第三类成分是醇类(11种)和内酯类(9种),具有甜香和一些浓厚的气味。尤其是 γ -辛内酯、 γ -癸内酯、 δ -癸内酯等的甜香气味,对牛脂肪的加热香气有较大的影响。第四类成分是吡嗪类(5种)和3-羟基丁酮等,产生芳香气味。这类化合物及其受热后的二次生成物对烤牛肉的香气有重大贡献。第五类是脂肪酸类、醚类化合物,它们对牛脂肪的加热香气影响不大。

虽然猪脂肪的加热香气中有与牛脂肪相同的成分,但由于猪脂肪中的不饱和脂肪酸比牛脂肪中的多,其中亚油酸的含量几乎为牛脂肪的两倍,因此,猪脂肪的加热香气成分的主要特点是不饱和化合物和醇类的含量较高。猪脂肪加热香气的主要成分有 $C_5 \sim C_9$ 的饱和醛、2-癸烯醛、2,4-癸二烯醛、2-庚烯醛、辛醇、1-辛烯-3-醇和戊醇等化合物。

(3) 肉中硫胺素的热降解 硫胺素的热降解基本情况在第4章已经述及(见4.1.2.4)。其在加热和烹调过程中降解产物相当复杂,主要产物有呋喃类、咪唑类、噻吩类和含硫化合物等。通过模拟试验,利用胱氨酸、硫胺素、谷氨酸和抗坏血酸的水溶液在高温下加热,也成功鉴别出70多种含硫化合物,混合物具有肉香特征。所以硫胺素是肉类加工中重要的香味化合物来源。

该反应的第一步是噻唑环中C—N及C—S键的断裂形成5-羟基-3-巯基-2-戊酮,以及咪唑类、噻唑类化合物。这是一个非常关键的巯基酮中间产物,极易进一步反应形成各种嗅感物质。图5-28为硫胺素降解生成巯基酮等的途径。

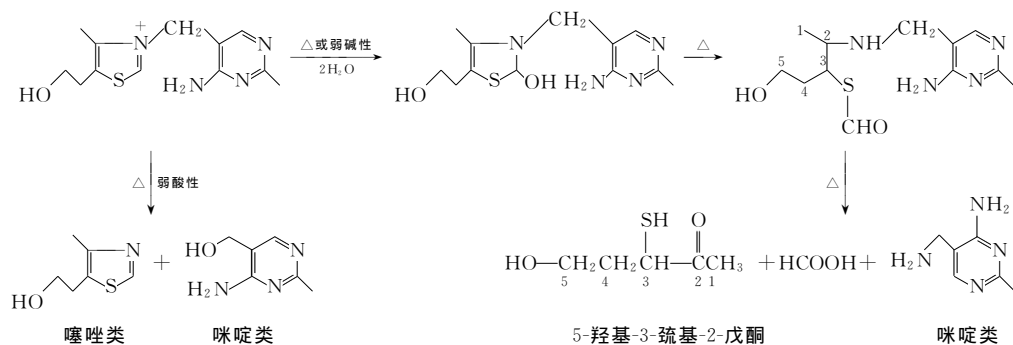


图 5-28 硫胺素降解生成巯基酮等的途径

巯基酮进一步降解生成呋喃类化合物,形成途径见图5-29,此过程生成的产物大多都是肉类受热形成的风味成分。

含硫和噻吩类化合物的形成见图5-30。其中2-甲基-3-呋喃硫醇被认为是肉中最重要的芳香物质。其中降解生成的含硫化合物,大多具有熟肉的气味风味。如2-甲基噻吩有熟鸡、熟牛肉的风味;3-甲基-4-氧化二噻烷呈现出肉样、血样的气味。

5.2.2.2 肉类腌制风味的产生途径

腌肉(curing meat)加热后产生的风味和未经腌制的肉的风味不同,这主要是由于使用腌制成分和经过一定时间的成熟作用形成的。腌肉中形成的风味物质主要为羰基化合物、挥发性脂肪酸、游离氨基酸、含硫化合物等物质,加热时就会释放出来,形成特有风味。腌肉制品在成熟过程中由于蛋白质水解,会使游离氨基酸含量增加。许多试验证明游离氨基酸是肉中风味的物质,并证明腌肉成熟过程中游离氨基酸的含量不断增加,这是由于肌肉中自身所存在的组织蛋白酶的作用所致。

腌制品风味的产生过程也是腌肉的成熟过程，在一定时间内，腌制品经历的成熟时间越长，质量越佳。通常条件下，出现特有的腌制香味至少需腌制 10~14d，腌制 21d 香味明显，40~50d 达到最大程度。腌肉制品的成熟过程不仅是蛋白质和脂肪分解，而且是形成特有的风味的过程，在该过程中食盐、硝酸盐、亚硝酸盐、异抗坏血酸盐以及糖分等均匀扩散，并和肉内成分进一步反应。许多研究已证明硝酸盐和亚硝酸盐对腌肉风味有极大的影响，但亚硝酸盐在腌肉风味中作用机理还不够清楚，其可能对肌肉中自身含有的组织酶有促进作用。它们的还原性还有助于肉处于还原状态，并导致相应的化学和生物化学变化，防止脂肪氧化。

有人认为长期腌制过程中形成的挥发性醛类也是腌肉风味来源之一。现认为腌肉的特殊风味是由含有组氨酸、谷氨酸、丙氨酸、丝氨酸、蛋氨酸等氨基酸的浸出液，脂肪、糖和其他挥发性羰基化合物等少量挥发性物质，以及在一些微生物作用下糖类的分解物等组合而成。腌制品的成熟过程和温度、盐分以及腌制品成分有很大关系。温度越高，腌制品成熟得也越快。脂肪含量对成熟腌制品的风味也有很大的影响。不同种类肉具有的特有风味都和脂肪有关，传统腌肉制品一般都要经过几周到几个月的成熟过程，由于酶的作用使脂肪分解而使产品具有特有风味。多脂鱼腌制后的风味胜过少脂鱼，低浓度盐水腌制的猪肉制品其风味比高浓度腌制的好。脂肪及其降解产物对肉的风味形成作用很大，不同种类肉所具有的特有风味都和脂肪有关。传统腌肉制品一般都要经过几个星期到几个月的成熟过程，由于酶的作用，使脂肪分解而供给产品特有的风味。

成熟过程中的化学和生物化学变化，主要是微生物和肉组织内本身酶的活动所引起。腌制过程中肌肉内一些可溶性物质外渗到盐水中，如肌球蛋白、肌动球蛋白、肌浆蛋白等都会外渗到盐水中去，它们的分解产物就会成为腌制品风味的来源。例如南京板鸭用老卤腌制就是一例。在传统的腌肉制品生产中，盐的含量很高，有时可高达 15% 以上，由于消费者的需要，盐的使用量逐渐减少，目前人们可接受的含盐量为 2%~5%。糖也可以促进风味的产生，消费者一般接受的产品最适含糖量为 0.65%。一些调味品也可以促进风味的产生。许多腌肉制品要经过烟熏，可使产品产生特有的烟熏味。关于烟熏对风味的作用在以后要讲到。

在传统腌肉制品生产中，腌肉表面会长满霉菌，过去认为，霉菌生长与火腿的风味有关，这些霉菌会分泌一些酶类，促使蛋白质、脂肪分解，促进腌肉的成熟。但近年有新的见解，认为霉菌生长只反映了温度、湿度条件及卫生条件，与腌肉的成熟无关，腌肉成熟主要是由于肉中自身所具有的酶对蛋白质的作用所致。

在肉的腌制过程中，硝酸盐/亚硝酸盐通过与血色素的作用产生加工所需要的色泽，同时，所形成的色素物质还可以抗氧化。此外，在腌制过程中可以形成 S-亚硝酰基半胱氨酸，是一个重要的抗氧化剂，据报道可以抑制火鸡肉的氧化。因此，硝酸盐/亚硝酸盐的加入对腌肉的风味会产生显著影响。腌制过程中，由于不饱和脂肪酸的氧化被抑制，以及抑制了脂肪氧化分解产物，因此腌肉中的风味化合物和非腌肉中不同。腌制对猪肉中挥发性醛类的影响见表 5-21。

表 5-21 腌制对猪肉中挥发性醛类化合物相对量的影响

化 合 物	相对浓度		化 合 物	相对浓度	
	非腌制	腌制		非腌制	腌制
己醛	100	7.0	壬醛	8.8	0.5
戊醛	31.3	0.5	2-壬醛	1.0	—
庚醛	3.8	<0.5	癸醛	1.1	—
辛醛	3.6	<0.5	2-癸烯醛	1.4	0.5
2-辛醛	2.6	—	2,4-癸二烯醛	1.1	—

从结果看出, 由于腌制处理, 高级醛的形成被抑制, 风味化合物组成改变, 所以腌肉具有特殊的风味特征。不过, 腌制羊肉不会改善它的特殊气味, 这是由于存在 4-甲基辛酸和 4-甲基壬酸特征风味化合物。基于这个原理, 在肉的腌制过程中加入抗氧化剂, 将能够强化硝酸盐/亚硝酸盐产生的抗氧化性, 防止脂肪氧化, 减少影响产品风味的化合物生成。

表 5-22 给出了食品中常用的抗氧化剂、螯合剂等添加剂对腌肉中一些风味化合物形成的抑制程度, 还可以看出, 在有亚硝酸盐存在时的作用最好; 而要想取代亚硝酸盐的使用, 应使用抗坏血酸、三聚磷酸钠、腌肉色素以及食品防腐剂。正是由于抗氧化剂等对肉制品风味具有重要作用, 导致了磷酸盐(例如三聚磷酸钠)、抗坏血酸成为重要的肉制品添加剂。

表 5-22 食品添加剂或配方对腌肉中一些风味化合物形成的抑制程度

添 加 剂	风味化合物抑制程度/%				
	2-硫代巴比妥酸反应物	己醛	2-戊基呋喃	壬醛	2,4-癸二烯醛
抗坏血酸(V _C)	48	50	80	21	63
三聚磷酸钠(STPP)	70	62	40	34	57
V _C +STPP	92	88	88	61	64
V _C +STPP+腌肉色素(CCMP)	99	98	97	91	90
V _C +STPP+CCMP+丁基氢醌	99	99	98	92	96
V _C +NaNO ₂	98	99	98	95	95

5.2.2.3 肉类烟熏风味的产生途径

利用木材的热解对肉制品进行的烟熏(smoking)处理, 是保存食品的一种古老方法, 烟熏同时也赋予食品以色泽、风味、质地。许多肉制品都要经过烟熏这一工艺过程, 特别是西式肉制品, 如灌肠、火腿、培根、生熏腿、熟熏圆腿等。食品经过烟熏后不仅获得特有的烟熏风味, 而且保存期延长。烟熏风味是西式肉制品特有的风味, 可以毫不夸张地说, 没有烟熏就没有西式肉制品。烟熏像腌制一样也具有防止肉类腐败变质的效果。虽然烟熏处理具有多方面的作用, 但因其他保藏技术的发展, 烟熏防腐已降为次要的位置。一般认为, 它更多是改善了食品的风味, 其次是赋予良好色泽。

烟熏对风味的作用主要是有机酸(蚁酸和醋酸)、醛、乙醇、酯、酚类等, 特别是酚类中的愈创木酚和 4-甲基愈创木酚是最重要的风味物质。有资料指出, 在熏烟中酚类化合物、羰基化合物、醛类的比值为 0.81:0.37:0.32 时, 可得到最佳的风味品质, 其中酚类占的比例大。

熏肉制品的风味除了肉类受热时产生的香气外, 还取决于肉制品表面所吸附的成分, 这与熏烟成分及熏制方法均有关系。木材的烟雾由众多的化合物组成, 现在已在木材熏烟中分离出 300 多种不同的化合物, 但并不意味着熏肉中存在着所有这些化合物。熏烟的成分常因木材种类、燃烧温度、燃烧室的条件、形成化合物的氧化变化以及其他许多因素的变化而有差异。而且熏烟中有一些成分对制品风味来说无关紧要。了解它们与食品成分间发生的反应很困难, 而对烟的化学组成的研究就成为风味化学中的一个重要方面。

熏烟中最常见的化合物为酚类、有机酸类、醇类、羰基化合物、烃类以及一些气体物质, 如 CO₂、CO、O₂、N₂ 等。一般熏烟组成分有以下几类。

(1) 酚类 从木材熏烟中分离出来并经鉴定的酚类达 20 种之多, 其中有愈创木酚(邻甲氧基苯酚)、4-甲基愈创木酚、4-乙基愈创木酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、4-丙基愈创木酚、香兰素(烯丙基愈创木酚)、2,6-二甲氧基-4-丙基酚、2,6-二甲氧基-4-乙基酚、2,6-二甲氧基-4-甲基酚。在肉制品烟熏中, 酚类有以下作用: ①抗氧化剂作用; ②呈色和呈味作用; ③抑菌防腐作用。其中抗氧化作用对熏烟肉制品最为重要。熏制肉品特有的风味主要与存在

于气相的酚类有关。如在较低的温度熏制，肉类对高沸点酚类化合物的吸附将大为减少，从而也使熏肉制品的香气产生差异。

表 5-23 给出了对烟雾中分离出的各种酚类化合物的风味特征描述情况，从中可以看见出愈创木酚和它的衍生物是重要的香味化合物。

表 5-23 各种酚类化合物的风味特征描述

化 合 物	风味特征	化 合 物	风味特征
邻苯二酚、3-甲基邻苯二酚、4-甲基(乙基)邻苯二酚	乏味的甜香、焦香	2,6-二甲氧基-4-乙基(丙基/丙烯基)苯酚	柔和的、乏味的焦香
二甲酚(2,6-,3,4-,3,5-),2,3,5-三甲酚、2-乙基-5-甲酚、3-乙基-5-甲酚	甲酚味	愈创木酚	甜香、烟香、有点刺鼻
苯酚、甲酚、二甲酚(2,3-,2,4-)	刺鼻味	4-烯丙基愈创木酚	烟香
4-甲基(乙基)愈创木酚	甜香、烟香	3-甲基愈创木酚	淡香、酚香

(2) 有机酸类 熏烟组分中有含 1~10 个碳原子的简单有机酸，蒸气相内为 1~4 个碳的酸，常见的酸为蚁酸、醋酸、丙酸、丁酸和异丁酸；而 5~10 个碳的长链有机酸附着在熏烟内的微粒上，有戊酸、异戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸和癸酸。有机酸对熏烟制品的风味影响甚微，但可聚积在制品的表面，呈现微弱防腐作用。

(3) 羰基化合物 熏烟中存在大量的羰基化合物。现已确定的有 20 种以上的化合物：2-戊酮、戊醛、2-丁酮、丁醛、丙酮、丙醛、丁烯醛、乙醛、异戊醛、丙烯醛、异丁醛、丁二酮(双乙酰)、3-甲基 2-丁酮、3,3-二甲基丁酮、4-甲基-3-戊酮、 α -甲基戊醛、顺式-2-甲基 2-丁烯-1-醛、3-己酮、2-己酮、5-甲基糠醛、丁烯酮、糠醛、异丁烯醛、丙酮醛及其他。同有机酸一样，它们存在于蒸气蒸馏组分内，也存在于熏烟内的颗粒上。虽然绝大部分羰基化合物为非蒸气蒸馏性的，但蒸气蒸馏组分内有着非常典型的烟熏风味，而且还含所有羰基化合物形成的色泽。因此，对熏烟色泽、风味和芳香味来说，简单短链化合物最为重要。

烟熏的风味可能来自浓度特别高的羰基化合物，从而促使烟熏肉制品具有特有的芳香味。不管怎样，可以说烟熏的风味和色泽主要是由熏烟中蒸气蒸馏成分所致。

(4) 烃类 从熏烟食品中能分离出多种多环烃类，其中有苯并 [a] 蒽 (benz [a] anthracene)、二苯并 [a,h] 蒽 (dibenz [a,h] anthracene)、苯并 [a] 芘 (benz [a] pyrene)、芘 (pyrene) 以及 4-甲基芘 (4-methylpyrene)。在这些化合物中至少有苯并 [a] 芘和二苯并 [a,h] 蒽两种化合物具有致癌性，经动物试验已证实能致癌。多环烃对烟熏制品来说无重要的防腐作用，也不能产生特有的风味。它们附在熏烟内的颗粒上，可以过滤除去。

(5) 醇类 木材熏烟中醇的种类繁多，其中最常见和最简单的醇是甲醇或木醇，称其为木醇是由于它为木材分解蒸馏中主要产物之一。熏烟中还含有伯醇、仲醇和叔醇等，但是它们常被氧化成相应的酸类。木材熏烟中，醇类对色、香、味并不起作用，仅是挥发性物质的载体，它的杀菌性也较弱，因此醇类可能是熏烟中最不重要的成分。

(6) 多糖类

① 纤维素的热解 纤维素 (cellulose) 是木材的主要成分，含量超过 50%，一般情况下它在 300℃ 附近开始分解，产生众多的化合物，并且种类不同。热解产物的类型、数量与纤维素来源、热解条件有关，表 5-24 为纤维素在 600℃ 热解时的主要产物，可以看出主要是脂肪酸和醛类。

表 5-24 纤维素在 600℃ 时的热解产物

化合物	相对含量/%	化合物	相对含量/%	化合物	相对含量/%
乙醛	2.3	乙二醛	2.2	甲酸	0.9
呋喃	1.6	丁二酮	2.0	水	18.0
丙酮	1.5	1-羟基丙酮	2.1	二氧化碳	12.0
丙醛	3.2	糠醛	1.1	炭	15.0
甲醇	2.1	5-甲基糠醛	0.7	焦油	28.0
乙酸	6.7	2-糠醇	0.5		

由葡萄糖裂解生成醛类化合物的机理已被提出,反应涉及高温下分子内的异构化、碳-碳键断裂等反应。

② 半纤维素的热解 半纤维素(hemicellulose)占到木材质量的 20%~30%,它由多个单糖成分组成。在木材热解时,它是首先被热解的成分,在温度超过 200℃ 时开始分解。半纤维素热解的主要产物是脂肪酸、呋喃以及呋喃衍生物,所有这些化合物对熏烟的整体风味和化学性质均有影响,可能形成途径见图 5-31。

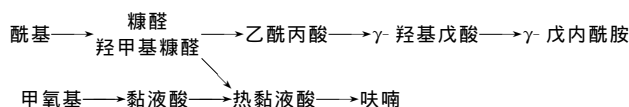


图 5-31 半纤维素的热解产物

③ 木质素的热解 成熟的硬木中木质素含量在 20%~25%,热解时它主要生成酚类化合物,其中 2,6-二甲氧基苯酚(丁香酚)的生成量最大,其他对食品风味有贡献的酚类还包括异丁子香酚、愈创木酚、苯酚和甲酚。在温度为 310~600℃ 时,木质素分解,一些热解产物的生成途径如图 5-32 所示。

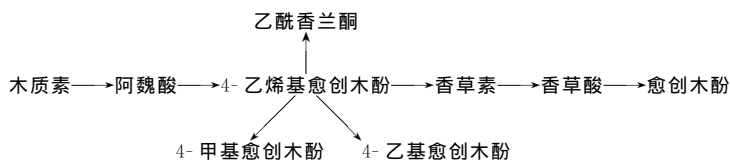


图 5-32 木质素的热解产物

5.2.3 牛肉风味

日本学者研究表明,牛肉在 2℃ 成熟 3 周后,发现高分子量的烃、环苯类化合物和吡嗪明显增加,其背最长肌脂肪中油酸含量增高。成熟时游离脂肪酸的变化无疑有助于所观察到的风味变化。

牛是反刍动物,其所摄取的不饱和脂肪酸在第一胃内,由于受微生物的作用被氢加成,变成长链的饱和脂肪酸。反刍发酵产生乙酸、丙酸和丁酸,但大部分脂肪酸是从乙酸经生物合成形成的,这个过程产生无支链的碳链。常见的甲基支链脂肪酸是由于丙酸的存在而产生的,当饮食或其他因素使牛胃中丙酸浓度增加时,甲基支链的量也增加。这些成分对牛肉的风味起重要作用。Lawrie (1982) 报道了相关牛肉风味的主要物质有:吡咯并 [1,2-a] 吡嗪、4-乙酰-2-甲基嘧啶、4-羟基-5-甲基-3-(2H)-呋喃酮、2-烷基噻吩、3,5-二甲基-1,2,4-三硫烷以及其他的挥发性化合物。

牛脂肪在加热时可生成 $C_2 \sim C_5$ 的饱和醛类、丁烯醛、丙酮、丁酮、乙二醛、丙炔醛等,还有 C_{10} 、 C_{12} 、 C_{18} 的 β -内脂及 C_{10} 和 C_{12} 的 γ -内脂等香气化合物。含有脂肪的牛肉加热时产生的挥发性化合物中有脂肪酸、醛类、酮类、醇类、醚类、吡咯类、呋喃类、内酯类、

脂肪烃类和芳香族化合物、含硫化合物、含氮化合物（噻唑、吡嗪）等 240 种以上的成分，大致可分为酸性、中性、碱性化合物三大类，但其中酸性化合物对肉香的贡献不大。牛肉肉香中所含的硫化物包括噻吩类、噻唑类、硫醚类、硫醇类、二硫化物以及其他的含硫杂环化合物等 46 种以上的成分，以噻吩类化合物最重要。这些硫化物对肉香的影响不容忽视，若从加热牛肉所得的挥发性成分中除去硫化物时，加热所形成的肉香气味几乎完全消失。由此可见硫化物在肉香中的重要性。

在牛肉的肉香中还测出有 17 种以上的呋喃类化合物，这些呋喃类物质也都参与牛肉肉香的形成，起着重要的作用。牛肉浸出物的特征香气成分是呋喃酮，其前体是核糖-5-磷酸和吡咯烷酮羧酸或牛磺酸。除此以外，在牛肉肉香的特征成分中还含有吡啶类和吡嗪类化合物，其中以吡嗪类化合物为主（表 5-25）。由此可见，牛肉肉香特征是多种成分的共同作用和综合贡献，很难用单一的特征化合物呈现出来。

表 5-25 牛肉加热香气的特征成分

硫化物类	甲硫醇、乙硫醇、硫化氢、甲硫醚、二甲硫、2-甲基噻吩、四氢噻吩-3-酮、2-甲基噻唑、苯噻唑、3,5-甲基-1,4-三噻戊烷、5,6-二氢-2,4,6-三甲基-1,3,5-二噻唑、2,4,6-三甲基-5-三噻烷基甲硫氨酸、2-甲基-3-甲硫基呋喃、3-羟基-2-丁硫醇、2-甲基环戊烷、2-甲基-3-呋喃硫醇、2-甲基-3-呋喃基二硫
氮化物类	2-甲基吡嗪、2,3-二甲基吡嗪、2,3,6-三甲基吡嗪、2,3,5,6-四甲基吡嗪、2-乙基吡嗪、5-甲基-2-乙基吡嗪、2,5-二甲基-3-乙基吡嗪、2-乙基吡啶、2-戊基吡啶、乙酰吡啶、2,5-二甲基-4-羟基-2,3-二氢噻吩-3-酮、2,5-二甲基-2,4-二羟基-2,3-二氢噻吩-3-酮
呋喃类	2-戊基呋喃、二甲基呋喃、三甲基呋喃、6-甲硫基糠醛、4-羟基-5-甲基-3-二氢呋喃酮、4-羟基-2,6-二甲基-3-二氢呋喃酮、2,4-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮、2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮、2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮-5-甲基-2-糠醛

与牛肉相比，猪肉的脂肪含量及不饱和度相对更高，所以猪肉的香气物中 γ -和 δ -内酯、不饱和羰基化合物和呋喃类化合物均比牛肉的含量高。猪肉表现出与牛肉风味的一定差别。而羊肉中脂肪、游离脂肪酸及其不饱和度都很低，所以挥发性羰基化合物比牛肉还少，牛肉风味与羊肉也有所不同。Macleod 从已经鉴定出的源于烹制牛肉的 880 种挥发性成分中总结出 25 种实际具有肉香味的化合物，见表 5-26。

表 5-26 从牛肉中鉴定出的风味化合物及其风味特征

化 合 物 名 称	香 气 特 征
1-甲硫基乙硫醇	肉香(1~5 μ g/kg),洋葱
3-甲硫基丙醛	肉香,洋葱,肉汤
2-甲基环戊酮	烤牛肉
3-甲基环戊酮	烤牛肉
5-甲基-2-糠醛	焦香,焦糖,肉香
2-甲基-3-呋喃硫醇	牛肉汁,炖煮肉,烤肉
2-甲基-3-甲硫基呋喃	肉(<1 μ g/kg),硫胺(>3 μ g/kg)
双(2-甲基-3-呋喃基)二硫醚	熟肉,炖煮肉
2-甲基-3-[(2-甲基-3-噻吩基)二硫]呋喃	肉香,洋葱,金属,脂肪香
噻唑	肉香,坚果香,似噻啶香
5-甲基-4-巯基四氢呋喃-3-酮	肉香
噻吩-2-羧基醛	Spicy 肉香,坚果,烤谷物香
2-甲基-1,3-二硫杂环戊烷	烤肉

续表

化 合 物 名 称	香 气 特 征
3,5-二甲基-1,2,4-三硫杂环戊烷	炖煮肉香,硫味
2,4-二甲基噻唑	肉香、可可香
2,4-二甲基-5-乙基噻唑	肉香,烤香,坚果香,青菜香
2,4,5-三甲基-3-噻唑啉	肉香,坚果香,洋葱
5-甲基硫醇糠醛	肉香
2,4,5-三甲基噻唑	炖煮牛肉香,坚果香,甜香,清香
2,4,5-三甲基-3-噻唑啉	炖煮牛肉香,木香,霉,清香
3-甲基-1,2,4-三硫杂环己烷	烤肉
2,4,6-三甲基-1,3,5-三硫杂环己烷	肉香
2,2,4,4,6,6-六甲基-1,3,5-三硫杂环己烷	肉香
噻啉	烤牛肉,肉香
2-甲基硫苯噻唑	熏香,脂香,肉香

在牛肉的风味中，吡咯类的化合物主要包括如下一些化合物（图 5-33）。

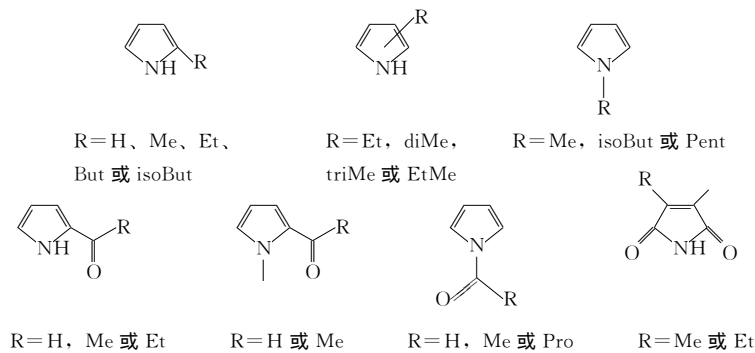


图 5-33 牛肉风味中的吡咯类化合物

在风味物的混合物中，硫化氢和氨是其中的活泼组分，人们常把它们使用在模拟系统中，用以确定反应机制。半胱氨酸受热降解产生氨、硫化氢和乙醛（图 5-34），乙醛随后与 3-羟基丁酮（来自 Maillard 反应）的巯基衍生物作用，生成对炖牛肉风味有影响的噻唑啉。

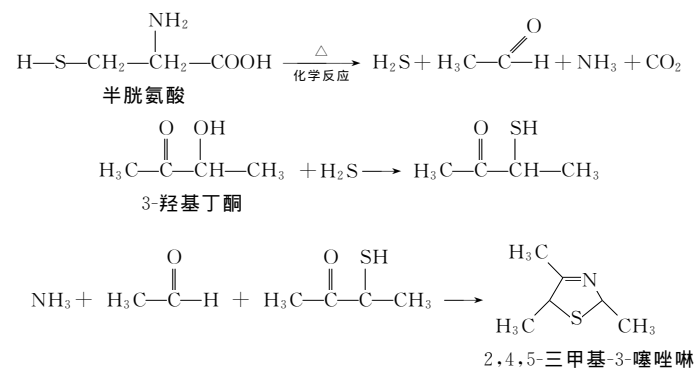


图 5-34 熟牛肉中噻唑啉的形成

Coppoek (1975) 对常规烹煮的牛肉和微波烹调的牛肉作了芳香性挥发物质的比较。她发现, 充分烧煮的牛肉风味受人欢迎, 具有香味; 而烧煮不充分的牛肉或用微波加热的牛肉的风味较不受人欢迎, 有油腻味, 这似乎主要与吡嗪、醇和低分子烃有关。

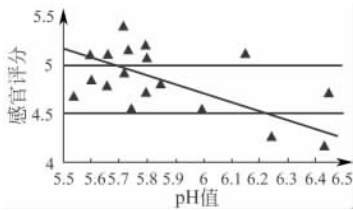


图 5-35 牛肉风味与平均最终 pH 值的关系

长时间烹调会造成牛肉蛋白质显著分解和产生硫化氢, 如在 177℃ 的烤炉中, 牛肉中心温度在 2h 内达到 82℃, 其气味和口味的品尝等级一般比在 299℃ 下半小时中心温度达到 82℃ 的烤牛肉要低。

生肉的生物化学变化是决定肉风味的重要因素, 牛肉最终 pH 值越高, 其风味越差, 图 5-35 所示是牛肉胴体所达到的最终 pH 值不同与牛肉风味的关系。

Perrson 和 Von Syow (1974) 比较了三种温度在加工到 $F_0 = 10$ [F 值称杀菌值, 是指在一定的致死温度下将一定数量的某种微生物全部杀死所需的时间 (min)。 F_0 指在标准杀菌条件下的时间, 标准条件是 121℃, 其他温度应折算成 121℃ 时热量] 时对罐头牛肉的影响。在高温短时间加热条件下, 降低了有关的风味化合物的浓度 (表 5-27)。

表 5-27 在不同温度下达到 $F_0 = 10$ 时罐头牛肉挥发性物质的浓度 / ($\mu\text{g/L}$)

挥发性物质	115℃	121℃	131℃	挥发性物质	115℃	121℃	131℃
硫化氢	6900	6400	4400	2-甲基丙烷	83	54	9
甲硫醇	1400	1200	780	2-甲基丁烷	79	43	30
二甲基亚硫酸	810	770	530	2-乙基呋喃	180	120	89

其中 H_2S 含量对牛肉香气风味的影响比较微妙。 H_2S 的含量过多时, 会使牛肉肉香带有一种硫臭气味。但它的含量过低时也会使肉的风味下降。罐装牛肉随着贮藏时间延长, H_2S 含量降低后, 风味也变劣。但在多数情况下它能与其他组分共同形成牛肉的特殊风味。

5.2.4 羊肉风味

Wong 等在确定羊肉和羔羊肉的风味方面取得了很大进展。他们证明了羊肉汗酸般的风味与某些挥发性的中等长度碳链脂肪酸密切相关, 脂肪酸上的几个甲基支链对此风味也极有意义。羊肉受热时的香气成分与牛、猪的肉香成分相比, 很大程度上与羊脂肪有关。羊的脂肪比起牛、猪脂肪, 其中游离脂肪酸的含量要少得多, 不饱和脂肪酸的含量很少, 因此, 羊肉加热时产生的香气成分中, 羰化物的含量比牛肉少, 从而形成羊肉的特征肉香。有人认为, 羊肉的汗酸和腥膻气味, 是由于在它的挥发性成分中含有一些中长碳链并带有甲基侧链的脂肪酸, 如 4-甲基辛酸和 4-甲基壬 (癸) 酸等。Ha 和 Linday 的研究结果表明, 几种中等长度碳链的支链脂肪酸对特定品种的风味非常重要, 4-甲基辛酸 (在水中的阈值为 $1.8\mu\text{g/kg}$) 对于羊肉产生的风味 (羊膻味) 极为重要, 是羊肉和羔羊肉风味中最重要的脂肪酸之一, 它的形成机制见图 5-36。这些有甲基侧链的脂肪酸, 是通过在羊瘤胃内将饲料发酵而生成的丙酸辅酶 A 再经从头合成途径而形成。

从这些产物的官能团试验来看, 也认为和羊肉膻气有很大关系。但也有人认为, 羊肉中形成这种气味物质, 可能来源于溶解在羊脂肪中的某些微量成分。

由于羊肉中脂肪、游离脂肪酸及其不饱和度都很低, 其中分散在水中的一些特殊的带支链的脂肪酸 4-甲基辛酸和 4-甲基壬酸等, 被证实具有羊肉的特征气味, 这些支链脂肪酸存在于绵羊和山羊脂肪中 (以游离或酯的形式), 尤其是皮下脂肪, 而在其他反刍动物脂肪中不存在。利用 4-甲基辛酸和 4-甲基壬酸可以判断用羊乳制作的干酪和用牛乳制作的干酪的

风味差别,也是区分二者的依据。所以羊肉的挥发性羰基化合物比牛肉还少,带有中等碳链长度的含支链脂肪酸具有特有的膻气。

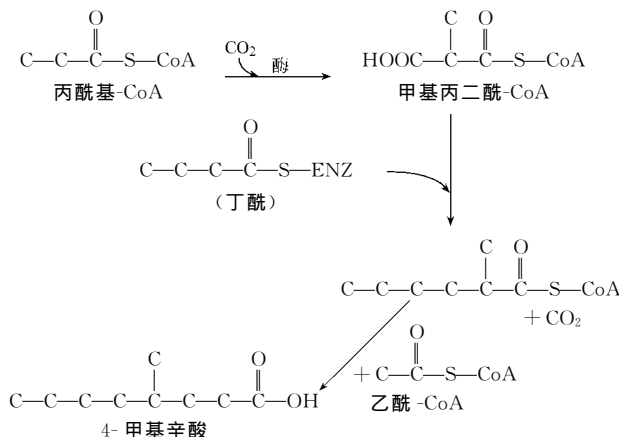


图 5-36 4-甲基辛酸的生物合成途径

另外,几种烷基苯酚(甲基苯酚异构体、乙基苯酚异构体、异丙基苯酚异构体和甲基异丙基异构体)使肉具有非常特征的绵羊肉样的风味。烷基苯酚在肉中以游离的或与其他物质结合的形式存在(图 5-37),它们是经由莽草酸途径产生的中间体衍生而来的。这些共轭化合物经酶水解或热水解产生苯酚,苯酚在肉的发酵和加热过程中促进风味的产生。

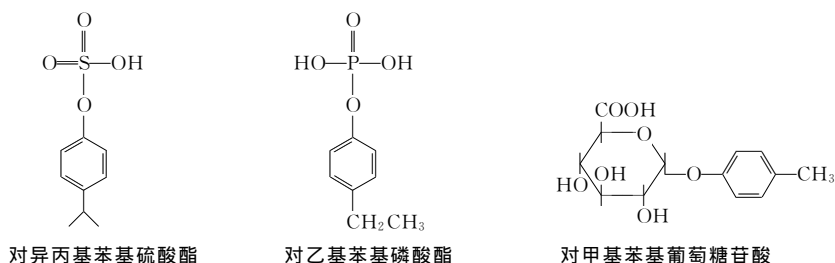


图 5-37 几种烷基苯酚衍生物

5.2.5 水产品的风味

水产品(aquatic product)是人类重要的蛋白质源,由于海洋资源潜力的巨大和水产品在营养成分方面的优势,水产品的开发日益受到重视。另外,水产品的种类很多,包括鳍鱼类、贝类、甲壳类等不同种属。鱼贝类的主要成分与禽畜肉相比,差别十分明显,其可食部分中含水分 70%~85%,蛋白质 15%~20%,脂肪 1%~10%,碳水化合物 0.5%~1.0%,灰分 1.0%~1.5%。随种类、季节、年龄、营养状况等不同,上述成分会有较大变化,其中脂肪和水分的变化更大。在鱼贝类的消费中,鱼类的比例占绝大多数。鱼肉含水分 70%~80%,而畜肉则为 65%~72%,在含水量高,而结缔组织少的条件下,鱼肌肉中的自由水含量必然高,鱼肉不仅柔软,而且比禽畜肉更易变质。尽管鱼的种类非常多,但各种鱼的普通肌肉蛋白质由相似的氨基酸组成,特别是丝氨酸、苏氨酸、酪氨酸、蛋氨酸、色氨酸、精氨酸、苯丙氨酸等含量无差异,另一个显著特点是核苷酸含量极高。鱼类的脂肪以不饱和程度高而优于禽畜脂肪。鱼贝类在成分上与禽畜类的差别,必然在风味上显示其特殊性。水产品的风味物质与畜肉明显不同,风味物质也随其种类(鱼类、贝类、甲壳类)、品种的不同而不同。

5.2.5.1 影响水产品风味的因素

因为种类繁多,与畜禽肉制品相比,水产品的风味不仅涉及范围更广,而且因水产品随新鲜度变化而导致风味的快速变化。核苷酸、氧化三甲胺、甜菜碱类等是水产品的特征风味成分,特别是浸出物含氮量占到肌肉总氮的20%~40%。这些都决定了水产品风味的特点和与禽畜肉味的根本区别。水产品的风味成分有两大类,即挥发性的含香化合物和水溶性的呈味物质。呈味物质主要是核苷酸、氨基酸和无机盐。挥发性化合物是生物体中的前体物质经过酶、菌和氧的生物和非生物的化学反应产生的。

(1) 水产品的风味成分 动物性水产品的风味主要由它们的嗅感香气和鲜味共同组成。根据对水产品风味物质的研究、鉴定,确定起呈味作用的主要有甘氨酸、丙氨酸、谷氨酸、精氨酸等氨基酸,IMP、GMP、AMP等核苷酸, Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 等无机成分。

① 氨基酸类 水产动物肌肉蛋白质的氨基酸组成因种类而异,基本保持一定值,而游离氨基酸的组成却明显不同,常出现一些特殊的氨基酸。与真鲷、比目鱼等白肉鱼相比,鲱鱼、金枪鱼类、鲑等红肉鱼的组氨酸含量很高。所有无脊椎动物的游离氨基酸含量都比较高,其中甘氨酸、丙氨酸、脯氨酸、精氨酸较多,特别是虾类的甘氨酸、鲍鱼的牛磺酸含量高。

鱼贝类的游离氨基酸都是最重要的呈味成分。各种鱼贝类都含有谷氨酸(Glu),尽管鱼肉的MSG阈值多数在0.03%以下,但与IMP(鱼贝类死后肌肉中蓄积)产生相乘作用,即使含量在阈值以下时仍能产生鲜味。甲壳类、扇贝无脊椎动物含有较高的甘氨酸,其爽快的甜味使水产品产生甜味,并使虾显现特有的鲜美。丙氨酸在无脊椎动物中含量较高,有略带苦味的甜味,使扇贝和雪蟹呈甜味。组氨酸与共存的乳酸、 KH_2PO_4 通过提高缓冲能力来增强呈味效果。精氨酸是一种苦味氨基酸,但大量加入精氨酸时不会产生苦味,雪蟹肉和扇贝贝柱(闭壳肌)的混合提取物中的精氨酸就不呈苦味,而有增加呈味的复杂程度和提高鲜度的作用,对口感的持续性、复杂性和浓厚感的作用不容忽视。同样,蛋氨酸和缬氨酸也是苦味氨基酸,它们却是海胆独特风味不可缺少的呈味成分,并发现微量蛋氨酸有提高MSG呈味感的作用。L-脯氨酸是阈值相当高(0.3%)、带有苦味的甜味氨基酸,富含脯氨酸的鱼贝类呈甜味,其真实味感显然与实际浓度有关。

② 肽类 鱼贝类都含有寡肽,已弄清结构的有谷胱甘肽、肌肽、鹅肌肽、蛇肉肽等极少数几种。谷胱甘肽(GSH)是由谷氨酸、甘氨酸、半胱氨酸构成的三肽,通过与氧化型谷胱甘肽的可逆反应,在生物体内氧化还原反应中发挥重要作用,而且可以提供口感的浓厚感和渗透感。肌肽在硬骨鱼的河鲢中特别多。鹅肌肽在鲑、金枪鱼类中含量较多,鲨类因种类不同含量变动较大。同一种多肽对禽畜肉和水产品口感的影响可能是根本不同的,如牛肉和鳗鱼肉都含有的肌肽,却只影响前者的风味。研究表明,二肽是通过其很强的缓冲能力使味道变浓。

③ 核苷酸 水产品中主要的鲜味成分是5'-IMP(5'-肌苷酸)、氨基酰胺及肽类、谷氨酸钠(MSG)及琥珀酸钠等。而除了氨基酰胺和肽、MSG由蛋白质产生外,5'-IMP则由肌肉中的三磷酸腺苷降解得到。当水产动物死亡后,体内的ATP发生分解生成ADP和AMP,AMP进一步降解生成次黄嘌呤和核糖。尽管鱼贝类中含有少量GMP,但MSG和核苷酸相乘效果产生的鲜味,成为鱼类味的核心,而且赋予口感的持续性和复杂性,特别是产生浓厚感和复杂感,从而提高整体呈味效果。

④ 次黄嘌呤 一般鱼类完成熟化时间很短,如果从死亡到加工或烹调的时间过长时,IMP由肌肉中的三磷酸腺苷降解而来,IMP会进一步分解为无味的肌苷,甚至会形成有苦味的次黄嘌呤。呈苦味的嘌呤碱基是IMP降解的产物,也是冰藏鳕鱼肉呈苦味的原因。所

以在日本有人采用测定次黄嘌呤含量的方法来鉴别鱼类的新鲜度。

⑤ 甘氨酸甜菜碱 鱼类肌肉中常见的甜菜碱类有甘氨酸甜菜碱、龙虾肌碱,此外还有 β -丙氨酸甜菜碱(β -高甜菜碱)、 γ -丁氨酸甜菜碱、肉碱、江珧肌碱、海鞘肌碱、*N*-甲基烟酰胺内盐(葫芦巴碱)、脯氨酸二甲基内盐(水苏碱)等。甘氨酸甜菜碱是导致富含此成分的无脊椎动物肉具有甜味的原因,通过缺省试验证明也是产生水产动物香味的原因,但要达到一定的浓度水平才能显现呈味作用。

⑥ 氧化三甲胺 氧化三甲胺及其分解物是决定鱼贝类风味的重要成分。氧化三甲胺在板鳃类鱼中含量较高,具有甜味,但鱼贝类肉是否因其的存在而呈甜味,则取决于是否达到呈味需要的浓度。

⑦ 有机酸 鱼贝类肌肉的有机酸包括醋酸、琥珀酸、乳酸、丙酸、丙酮酸、草酸、富马酸、苹果酸、柠檬酸等,对风味产生较大影响的主要有鱼类的乳酸和贝类的琥珀酸。一些活动性强的鲣、金枪鱼等洄游性鱼类含有大量糖原,导致肌肉的乳酸含量也突出得高,达1%以上。乳酸的贡献是既增强呈味,又提高缓冲能力。

琥珀酸是蚬子、蛤蜊、扇贝等贝类的主要呈味成分和特征鲜味成分,特点是即使在含量很少时作用也很明显。

⑧ 无机成分 一般无机成分不列入抽提物成分中,但 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 PO_4^{3-} 等离子,特别是 Na^+ 、 Cl^- 对水产品的呈味极为重要。缺省试验表明将雪蟹浸出物中的 Na^+ 除去,甜味和鲜味急剧降低,不仅失去蟹的风味,而且苦味增强,出现异味;除去 PO_4^{3-} 后甜味、鲜味和咸味都略有降低;而除去 Cl^- 则使得几乎所有的口味都消失。 Na^+ 和 Cl^- 对水产品的呈味作用使人们认识到只注重有机成分是错误的,实际上无机成分的存在才使有机成分的呈味效果得以充分发挥。

许多鱼体内都含有以游离糖形式存在的葡萄糖(见表5-28),还有微量的半乳糖、果糖、核糖、阿拉伯糖、肌醇等,以及糖代谢产生的葡萄糖-1-磷酸、葡萄糖-6-磷酸、果糖-6-磷酸、果糖-1,6-二磷酸等各种磷酸糖。

表 5-28 鱼贝类肉中的葡萄糖含量

鱼贝类	$w/(\text{mg}/100\text{g})$	鱼贝类	$w/(\text{mg}/100\text{g})$
太平洋鲱	3~32	罗非鱼	2~70
鳕	3~32	煮蟹	3~9
双壳贝	300		

特别应该强调的是谷氨酸和核苷酸两种鲜味成分以及精氨酸和无机成分的作用,还有一些非呈味成分或浓度低而不足以呈味的成分共同作用时发挥出的增味作用。另外,同一呈味成分对不同种类的水产品口味的贡献是不同的。

由于新鲜水产品含有大量水分、游离氨基酸和不饱和脂肪酸,所以生食新鲜水产肉的口感就很鲜美。

(2) 水产品的异味

① 二甲基硫 二甲基硫是一些海产品加热后的重要风味化合物,例如蛤肉或牡蛎肉,它可能是由二甲基- β -胱氨酸的热分解形成,而二甲基- β -胱氨酸由浮游植物合成、通过食物链转移至其他生物体中。二甲基硫是产生类似海滨气味的重要物质,在浓度较低时($0.1\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)产生蟹香味,在浓度较高时产生异味。

② 鱼臭味 过去一直认为鱼、蟹类的气味与三甲胺有关,但单纯的三甲胺仅有氨味和鱼腥味。在酶作用下,氧化三甲胺降解产生三甲胺和二胺(图5-38),只有在海产品中才发现有相当数量的氧化三甲胺。由于很新鲜的鱼基本上不含三甲胺,所以,三甲胺只对不新

鲜鱼的气味产生作用，导致鱼腥味。氧化三甲胺是海鱼体内缓冲系统的一部分。与二甲胺同时生成的甲醛可促进蛋白质的交联，并因此使冻鱼的肌肉变得坚韧。

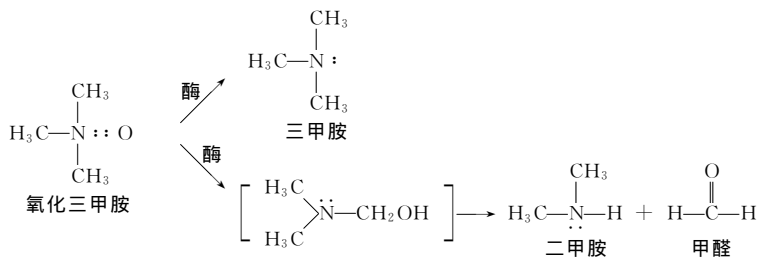


图 5-38 咸水鱼臭味的形成

一旦水产品发生腐败，它们的气味大大变化，含氮化合物与水产品的变质相关。咸水鱼中含有三甲胺氧化物，它是用来调节鱼体内渗透压的，所以在淡水鱼中不存在。三甲胺的阈值很低 ($300 \sim 600 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)，一旦与脂肪作用就产生了所谓的“陈旧鱼味”。相比之下，二甲胺的气味较低。

淡水鱼的臭味主要是来自于环状的胺类化合物。鱼死后体内的赖氨酸逐步酶促分解生成各种臭气成分如图 5-39 所示，赖氨酸在细菌作用下生成六氢吡啶，中间产物之 δ -氨基戊醛是河鱼臭气的主要成分。

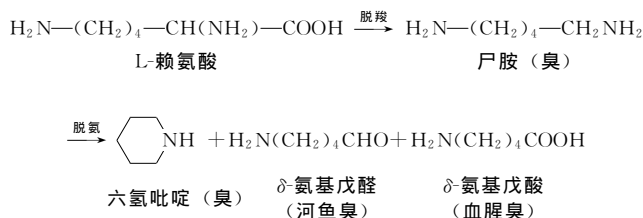


图 5-39 鱼中赖氨酸逐步酶促分解生成的各种臭气成分

鱼体表面黏液中含有蛋白质、卵磷脂、氨基酸等，可被细菌作用而产生氨、甲胺、甲硫醇、硫化氢、吲哚、粪臭素、六氢吡啶等腥臭物质。如半胱氨酸生成氨和硫化氢等；色氨酸则生成吲哚等（图 5-40）。这些物质不仅造成鱼的臭味，在含量水平较高时能够导致食用者中毒。

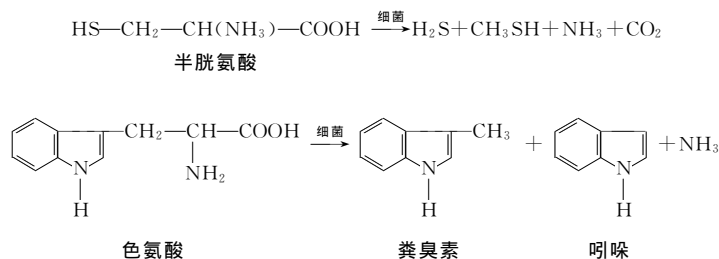


图 5-40 变质鱼中吲哚的形成

在水产品的品质分析中，鱼肉组织中的挥发性氨、三甲胺、吲哚、组胺（histamine）含量水平，通常可以作为判断水产品新鲜度的指标。

③ 氧化鱼油味（鱼肝油味） 咸水鱼在贮存过程中所产生的异常风味，是因为 ω -3-多不饱和脂肪酸发生氧化反应的结果，因为亚麻酸、花生四烯酸、二十二碳六烯酸等是鱼油的主

要饱和脂肪酸，其自动氧化分解产物具有令人不快的异味。氧化反应导致的气味各不相同，在早期为清香味或黄瓜味，到后来转变为鱼肝油味。鱼油自动氧化形成的挥发性产物见图 5-41。由鱼油氧化分解而成的甲酸、丙烯酸、丙酸、2-丁烯酸、丁酸、戊酸也是构成鱼臭气的一部分组成。

一些海产品中形成异味的原因还包括其他化合物。例如从贮存后的鱼肉中发现形成 $C_1 \sim C_5$ 有机酸，沙丁鱼氧化后产生的乙酸、丙酸是重要的挥发性酸。而牡蛎在 21°C 贮藏时产生的臭味是由于二甲基硫化物转变成成为甲硫醇、1-丙硫醇和 1-硫丁醇而导致的，鳕鱼冷藏腐败后所产生的异味，是含硫氨基酸在微生物的作用下生成的 H_2S 、甲基硫醇、二甲基硫的综合结果。

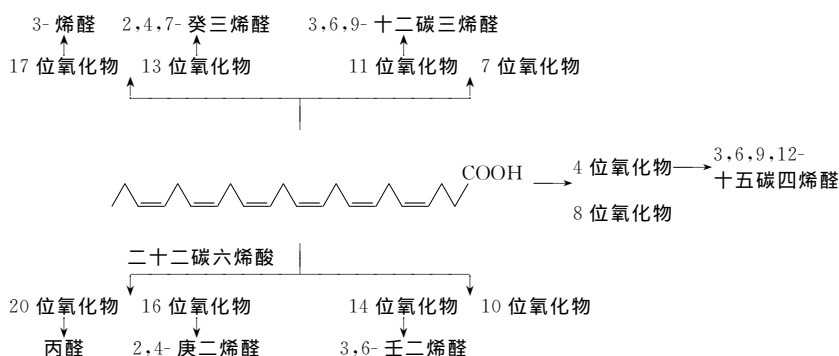
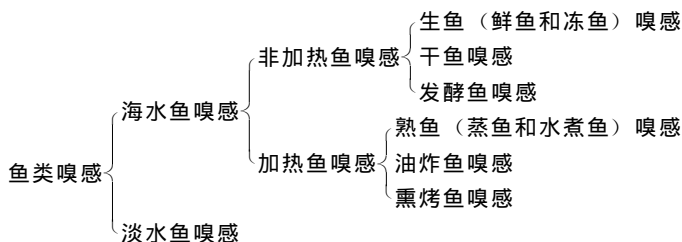


图 5-41 鱼油自动氧化形成的挥发性产物

④ 加热异味 加热并不只产生香气，南极磷虾加热时就产生臭气，其成分有三硫杂环戊烷、二硫杂苯、顺-4-庚烯醛、噻唑和噻啉的多种衍生物。

5.2.5.2 鱼类的嗅感成分

鱼类常因鲜度、加工方法的不同而呈现出不同的嗅感，有人将其嗅感分类如下：



与禽畜肉肉香的生成机理一样，经过不同的加工、烹调方式处理的水产品香气显然是不同的，而且由于水产品成分的特点，水产品的香气也与禽畜肉香有明显区别。一些鱼类产品的嗅感成分见表 5-29。食品呈味成分的数量有限，而气味成分的种类极多，鲜鱼贝类带有鲜香气味，但也有异臭；加工中能产生特征香气，但也有令人不快的气味。与鱼贝虾蟹类气味有关的是胺类、酸类、羰基化合物、含硫化合物以及其他（醇类、酯类、酚类、烃类等）成分等。

(1) 鱼贝类的气味成分

① 脂质衍生物 水产品的生物体组织中含有丰富的脂质，即多烯脂肪酸。不饱和脂肪酸经过酶催化分解或自动氧化产生各种挥发性化合物。这些化合物在水产品的风味中起重要作用。

新捕捞水产品的脂肪酸经酶催化产生的挥发性醇、醛和酮见表 5-30。

表 5-29 经各种贮存加工方法处理后的鱼类及熟贝、虾的嗅感成分

成 分		鲜鲭鱼	冻河 鲈鱼	干狭 鳕鱼	熟鱼 (鲭)	烤干 木鱼	冷熏 鲑鱼	咸腌 鲑鱼	熟牡蛎	熟蛤蜊	熟蚬	熟青虾
酸 类	C ₁ ~C ₃ 酸	+		+	+	+	+	+	+		+	+
	正(异)丁酸			+	+	+	+		+	+	(+)	(+)
	正(异)戊酸			+		+	+	+			(+)	
	2-甲基-2-丁烯酸						+					
	C ₆ ~C ₁₀ 酸					+	+	+				
	C ₁₁ ~C ₁₃ 酸						+					
	C ₁₄ ~C ₁₆ 酸						+	+				
碱 类	NH ₃	+		+	+	+			+		+	+
	二(三)甲胺		(+)	+	(+)	(+)				+	+	+
	C ₃ ~C ₅ 胺	+	(+)		+	+						
	六氢吡啶				+	+						
羰 化 物	C ₁ ~C ₂ 醛		+		+	+			+	+	+	+
	C ₂ ~C ₆ 醛			+	+	+			+		+	+
	丙(丁)烯醛				+							
	C ₃ ~C ₆ 酮		+			+						
硫 化 物	H ₂ S-甲硫醇	+		+	+	+			+	+	+	+
	二甲硫醚								+	+		
酚 类	甲酚、二甲酚					+	+					
	愈创木酚					+	+					
	丁子香酚					+	+					
	二甲氧基苯酚					+	+					
其 他	乙醇、乙酸乙酯				+	(+)	+	+				

注：+表示检出，(+)表示有可能存在。

表 5-30 水产品中挥发性醇、醛、酮及其风味性质

化 合 物	香 气 性 质	香气阈值/(μg/kg)	估计含量/(μg/kg)
2-戊烯醛	清香、似苹果香	—	<5
1-戊烯-3-酮	有机溶剂气味	1.3	<5
1-戊醇	酒香、醚香	120	<5
1-戊烯-3-醇	青草香	400	3~30
己醛	醛清香	4.5	1~10
(E)-2-己烯醛	清香	17	1~10
(Z)-3-己烯-1-醇	青叶香	70	0.1~5
3-辛酮	麝香、树脂香	50	<5
1-辛烯-3-酮	蘑菇香	0.09	0.1~10
3-辛醇	蘑菇香	18	0.1~5
(Z)-1,5-辛二烯-3-酮	老鹤草叶香	0.001	0.1~10
1-辛烯-3-醇	蘑菇香	10	10~100
(Z)-1,5-辛二烯-1-醇	蘑菇香、檀香	10	10~100
(Z)-2-辛烯-1-醇	脂香、腥臭味	40	1~20
(E,Z)-2,5-辛二烯-1-醇	檀香、蘑菇香	10	1~20
(E)-2-庚烯醛	黄瓜香	0.08	0~25

续表

化 合 物	香 气 性 质	香气阈值/($\mu\text{g}/\text{kg}$)	估计含量/($\mu\text{g}/\text{kg}$)
(Z)-3-庚醛	西瓜香	0.08	<5
(Z)-6-庚醛	青甜瓜皮香	—	—
(E,Z)-2,6-庚二烯醛	黄瓜皮香	0.01	0~50
(Z,Z)-3,6-庚二烯醛	西瓜香	—	<5
(Z)-2-庚烯-1-醇	甜瓜香、清香	—	—
(Z)-6-庚烯-1-醇	甜瓜香、清香	—	0~15
(E,Z)-2,6-庚二烯-1-醇	干青黄瓜香	—	—
(Z,Z)-3,6-庚二烯-1-醇	黄瓜香、甜瓜皮香	10	0~15
(Z,Z)-1,5-十一碳二烯-1-醇	—	—	100
(Z,Z)-1,5,8-十一碳三烯-1-醇	—	—	—

新鲜鱼的风味来自多不饱和脂肪酸自动氧化的产物。这一结论为大豆的亚油酸氧化产生鱼腥味物质所证实。这类化合物为数不多,重要的有以下一些醛和酮:丙醛、己醛、(Z)-4-庚烯醛、(E,Z)-2,4-庚二烯醛、(E,E)-2,4-庚二烯醛、(E,Z)-3,5-辛二烯-2-酮、(E,E)-2,4-癸二烯醛、(E,Z,Z)-2,4,7-癸三烯醛和(E,E,Z)-2,4,7-癸三烯醛。

② 胺类 捕获后随着腐败的加重,气味增强,鲜度下降。胺类就是构成腐败臭味的主体,其中又以氨、二甲胺(DMA)、三甲胺(TMA)为主。氨的产生途径有,AMP被酶解成IMP和氨;游离氨基酸和蛋白质中的氨基通过脱氨反应生成氨,另外海产板鳃鱼类的肌肉中积累的大量尿素被酶解成氨,但氨在水中的阈值(110×10^{-6})远高于二甲胺(DMA 30×10^{-6})、三甲胺(TMA 0.6×10^{-6}),氨对鲜度下降的臭味影响取决于其他胺类的生成量。纯净的三甲胺仅有氨味,新鲜鱼贝类含有少量TMA,其含量可因鲜度下降而伴随的氧化三甲胺(TMAO)酶解而增加,也可由胆碱中产生或TMAO热分解生成,其生成量与TMAO的含量有关,对腐败臭的影响因不同pH时的挥发性不同而表现不同,鱼肉pH 5.8~6.4时挥发0.2%~0.5%;pH 6.8~7.7时挥发2%~3%,对各种胺的测定结果表明在pH<6时不挥发。DMA也是由TMAO的酶分解产生的,甚至在低温贮藏下的鳕鱼肌肉和内脏以及各种鱼的血合肉中都有产生。因为血红素蛋白质可促进TMAO的分解,所以TMAO在红肉鱼类的热分解率比白肉鱼类高,同一鱼种血合肉比普通肉高,这就是加热后血合肉的腥臭增强的原因。对腐败臭有重要影响的3个成分中有两个(TMA、DMA)由TMAO产生,可见TMAO对鱼贝类嗅感的影响。海鱼含有大量的氧化三甲胺,特别是白色海鱼(如比目鱼),而淡水鱼中含量极少(鲤鱼根本没有),故一般海鱼的腥臭气比淡水鱼强烈。

影响水产品嗅感的胺类还有甲胺、丙胺、异丙胺、丁胺、异丁胺、二乙胺等;以色氨酸为其前体呈粪便臭的吲哚;导致河鱼腥味的主体——嘧啶系化合物(主要存在于鱼皮中)。此外,从生鱼或加热的鱼贝类中还可检出种种吡啶衍生物。由糖和氨基酸加热产生吡啶衍生物,作为加热食品的香气成分很重要。鲜南极磷虾含有吡啶衍生物。而冷冻水产品煮沸后含量较低。

③ 酸类 新鲜鱼贝类除含有甲酸、乙酸外,还含有微量的丙酸、丁酸、戊酸、己酸等。随着鲜度下降,不仅上述有机酸增加,同时出现异丁酸、异戊酸等。而且在狭鳕淡干品、沙丁鱼干等水产干货,以及鲢、乌贼的腌制品等加工品中也发现有挥发性酸。丁酸还是某些干货产品特殊异臭的重要成分。

菊池氏等研究了鱼肉挥发性酸类和胺类的含量与臭气的关系,发现挥发性盐基氮(VBN)和挥发性酸的含量达到一定值,并且两者的比值接近相等时,便出现显著的腐败臭,这很可能与胺类的挥发性受pH影响很大有关。不论是贮存还是加工、烹调都是如此,如已出现腐败臭的鱼类产品中甲酸、乙酸(关键成分)、丙酸、异戊酸等增加,还有在水煮(清蒸)鱼罐头中加醋酸满足上述条件后就出现腐败臭。

④ 羰基化合物 鲜度下降的鱼贝虾蟹类及其加工品因不饱和脂肪酸的氧化、分解会生成 $C_1 \sim C_5$ 的醛和丙酮等多种羰基化合物。醛类也能由Strecker反应生成。不饱和脂肪酸是肉加热臭气的成分来源,对于富含不饱和脂肪酸的水产品特殊臭味的形成有重要意义。顺-4-庚烯醛与冷冻臭关系最为密切,它也是南极磷虾加热时腥臭的主要成分之一。脂肪含量少的狭鳕冷冻品的臭气成分为不饱和七碳醛。香鱼含有2-反-6-顺-壬二烯醛和3-顺-己烯醇,因此有类似硅藻味的特殊气味。甲醛的存在会促进蛋白质交联使其肌肉变得坚韧。

⑤ 含硫化合物 鱼体鲜度下降过程中,由于细菌的作用分解游离含硫氨基酸生成硫化氢、甲硫醇、二甲硫醚、二乙硫醚、三硫二甲基等。细菌的种类不同,产物也不同。

绿藻、红藻含二甲基- β -胱氨酸较多,通过酶解可以生成二甲硫醚,而且通过食物链将浮游植物合成的DMPT转移到鱼体中,在加工过程中DMPT可以降解生成二甲基硫醚,引起鲑罐头的石油气味和狭鳕的黑莓气味。被海水冲上海岸的藻类产生的是二甲基硫醚使海滨空气散发特有的气味。

醇类、酯类、酚类、烃类等加工鱼贝虾蟹等水产中都有发现。例如,加热远东沙丁鱼肉中能检出甲酸乙酯、乙酸乙酯、 $C_3 \sim C_6$ 的直链醇和环五碳醇、 $C_8 \sim C_{18}$ 的饱和或不饱和烃以及苯。从冷冻狭鳕中可检出6种 $C_2 \sim C_6$ 直链饱和及不饱和醇、苯甲醇、2-苯乙醇,14种直链烃和环烃。海鞘体内烷基硫酸盐通过酶解生成 C_8 、 C_{10} 的饱和或不饱和直链伯醇(包括双键的顺式和反式立体异构体在内的10种以上异构体)构成特征气味的主要成分,而1-辛醇、7-烯-癸醇、(2E,7Z)-癸二烯醇则是日本东北地区养殖海鞘的臭气成分。酚类、酚醚类是熏制品、“鲣鱼干”的香气成分。

天然香鱼及其饵料硅藻的共同香气成分是正十五烷、正十六烷、正十七烷以及1-十七烯。

(2) 生鱼的嗅感特征和影响因素 与禽畜鲜肉不同,水产鲜肉就有优美的芳香。但由于新鲜水产极易变质,所以绝大多数消费者从商业渠道获得的水产品,不仅其芳香和新鲜风味已大部或基本完全丧失,有的甚至已经腐败变质了,因此,新鲜水产肉质的嗅感因素及其变化一直是吸引人的课题。

通常,非常新鲜的海水鱼、淡水鱼类的气味非常低,有淡淡的清鲜气味。主要是由于鱼体内含量较高的多不饱和脂肪酸受内源酶作用产生的中等碳链长度不饱和挥发性羰基化合物、醇类发出的气味。研究表明,刚刚捕获的鱼和海产品中,其风味成分主要是 C_6 、 C_8 、 C_9 的醛、酮、醇类化合物,如1-辛烯-3-酮,2-反壬烯醛,顺-1,5-辛二烯-3-酮,1-辛烯-3-醇等,是由特定的脂肪氧合酶催化氧化不饱和脂肪酸得到的。新鲜鱼片的芳香和新鲜风味,与植物中通过脂肪氧合酶所产生的 C_6 、 C_8 和 C_9 羰基化合物的气味极为类似,即类似黄瓜、甜瓜的气味。鱼体内并不具有这样的脂肪氧合酶系统,它是将长链不饱和脂肪酸通过酶促氢过氧化作用和歧化反应先生成醇,然后再生成相应的羰基化合物。羰基化合物既是鲜鱼的香气成分,也会参与受热反应形成熟鱼的独特风味。例如研究发现脂肪氧合酶对花生四烯酸、二十碳五烯酸、二十二碳六烯酸表现出相同的选择性,而对亚油酸、亚麻酸的作用可以忽略(图5-42)。一般认为,挥发性羰基化合物产生的香味比较浓郁,而醇类产生的香味比较柔和;由于羰基化合物的阈值一般较低,所以羰基化

合物的作用比醇类大。这些化合物中的一些对新鲜鱼烹饪后的气味产生重要作用，是其最终的风味化合物或风味前体。

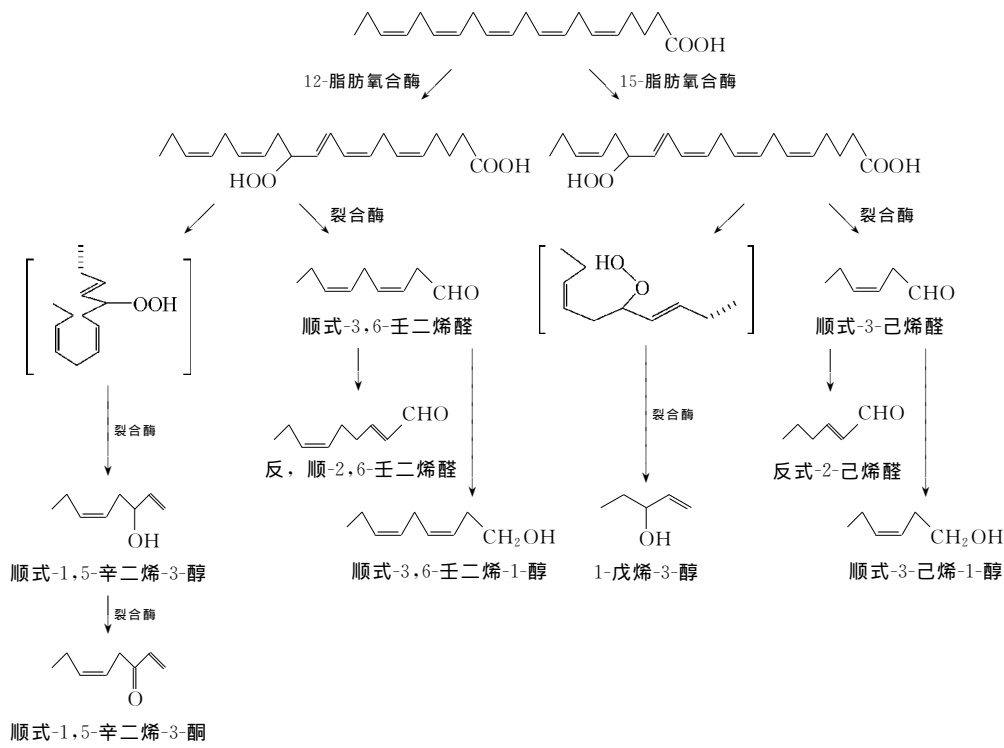


图 5-42 以二十碳五烯酸为底物羰基和醇类化合物的合成途径

与新鲜鱼香味相关的重要醇类和羰基化合物见表 5-31。

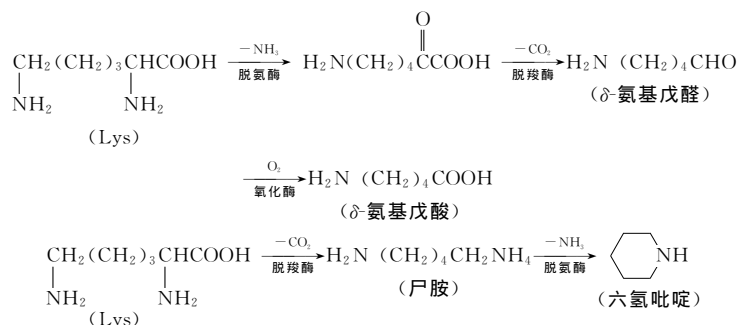
表 5-31 与新鲜鱼香味相关的重要醇类和羰基化合物

醇 类	羰基化合物	醇 类	羰基化合物
1-戊烯-3-醇	反-2-戊烯醛	反-2-壬烯-1-醇	1-辛烯-3-酮
顺-3-己烯-1-醇	己醛	顺-6-壬烯-1-醇	2,5-辛二烯-1-酮
1-辛烯-3-醇	反-2-己烯醛	顺-3-壬烯-1-醇	顺,反-1,5-辛二烯-3-酮
反-2-辛烯-1-醇	反-2-辛烯醛	顺,反-2,6-壬二烯-1-醇	
顺式-1,5-辛二烯-3-醇	反-2-壬烯醛	3,6-壬二烯-1-醇	
2,5-辛二烯-1-醇	反,顺-2,6-壬二烯醛		

以二十碳五烯酸为底物羰基和醇类化合物的合成途径见图 5-42。

12-脂肪氧合酶和 15-脂肪氧合酶在不同品种的鱼中存在不同，例如在鲭鱼中含有很高的 12-脂肪氧合酶，但是几乎检测不出 15-脂肪氧合酶；在鲤鱼中，12-脂肪氧合酶的活性最高，但 15-脂肪氧合酶的相对水平也较高；在鲟鱼中 15-脂肪氧合酶占主导地位。所以不同的脂肪氧合酶特性，可能是造成不同品种风味差别的原因，而在酶作用下，由不饱和脂肪酸生成对新鲜鱼芳香有影响的挥发物。

当鱼的新鲜度稍差时，其嗅感增强，呈现出极为特殊的腥气气味。这是由鱼体表面的腥气和由鱼肌肉、脂肪所产生的香气（成分有三甲胺、挥发性酸、羰化物等）共同组成的一种腥臭气味，以腥味为主。鱼腥气的特征成分是 δ -氨基戊醛（前体物质为鱼皮黏液中的碱性氨基酸）、 δ -氨基戊醛和六氢吡啶类化合物（在淡水鱼中的比例较海鱼大）共同组成，在鱼的血液内也含有 δ -氨基戊醛。由前体形成的途径见图 5-43。

图 5-43 δ -氨基戊酸、 δ -氨基戊醛和六氢吡啶类形成的途径

此外，鱼体内含有的氧化三甲胺也会在微生物和酶作用下降解生成三甲胺和二甲胺。纯净的三甲胺仅有氨味，在很新鲜的鱼中并不存在。当它与上述不新鲜鱼的氨基戊酸、六氢吡啶等成分共同存在时则增强了鱼腥的嗅感。由于海鱼中含有大量的氧化三甲胺，尤其是白色的海鱼（如比目鱼），而淡水鱼中含量极少，鲤鱼甚至没有，故一般海鱼的腥臭气比淡水鱼更为强烈。在被称为氧化鱼油般的鱼腥气味中，其成分还有部分来自 ω -不饱和脂肪酸自动氧化生成的 2, 4-癸二烯醛、2, 4, 7-癸三烯醛等羰基化合物（有氧化鱼油般的鱼腥气味）。当鱼的新鲜度继续降低时，最后会产生令人厌恶的腐败臭气。这是由于鱼表皮黏液和体内含有的各种蛋白质、脂质等在微生物的繁殖作用下，生成了硫化氢、氨、甲硫醇、尸胺（由赖氨酸）、腐胺（由鸟氨酸）、组胺（由组氨酸）、四氢吡咯、六氢吡啶、吲哚等化合物的原因。

（3）冷冻鱼、干鱼的嗅感特征和影响因素 从表 5-29 中可以看出，和鲜鱼相比，冷冻鱼的嗅感成分特点是中羰基化合物的含量增加，其他成分大致相同。这些羰基化合物主要与鱼脂肪的缓慢自动氧化有关，是冻鱼脂肪腥臭的重要成分。甲醛的存在会促进鱼蛋白质发生交联而使其肌肉变得坚韧。

在干鱼的嗅感成分中，羰基化合物和脂肪酸的含量有所增加，其他组分与鲜鱼基本相同。干鱼特殊的草屋般的霉味，主要是由丙醛、异戊醛、丁酸、异戊酸产生。这些嗅感成分也是通过鱼的脂肪发生自动氧化而形成的。鱼死亡后肉质的变化与畜类肉质的变化类似，但由于鱼的组织较软，死亡后变化的速度较快，所以除部分瘦鱼肉外，一般熟化的效果不佳。加之鱼中脂质的高度不饱和脂肪酸含量比畜肉更多，更易引起酸败，新鲜度降低很快。所以由生鲜鱼加工成干鱼时，若处理不及时或干燥不够，均易产生不良的腐败臭气。

发酵鱼这种加工方式在我国很少。发酵鱼特殊气味的主要成分有乙醇、乙酸、丁酸，其还含有 β -苯乙醇、乳酸乙酯等，有类似于鲫鱼卷的特别气味。

（4）熟鱼和烤鱼的嗅感特征和影响因素 和鲜鱼相比，熟鱼的嗅感成分中，挥发性酸、含氮化合物和羰基化合物的含量都有增加（见表 5-29），产生了熟肉的诱人香气。熟鱼香气物质形成的途径与畜禽肉类受热后的变化类似，主要通过 Maillard 反应、氨基酸热降解、脂肪的热氧化降解以及硫胺素的热降解等反应途径而生成。由于香气成分含量上的差异，形成了各种鱼产品的香气特征。与禽畜肉相比，由于鱼死亡后的熟化过程很快，使生鲜鱼就含有较多的核苷酸，从而强化了烹调产生的独特鲜味。

油炸鱼因增加了炸油和鱼体内脂肪的热氧化降解产物，香气成分和含量都显著增加，再加上油炸鱼的外酥脆、内松软的口感，形成了很好的风味。

烤鱼的香气与烹调鱼有所差别。当烘烤不加任何调味涂料的鲜鱼时，主要是鱼皮及部分脂肪、肌肉在热的作用下发生非酶褐变，其香气成分相对较为贫乏。若在鱼表面涂了调味汁再烘烤，情况就完全不同。来自调味汁的乙醇、酱油、糖也参与受热反应，这时羰基化合物及二次生成物含量显著增加，风味较浓。前者形成的香气成分较为薄弱，经使用调味汁再烘烤，

生成的嗅感成分种类、含量都有显著增加,构成较浓的风味。

熏制品和鲣鱼干等熏烤干鱼的香气由多种成分组成,主要有酸类(13种)、内酯类(2种)、羰化物(16种)、含氮化合物(8种)、醇类(15种)、硫化物(2种)、酚类(17种)、酚醚类(5种)、烃类(11种)以及二苯并呋喃等化合物。冷熏大马哈鱼中有4-甲基-2-甲氧基苯酚、2,6-二甲氧基苯酚等;鲣鱼干的香气成分有2,6-二甲氧基-4-甲基苯酚、2,6-二甲氧基-4-乙基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、1,2-二甲氧基-4-甲基苯、1,2,3-三甲氧基苯等,还有环戊烯的衍生物、 γ -内酯衍生物、醇类、二苯呋喃、 δ -杜松萜烯等成分。干松鱼香气主要成分有酸类、内酯类、羰化物、含氮化合物、醇类、硫化物、酚类和酚醚类、烃类、呋喃等近百种化合物,其中2-甲基庚醇、3,4-二甲氧基甲苯、全顺式-1,5,8-十一碳三烯-3-醇、2,5-辛二烯-3-醇、2,6-二甲氧基苯酚、4-甲(乙)基-2,6-二甲氧基苯酚、3-甲基-2-环戊烯酮、2,3-二甲基-2-环戊烯酮、2-十一酮、2-(或3-)甲基巴豆酸- γ -内酯等都是干松鱼的重要香气成分。为了形成干松鱼的特有香气,烟熏焙干是不可缺少的,只有通过这步加工才能将熏烟成分中的酚类物质转移到干松鱼上。一般没有太多香气的干鱼都是没有经过熏制的,所以其香气成分不含酚类化合物。若在这种干鱼中加入2,6-二甲氧基苯酚类化合物,可得到香气接近于干松鱼的产品。

(5) 其他水产品的风味成分 非挥发性的味感成分对甲壳类和软体水生动物风味的影响远高于挥发性的嗅感成分。与鱼类相比,构成贝类等非鱼类水产品的口感成分有很大不同,乌贼、章鱼、贝类等由于体内不含有5'-IMP,所以其鲜味是由氨基酸、肽、酰胺和琥珀酸等成分共同作用的结果,与其他水产品相比另有独特的风味。尽管嗅感成分的作用小一些,但对甲壳类和软体水生动物的香气成分的研究、鉴定,仍然对此类水产品的调味调香有重要的指导意义。例如,蒸煮螃蟹的鲜味可用核苷酸、无机盐和12种氨基酸的混合物重现,还可以用这种呈味混合物加上某些碳化物和三甲胺,便能制成酷似螃蟹风味的产品。

煮熟的牡蛎、蛤蜊、蚬的香气成分见表5-29。其中蛤蜊香气中挥发性酸和羰化物等成分的含量较少。有人认为,牡蛎、蛤蜊的头香成分中的二甲硫醚,主要来自二甲基- β -丙噻啉的受热降解,在它们摄入的海水微生物中含有这种前体物质。

煮青虾的独特风味也是由呈味物质和嗅感物质构成。其特征香气成分有乙酸、异丁酸、三甲胺、氨、乙(丙)醛、正(异)丁醛、异戊醛和硫化氢等。

海参、海鞘类水产品具有清香气味,其特征化合物有2,6-壬二烯醇、2,7-癸二烯醇、7-癸烯醇、辛醇、壬醇等。产生这些化合物的前体物质是氨基酸和脂肪,形成的基本途径与植物性食品类似。

烤紫菜的头香成分已知有40多种,其中最重要的有羰基化合物、硫化物和含氮化合物。

5.2.6 发酵肉制品的风味

发酵肉制品(fermented meat product)是指在自然或人工控制条件下,利用微生物发酵作用生产的具有特殊风味、色泽和质地,且具有较长保存期的肉制品。发酵肉制品成熟过程中的生化变化对风味的影响。

(1) 脂肪的变化 干发酵香肠在成熟过程中脂肪会发生水解,产生游离脂肪酸和低级的甘油酯,这种水解当添加发酵剂或酶时尤为强烈。脂肪水解释放的游离脂肪酸会进一步发生氧化,生成与干发酵香肠风味有关的多种化合物。Stahnke(1995)在用木糖葡萄糖菌发酵香肠时发现,在游离脂肪酸组成中,不饱和脂肪酸达75.9%左右。通过对很多微生物发酵香肠的研究,人们得出结论:不饱和脂肪酸比饱和脂肪酸更容易从甘油酯中释放。

通过对加酶或加发酵剂香肠的 TBA 值和过氧化物值的测定发现, 尽管脂肪发生了强烈水解, 产生了大量的游离脂肪酸, 但是使用发酵剂及脂肪酶后, 这些参数没有明显增加。很多研究也证实加发酵剂及加脂肪酶的香肠, 在成熟过程中, 虽会有游离脂肪酸的增加, 但不会加速酸败。

(2) 蛋白质的变化 干发酵香肠成熟期间, 在脂肪降解的同时蛋白质也发生降解产生多肽、氨基酸等, 一部分氨基酸随后脱羧、脱氨或进一步代谢成醛、酮等其他小分子化合物。蛋白质水解在发酵香肠成熟过程中的重要性已经基本上得到了人们的充分认识。香肠中蛋白质水解的程度主要取决于肉中微生物菌群的种类和香肠加工时的外部条件。香肠中的粗蛋白含量主要在成熟过程中的头 14~15d 发生变化, 总含量会下降 20%~45%。有研究表明, 干香肠经 100d 成熟后, 其中非蛋白氮 (NPN) 的含量可以升高大约 30%。非蛋白氮组分主要包括游离氨基酸、核苷酸和核苷等。非蛋白氮的数量和组成在决定发酵香肠的香气特性中起着非常重要的作用。

(3) 风味物质的形成 脂肪和蛋白质的降解产生了很多游离脂肪酸和游离氨基酸。这些物质既可以促进香肠的风味又可以作为底物进一步产生风味化合物。另外, 添加到香肠肉馅中的其他物质, 如盐、糖及加工过程中的熏烟等也对香肠风味的形成起到一定的促进作用。

脂肪水解为游离脂肪酸后, 经过酶和非酶氧化产生直链脂肪烃类、醛类、醇类、酮类和羧酸等, 如亚油酸自动氧化产生己醛和戊醛; 脂肪酸通过 β -氧化生成甲基酮类, 甲基酮类再被还原为仲醇类等。在香肠中这些成分的含量很低, 只有 10^{-6} 数量级, 但由于它们的阈值很低, 除了直链脂肪烃无香味外, 其他的成分对香肠的风味均有重要贡献。研究还证实乙基酯类和 2-烷酮类是萨拉米肠的基本风味成分。甲基醛类及 2-甲基酮类 (如 2-甲基戊酮、2-甲基己酮、2-甲基庚酮) 由脂类进一步代谢产生, 它们都是干发酵香肠风味的重要组成部分。在未加香辛料的干发酵香肠中, 其风味化合物约 60% 来自脂肪氧化作用, 它们主要是羰基化合物及其他小分子化合物如有机酸、醇类等。

游离氨基酸和寡肽对改善香肠的滋味具有重要作用。在水溶液中, 每种氨基酸和肽类有其自己的滋味, 但通常其阈值较高, 如谷氨酸 $>50\text{mg/L}$ 、亮氨酸 $>2000\text{mg/L}$ 时才起呈味作用。同时游离氨基酸和寡肽还与其他成分有协同作用, 从而促进最终产品风味的形成。但应注意的是, 当蛋白质水解指数高于 29%~30% 时, 会产生令人不愉快的滋味, 如苦味和金属后味。

氨基酸通过美拉德反应和斯托勒克降解等反应进一步降解, 产生的小分子挥发性化合物也是干香肠风味的构成成分。支链氨基酸 (亮氨酸、异亮氨酸和缬氨酸)、苯丙氨酸或蛋氨酸降解产生醛、醇和酸。研究证实, 2-甲基丙醛、2-甲基正丁醛和 3-甲基正丁醛是干发酵香肠特征风味的组成成分, 它们分别来源于缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸的降解。糖在微生物的作用下, 经无氧酵解途径产生乳酸、醋酸等, 赋予干香肠典型的风味, 这种风味在初始阶段占主导地位, 但随着时间的延长, 这种风味逐渐减弱, 被其他的风味所取代。另外, 很多研究发现亚硝酸盐对风味也起一定的促进作用。加亚硝酸盐后, 其风味比不加好, 但其化学过程还不十分清楚。研究腌火腿时发现, 用亚硝酸盐处理与否, 其挥发性成分的差异仅在于含量上的不同, 而基本成分是一致的。另有研究表明加亚硝酸盐时, 其羰基化合物的含量是不加的 2 倍, 似乎亚硝酸盐阻碍了高分子醛的形成。此外, 这些产物之间又相互作用, 如酸和醇作用产生酯等, 对风味均有重要贡献。

另外, 通过研究发现, 在一些干发酵香肠中, 加酸或发酵剂会引起脂肪和蛋白质的强烈降解, 产生大量的游离脂肪酸和游离氨基酸, 但在风味方面只获得稍微的改善, 在他们看来, 让游离脂肪酸和氨基酸通过微生物或化学方法转化产生芳香化合物 (醛、酮、酸、醇、酯等), 有必要经过一定时间的成熟。

在发酵肉制品中,例如发酵香肠,重要的风味化合物来自于蛋白质的降解、碳水化合物的代谢,以及脂肪的水解、氧化反应等。由于产品中原料的组成不同,以及加工条件的不同,在一种产品中某一类反应可能是主要的反应,但是在另外的产品中可能就是非主导反应。更为重要的是,发酵肉制品中风味化合物的形成,与所利用的微生物及原材料中微生物之间的相互作用有关。图 5-44 显示了发酵香肠中重要风味化合物的形成途径。

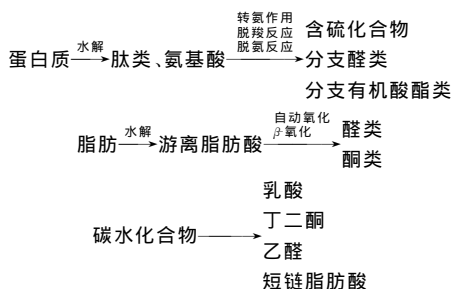


图 5-44 发酵香肠中重要风味化合物形成途径

5.3 发酵食品

常见的发酵食品包括酒类如白酒 (white spirit)、啤酒 (beer)、黄酒和葡萄酒 (wine) 等; 发酵蔬菜; 发酵调味品如酱油类、食醋、酱和豆腐乳等; 其他发酵制品包括面包、发酵肉制品和乳制品等。

发酵食品的风味香气成分主要来源于几个途径: 一是原料本身含有的风味成分; 二是由微生物作用于蛋白质、糖、脂肪及其他物质而产生的醇、醛、酮、酸、酯类物质; 三是制造过程或后贮存中发生的化学反应产生的物质, 如熟化和蒸馏中新生成的风味成分。由于食品原料多样, 微生物代谢产物繁多, 各种成分比例不同, 因此发酵食品的风味各有特色。

5.3.1 酒类的风味

关于酒类的风味成分研究很多, 白酒、葡萄酒、各种果酒、啤酒、黄酒等都因其品种、产地、生长条件和加工工艺的不同, 其风味千差万别。

5.3.1.1 白酒的风味

(1) 白酒中的风味物质 我国酿酒历史悠久, 名酒极多, 如茅台酒、五粮液、泸州大曲等。白酒中除了水和酒精外, 还含有多种微量成分, 这些微量成分虽然含量少, 却对白酒风味起着决定性作用, 故称其为风味物质。在各种白酒中已鉴定出 300 多种挥发成分, 包括醇、酯、酸、羰基化合物、缩醛、含氮化合物、含硫化合物、酚、醚等。我国的白酒按风味可分成 5 种主要类型: 浓香型, 清香型, 酱香型, 米香型, 其他香型 (兼香型)。

白酒的口感是由酸味、甜味、咸味、苦味、辣味、鲜味、涩味等共同作用的结果。白酒中各种芳香成分的含量和适当的比例关系, 是构成各种名白酒风格和香型的重要组成部分。白酒中的芳香成分包括酯类、醇类和羰基化合物。表 5-32 和表 5-33 列出了不同香型酒的芳香成分及含量。

表 5-32 不同香型代表酒的芳香成分及含量/(mg/100mL)

芳香成分	浓香型		酱香型		清香型	米香型
	剑南春	五粮液	茅台	郎酒	汾酒	三花酒
己酸乙酯	218.4	198.4	42.4	23.3	2.2	1.7
乳酸乙酯	134.5	135.4	137.8	110.7	261.6	46.2
乙酸乙酯	101.3	126.4	147.0	105.8	305.9	42.1
丁酸乙酯	39.8	20.5	26.1	21.2	—	0.6
辛酸乙酯	3.2	5.2	1.2	0.8	—	0.4
己酸	29.1	29.6	21.8	10.2	0.2	无
乳酸	21.0	24.4	105.7	62.3	28.4	48.7

续表

芳香成分	浓香型		酱香型		清香型	米香型
	剑南春	五粮液	茅台	郎酒	汾酒	三花酒
乙酸	54.6	46.5	111.0	76.3	94.5	33.9
正丙醇	23.6	14.1	22.0	71.1	9.5	15.7
仲丁醇	6.8	5.5	4.5	12.8	3.0	0.1
异丁醇	13.3	8.5	17.2	17.2	11.6	38.4
正丁醇	34.3	7.0	9.5	14.8	1	4.0
异戊醇	34.9	34.1	49.5	45.1	54.6	57.8
β-苯乙醇	3.0	2.0		0.3	—	5.0
糠醛	3.9	1.9	29.4	8.5	0.4	0.1
丙酸	2.2	0.8	5.1	3.7	6.0	0.3
异丁酸	48.0	0.9	痕量,略高	2.8	痕量,略少	9.0
乙醛	58.0	35.5	55.0	57.4	14.0	0
棕榈酸乙酯	5.2	6.2	—	4.1	—	15.3
戊酸乙酯	9.8	5.7	5.3	2.9	—	0.1
乙酸异戊酯	7.0	2.3	2.5	2.3	—	1
正丁酸	12.1	11.4	20.3	3.6	—	0.1
2,3-丁二醇	1.4	1.6	—	1.4	—	4.5

表 5-33 其他香型酒的芳香成分及含量/(mg/100mL)

芳香成分	董酒	白云边酒	西凤酒	景芝白干	四特酒	玉冰烧
乙酸乙酯	150.0	127.8	122.0	96.0	109.4	27.42
丁酸乙酯	24.9	25.9	9.0	17.9	2.0	—
戊酸乙酯	9.0	—	—	—	—	—
己酸乙酯	34.5	71.6	23.0	32.4	26	少量
乳酸乙酯	96.1	126.3	42.6	57.2	204.4	13.10
乙醛	27.5	58.6	19.6	20.3	3.0	3.39
乙缩醛	37.4	57.6	80.0	16.3	23.2	—
糠醛	10.0	15.0	0.4	50.0	2.0	—
甲酸	3.2	5.0	6.0	1.1	5.0	1.36
乙酸	132.1	59.3	36.1	46.6	73.0	0.03
丙酸	20.6	6.0	6.0	1.0	16.1	少量
丁酸	46.2	11.4	2.0	9.0	22.9	少量
戊酸	9.7	3.0	9.0	—	4.0	少量
己酸	31.1	13.4	2.0	7.8	2	0.85
乳酸	48.7	44.2	8	2.0	158.3	7.08
正丙醇	12.2	77.4	18.3	170.7	189.6	17.67
仲丁醇	41.0	11.5	2.0	8.8	14.1	—
异丁醇	49.0	22.6	22.5	19.4	20.8	23.30
正丁醇	13.3	11.7	5.0	15.5	3.9	72.00
异戊醇	104.8	65.2	61.1	63.2	45.2	77.60

① 酸类物质 白酒醅中形成的有机酸种类很多，酸类产生的途径也很多。酵母菌在产酒精时，产生多种有机酸，根霉等霉菌产乳酸等有机酸，但大多有机酸是由细菌生成的。如乙酸（醋酸）的生成，见图 5-45。

a. 乳酸的生成。乳酸是含有羟基的有机酸，可由乳酸菌发酵生成乳酸，也可由多种微生物产生。同型（正常型/纯型）乳酸菌发酵，产物全为乳酸；异型（异常型）乳酸发酵，其产物因菌种而异，除了乳酸外，还同时生成乙酸、酒精、甘露醇等成分，大体有 3 条途径（图 5-46）。

b. 琥珀酸的生成。琥珀酸又称丁二酸，主要由酵母菌于发酵后期产生，通常延长发酵

期可增加其生成量。反应途径见图 5-47。

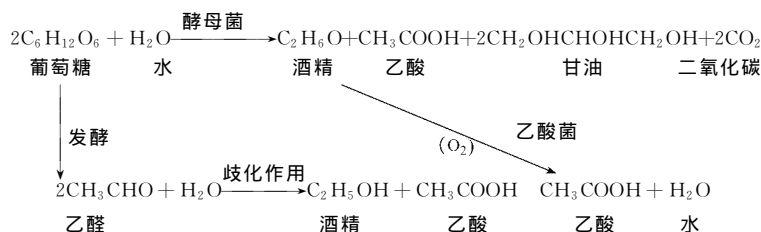


图 5-45 酿酒过程乙酸的生成途径

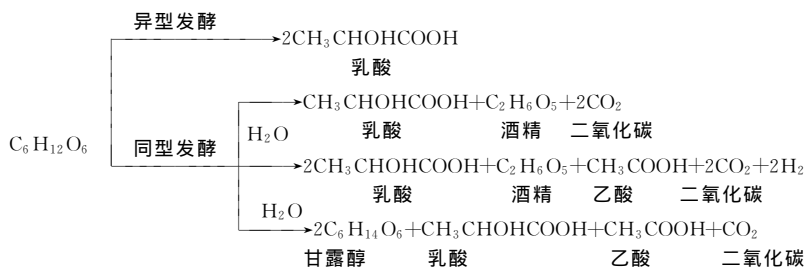


图 5-46 乳酸发酵途径

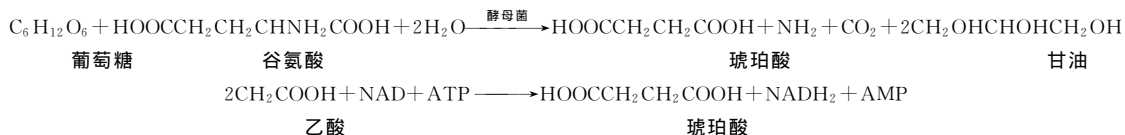


图 5-47 酿酒过程中琥珀酸发酵途径

c. 丁酸（酪酸）的生成。由丁酸菌将葡萄糖、氨基酸、乙酸和酒精、乳酸等转化生成丁酸（图 5-48）。

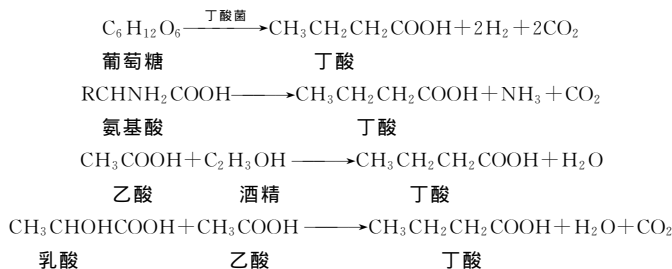


图 5-48 酿酒过程中丁酸的发酵途径

d. 己酸的生成。微生物能将低级脂肪酸合成为较高级的脂肪酸。如克拉瓦梭菌（*Clostridium kluyveri*）与甲烷菌共栖可由酒精和乙酸合成丁酸和己酸，当酒醅中乙酸多于酒精时，主要产物为丁酸；当酒精多于乙酸时，主要产物为己酸。或己酸菌将酒精和丁酸合成己酸（图 5-49）。

② 一元醇 这是白酒香气成分中最为大量的一类物质。其中含量最多的是乙醇，其他醇类最重要的有高级醇。碳原子数在 2 个以上的一元醇总称为高级醇，包括正丙醇、异丁醇、异戊醇、活性戊醇等。高级醇的含量是形成白酒独特风味的重要成分之一，白酒中的高级醇以异戊醇为主，它的香气值（FU）接近于 1，有一种独特香气，与其他成分之间有相乘效果，因其溶于高浓度的乙醇而不溶于低浓度乙醇及水并呈油状，故称为杂醇油。杂醇油

主要是由酵母菌利用糖及氨基酸的代谢而形成的，一般由原料中的氨基酸发酵而生成，形成途径见图 5-50。主要包括由氨基酸脱氨、脱羧（去 CO_2 ），生成比氨基酸分子少 1 个碳原子的高级醇；由糖代谢生成丙酮酸，丙酮酸与氨基酸作用，生成另一种氨基酸和另一种有机酸（ α -酮酸）；该有机酸脱羧变为醛，再还原成高级醇。

③ 多元醇 是指羟基数多于 1 个的醇类，它是白酒甜味及醇厚感的重要成分，如 2,3-



图 5-49 酿酒过程中己酸的发酵途径

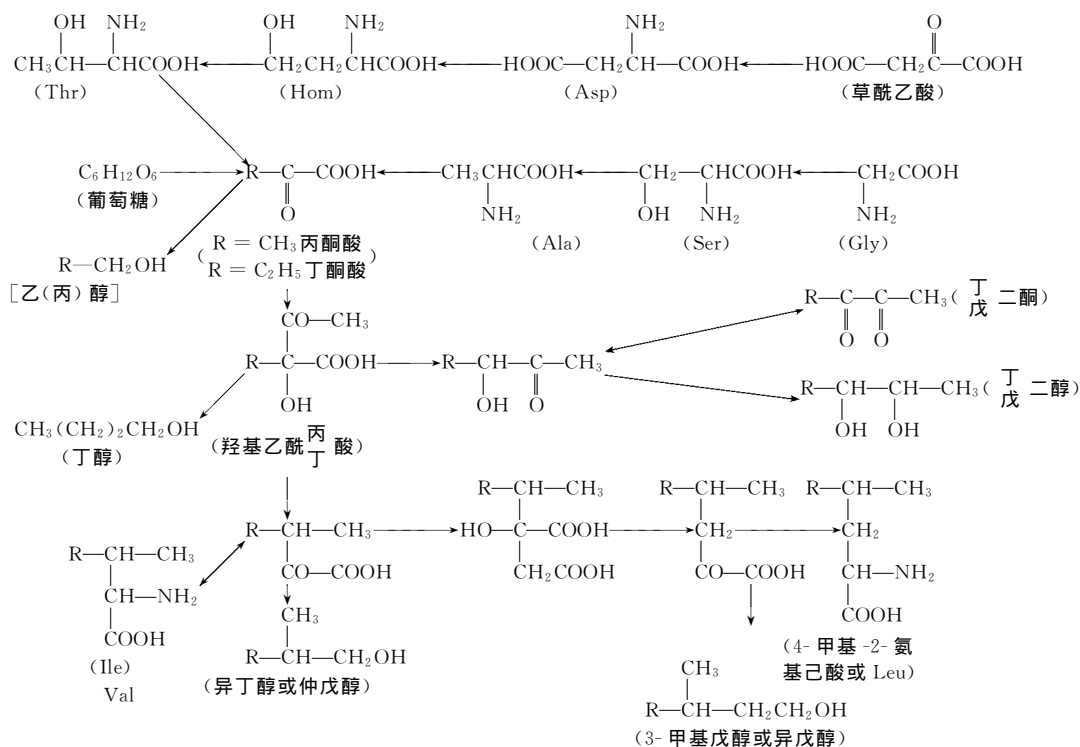


图 5-50 由氨基酸经微生物发酵生成高碳醇的途径

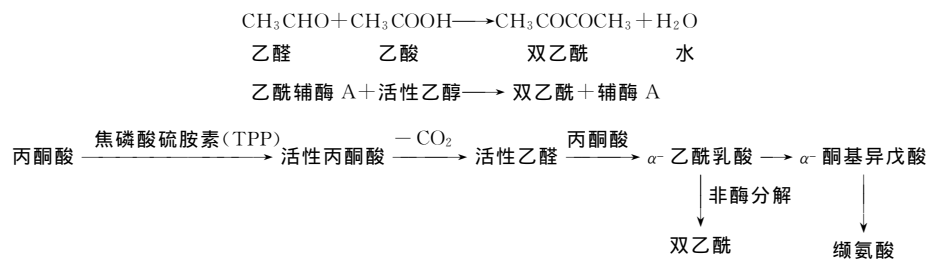
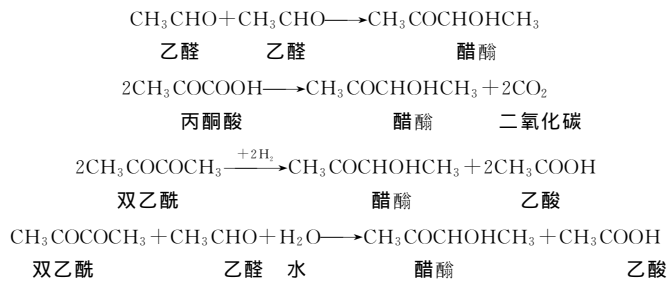
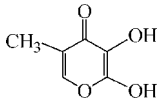
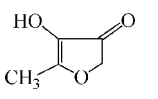
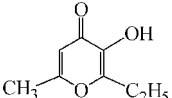
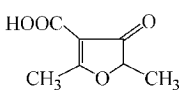
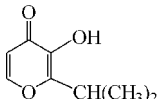
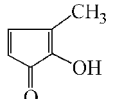
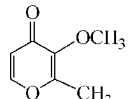
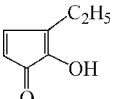
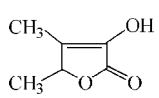
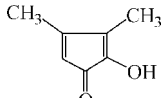
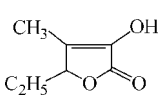
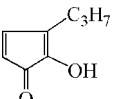


图 5-54 双乙酰的形成途径

f. 醋醌。又称 α -羟基丁酮或乙偶姻，即 3-羟基丁酮。呈愉快的牛奶香味、乳脂味、甜香味、清香味，混溶于水，溶于乙醇，其生物合成的途径见图 5-55。



结构式	名 称	结构式	名 称
	5-羟基麦芽酚		5-甲基-4-羟基-3,2-二氢呋喃酮
	6-甲基-2-乙基-3-羟基-4-吡喃酮		2,5-二甲基-3,2-二氢呋喃酮-4-甲酸
	2-异丙基-3-羟基-4-吡喃酮		3-甲基-2-羟基-2,4-环戊二烯酮
	2-甲基-3-甲氧基-4-吡喃酮		3-乙基-2-羟基-2,4-环戊二烯酮
	3-甲基-2-羟基-2-戊烯酸-γ-内酯		3,4-二甲基-2-羟基-2,4-环戊二烯酮
	3-甲基-2-羟基-2-己烯酸-γ-内酯		3-丙基-2-羟基-2,4-环戊二烯酮

⑥ 芳香族化合物 白酒中的芳香族化合物多为酚类化合物，它们或直接来自于高粱、小麦等酿酒、制曲原料，或在制曲和发酵过程中经微生物转化生成。分述如下。

a. 4-乙基愈创木酚。来源主要是小麦经酵母分解而致，纯品具有某些酱香的特征，各种不同类型不同香型的白酒均含有此物，其同类物质还有 4-乙基苯酚，它们的结构及形成途径见图 5-56。

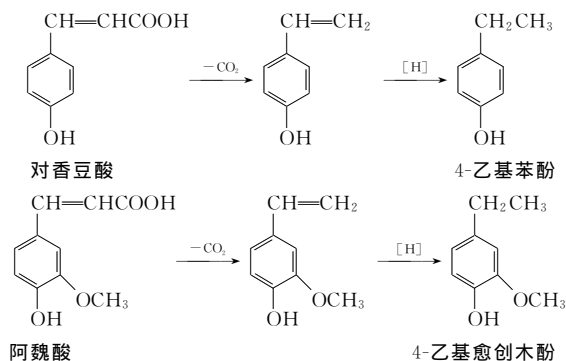
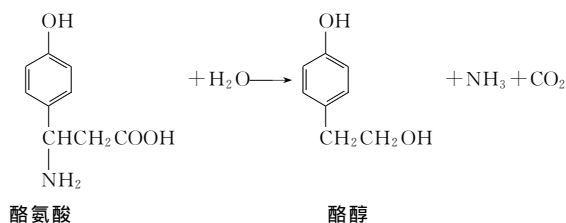
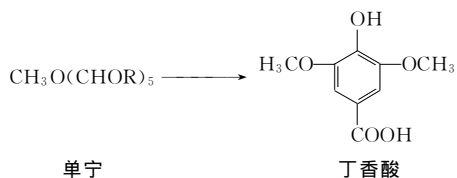


图 5-56 4-乙基愈创木酚的形成

b. 酪醇。酪醇又名对羟基苯乙醇。其香气虽很柔和，但苦味重而长。可由酵母菌将酪氨酸脱氨、脱羧而成。



c. 丁香类物质。据分析, 小麦及小麦曲不含有丁香类物质, 而高粱中的单宁经酵母菌发酵后生成丁香醛及丁香酸等芳香族化合物。



d. 阿魏酸、香草醛、香草酸、香豆酸、香兰素。小麦中含有少量的阿魏酸、香草酸及香草醛。在使用小麦制曲时, 曲块升温至 60°C 以上, 小麦皮能产生阿魏酸; 由于微生物的作用, 也能生成大量的香草酸及少量的香草醛。4-甲基愈创木酚也可以氧化为香草醛。据报道, 木质素可在微生物产生的酚氧化酶(漆酶)作用下变为可溶性成分, 再在细胞色素有关的氧化酶类的作用下进一步生成阿魏酸、香草醛、香草酸、香豆酸产物(图 5-57)。

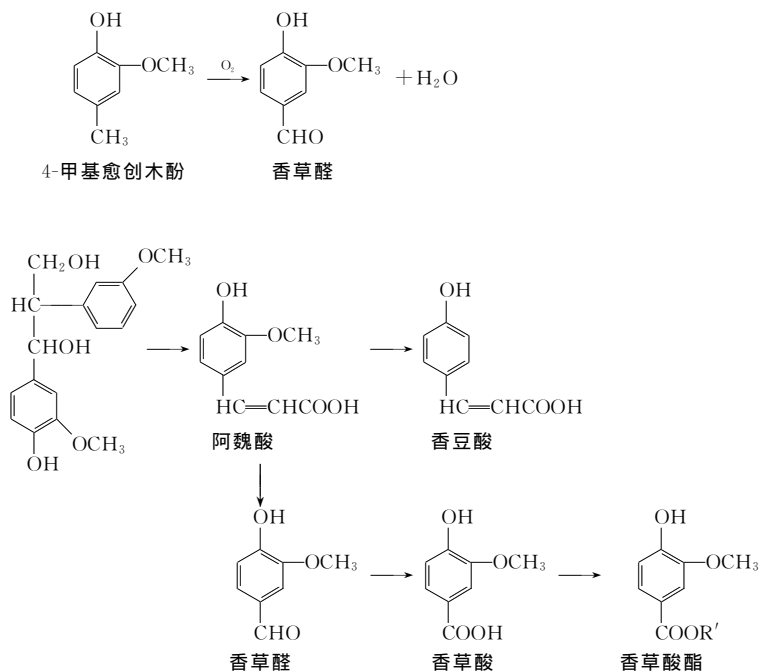


图 5-57 香草醛、香草酸的形成

⑦ 硫化物 白酒中的挥发性硫化物, 如硫化氢、二甲基硫及硫醇等, 大多来自胱氨酸、半胱氨酸及蛋氨酸等含硫氨基酸。硫化氢的生成除了根霉外, 细菌、酵母菌、霉菌大多能分解半胱氨酸、胱氨酸而产生硫化氢。硫酸盐可经一系列酶促作用变为亚硫酸盐, 再由还原酶作用生成硫化氢。另外, 当酒醅中含有胱氨酸和半胱氨酸时, 在高温蒸馏下能与乙醛及乙酸作用, 也可生成硫化氢。二甲基硫是通过酵母对蛋氨酸的代谢生成的。

(2) 白酒的异杂味 在白酒中芳香成分与一些异味物质是相互掩盖、互相补充的，彼此很难准确地区分，甚至某一成分在其浓度不同时，会表现出截然相反的香、异味的感觉，多数情况是更低的浓度更能为人接受。

① 臭味（气） 白酒中都含有呈臭味的成分，实际上优质的白酒也有臭味（气），只因被香味物质及刺激性成分所掩盖而不突出。臭味很难除掉。引起白酒有臭味的成分及气味特征见表 5-36。

表 5-36 白酒中主要臭味物质及其气味的特征

臭味物质	气 味 特 征	臭味物质	气 味 特 征
硫化氢	臭鸡蛋、臭豆腐味	丙烯醛	催泪辣眼的气味
硫醇(乙硫醇)	萝卜辣味成分、韭菜及卷心菜的腐败味	游离氨	氨水臭气
乙硫醚	焦臭、化学酱油的焦臭味	丁酸、戊酸、己酸	汗臭味

在浓香型白酒中，最常见的是窖泥臭，有时臭窖泥味并不突出，但却在后味中显露出，原因是窖泥营养成分比例不合理（蛋白质过多），窖泥发酵不成熟，酒醅酸度过大，出窖时混入窖泥等因素所造成的。新酒的臭味主要来源于丁酸及丁酸乙酯等高级脂肪酸酯，还有醛类和硫化物。这些臭味物质在新酒中是不可避免的。杂菌的生长也能使白酒产生臭味，如梭状杆菌、芽孢杆菌、大肠杆菌、变形杆菌及酵母菌都能水解半胱氨酸，并生成丙酮酸、氨及硫化氢。挥发性的硫化物以臭味著称，其中 H₂S 为臭鸡蛋、臭豆腐的臭味。表 5-37 所示为几种挥发性硫化物及其臭味。

表 5-37 几种挥发性硫化物及其臭味

名称	符号	分子式	嗅阈值/ (mg/kg)	气 味	名称	符号	分子式	嗅阈值/ (mg/kg)	气 味
硫化氢	H ₂ S	H ₂ S	0.00047	臭鸡蛋、臭豆腐臭	乙硫醚	EMS	C ₂ H ₅ SC ₂ H ₅	—	与甲硫醚臭相同，但稍淡些
甲硫醇	MM	CH ₃ SH	0.0001	腐败卷心菜臭	过硫醚	DMDS	CH ₃ S—SCH ₃	—	粪臭
乙硫醇	EM	C ₂ H ₅ SH	0.0001	腐败韭菜臭、蒜臭	二甲基丙烯硫醇		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{SH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	淡时为日光臭，浓时为葱头的腐败臭
甲硫醚	DMS	CH ₃ SCH ₃	20~100	陈米臭、粪臭、腐败臭、日光臭					

② 油臭味 白酒中若含有微量油臭味，特别是腐败的“哈喇味”，将严重地损害白酒质量。白酒发生油臭的原因主要是亚油酸乙酯被氧化分解而生成的壬二酸半乙醛乙酯。而谷物中的脂肪被微生物产生的脂肪酶分解生成甲基酮，进一步产生酯，便出现油脂酸败的气味。一般说，含脂肪较高的原料（如带胚玉米），发酵后特别容易产生高级脂肪酸及其酯类，使酒出现油臭味。表 5-38 是油臭物质及其表现。

表 5-38 油臭物质及其油臭表现

化合物	分 子 式	分子量	臭	化合物	分 子 式	分子量	臭
壬二酸半醛乙酯	OHC(CH ₂) ₇ COOC ₂ H ₅	200	温和油臭	2,4-香堇叶醛	CH ₃ (CH ₂)CH=CHOH—CH ₂ CHO	128	酸败油臭
正己醛	CH ₃ (CH) ₄ CHO	100	刺激性油臭	庚二酸半乙醛乙酯	OHC(CH ₂) ₅ COOC ₂ H ₅	172	重感油臭

③ 辣味 白酒微辣是正常的，如果辣感过强就有问题，醛类如乙醛、糠醛、丙烯醛、丁烯醛和杂醇物质含量过高都会造成酒辣过头。当发酵温度过高，杂菌大量繁殖时就使上述物质生成较多。如酒醪中的乳球菌会将甘油分解成丙烯醛。蒸酒时提高流酒温度，保证流酒时间，适当掐头去尾有助于去除刺激性气味。

④ 其他杂味 白酒异杂味产生的原因很多，原料的变质和选用不当、生产管理不严格、使用的器具带异味多会造成白酒的异杂味（见表 5-39），而且此类异杂味很难转变和掩蔽。

表 5-39 白酒其他异味的产生原因

异杂味	产生原因	异杂味	产生原因
苦味	上层粮糟发倒烧,曲子受潮长青霉	糠腥臭	稻壳用量太多或使用生糠
霉味	糟长霉菌	橡胶臭	使用劣质橡胶管流酒或输酒,酒尾蒸馏时装瓶不匀或摘酒不当
糊味	底锅水不清洁或底锅水烧干	怪杂味	容器工具不清洁

a. 糠味。杂味中最常见的、最影响酒质的是糠腥味。在糠腥味中又经常夹带着尘土味或霉味，给人粗糙不快的感觉，并因其造成尾味不净，后味中糠腥味突出。主要是由于辅料质量和使用糠量过大所造成的。

b. 苦味。苦味是某些食品中的特征味，如茶、啤酒、葡萄酒、黄酒、咖啡、巧克力等。苦味决定它们特征的风味。白酒苦味的产生有其自己的特点，见表 5-40。一般情况下，白酒中苦味常伴有涩味。酒中的苦味物质是酒精发酵时酵母代谢的产物，如酪氨酸和色氨酸分别是酪醇、色醇的前体物。高级醇中的正丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇和 β -苯乙醇等均有苦涩味。异常苦味的来源有：由原料带来的，如发芽的马铃薯中的龙葵碱、高粱及橡子中的单宁及其衍生物；使用霉烂的原辅料；蛋白质过多时，产生大量高级醇，其中丁醇和戊醇等皆有苦味；白酒管理不当，杂菌污染等都会导致产生苦味。

表 5-40 白酒的主要苦味成分和特点

苦味成分	味感特点	来源
糠醛	强烈的焦苦味	美拉德反应产生
杂醇油	正丁醇苦味小,正丙醇苦味较重 异丁醇苦味极重,异戊醇则微甜苦	氨基酸分解脱氢而生成
酪醇	香气柔和,但苦味重而长	酪氨酸生成
丙烯醛	辣鼻刺眼,并有极大的持续性苦味	酵母菌和乳酸菌共同作用
酚类化合物	苦涩味	原料中分解

5.3.1.2 啤酒的风味

啤酒中已鉴定出 300 种以上的挥发成分，但总体含量很低，对香气贡献最大的是醇、酯、羰基化合物、酸和硫化物。

啤酒特有的香味和口味是发酵的代谢产物构成的，特别是含量相对低的发酵副产物对啤酒风味的影响非常大。影响啤酒风味的因素有啤酒麦汁的成分、酵母、辅料的种类和用量及发酵工艺。

(1) 啤酒的风味成分 啤酒的香气成分见表 5-41。

① 含氮化合物 在啤酒中，含氮化合物的含量是仅次于糖类的成分，对啤酒风味的影响极大。啤酒的浓醇性主要依赖于含氮化合物的量。含氮化合物主要是肽和蛋白质，很容易浸润饮酒者口腔中的舌、喉头等部位，而有湿润感，高含氮量的啤酒（>450mg/L）产生浓

表 5-41 几种酒类的重要香气成分/(mg/kg)

成 分 名 称		葡萄酒	啤酒	威士忌 (苏格兰)	白兰地 (Cognac)	朗姆酒
醇类	丙醇	—	15	—	—	300
	异丁醇	70	17	290	530	300
	异戊醇、仲丁醇	340	68	340	1590	600
	苯乙醇	50	20	15	3	—
酯类	乙酸乙酯	15	25	100	200	200
	乙酸异戊(丁)酯	0.1	0.6	2.8	4	11.5
	乙酸苯乙酯	0.5	0.3	1.2	5	1
	丁酸乙酯	—	0.5	1	1	220
	己(辛)酸乙酯	4	0.3	3.7	20	25
	壬(癸)酸乙酯	0.5	0.2	7.9	50	25
	乳酸乙酯	—	3	1.8	—	10
	月桂酸乙酯	—	—	5.5	5	15
	棕榈(油)酸乙酯	—	—	3.3	—	51.5
羰化物	乙缩醛	—	—	14~17	1~100	120
	乙醛	40~121	3~17	45~62	60~140	60~80
	丙酮	—	0.5~2	9~10	—	—

醇感，而含氮量在 300~400mg/L 时产生爽口感，含氮量低于 300mg/L 的啤酒则显得寡淡。但因为大多数氨基酸呈甜味或苦味，特别是天冬氨酸钠、谷氨酸钠等氨基酸呈鲜味，较高的氨基酸含量将降低啤酒的爽口性，所以，高氨基酸含量的啤酒也并不是所希望的。表 5-42 列出了国内外几种著名啤酒的含氮情况和风味特性。

表 5-42 啤酒中的总氮、 α -氨基酸和风味特性

啤 酒 品 牌	青 岛 12°P	北京五星 12°P	丹麦嘉士伯 11°P	美国百威 12°P	德国斯巴顿 12°P
$\rho(\text{总氮})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	630	320	305	520	720
$\rho(\alpha\text{-氨基酸})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	85	65	45	65	95
啤酒风味特性	浓醇	淡爽	淡爽	较淡爽	极浓醇

② 醇类 高级醇是啤酒中最主要的风味物质之一，不仅能促进酒类丰满的香味和口味，还能增加酒的协调性。高级醇过量也是酒主要异杂味的来源之一。过量的戊醇有汗臭味和腐败味，异戊醇和异丁醇混合物如超量则是产生酒杂醇油臭的典型物质，也会使酒具有不愉快的苦味。酪醇、色醇均有强烈的不愉快苦味， β -苯乙醇有玫瑰花香味，并不特别令人讨厌。德式啤酒则 β -苯乙醇产生的花香味不协调，也是不愉快的香味。色醇和对羟基苯乙醇，如果超过 8mg/L，会产生强烈的酚味，是啤酒中讨厌的杂味。

③ 酯类 挥发性酯是啤酒香味的主要来源之一，也是主要风味物质，啤酒中应该含有适量的挥发酯，才能使啤酒香味丰满协调。传统啤酒风味观点（欧洲大陆）认为啤酒主体香是酒花香，过高的酯含量或超过阈值的酯含量，导致啤酒有不愉快的香味，或是异香味。

一般而言，酵母代谢的最终产物主要是乙醇。乳酸酵母（*S. Lactis*）的麦芽菌株和所有的酿造酵母（啤酒酵母和卡氏酵母）都能通过转氨作用和脱羧作用把氨基酸转换成挥发物（图 5-58），上述这些挥发性化合物及它们与乙醇相互作用的产物（如混合酯、缩醛）混合组成了啤酒的风味。

④ 醛类 啤酒中被检出的醛类物质已经有 20 余种，甲醛、乙醛、丙醛、异丁醛、正丁醛、异戊醛、正庚醛、正辛醛、糠醛等均来自于麦芽糖化时的美拉德反应，或是发酵产生醇

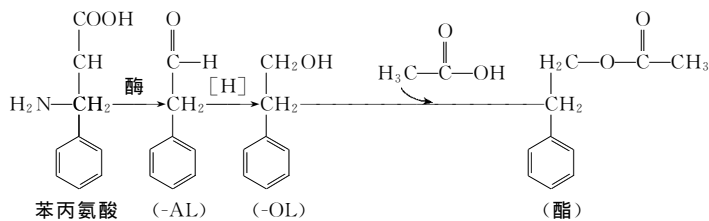


图 5-58 微生物将氨基酸转变成挥发物的酶反应过程
(以苯丙氨酸作为模拟前体化合物)

类时中间结果。对啤酒风味影响较大的是乙醛和糠醛。表 5-43 列出主要几种醛类化合物的阈值和含量范围。

表 5-43 啤酒中醛类化合物阈值和含量范围

醛类	阈值 /(mg · L ⁻¹)	含量范围 /(mg · L ⁻¹)	正常含量 /(mg · L ⁻¹)	醛类	阈值 /(mg · L ⁻¹)	含量范围 /(mg · L ⁻¹)	正常含量 /(mg · L ⁻¹)
乙醛	1.5	3~35	6~8	正庚醛	0.1	0.05~0.1	0.05~0.07
丙醛	5.0	0.1~0.5	0.2~0.3	正辛醛	0.4	0.05~0.3	0.1~0.2
异丁醛	1.0	0.1~0.5	0.2~0.3	糠醛	50	0.2~10	0.5~2
异戊醛	0.5	0.05~0.2	0.1				

乙醛受酵母乙醇脱氢酶作用还原成乙醇。乙醛在啤酒中含量如高于 25mg/L，则会有强烈的刺激性辛辣感，还有郁闷性口感；如高于 50mg/L 时就会有无法下咽的刺激感；超过 10mg/L 时是不成熟口感，有腐败性气味和类似麦皮的不愉快苦味；成熟的优质啤酒，乙醛含量一般应在 3~8mg/L 以下。

⑤ 酸类 酸类物质是啤酒的主要呈味物质，有“无酸不成酒”之说。适量的酸使啤酒口感活泼、爽口；酸过量又使啤酒口感粗糙、不柔和、不协调，酸过量也意味着发酵不正常。表 5-44 列出 12°P 啤酒酸类的阈值、极限值、正常含量。

表 5-44 12°P 啤酒酸类的阈值、极限值、正常含量

各 种 酸	乳酸	柠檬酸	丙酮酸	苹果酸	琥珀酸	乙酸	C ₃ ~C ₁₂
阈值/(mg · 100mL ⁻¹)	4.7			8.7			
极限值/(mg · 100mL ⁻¹)	40	18	25	7.0	40	10	3~10
正常含量/(mg · 100mL ⁻¹)	4~12	15	15	3.5	14	6	2~5

啤酒中的挥发性酸主要是脂肪酸，有 20 余种，其中以乙酸为主；不挥发性酸有琥珀酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、酒石酸等。在啤酒中乳酸的阈值为 47 mg/L，对啤酒的风味有明显影响；乙酸是脂肪酸中量最多、对啤酒风味影响最大的挥发酸。

各国对各种酒类的总酸都提出最高限量，如我国 12°P 浅色啤酒总酸应低于 2.6%。总酸、挥发性酸、乳酸的过量都认为是啤酒酸败的标志。

⑥ 连二酮类（VDK） 戊二酮和丁二酮（双乙酰）统属连二酮类，对啤酒风味的影响相同，一般双乙酰和戊二酮含量之比为（3~6）：1，有时也会为（2~3）：1（在啤酒中以双乙酰计）。啤酒中双乙酰和戊二酮的气味十分接近，在啤酒中气味阈值分别为 0.1~0.2mg/L 和 1.0mg/L。当双乙酰含量超过 0.5mg/L 时有明显的、不愉快的刺激味，而在含量高于 0.2mg/L 时有似烧焦的麦芽味。连二酮类的不愉快味可以被强烈的酒花香和麦芽香掩盖。

⑦ 含硫化合物 啤酒中有多种含硫化合物，其中 94% 是不挥发性硫化物，对啤酒的香气影响不大。另外 6% 的挥发性含硫化合物，主要是 SO₂、H₂S、CH₃SCH₃、CH₃S—SCH₃、

CH_3SH 、 HSC_2H_5 等, 尽管在啤酒中含量均在 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ 级, 但特殊的气味对啤酒风味的影响不容忽视。啤酒中的 H_2S 主要来自胱氨酸的脱硫酶作用, 在发酵过程中 H_2S 随 CO_2 排出, H_2S 是酵母自溶形成的酵母臭中的主要成分。 H_2S 在啤酒中气味阈值为 $5 \sim 10 \mu\text{g/L}$ 。

硫醇 (RSH)、硫醚 (RSR)、甲硫醇 CH_3SH 、乙硫醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ 是啤酒生酒味物质之一。二甲硫主要由胱氨酸、半胱氨酸在麦芽焙焦时形成的, 属麦芽香气组成之一, 啤酒中二甲硫主要由污染细菌形成。

⑧ 啤酒花成分 在酿酒工业中使用大量的酒花, 酒花产生了啤酒的独特风味。啤酒花中的酒花精油、苦味物质、多酚物质对啤酒风味的影响有特殊意义。

(2) 啤酒的苦味 啤酒所具有的独特苦味是酒花中所含有的苦味成分和在酿造过程中新产生的苦味成分共同形成的。现已查明, 啤酒中约含有三十多种苦味物质, 大多为葎草酮 (humulone) 类和蛇麻酮类衍生物 (图 5-59)。在酿造工业上通常也将葎草酮类化合物称为 α -酸或甲种苦味酸, 将蛇麻酮类化合物称为 β -酸或乙种苦味酸, 在啤酒中以 α -酸的含量最多。

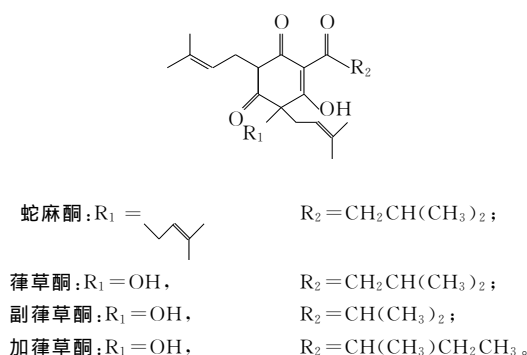


图 5-59 葎草酮和蛇麻酮衍生物

① α -酸 包括葎草酮、副葎草酮、加葎草酮等。在新鲜酒花中它们的含量为 $2\% \sim 8\%$, 在啤酒中约占苦味物质总量的 85% 左右, 它们都具有较强的苦味感, 也有很强的防腐能力。

② 异 α -酸 在煮沸过程中酒花与麦芽汁, 大约有 $40\% \sim 60\%$ 的 α -酸发生异构化反应 (图 5-60), 生成异 α -酸。在稀碱的条件下 α -酸不易发生异构化。反应生成的异 α -酸比原来 α -酸更易溶于麦芽汁中, 也是啤酒中最重要的苦味成分。当酒花与麦芽汁煮沸的时间在 2h 以上、或在稀碱液中煮沸 3min 以上时, 异 α -酸会发生水解, 生成无苦味的葎草醇及 3-异己烯酸, 这时异 α -酸的苦味会完全消失。当啤酒受长时间在日光照射并有硫化氢存在时, 异 α -酸在异己烯醛碳链上与羰基相邻的碳原子会发生光催化反应, 生成葎草醛和 2-异戊烯硫醇, 后者形成了啤酒的日晒臭味。如果能在 α -酸发生异构化之前 (加热煮沸前) 将酒花提取物中的羰基进行选择性地还原, 即可防止异 α -酸发生上述水解和光催化反应, 从而避免在加热时间过长而引起的苦味感消失, 或装在透明容器内日晒气味的产生。

③ 别异 α -酸 在煮沸酒花和麦芽汁的过程中 α -酸异构化生成异 α -酸的同时, 还有别异 α -酸生成。它是异 α -酸的异构体, 也有顺、反两种构型。其含量约占苦味物质总量的 $2\% \sim 4\%$, 若用稀碱处理则含量可达 10% 左右。

④ α -酸的氧化衍生物 酒花在贮存期间, α -酸会发生自动氧化, 生成 3-羟基-3-(3', 4'-二羟基-4'-甲基戊酮基)-5-异戊酮基-1, 2, 4-环戊三酮 (图 5-61)。这是陈酒花的正常组分, 呈苦味。所以使用即使在 25°C 下贮存了 21 个月的陈酒花来酿制啤酒, 虽然 α -酸因氧化已明显减少, 啤酒的风味会受到一些影响, 但其苦味并不显著减弱。

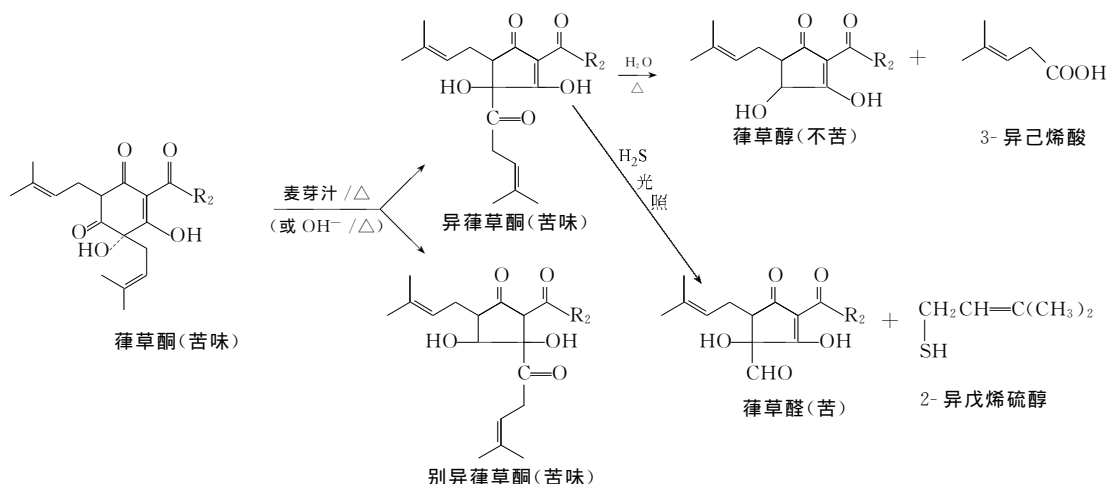


图 5-60 葎草酮与麦芽汁共热时的异构化反应

在麦芽汁加热煮沸之后，酒花中原有的挥发性芳香成分是否还能保持，或者说啤酒受热后的酒花芳香成分是否全部由其他物质反应产生，是多年来一直有争议的问题。现在的文献证明，原来没有的芳香成分则由酒花内的苦味物质反应产生。这两类化合物共同形成了啤酒受热后的酒花芳香。啤酒花和酒的香气，酒花的苦味和酒内适当的酸甜味感，以及二氧化碳的刺激感等，共同形成了啤酒的风味特征。

5.3.1.3 葡萄酒的风味

葡萄酒是最重要、最普及的果酒，是以新鲜葡萄为原料发酵而成的饮料酒，其色香味主要来源于葡萄原料。葡萄酒的种类很多，习惯上分成红葡萄酒和白葡萄酒两大类。发酵葡萄酒中香气

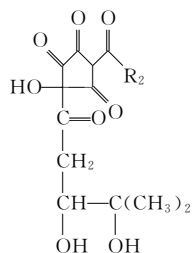
物更多（350 种以上），葡萄酒的风味成分十分丰富，不同的葡萄酒的风味差别也不小。下面分别介绍葡萄酒的香气成分和呈味成分。

(1) 葡萄酒的香气成分 由于葡萄浆果中的香气物质以游离状态和结合状态存在，其中只有游离状态香气物质才有呈香能力。在葡萄酒发酵过程中，酵母菌在将葡萄糖分解成酒精和二氧化碳的同时，还产生很多的呈香代谢产物，构成葡萄酒的发酵香或酒香。葡萄酒的香气成分见表 5-41。包括芳香和花香两大类。芳香成分来自果实本身，是果酒的特征香气；花香成分则是在发酵和陈化过程中产生的。

① 醇类 乙醇在葡萄酒中的含量为 7%~16%，但其对葡萄酒香与味的影响尚缺乏全面研究。在浓度较低时，几乎没有气味，有略带甜与酸味的口感，脱去酒精后的葡萄酒涩感增强。葡萄酒的乙醇是酒精发酵的主要产物，但长期陈酿的葡萄酒，有少量乙醇可能来自糖苷的水解。

甲醇主要来自葡萄中果胶物质的分解，而不是发酵。带皮发酵会产生较多的甲醇，所以红酒和淡红色酒比白葡萄酒含较多甲醇，果酒尤其如此。葡萄酒的甲醇含量，从痕迹到 0.635g/kg，平均为 0.1g/kg，甲醇对葡萄酒香味的贡献在于陈酿过程产生的许多甲基酯有很好的香味。

葡萄酒中的高级醇 90%以上是异戊醇（3-甲基-1-丁醇与 2-甲基-1-丁醇的混合物）和 2-甲基-1-丙醇，约含 150~600mg/kg，红酒的高级醇约有 25%是 2-甲基-1-丙醇。高级醇的产生和乙醇的生成是平行的。高级醇的性质与含量对葡萄酒香味有重要影响，不同的高级醇有

图 5-61 α -酸的氧化衍生物

不同的香气，许多高级醇带来受人欢迎的水果香气，同时它的溶剂作用还能溶解其他的挥发性成分共同构成葡萄酒的香味。有氧气存在、带糟发酵、强烈搅拌、加糖发酵都能促进高级醇的形成。

乙偶姻略有气味，但含量仅为 $2\sim 84\text{mg/kg}$ ，被酯酸杆菌感染的葡萄酒会生成较多的乙偶姻。双乙酰有强烈的酸奶油气味，当含量超过 0.8mg/kg 会使葡萄酒带上酸奶油味。双乙酰与乙偶姻都是由丙酮酸生成的，发酵中期含量最高，到发酵后期转变为 2,3-丁二醇。甘露醇多是细菌感染后还原果糖而生成的，清凉茶醇的存在是添加其他果汁尤其是苹果汁的证明。

② 羰基化合物 羰基化合物主要是酮类和醛类，葡萄酒中羰基化合物的种类很多，不同的羰基化合物具有不同的气味，是葡萄酒芳香物质的主要成分。多数的醛类和酮类具有愉快的水果香和花香，如异丁醛、异戊醛具有香蕉味、苹果味，而茴香醛具有山楂花的香味，乙醛和丙醛具有刺激性特征，庚醛具有不愉快的苦味。乙醛在佐餐酒中气味阈值是 $100\sim 125\text{mg/kg}$ 。乙醛与乙醇作用生成乙缩醛，它具有类似乙醛的香味，葡萄酒中含量少于 5mg/kg 。羟甲基糠醛是果糖在酸性溶液中加热时脱水生成的，有焦糖香味，是酿造时曾经加热或加过浓缩葡萄汁的标示。

③ 酯类 酯类是葡萄酒和白兰地酒的重要芳香成分，但只有乙酸乙酯是最重要的，在 50mg/kg 以下时有很好的水果香味，超过 150mg/kg 则有酸败味，似乎酒已经变坏了。葡萄酒中其他酯类的种类较多，有不同的香气，但含量很少、香味很淡。

④ 酚类和萜烯类 这些物质是主要存在于葡萄皮中的多酚类化合物，如红葡萄酒中的色素物质及单宁物质。单宁在陈酿过程中转变为挥发性芳香物质，是重要的陈酿香气的一部分。萜烯类物质大都具有愉快的芳香，源于成熟的葡萄浆果，是葡萄酒芳香的重要成分。酚类化合物对葡萄酒的香味影响不大，但对红葡萄酒的口味影响很大。

⑤ 挥发酸 对葡萄酒质量影响最大的挥发酸有醋酸、甲酸、丁酸、丙酸。葡萄酒的挥发酸含量因葡萄来源和发酵工艺的不同而有明显不同，精心酿造的葡萄酒的挥发酸少于 0.03% （以醋酸计），陈酿期间不超过 0.1% 。酒精发酵时生成的醋酸很少，主要在酒精发酵开始时生成较多，葡萄汁含糖分愈多，发酵产生的醋酸也相对增加，但染上细菌会引起醋酸的大量增加，因此挥发酸含量作为酸败指标，是近代葡萄酒生产的标准操作和葡萄酒定级的法定要求。葡萄酒含微量甲酸，尚未证明鼠尿味是由甲酸引起的。一般葡萄酒只含少量的丁酸（ $10\sim 20\text{mg/kg}$ ），丙酸只存在于酸败葡萄酒中。

（2）葡萄酒中的呈味物质

① 不挥发酸 葡萄酒中的有机酸含量为 $5\sim 8\text{g/L}$ 的滴定酸，是葡萄酒口味的决定性成分。另外，有机酸还可以防止酒的酸败并保持酒的颜色。天然存在于葡萄汁中的酒石酸、苹果酸和柠檬酸，在发酵酿成葡萄酒后含量有所减少。葡萄酒的有机酸大部分以盐的形式存在，故酸味主要来自酸性盐，但葡萄酒的缓冲能力，各种酸的相对量，含糖量和其他因素也影响外观酸味。各种细菌会将葡萄所含的柠檬酸（白葡萄酒中比较多）分解成醋酸，酵母对糖的发酵也生成少量柠檬酸，柠檬酸与铁生成络合物，常被用作防止浑浊的添加剂，一般葡萄酒含柠檬酸在 $0.01\%\sim 0.03\%$ 。琥珀酸是酒精发酵产物之一，对细菌的抵抗力很强，并具有盐苦味，发酵初期比后期生成得多，另外琥珀酸乙酯是某些葡萄酒的重要芳香成分。乳酸有很淡的酸度，是酒精发酵常有的副产物。苹果酸-乳酸发酵和细菌活动的结果，使红葡萄酒含有较多的乳酸。葡萄糖酸的存在可以使渍腐葡萄酿成风味优良的酒。葡萄酒中尚含有 2-甲基-2,3-二羟基丁酸或 3-甲基-2,3-二羟基丁酸和 2-羟基戊二酸及其内酯。

② 甜味物质 甜味物质使葡萄酒口感柔和、醇厚。如一般葡萄酒中含有 $15\%\sim 20\%$ 的葡萄糖和果糖，对于葡萄酒风味的影响非常重要。陈酿期间，由于葡萄糖苷的水解，还原糖略有增加。葡萄酒中尚有少量阿拉伯糖、麦芽糖、木糖、半乳糖等。甘油、2,3-丁二醇和甘

二醇也有甜味。甘油是酒精发酵的副产物,大部分甘油是在发酵初期生成的,其产量受许多因素影响。甘油与葡萄酒风味有重大关系,因为它甜且像油一样浓厚,可赋予葡萄酒柔和的感觉。一般葡萄酒含 2,3-丁二醇 0.1~0.6g/L,其没有气味,略带甜苦味。葡萄酒含有的果胶物质只是葡萄汁的 10%~70%,可以赋予葡萄酒以浓厚感。

③ 含氮化合物 葡萄酒只含极少量的氮化合物,成品葡萄酒平均含氮 0.005%~0.027%。葡萄酒中脯氨酸与色氨酸约占总氨基酸的 70%,其次为赖氨酸、谷氨酸和丝氨酸,然后是丙氨酸、天冬氨酸、组氨酸、亮氨酸等。葡萄酒中的氨基酸与酿造工艺有关,氨基酸含量与酒的芳香和口感有关。

④ 苦味和涩味物质 葡萄酒中的多酚物质赋予特殊的苦涩味感和一定的色泽。如红葡萄酒平均含单宁 1~3g/L(其中包括色素),陈酿期间单宁减少。白葡萄酒含单宁不到 0.05%,故无苦涩味。苦涩感使红葡萄酒口感更丰满、厚实,苦涩味能促进食欲。儿茶酸与花白素会使葡萄酒发苦,影响酒味。

⑤ 咸味物质 葡萄酒中的咸味物质是无机盐和少量有机盐,含量约为 2~4g/L。咸味物质赋予葡萄酒新鲜感。

5.3.1.4 黄酒的风味物质

黄酒是我国的民族、传统发酵食品和世界上最古老的饮料酒之一,也是营养丰富的酿造酒。营养成分主要有糖、肽、氨基酸等低分子浸出物,含 18 种氨基酸,且人体必需氨基酸的含量最全,居各种酿造酒之首,还含有 B 族维生素、矿物质和微量元素等,易为人体消化吸收,酒性温和,刺激性小,故黄酒的营养价值极高。黄酒中的挥发性风味物质成分十分复杂,对黄酒香味风格形成具有重要作用。黄酒香气随品种有差别,黄酒中的香气成分有 100 多种。表 5-45 为中国著名黄酒的特点;表 5-46 为封缸黄酒挥发性风味成分。

黄酒的香气由酒香、曲香、焦香和贮存香构成。酒香主要指发酵的代谢产物形成的芳香特征,酯和高级醇等能形成黄酒特有的芳香。在发酵过程中酵母菌的酯化酶与乙醇作用,形成乙酸乙酯、乳酸乙酯、琥珀酸乙酯等酯类物质。另外,还形成高级醇、醛、酸、酮、酯等各种挥发性和非挥性的代谢产物,这些成分在贮存过程中,通过氧化反应、缩合反应、酯化反应,使黄酒的香气趋向调和和强化。脂肪氧化会损害黄酒风味,但通常是被脂肪酶分解,脂肪酸与醇结合形成酯类。对黄酒中的主要香气物质进行定量分析,结果见表 5-47。

表 5-45 中国著名黄酒的特点

酒名	酒型	主要成分含量	色香味特征	备 注
绍兴元红	干型	酒精 16%左右,总酸 0.45%以下	橙黄色,芳香独特,口味甘爽微苦	
绍兴加饭	半干型	酒精 18%左右,总酸 0.45%以下,糖度 2%左右	深黄带红色,芳香突出,口味醇厚,略有鲜甜味	
善酿酒	半甜型	酒精 15%左右,总酸 0.55%以下,糖度 6%左右	深黄色,香甜醇厚	
香雪酒	甜型	酒精 18%~20%,糖度 20%~40%	色如玉液,芬芳幽香,醇和鲜甜	
福建老酒	半甜型	酒精 14.5%~17%,糖度 4.5%~7%	红褐色,酒香浓馥,醇和爽口	
江苏老酒	半干型	酒精 18%左右,总酸 0.45%以下,糖度 2.5%左右	橙黄色,有光泽,醇香浓馥,味感醇厚鲜美,柔和爽口,诸味谐调	无锡、苏州等
即墨老酒	甜型	酒精 12%,糖度 27%	棕红色,酒香浓郁,有焦糜黍米香,口味醇厚,微苦而余香不绝	山东即墨
福建陈缸酒	浓甜型	酒精 14.5%,糖度 27%	红褐色,酒香馥郁,诸味谐调	福建龙岩
丹阳封缸酒	浓甜型	酒精 14%,总酸 0.3%,糖度 28%以上	琥珀色或棕红色,香气浓郁,味感鲜甜	江苏丹阳

表 5-46 封缸黄酒挥发性风味成分

醇类	3-甲基丁醇、3-甲基己醇、己醇、 β -苯乙醇
酯类	乙酸丁酯、丁酸乙酯、乙酸戊酯、乙酸-3-甲基丁酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、壬酸乙酯、琥珀酸二乙酯、乙酸苯乙酯、月桂酸乙酯、肉豆蔻酸乙酯、棕榈酸乙酯、亚油酸乙酯
醛酮类	苯甲醛、苯乙醛、糠醛
缩醛类	1,1-二乙氧基丁烷、1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷、1-乙氧基-1-戊氧基乙烷、1,1-二乙氧基戊烷、1,1-二乙氧基己烷、2-苯基-2-丁烯醛、3-甲基-2-戊酮、3-己酮
烃类	3-甲基己烷、2,2,3,3-四甲基丁烷、2,3-二甲基戊烷、3,3-二甲基庚烷、癸烷、十六烷、甲苯、朱桉倍半萜(valemcene)
其他	丁基异丁基醚、1-乙氧乙基苯、2,6-二特丁基-4-甲苯酚、6-甲基-2-苯基喹啉

表 5-47 9 批黄酒中部分香气化合物测定/(mg/L)

酒 样	异 戊 醇	乳酸乙酯	β -苯乙醇
绍兴东风酒厂 1 年陈加饭	223.73	76.89	174.87
绍兴东风酒厂 3 年陈加饭	193.44	106.56	166.69
绍兴东风酒厂 4 年陈加饭	173.84	170.56	112.13
绍兴东风酒厂 12 年陈加饭	129.22	302.97	158.03
绍兴酿酒总公司 1 年陈加饭	219.20	221.77	170.39
绍兴酿酒总公司 4 年陈加饭	267.13	296.66	167.85
绍兴酿酒总公司 7 年陈加饭	163.28	465.07	121.76
绍兴酿酒总公司 10 年陈加饭	175.83	424.97	119.88
绍兴酿酒总公司 13 年陈加饭	113.57	494.24	117.95

从表 5-47 可知，异戊醇和 β -苯乙醇含量随着贮存期延长而减少。乳酸乙酯含量随贮存期延长而提高。以上 3 种成分都在 100mg/L 以上。

曲香主要由麦子的多酚类物质、香草醛、香草酸、阿魏酸及高温制曲时因美拉德反应生成的各种不同类型芳香成分构成。焦香主要是在形成焦米、焦糖色素或类黑精时产生的，红曲也会带有独特的香气。另外，在贮存阶段，酸类和醇类也能发生缓慢化学反应，使酒的香气增浓，现代研究发现，陈年黄酒中的 3DG（3-二葡基甘油二酸酯）含量较高。

黄酒的味是各种呈味物质对味觉器官的综合反应。新酒的刺激辛辣味，主要是由酒精、高级醇、乙醛、硫化氢等成分构成。甜味成分主要是糖类（葡萄糖为主），占总糖量的 50%~66%，其次是异麦芽糖、低聚糖等。甘油等多元醇及某些氨基酸也构成甜味。酸味是黄酒的重要口味之一，有机酸对黄酒的风味很重要。黄酒中的酸有醋酸、乳酸、琥珀酸、苹果酸、柠檬酸、酒石酸等，还有 18 种氨基酸和核酸等。黄酒的苦味成分主要是某些氨基酸、低肽、酪醇、5-甲硫基腺苷等，轻微的苦味给酒以刚劲爽口的感觉。涩味主要是乳酸含量过多和存在酪氨酸等产生的，有时在调酸时加石灰过量也会造成涩味。黄酒中含氮物质能赋予黄酒特有的风味。黄酒的辣味主要是由酒精和高级醇等引起的，一般酒精含量高（黄酒酒精浓度 14%~18%），辣味明显。

5.3.1.5 威士忌、白兰地和朗姆酒的香气

这类酒在蒸馏时一般已除去了酒中的不挥发性成分，并使其挥发性成分得到浓缩。但威士忌、白兰地等酒在木桶内放置时，又会从木材上溶出许多嗅感成分，使其香气组分变得十分复杂。

（1）醇类化合物 各种蒸馏酒都能使酒中各种香气成分很好地溶合在一起，形成各自的香气特征。由于酒内的各种香气成分对乙醇的比挥发度会随乙醇浓度而改变，因此，当乙醇的含量发生变化时，酒的香气特征便受到影响。例如在酒中掺水时，其香气和谐便遭到破坏。

从表 5-41 可以看出,白兰地酒高级醇含量最多,特别是异戊醇;朗姆酒的高级醇含量低于白兰地而高于威士忌,它的特点是仲丁醇含量高。威士忌中高级醇的组成因酒的类型而异。从异戊醇与异丁醇的比值(A/B)来看,苏格兰威士忌为 1.2,是最低的;制法与它类似的日本威士忌和爱尔兰威士忌的 A/B 值也低;美国威士忌和加拿大威士忌因制法不同,A/B 值较高。因此人们常把 A/B 值作为判断威士忌酒类型的一个指标。一般说来,蒸馏前醇的浓度、蒸馏时馏分的分割等蒸馏条件,对高级醇的组成有很大影响。苏格兰威士忌采用了独特的蒸馏方式,其第二塔(精馏塔)第 25 层以上的馏出液几乎不含异戊醇,丙醇含量为 500mg/kg,异丁醇为 760mg/kg。用这种馏出液和麦芽威士忌混合后制得的苏格兰威士忌,其 A/B 值便大为降低。

苯乙醇难以挥发,根据蒸馏程度,在威士忌中约含 10~30mg/kg,白兰地一般为 3mg/kg,朗姆酒内含量很微。

(2) 酯类化合物 蒸馏酒中酯的组成见表 5-41。一般说来,和果酒、啤酒相比,蒸馏酒内酯类化合物的含量更多些。酯类的含量常被用来鉴定酒类等级的基础。就威士忌而言,其酯类的含量顺序是:波旁威士忌大于苏格兰威士忌、日本威士忌大于加拿大威士忌,并且酒的香气强度和华美程度也与上面的顺序一致。也有人用 C_8 、 C_{10} 脂肪酸的乙酯和 β -苯乙醇的含量来判别威士忌的类型。白兰地中的酯类化合物,除了含量很多的乙酸乙酯外,辛酸乙酯、癸酸乙酯和乙酸苯乙酯的含量也相对较多,苹果酸乙酯只在白兰地中检出过。朗姆酒中的酯类化合物高于威士忌和白兰地,牙买加朗姆酒内的酯含量甚至高达 1000mg/kg 以上。3 种酒类相比,朗姆酒的丁酸乙酯含量特别高,其次丙酸乙酯、棕榈酸乙酯、乙酸异戊酯、乳酸乙酯、月桂酸乙酯等含量也较高。

在酒类的熟香成分中含有 $C_8 \sim C_{12}$ 的 γ -和 δ -内酯,其中的 4-甲基-5-丁基-2(2H) 呋喃酮是酒类长期在栎木酒桶内贮存时从木材中溶出的物质,它的顺式或反式异构体都有强烈木香,在熟香成分中起着重要作用。波旁威士忌多用白栎木桶贮存,所以这种物质成了波旁威士忌强烈木香的主要成分。

(3) 酸类和羰化物 几种蒸馏酒的脂肪酸组成见表 5-48。其中挥发酸的含量,威士忌中的苏格兰、日本和波旁品种分别为 90、140 种 410mg/kg,科涅克白兰地为 17~210mg/kg,朗姆酒是 300~600mg/kg。在挥发酸中乙酸占了大部分, C_8 、 C_{10} 、 C_{12} 的脂肪酸含量也较多,此外波旁威士忌的己酸和丁酸、朗姆酒的丁酸含量相对也较高。

羰化物的含量见表 5-41。乙醛和乙缩醛在羰化物中占了大部分。乙醇的浓度越高,它与乙醛生成乙缩醛的反应就越向正反应方向进行。当乙醇浓度为 90% 时,就有 69% 的乙醛反应形成乙缩醛,在其他的醛类成分中,异丁醛和异戊醛也比较多。

表 5-48 蒸馏酒的脂肪酸组成(质量分数)/%

脂肪酸	威士忌			朗姆酒		白兰地	脂肪酸	威士忌			朗姆酒		白兰地
	日本	苏格兰	波旁	(1)	(2)	(科涅克)		日本	苏格兰	波旁	(1)	(2)	(科涅克)
丙酸	2.2	1.5	5.3	7.4	30.2	2.7	十二酸	12	16.2	7	8.3	9	8.6
异丁酸	2.4	4.9	2.4	4.1	4.3	3.6	十四酸	0.7	2.2	2.3	0.4	1.7	1.6
丁酸	2.6	1.5	13.2	12.8	8	3.6	十六酸	0.7	1.7	3.2	0.5	2.9	1.1
异戊酸	4.7	5.9	9.2	3	6.5	3.3	十八酸	0.4	0.3	0.4	0.2	0.5	0.1
己酸	5.8	4.2	14	4.5	6.6	8.2	棕榈油酸	0.2	2	0.7	0.2	0.9	0.5
辛酸	24.8	26.7	19.3	24.1	8.9	35	油酸	0.2	0.4	0.9	0.2	0.5	0.5
癸酸	40.8	31.6	20	32	16	30.4	亚麻酸	0.4	0.2	—	0.2	0.7	0.7

(4) 其他化合物 当酒类在木桶中贮存时,会从木材中溶出丁香酸、丁香醛、香兰酸、香兰素等许多酚类及酸性物质(其中一部分也来自麦芽),使酒内的单宁、酯类、醛类、不

挥发酸的含量也增加,色度改变,形成熟化香。苏格兰威士忌的特征风味中有一种烟臭,这与制酒时所用的麦芽曾经用泥炭烟气熏蒸过有关。这种嗅感成分含有苯酚、邻甲苯酚、愈创木酚以及吡啶、喹啉等化合物,这些物质共同形成了特征风味中的烟臭部分。

在蒸馏酒中还含有糠醛、呋喃酸酯以及糠醇的酯类化合物,它们有焦糖般香气。特别是朗姆酒,含有多量的糠醛和2-乙酰呋喃。

在威士忌和朗姆酒中还含有独特的焙烧香气成分吡嗪类化合物,例如威士忌中就发现了八种吡嗪类物质。此外,在蒸馏酒内还发现含有微量的芳樟醇等萜烯类化合物。

5.3.2 发酵蔬菜的风味

蔬菜发酵是利用有益微生物活动的产物及控制适当加工条件对蔬菜进行保藏的一种方式。其产品有泡菜、酸菜、酱菜、腌菜等。这些产品在加工的整个过程中,伴随着以乳酸菌为主的微生物的发酵活动,蔬菜发酵体系是一种微生态环境。发酵蔬菜的风味除与蔬菜本身的风味有关外,微生物的活动对风味的贡献也很大。

发酵蔬菜的风味组成是多方面的。首先,发酵蔬菜的风味来自蔬菜本身所含有的各种呈味物质,这些物质泡制发酵之后仍然保留在蔬菜中,如蔬菜生理代谢作用的各种中间代谢产物,蔬菜所含有的对风味有重大贡献的微量挥发性成分。第二,发酵蔬菜风味来自微生物(主要是乳酸菌)发酵作用,乳酸菌(Lactic acid bacteria)利用蔬菜中可发酵性糖产生乳酸、醋酸和乙酸等物质;微生物的生长对氨基酸的利用不同,造成泡菜中游离氨基酸的组成不同,从而赋予泡菜特有的风味。第三,泡菜风味与蔬菜在发酵泡制初期的生理生化反应和酶催化反应有关系。其风味的形成是上面多个因素共同作用的结果。实际的风味组成是复杂的,由于分析手段的限制不可能对泡菜中所有风味物质进行检测。关于蔬菜发酵风味研究的资料主要测得指标有有机酸、氨基酸、核苷酸、脂肪酸,挥发性风味指标为含硫化合物、酯类化合物、氰化物、醛类化合物、酸类化合物、醇类化合物等。

(1) 有机酸组成的变化 蔬菜中有机酸含量不高,除番茄等少数品种有明显酸味外,其他因含量少而无酸味,常见的有机酸为酒石酸、苹果酸、柠檬酸和草酸,其中前3种有机酸的味道柔和、刺激性小,因而能增进蔬菜的风味。蔬菜经过乳酸菌发酵后其中的有机酸含量大大降低,产生大量的乳酸,较多的乙酸及其他有机酸。乳酸对发酵蔬菜风味形成有重要意义,因为乳酸本身就是一种较好的调味剂,其酸味较醋酸柔和、爽口,可使蔬菜汁独具风味。也可以通过氨基酸代谢途径生成乙酸、丁酸、戊酸、丙酸等,使有机酸的组成更为丰富。如芥菜在发酵过程中,低盐腌渍时其醋酸与乳酸的含量高于高盐腌渍,且乳酸的相差量较为显著,酒精的含量在不同盐量下无明显差异。实验证明,发酵蔬菜含有乳酸、正反丁烯二酸、乙酸、异丁酸、六碳脂肪酸、丙酸、丁酸及琥珀酸等。以短乳杆菌(*Lactobacillus brevis*)发酵甘蓝,发酵液中有较高的醋酸、乙醇及较低的残糖,而以植物乳杆菌(*Lactobacillus plantarum*)为菌种,发酵液中有较高的乳酸产量。Tracey及Byitz发现乳酸菌单独培养于番茄中的挥发性代谢产物有异丁酸、醋酸等多种化合物与其他物质。

(2) 鲜味物质的产生 对于发酵蔬菜如芥菜腌制过程中氨基酸变化的研究,发现在发酵前期氨基酸含量有所提高,随后下降。氨基酸组成在发酵前后发生了很大变化,苏氨酸下降幅度最大,而蛋氨酸、苯丙氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、缬氨酸和赖氨酸等必需氨基酸含量显著提高,与理想氨基酸模式的相关系数较发酵前高7倍,说明腌渍加工可显著提高蛋白质的营养价值。以卷心菜为材料进行泡制后,总游离氨基酸的含量大大降低,而部分呈味氨基酸的含量有所上升,如具有鲜酸味的天门冬氨酸、甜鲜味的甘氨酸和苯丙氨酸,具有苦味的亮氨酸、苯丙氨酸。将杀青的或不杀青的芥菜进行接种发酵,在9%盐量下腌渍过程中芥菜中核苷酸及氨基酸都随腌渍时间的延长而递减,所测得核苷酸5'-GMP、5'-AMP等含量均低。

芥菜中的脂肪酸则以棕榈酸、油酸、亚油酸及次亚油酸含量较高，它们都随腌渍时间而呈先降后增之趋势。经杀青处理制成的酸菜其成品外观均比不杀青为佳，有较高的黄色值及亮度，其硬度亦较高，并有较高之残糖和较低之乳酸。

(3) 发酵生成挥发性香味物质 除口感外，发酵蔬菜汁的香味成分也是构成风味的主要指标。异型乳酸发酵能产生许多挥发性物质，乙醛是其中一种，其含量对发酵蔬菜汁的风味影响较大，乙二酰是乳酸的生香物质。许多乳酸菌如丁二酮乳酸链球菌、嗜柠檬酸明串珠菌 (*Leuconostoc mesenteroides*) 等为柠檬酸利用阳性菌，它们可利用柠檬酸产生丁二酮和乙偶姻。

如将乳酸菌纯种培养于芥菜汁中，发现乳酸菌均可增加发酵液中醋酸酯类化合物的含量，并降低芥菜本身的刺激性挥发成分氰化丙酸及异硫氰酸酯的含量。其中以短乳杆菌和植物乳杆菌发酵的芥菜汁挥发性成分有较佳的接受性，而上述2种混合培养所得的挥发性成分亦有较好的接受性。将乳酸菌 (*L. brevis*, *L. plantarum*) 和酵母菌 (*Pichia anommala*) 混合接种于经杀青处理的芥菜风味最佳。有研究表明经乳酸发酵的蔬菜汁中风味成分较未发酵的蔬菜汁有明显增加。其中经嗜热性链球菌 (*Strtherp phihs*)、双歧杆菌 (*Bifido bacterium*) 和嗜酸乳杆菌 (*Lactobacillus acidphuihs*) 配合发酵的番茄汁比未经发酵的番茄汁双乙酰含量增加500倍以上，异丁醇含量增加70倍以上，并生成许多蔬菜汁中原来没有的成分，如戊醛、3-甲基丁醛、己醛、庚醛、辛烷、壬醛、癸醛、十一醛、辛醇、十二醇、乙烯、壬烯、十一烯、十二烯、辛烷、己酸乙酯等。Lee曾报告泡菜中主要为缩醛、异戊醇、正六醇、乳酸乙酯、顺-3-烯基-1-己醇氰酸丙烯酯，但后二者出现在甘蓝菜中，且其对泡菜的品质并无显著影响，而决定泡菜接受性可能成分是具新鲜果实香味的丁酸乙酯、乙酸异戊酯、乙酸己酯及4-甲基-3-烯-乙二酮。有人测定卷心菜泡制前后风味物质的变化，原卷心菜汁的主要风味物质异硫氰酸烯丙酯由63.7%下降到30.04%，出现了更多的二硫化物、三硫化物和硫醚类物质，同时挥发性风味物质中具有芳香气味的酯类物质如乙酸乙酯、己酸乙酯、乙酸己酯的种类和含量都有所增加。所有这些呈味成分相互作用共同赋予泡卷心菜特有的风味。

影响发酵蔬菜风味形成的因素主要有原料蔬菜的品种、产地、农业生产措施，发酵蔬菜的加工条件如温度、盐水浓度、总酸度、溶氧浓度、pH。不同蔬菜品种在相同的加工条件下产品风味是不一样的，同种蔬菜因加工条件、方法不同，制品有不同的味道。甚至原料一样，且加工参数相同，产品的味道也有差异。分析其原因可能与微生物的区系分布有关，近年来兴起纯接种发酵蔬菜，以期得到品质、风味稳定的制品。有关接种发酵蔬菜的实验报道中有的认为接种发酵蔬菜的味道较自然发酵高，有的则相反。因此蔬菜的自然发酵和接种发酵风味的形成仍是研究的焦点。

5.3.3 其他发酵食品的风味

5.3.3.1 酱油及酱的风味

在我国酱油 (soy sauce) 的酿造起源久远，早已成为日常生活中不可缺少的调味品，是具有独特的色、香、味、体的东方传统调味品和营养丰富的功能性食品。酱和酱油都是以大豆、小麦为原料由霉菌、酵母菌和细菌综合作用而成的调味料，即以豆、麦等为原料，利用多种微生物及其酶的作用，将蛋白质降解成氨基酸、多肽等可溶性含氮物，把淀粉分解成单糖、双糖及多糖；氨基酸与糖类通过美拉德反应，生成芳香物质和类黑素；糖类经酵母菌和细菌发酵成醇类及有机酸；醇与酸可合成酯类。

(1) 酱油的风味物质 酱油的风味受多种成分影响。在酱油中以氨基酸为代表的含氮化合物 (特别是谷氨酸) 构成鲜味，而有些氨基酸以及琥珀酸也赋予酱油以其他的味道；其次

是葡萄糖等还原糖成分；食盐具有提高并加强鲜味的作用；再者是含量约为 2% 的各种有机酸（其中 60%~70% 是乳酸），酒精（日本酱油中酒精含量一般在 1% 左右，有的高达 2% 以上）和高级醇；最后是加热后产生的吡嗪等香气成分。国内各类名牌酱油主要成分见表 5-49。不同的发酵工艺的酱油风味也有差异。

表 5-49 国内名牌酱油的主要成分

质量项目	湖南龙牌酱油	舟山洛泗酱油	天津宏钟酱油	上海佐餐酱油	广东生抽王酱油	上海海鸥酱油
ρ (全氮)	≥ 1.6	1.5~1.6	1.6	≥ 1.8	≥ 1.3	≥ 1.76
ρ (氨基态氮)	≥ 0.84	0.75~0.8	0.8	≥ 0.9	≥ 0.8	≥ 0.85
ρ (无盐固形物)		≥ 19	17.85	≥ 22	≥ 13	≥ 20
ρ (氯化物)	21~32	22	> 17	17~19	≥ 23	17~19
ρ (还原糖)	≥ 10	6.5~7	4.7	≥ 7.5	≥ 3.5	≥ 8.0
ρ (总酸)	≤ 2.5		≤ 2.5	≤ 2.5	1.4~1.8	≤ 2.5
ρ (酒精)				≥ 1.0		
ρ (谷氨酸)			1.3	≥ 1.35		
色率 ϕ		1.7~2.0	2.7	2~3	0.7	2.5
波美度(Bé)	$\geq 32^\circ$	$\geq 22^\circ$		$24^\circ \sim 26^\circ$	$\geq 23^\circ$	$24^\circ \sim 26^\circ$
pH		4.5~4.6		4.6~4.8		4.6~4.8

注：1. 色率 ϕ 相当于 1% 碘液的体积 (mL)；

2. 表中质量浓度 ρ 的单位为 g/100mL。

酱油的浓稠度，即俗称为酱油的体态，多以波美度来表示，它由食盐、蛋白质、氨基酸、糊精、糖分及有机酸等各种可溶性物质构成。酱油发酵越完全，其浓稠度越好。

酱油的香气物包括醇、酯、酸、羰基化合物、硫化物和酚类等。醇和酯中有一部分是芳香族化合物。

酱和酱油中的芳香成分极为复杂，其中醇类的主要成分为乙醇、正丁醇、异戊醇、 β -苯乙醇（酪醇）等，以乙醇最多，酸类主要有乙酸、丙酸、异戊酸、己酸等，酚类以 4-乙基愈疮木酚、4-乙基苯酚、对羟基苯乙醇为代表，酯类中的主要成分是乙酸戊酯、乙酸丁酯及酪醇乙酸酯，羰基化合物中构成酱油芳香成分的主要有乙醛、丙酮、丁醛、异戊醛、糠醛、饱和及不饱和酮醛等，缩醛类有 α -羟基异己醛二乙缩醛和异戊醛二乙缩醛，是两种重要芳香成分。酱油芳香成分中还有由含硫氨基酸转化而得的硫醇、甲基硫等，甲基硫是构成酱油特征香气的主要成分。

酱油的香气成分含量极微，但组成十分复杂，是多种香气成分的综合，体现出酱香、醇香、果香、花香等香型特征。酯类物质是构成酱油香气的主体，具有特殊的芳香气味，由有机酸与醇类经酯化作用生成。醇类中的乙醇不仅使酱油具有醇和酒的香气，而且对酱油香气的体现有重要作用。酱油的香气主要在后发酵形成。在原汁酿造酱油中，香味成分有烃类约 37 种，醇类约 29 种，酯类约 40 种（常见酯类见表 5-50），醛类约 15 种，酮类约 17 种，缩醛类约 3 种，酸类约 24 种，酚类约 16 种，吡啶类约 7 种和呋喃类 16 种，吡喃酮类约 5 种，内酯类约 4 种，呋喃酮类约 4 种和吡嗪类 25 种，杂氮化合物约 6 种，噻唑类约 3 种，含硫化合物约 11 种，萜类约 3 种及杂化合物类约 2 种，各类成分合计达 200 余种。

酚类物质（香草酸、阿魏酸、香草醛等）可转化成 4-乙基愈创木酚（4-EG）及 4-乙基苯酚（4-EP），而微量的 4-EG 及 4-EP 就对酱油香气有重要影响。它们在酱油中的含量有 0.5mg/kg 的差异时就可被识别。它们主要是由小麦种皮中的木质素，经曲霉及球拟酵母的作用，由制曲过程中产生的酚类物质（香草酸、阿魏酸等）转化而得。

表 5-50 酱油中酯类的含量

酯 类	酱油中各物质的质量浓度 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$		酯 类	酱油中各物质的质量浓度 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	
	甲	乙		甲	乙
醋酸乙酯	1.03	1.80	乳酸乙酯	3.60	3.90
丙酸乙酯	0.14	—	乙酸丙酯	3.36	1.30
异戊酸乙酯	0.06	—	苯甲酸乙酯	3.00	0.99
醋酸丁酯	0.31	痕量	琥珀酸乙酯	1.89	0.34
丙二酸乙酯	0.06	痕量			

近年来发现呋喃酮化合物中的 4-羟基-2(5)-乙基-5(2)-甲基-3(2H)-呋喃酮(简称 HEMF),在酿造酱油中以互变异构体的形式存在,被认为是酱油中的独特香味成分,在酱油中含量只有 0.02%左右。它的同族 4-羟基-2,5-二甲基-(2H)-呋喃酮(简称 HDMF),4-羟基-5-甲基-3(2H)-呋喃酮(简称 HMMF),都是酱油中呈香物质,是非酶褐变的生成物,给酱油带来柔和的咸味,有增加味效的作用。

(2) 豆酱和面酱的风味成分 有关黄酱和甜面酱的理化指标及感官评价见表 5-51 和表 5-52、表 5-53。

酱类通常含有 0.1%~0.6%的乙醇。高碳醇的含量在 0.1~15mg/kg,其中异戊醇占大部分,其次是丁醇、异丁醇、丙醇等,一般认为,这些成分的含量达到 2mg/kg 时酱的质量就好。酱中酯类有乙酸乙酯、乙酸异戊酯、己酸乙酯、乳酸乙酯等,乙酯含量多的酱质量也高。发酵使酱香增强,主要是由于乙酸丁酯、乳酸乙酯和丁醇的增加。乙醛(200~300mg/kg)、异丁醛(8~21mg/kg)、异戊醛(76~364mg/kg)是主要的羰基化合物,熟化期长羰基化合物含量也高。

表 5-51 黄酱和甜面酱的理化指标

项 目	黄 酱	甜面酱	项 目	黄 酱	甜面酱
$w(\text{食盐})/\%$ (以 NaCl 计) \leq	12	7	$w(\text{水分})/\%$ \leq	60	50
$w(\text{氨基态氮})/\%$ \geq	0.6	0.3	$w(\text{还原糖})/\%$ (以葡萄糖计) \geq	—	20

表 5-52 黄酱的感官评价

色泽	红褐色或棕褐色,鲜艳,有光泽	滋味	味鲜醇厚,咸甜适口,无酸、苦、涩、焦糊及其他异味
香气	有酱香和酯香,无不良气味	体态	黏稠适度,无杂质

表 5-53 甜面酱的感官评价

色泽	黄褐色或红褐色,鲜艳,有光泽	滋味	甜度适口,味鲜醇厚,无酸、苦、焦糊及其他异味
香气	有酱香和酯香味,无不良气味	体态	黏度适度,无杂质

酱的粗脂肪是酱风味成分的基础,是提供脂肪酸和酯类香气的关键原料。酱含有柠檬酸、琥珀酸、乳酸、乙酸、焦谷氨酸等有机酸。在熟化过程中,棕榈酸和 C₁₈ 不饱和脂肪酸会生成乙酯,这些对酱的香气和口感有重要作用。

5.3.3.2 食醋的风味成分

食醋(vinegar)是我国最常用的酸味料,是采用淀粉或饴糖为原料经发酵制成,其成分除含 3%~5%的乙酸外,还含有少量的其他有机酸、氨基酸、糖、醇、酯等。它的酸味温和,在烹调中除用作调味外,还有防腐败、去腥臭等作用。

(1) 食醋呈味物质 食醋中含有 0.005%~0.2%的含氮物质,相当于 1%的蛋白质,其

中氨基酸占 40%~50%。不同原料生产的食醋所含氨基酸种类不同，含量也有区别，平均总氨基酸含量接近 2g/100mL。发酵越完全，醪液中氨基酸含量越少。食醋中含有 18 种以上的游离氨基酸，不同氨基酸有不同的风味，为构成食醋的口味发挥重要作用。

醋酸是食醋风味的决定性成分。谷物原料醋含醋酸等挥发性酸较高（约占总酸量的 70%~80%），粮谷制成的食醋特点是挥发酸量大，不挥发酸含量较少；而水果醋则含不挥发性酸较多，不挥发酸中乳酸含量最多，其他有苹果酸、葡萄糖酸、琥珀酸、柠檬酸等，不挥发酸约占总酸的 10%，不挥发性酸含量高，食醋味柔和、刺激性小。日本的八寻氏认为食醋的浓厚鲜味是因为含有琥珀酸、苹果酸和葡萄糖酸，而有人则认为琥珀酸、谷氨酸和核酸决定了食醋的鲜味。乳酸发酵过度会抑制酵母菌的酒精发酵，使食醋产生“馊味”。我国食醋中的有机酸含量见表 5-54。

表 5-54 我国食醋中有机酸的含量

有 机 酸	香醋	米醋	熏醋	江米 香醋	镇江 香醋	白米醋	山西 熏醋	老陈醋	浙醋	三汇 特醋
$w(\text{醋酸})/\%$	5.88	5.13	6.15	6.82	6.88	6.33	7.99	10.38	3.62	7.8
其他有机酸										
$\rho(\text{乳酸})/(\text{mg}/100\text{mL})$	491.5	479.5	430.6	277.2	411.8	12.0	516.8	474.2	116.3	427.9
$\rho(\text{丙酮酸})/(\text{mg}/100\text{mL})$	29.5	84.0	55.2	42.8	42.5	—	62.8	59.9	11.0	52.9
$\rho(\text{甲酸})/(\text{mg}/100\text{mL})$	15.4	42.5	32.7	18.7	27.9	—	49.8	84.9	11.2	28.9
$\rho(\text{苹果酸})/(\text{mg}/100\text{mL})$	6.5	14.5	12.0	8.5	11.9	2.4	20.5	26.8	2.3	11.2
$\rho(\text{柠檬酸})/(\text{mg}/100\text{mL})$	8.7	11.7	6.0	11.2	28.6	—	16.0	17.9	1.7	18.2
$\rho(\text{琥珀酸})/(\text{mg}/100\text{mL})$	20.5	40.3	30.2	23.9	23.4	2.2	48.3	78.9	9.3	37.9
$\rho(\alpha\text{-酮戊二羧酸})/(\text{mg}/100\text{mL})$	12.2	16.3	5.6	13.6	5.6	—	17.7	23.6	10.9	13.3
合计/(mg/100mL)	584.3	688.8	562.3	395.3	551.7	16.0	731.9	766.0	162.7	590.3

食醋一般含有 0.1%~3% 的还原糖，最多的是葡萄糖，其次是果糖、麦芽糖，另外还有蔗糖、木糖、山梨醇、甘露糖、半乳糖、阿拉伯糖、甘油和糊精等成分。这些成分不仅调整了食醋的甜度和甜酸比，而且增加了食醋的醇厚感。见表 5-55。

表 5-55 我国食醋中的糖分

糖	香醋	米醋	熏醋	江米 香醋	镇江 香醋	白米醋	山西 熏醋	老陈醋	浙醋	三汇 特醋
$w(\text{总糖})/\%$	3.5	8.9	0.8	2.8	1.8	0.1	8.4	12.8	3.7	7.3
其他糖/(mg/100mL ⁻¹)										
$\rho(\text{鼠李糖})$	34.5	26.7	+	22.3	—	—	27.1	76.9	7.3	117.1
$\rho(\text{果糖})$	327.8	588.1	148.6	683.6	518.9	78.3	759.5	1012.8	161.0	636.8
$\rho(\alpha\text{-葡萄糖})$	662.8	347.5	9.1	407.3	204.2	33.8	2330.0	3192.2	761.3	1098.0
$\rho(\beta\text{-葡萄糖})$	1142.0	356.4	16.6	365.9	277.8	39.1	3160.3	4910.1	1109.0	1442.0
$\rho(\text{蔗糖})$	555.5	7186.0	—	8.4	3.7	5.2	—	+	47.6	+
$\rho(\alpha\text{-麦芽糖})$	—	—	—	—	—	—	—	+	84.2	893.0
$\rho(\beta\text{-麦芽糖})$	34.5	—	—	2.8	—	—	—	—	186.7	1039.4
$\rho(\alpha\text{-异麦芽})$	—	—	—	—	—	—	—	—	47.6	+
$\rho(\beta\text{-异麦芽})$	—	—	—	—	—	—	+	+	47.6	+
$\rho(\text{棉籽糖})$	—	—	—	2.8	—	—	—	51.3	7.3	—
$\rho(\text{未知糖})$	696.9	401.8	655.7	1202.5	835.4	23.4	2453.1	3576.8	1200.5	2093.5
合计/(mg/100mL)	3454.0	8906.5	830.0	2695.6	1840.0	179.8	8730.0	12820.1	3660.1	7319.5

注：“+”表示可以检出。

(2) 食醋的芳香成分 食醋中的芳香成分种类多、含量少、影响大。主要包括酯、醇、醛、酸、酚和双乙酰等类，这些成分根据食醋的品种各具有不同的组成（见表 5-56），食醋的特征香气是各种芳香成分平衡的结果。酯类具有果香气，在名醋中含量较高，是形成食醋

特有香气的重要成分。乙酸丁酯占食醋香气成分的 60% 以上，其次为乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异戊酯、乙酸甲酯等。醇类中以乙醇含量最多，是各种食醋的共同成分，还有甲醇、丙醇、异丙醇、异丁醇、仲丁醇、异戊醇等，过量的高级醇是引起苦涩感的根源。

表 5-56 我国食醋的香气成分

成 分		香醋	米醋	彰德陈醋	熏醋	江米香醋	镇江香醋	白米醋	山西熏醋	浙醋	老陈醋	三汇特醋
醇类	正丙醇	544.6	113.2	918.7	271.1	610.9	513.5	—	461.8	424.9	222.6	254.1
	异丙醇	758.3	—	2685.3	14.3	1674.8	1055.9	1286.7	140.8	—	—	7.5
	异丁醇	—	—	379.0	214.3	340.8	17.2	38.8	—	211.2	—	+
	双乙酰	45.2	38.2	41.7	30.6	34.8	34.1	0.0	51.7	34.1	3.7	34.1
	3-羟基丁酮	368.4	400.5	351.6	444.7	746.7	203.4	4.4	214.8	444.3	572.8	345.2
	2,3-丁二酮	30.0	45.0	111.5	135.7	451.6	219.3	0.7	275.9	88.4	446.2	107.1
醛类	乙醛	149.5	—	—	8.5	—	19.9	—	—	24.9	—	8.0
	糠醛	27.1	26.6	104.4	101.0	110.6	44.3	—	15.9	20.4	—	56.3
酯类	乙酸乙酯	265.5	235.7	431.8	191.2	245.0	216.3	+	584.3	245.9	1209.7	168.6
	乙酸丙酯	—	419.4	—	—	—	—	—	—	—	19.7	—
	乙酸丁酯	9634.4	7080.3	6765.2	3127.1	4636.2	4240.7	—	5850.0	5948.6	6506.9	4239.4
	己酸乙酯	+	+	0.9	50.9	0.7	0.3	13.0	5.2	4.5	18.0	1.2
	己酸戊酯	111.8	94.3	280.0	680.3	1103.0	281.7	75.8	98.2	60.6	1132.0	473.9
	安息香酸乙酯	82.0	219.0	85.6	243.7	118.1	21.9	—	47.9	72.1	106.9	178.7

注：醇类单位为 mg/L；醛类、酯类单位为 mg/100mL。

醛类有糠醛、乙醛、异戊醛、乙缩醛、甘油醛、香草醛等。醛类含量过多时，辛辣味太重，刺激较大。

不同的食醋品种有不同的香气成分组成，虽然含量极少，但在恰当的配比下，能赋予食醋特殊的芳香，各种醋的香气特征是它们的香气成分量的平衡表现。酚类中 4-乙基愈创木酚含量在 1~2mg/L 就能呈现香气。丁香酚、香草酸、阿魏酸、酪酸、水杨酸等都能起到呈香作用和助香作用。另外，双乙酰、3-羟基丁酮等含量少时给予蜂蜜样的甜香气味，含量多时呈酸奶臭，或饭馊气味。双乙酰只有 0.2mg/L 时就可以察觉，适量的双乙酰、3-羟基丁酮和其他成分的均衡存在是构成酿造食醋的特征香气成分。

5.3.3.3 豆腐乳的风味成分

豆腐乳是我国传统发酵食品之一，已有上千年的生产历史，各地都有不同特色的产品，是一种滋味鲜美、风味独特、营养丰富、深受消费者喜爱的传统佐味品和调味料。

民间制作豆腐乳一般在冬季进行，在发酵室内以空气传播方式接种毛霉菌或根霉，豆腐坯长霉的过程称为前发酵，该过程利用霉菌丰富的酶系分解蛋白质、脂肪、淀粉，并产生酒精、芳香酯类、乳酸、反丁烯二酸等；发酵好的毛坯应及时进行腌制，一方面使毛坯的含水率降至 54% 实现硬化，另一方面再赋予必要的咸味，并抑制霉菌和杂菌的生长；腌坯再经配料装坛进行后发酵，不同的品种配以酒料、甜味剂、红曲、香辛料等不同的配料，经一段时间后，形成了特殊的色、香、味和细腻软柔的口感。

豆腐乳的酸味源于发酵过程中生成的乳酸、琥珀酸等。甜味则来自于淀粉酶水解物和脂肪酶水解生成的还原糖及少量甘油。鲜味主要来自于氨基酸和核酸类物质的钠盐。前发酵豆腐坯的蛋白质经霉菌的蛋白酶、肽酶水解成氨基酸，谷氨酸钠是鲜味的主要成分。另外，多种微生物细胞中的核酸经核酸酶水解生成核苷酸，发挥了增鲜作用。而后发酵时蛋白质分解恰到好处，使豆腐乳的体态（质构）达到不软不硬、细腻可口。各类豆腐乳色、香、味、体特征见表 5-57。

表 5-57 各类豆腐乳色、香、味、体特征

品种	色、香、味、体特征
小红方	具有特有的香气,表面有鲜艳的红色,断面淡黄色,味咸而鲜,质柔糯
小醉方	具有特有的酒香气,表面与断面均呈淡黄色,味咸而鲜,质柔糯
青方	表面色青,有正常臭气,味咸而带鲜,质柔糯带肥
小白方	表面呈白色略带黄,具有小白方腐乳特有的香气,质柔糯带鲜
小糟方	具有特有的糟香气,表面淡黄色带有光亮,附有酒酿瓣,味咸而鲜,质软烂可口
小油方	具有特有的酒糖香气,表面淡黄而亮,味甜而咸鲜,质柔糯

5.3.3.4 其他发酵制品

面包的香气成分十分丰富,包括有醇类、酸类、酯类、羰化物、呋喃类、吡嗪类、内酯类以及硫化物、萜烯类化合物等。其生成途径主要来自两方面:一是面粉在发酵过程中经酵母作用从氨基酸和糖类物质中生成,二是在焙烤过程中经各种化学反应产生。前一种途径对形成面包香气的众多成分起重要作用,后一种途径生成的产物对面包香气的贡献最重要。

面包所含的有机酸以乳酸、乙酸含量较多,将它们的混合物加热时可以产生面包般的香气。醇类除含有 0.5% 左右的乙醇外,还含有微量的各种高碳醇,其中异戊醇等参与面包香气的形成。低级酯类在面包烤制过程中散失殆尽,几乎不参与香气形成。高级酯类是在烤制过程中生成的。羰化物在面包香气中起着最重要的作用,其中丙酮、糠醛、5-羟甲基糠醛、乙二醛、二乙酮、丁二酮、异丁醛、异戊醛等都是主要成分。丙酮的含量较多,面包内约为 8~20mg/kg,面包皮中有 100~170mg/kg。在面包内含有 5~10mg/kg 的 5-羟甲基糠醛,面包皮中含有 30~70mg/kg,它和糠醛使面包产生烤谷物的香气。乙二醛和麦芽酚、异麦芽酚一样,能产生焦糖般香气。3-羟基丁酮可氧化生成丁二酮,在面包中含量为 40mg/kg,两者都是重要的成分。上述羰化物有许多是在焙烤过程中由氨基酸和糖类发生的 Maillard 反应生成。羰化物在面包内部约含 30mg/kg,而在面包皮上则达 300mg/kg。在面包贮存过程中,羰化物的含量逐渐减少,7d 后即降至 130mg/kg。发酵程度对羰化物的生成也有影响,当发酵过度时,随着氨基酸和糖的含量降低,它们的生成量也下降,香气减弱。此外,面包中的一些硫化物如 2-甲硫基-5-甲基呋喃也有强烈的面包香气。

思考题

1. 牛乳的异常风味有哪些种类?各自产生的原因是什么?
2. 形成乳制品特征香气的原因有哪些?
3. 肉类的风味特点是什么?简述影响肉制品风味的因素有哪些?
4. 肉类风味起决定性作用的挥发性化合物主要有几种?分类说明。
5. 肉类风味主要有哪形成途径?
6. 牛肉和羊肉主要特征风味物质有哪些?简述形成机理。
7. 水产品的风味成分及其异味物质有哪些?简述形成机理。
8. 常见的发酵食品包括哪些种类?发酵食品的风味香气成分主要来源于几个途径?
9. 简述白酒的风味及异杂味的主要种类与来源。
10. 葡萄酒中的呈味物质主要有哪几种?举例说明。
11. 啤酒香气成分主要包括哪些?简述啤酒苦味形成的机理。
12. 发酵蔬菜风味形成的因素主要有哪一些?

——第 6 章 调节食品风味的产品——

“民以食为天，食以味为先”。调味品在人们日常饮食中占有很重要的地位。酱油、食醋、酱及各种调味料是人们日常生活的必需品，调味品可以说是百食之先，百味之源。

根据标准《调味品名词术语综合》（SB/T 10295—1999）的定义，调味品亦称调味料，指在饮食、烹饪及食品生产中广泛使用的，用以去腥、除膻、解腻、增香、调和滋味的食品。

调味品种类繁多，它不仅能赋予食品一定的滋味和气味，而且还能改善食品的质感和色泽。只有了解了调味品的属性和调味原理，掌握了调味品的应用方法、相互作用及使用量等，才能调制出色、香、味俱全的美味食品。

调味品种类繁多，有天然的，也有人工合成的；有鲜品，也有干品；按形态分为液态、油态、粉状、粒状、糊状、膏状等产品；按商品分为酿造类、腌渍类、鲜菜类、干品类、水产类及其他类。本章按原料的味感分为：咸味调味品、甜味调味品、酸味调味品、鲜味调味品、酒类调味品、香料香精和复合调味品。

6.1 香料香精

香料可分为天然香料和合成香料两大类。天然香料又可分为动物性和植物性天然香料两类。动物性天然香料的主要品种有麝香、灵猫香、海狸香、龙涎香和鼠香五种。植物性天然香料种类很多，主要商品形式有精油、净油、浸膏、酊剂等；这些都是用植物的花、叶、枝、皮、根、茎、果、种子等为原料生产出来的多种香成分的混合物，如玫瑰油、茉莉净油、桂花浸膏、香英兰酊等。

用物理或化学方法从天然香料中分离出来的单体香料称为单离香料。单离香料属于天然香料，如从薄荷油中单离出来的薄荷脑即属于单离香料。合成香料是用有机合成的方法制取的香料。目前世界上合成香料的品种已有近 5000 种。本章只介绍香料中的香辛料和合成香料。

香精按香型可分为花香型和非花香型两大类。香精按形态可分为液体香精、膏状香精和粉末香精三大类。液体香精又可分为水溶性香精、油溶性香精和乳化香精三种。香精按用途可分为食用香精、日用香精和其他用途香精三大类。本章只介绍食用香精。

6.1.1 食品香辛料

香辛料也可称作辛香料。食品行业常以香辛料称之，香料行业则以辛香料这一名称为主，它们所对应的英文单词都是 spice。本书偏向于食品风味，所以以香辛料称呼。香辛料，是一类用作食品调理或饮料调配的天然植物性调味品，能够赋予食品以各种辛、香、辣味等特性。香辛料在食品工业中的应用极为广泛，在饮料、乳制品、酿造品、快餐食品等的增香调味中，香辛料都发挥了重要作用。香辛料的开发和利用在香料和食品工业中占有重要地位，它除了赋予食品一定的香型外，最主要的是改善食品风味，从而提高食品质量与价值。

6.1.1.1 香辛料的分类

世界各地有使用报道的香辛料超过百种。为研究和学习方便，需将香辛料进行分类，分类法主要有三种。

(1) 按香辛料所属植物科目进行的分类 该法有利于各种香辛料优良品种的选择、香辛料之间的取代和香辛料新品种的开发（表 6-1）。一般而言，属于同一科目的香辛料在风味上有类似性，如有时大茴香和小茴香可以互换使用，因此，以香辛料植物学的分类为依据，有利于对食品风味进行微调。

表 6-1 香辛料的植物学分类

植物类别	植 物 名 称	植物类别	植 物 名 称	植物类别	植 物 名 称
双子叶植物		肉豆蔻科	肉豆蔻、肉豆蔻衣	伞形科	欧芹、芹菜、莳萝、枯茗、茴香、小茴香、葛缕子、芫荽
唇形科	薄荷、甘牛至、罗勒、百里香、鼠尾草、迷迭香、牛至、香薄荷	樟科	月桂叶、肉桂	单子叶植物	
		木兰科	八角	百合科	大蒜、洋葱、韭菜
茄科	红辣椒、菜椒	十字花科	芥菜、辣根	鸢尾科	番红花
脂麻科	芝麻	豆科	胡卢巴	姜科	小豆蔻、姜、姜黄
菊科	龙蒿	芸香科	花椒	兰科	香荚兰
胡椒科	黑胡椒、白胡椒	桃金娘科	众香子、丁香		

(2) 按风味特点的分类 该法是最有实际应用价值的分类法。但是，有些香辛料有多种风味特性，很难把它归属于某种风味类型（表 6-2）。

表 6-2 香辛料的风味分类

风味特征	香 辛 料	风味特征	香 辛 料	风味特征	香 辛 料
辛辣和热辣	辣椒、姜、辣根、芥菜、黑胡椒、白胡椒等	清凉风味	罗勒、牛至、薄荷、留兰香等	苦味	芹菜籽、胡芦巴、酒花、肉豆蔻衣、甘牛至、肉豆蔻、牛至、迷迭香、姜黄、番红花、香薄荷等
香甜风味	玉桂、丁香、肉桂等	葱蒜类风味	洋葱、细香葱、冬葱、大蒜等		
甘草样风味	甜罗勒、小茴香、茴香、龙蒿、细叶芹等	酸涩样风味	续随子等	芳香样风味	众香籽、鼠尾草、芫荽、莳萝、百里香等
		坚果样风味	芝麻籽、罂粟籽等		

(3) 按香辛料的使用频率、使用数量和使用范围分类 可将香辛料分为常用香辛料和次要香辛料两类（表 6-3）。

表 6-3 香辛料的重要性分类（示例）

类 别	名 称	可利用部位	类 别	名 称	可利用部位
常用香辛料	八角 (<i>Illicium verum</i> Hook. f.)	干燥果实	次要香辛料	草果 (<i>Alpinia officinarum</i> Hook. L.)	干燥果实
	芥菜 (<i>Brassica alba</i> L.)	新鲜全草和籽		山奈 (<i>Kaempferia galanga</i> L.)	干燥根茎
	芫荽 (<i>Coriandrum sativum</i> L.)	新鲜全草或种子		杜松 (<i>Juniperus rigida</i> Sieb.)	果实
	甘牛至 (<i>Majorana hortensis</i> Moench)	干叶及花		无花果 (<i>Ficus carica</i> L.)	果实
	肉桂 (<i>Cinnamomum jensenianum</i> Hand.)	干燥树皮		辛夷 (<i>Magnolia liliiflora</i> Desr.)	花蕾

主要香辛料和次要香辛料的区分是没有统一标准的，随地区、民族、国家、膳食习惯等不同而不同。某种香辛料在这个地区是主要香辛料，而在另一地区就很少使用，表 6-4～表 6-10 为不同国家和地区常用香辛料的统计情况。

表 6-4 东方食品烹调中常用的香辛料

功 能	香 辛 料	功 能	香 辛 料
风味	欧芹、肉桂、莳萝、薄荷、桔茗、八角、大茴香、小茴香、肉豆蔻、肉豆蔻衣、芝麻、胡卢巴、小豆蔻、芹菜	辛辣	红辣椒、芥菜、辣根、生姜、胡椒、花椒
		祛臭或掩盖着色	大蒜、月桂叶、丁香、韭菜、小豆蔻、洋葱、芫荽、青椒、姜黄、番红花

表 6-5 西方食品烹调中常用的香辛料

功 能	香 辛 料	功 能	香 辛 料
风味	欧芹、肉桂、众香子、莳萝、薄荷、龙蒿、桔茗、甘牛至、罗勒、茴芹、肉豆蔻、肉豆蔻衣、小茴香、香英兰、芹菜	祛臭或掩盖着色	生姜、香薄荷、月桂叶、丁香、韭菜、百里香、迷迭香、葛缕子、鼠尾草、牛至、洋葱、芫荽、青椒、姜黄、番红花
辛辣	芥菜、生姜、辣根、红辣椒、胡椒		

表 6-6 中国食品烹调常用的香辛料

功 能	香 辛 料	功 能	香 辛 料
风味	欧芹、八角、芝麻、肉桂、桔茗	祛臭或掩盖着色	大蒜、韭菜、芫荽
辛辣	花椒、生姜、红辣椒、胡椒		红辣椒、青椒、姜黄

表 6-7 日本食品烹调常用的香辛料

功 能	香 辛 料	功 能	香 辛 料
风味	芝麻	祛臭或掩盖着色	大蒜、韭菜、洋葱
辛辣	花椒、芥菜子、生姜、辣根、辣椒		姜黄、青椒

表 6-8 印度食品烹调常用的香辛料

功 能	香 辛 料	功 能	香 辛 料
风味	欧芹、肉桂、莳萝、薄荷、桔茗、茴香、肉豆蔻、小茴香、胡卢巴	祛臭或掩盖着色	大蒜、丁香、葛缕子、洋葱、芫荽、姜黄、番红花
辛辣	芥菜、生姜、红辣椒、胡椒		

表 6-9 东南亚地区食品烹调常用的香辛料

功 能	香 辛 料	功 能	香 辛 料
风味	欧芹、肉桂、桔茗、八角、芹菜	祛臭或掩盖着色	大蒜、月桂叶、韭菜、葛缕子、洋葱
辛辣	生姜、红辣椒、胡椒		青椒、姜黄

表 6-10 美国食品烹调常用的香辛料

功 能	香 辛 料	功 能	香 辛 料
风味	欧芹、肉桂、众香子、莳萝、薄荷、龙蒿、桔茗、罗勒、茴香、肉豆蔻、芹菜子	祛臭或掩盖着色	大蒜、月桂叶、丁香、百里香、迷迭香、鼠尾草、牛至、洋葱
辛辣	芥菜、红辣椒、胡椒		青椒

6.1.1.2 香辛料的产品形式和特点

可以将香辛料以其原始的形态用于食品加工，如把整个辣椒做泡菜；也可将香辛料粉碎后使用，如胡椒粉。以化学方法将香辛料中有效成分提取出来后使用，是香辛料应用的高级形式。这种精加工的产品形式又可分为精油、油树脂、强化油树脂、乳化油树脂、胶囊化油脂等多种形式。香辛料不同的使用形式可见图 6-1。

各种产品的特性如下：

(1) 原状香辛料 将香辛料未经任何处理而用于烹调是最经典和最原始的方法，很符合传统的饮食习惯。用原状香辛料的好处是：①在高温加工时，风味物质也能慢慢释放出来；

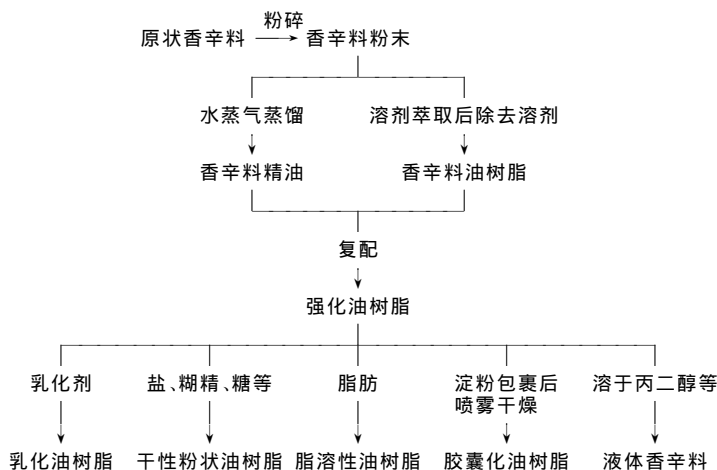


图 6-1 香辛料不同的使用形式

②味感纯正；③易于称重和加工，有时在食物加工好以后，从食物中去除残留香辛料也容易；④原状香辛料常具独特的外形标记，一般难以掺杂或掺假。

使用原状香辛料的不利之处是：①香辛料受原料产地、种植地点、收割时间等影响较大，其风味质量和强度常有不同，因此经常需要调整香辛料的用量。②风味成分的含量在香辛料中所占比例一般很小，香辛料中有许多无用的部分。因为所占体积、质量大，在运输和贮藏过程中易受沾污；需大仓库来存放。③香辛料含很多其他成分，如鞣质会在加工过程中引起变色；新鲜香辛料中酶的活动可以影响原香辛料的口感。④新鲜香草类的香辛料在干了以后会失去香味，有一些香草则带有草青气或青滋气。⑤原状香辛料上都带有数量不少的细菌；即使进行杀菌，仍有死的昆虫、它们的卵或蛹残留在香辛料上；⑥易霉变和变质。

(2) 粉状香辛料 将香辛料粉碎后用于烹调也是古老的使用方法。与原状香辛料相比，粉状香辛料的风味更均匀，也更容易操作，符合传统的饮食习惯。但它与原状香辛料一样也有受产地影响、风味含量低、带菌多等缺陷。其余的不足之处是：①粉碎的香辛料在几天或几周内会失去部分挥发性成分；②易受潮、结块和变质；③易于掺杂；④在食品中会留下不必要的星星点点的香辛料残渣，但有时这种残渣是受欢迎的。

香辛料的粉碎程度对其风味和辛辣都有影响。Mori 将豆蔻和白胡椒分别粉碎成 14 目、28 目和 80 目三种不同的粒度，用于红肠来考察粒径对风味的影响，结果显示，28 目粒度的风味比 80 目的要强得多，而 14 目的粒度似乎太大，不能分散均匀，而不能观察到它的影响。在一定范围内，粒子稍粗，其风味就越强。

(3) 香辛料精油 香辛料精油主要是采取水蒸气蒸馏的方法制取，常用香辛料的精油产率见表 6-11。精油在室温下一般为油状物。香辛料精油与原香辛料相比，所占空间小多了；因没有水分，可较长期的存放；该产品可通过建立严格的质量标准，统一处理不同产地和不同季节香辛料，使其品质恒定，易于配方；香辛料精油不再含有酶、鞣质、细菌和污物；一般的精油制品颜色较浅，不会影响食品的外观；有些食品如酒类只能采用香辛料精油。

香辛料精油的不利之处是：香辛料精油是在加热情况下水蒸气蒸馏所得，所以在加工过程中会失去部分挥发性成分，而非挥发性的风味成分却无法得到，有些水溶性的成分因溶于水而流失，有些热敏的成分发生变化，因此其香味与原物有一些区别，有时还会带有一些蛋白质和糖类化合物受热分解产生的杂气；一些精油产品的化学稳定性不好，易于氧化变味；容易掺假的以次充好；由于精油中香成分浓度高，需准确称量，目前常采用的是每克精油相当于多少原香料，这给使用带来一定难度；另外，在干的食物中分散也较难；精油的使用有

表 6-11 常用香辛料精油和油树脂产率一览

品 名	精油产率/%	油树脂产率/%	品 名	精油产率/%	油树脂产率/%
茴香	1.0~4.0	—	甘牛至	0.2~0.3	—
葛缕子	3.0~6.0	—	肉豆蔻	2.6~12.0	18.0~37.0
小豆蔻	4.0~10.0	10.0	牛至	约 1.0	—
中国肉桂皮	1.0~3.8	3.3~4.0	欧芹叶	0.05~0.2	—
芹菜子	1.5~2.5	9.0~11.0	胡椒	1.0~3.5	5.0~15.0
肉桂	1.6~3.5	7.0~12.0	薄荷	0.2~0.3	—
丁香	14.0~21.0	<15.0	迷迭香	0.5	—
芫荽	0.1~1.0	—	番红花	0.5~1.0	—
枯茗	2.5~5.0	—	鼠尾草	—	0.6~1.2
姜黄	2.0~7.2	7.9~10.4	香薄荷	0.5~1.2	14.0~16.0
莳萝子	2.5~4.0	—	留兰香	约 0.6	—
小茴香	4.0~6.0	—	八角	2.0~3.0	—
大蒜	0.1~0.25	—	罗勒	0.1	—
生姜	0.3~3.5	3.5~10.3	龙蒿	0.3~1.5	—
月桂叶	0.5~1.0	17.0~19.0	百里香	0.5~1.2	14.0~16.0
肉豆蔻衣	8.0~13.0	22.0~32.0	香英兰	—	20.0~47.0

时有碍于某些食品的习惯性食用方式。

(4) 香辛料油树脂 用溶剂去浸提香辛料, 然后蒸去溶剂所得的液态制品称为油树脂。它们通常是色泽较深、黏度较大的油状物, 其产率见表 6-11。同精油一样, 香辛料油树脂所占空间小, 质量上也可标准化; 也无酶、细菌和其他污物, 产品中水分含量极少, 但仍含有天然氧化物, 因此保藏期相应要长些; 与精油相比, 香辛料油树脂有更完全和丰富的风味, 十分接近于原天然香辛料, 在风味物的利用价值上, 可比原香辛料节省一半。

常用浸提香辛料的溶剂有乙醇、异丙醇、二氯甲烷、己烷、正丙醇、乙酸甲酯、丙酮、丁酮、石油醚、丙/丁烷、乙醚、二氧化碳等。溶剂的选择对香辛料油树脂风味的质量影响极大。如姜油树脂可采用乙醇、丙酮和异丙醇制取, 但用丙酮制作的风味质量最好, 这是因为丙酮的极性较其余两种为小, 可将极性较小的风味成分提取出来的原因。辣椒油树脂可采用己烷、乙醇、异丙醇或二氯甲烷来提取, 对辣椒中关键成分辣椒素来说, 二氯甲烷的提取效率最好, 己烷最差。对非挥发性成分来说, 二氯甲烷和二氯乙烷比乙醇更有效率。由此可见, 选择香辛料油树脂时, 除了知道其产地外, 还要了解其制作方法。

香辛料油树脂的缺点是: 在回收溶剂时会带走一部分挥发性成分, 头香尚有不足; 由于黏稠, 难以精确称量, 有时会在容器壁上黏附残留而影响食品风味; 另外, 不同油树脂有不同的黏度, 要混合均匀相当费时; 易于以次充好, 影响质量; 香辛料油树脂中仍有鞣质存在, 除非经进一步的加工; 该类产品不可避免有溶剂残留。

(5) 强化油树脂 强化油树脂是同一种香辛料的精油和油树脂的复配物, 以弥补在加工过程中香气的损失, 使其在风味上更接近原物。

(6) 乳化油树脂 由水、乳化剂、稳定剂、抗氧化剂、防腐剂、香辛料油树脂等配在一起就组成乳化油树脂。与油树脂相同的是基本符合原风味, 质量上可标准化。与香辛料油树脂不同的是黏度小了一些, 并且各种乳化树脂的黏度可以调配得差不多, 便于混合; 乳化油树脂在水、酒和糖浆中易分散, 能更好的用于液体调料。

不足之处是易在原料阶段以次充好, 影响风味; 由于产品中含有多量水, 一般而言, 风味强度不到原油树脂的一半, 使用成本就提高了; 同油树脂一样, 也存在溶剂和鞣质的残留

问题。

(7) 微胶囊化香辛料 胶囊化精油或油树脂由亲油性的核心材料和亲水性的包裹材料两部分组成，然后经喷雾干燥制得成品。由于胶囊化油树脂的香成分被包裹在微胶囊中，因而抑制了挥发损耗，可以较长时间保持其风味；无酶、无菌和污染物；该粉末流动性好，易于称量和后加工，可用于粉状食品；相对于干性可溶性香辛料，不含盐和糖，可用于特殊食品的添加料。

(8) 干性可溶性香辛料 将油树脂与盐、糖、糊精、葡萄糖和玉米粉等材料均匀混合，碾碎过筛后所得的产物。

6.1.1.3 常用香辛料及特点

(1) 丁香 (clove) 丁香(*Eugenic caryophyllate Thumb*)属桃金娘科，又名公丁香、丁子香。主产于印度、马来西亚、印度尼西亚、斯里兰卡和非洲接近赤道地区，中国栽种丁香的地区是广东和广西。丁香略呈研棒状，长1~2cm。

用作香辛料的是丁香的干燥整花蕾（以下简称丁香）、丁香粉、丁香精油和丁香油树脂，不要用其叶或茎掺入。香辛料用丁香花蕾的质量标准见表6-12。

表 6-12 丁香花蕾的主要质量标准/%

项 目	标 准	FDA 标 准	项 目	标 准	FDA 标 准
茎秆	<5.0%	—	湿度	<8.0%	<8.0%
总灰分	<6.0%	<5.0%	挥发油	>15mL/100g	> 16.0% (粉 状 丁 香 为 14.0%)
酸不溶性灰分	<0.5%	<0.5%			

丁香的香气随产地不同而不同，热带地区产的丁香质量较好，印度尼西亚丁香和马达加斯加丁香的香气成分见表6-13。

表 6-13 丁香的香气主要成分/%

成 分 名 称	印度尼西亚丁香	马达加斯加丁香	成 分 名 称	印度尼西亚丁香	马达加斯加丁香
α -蒎烯	0.15	痕量	丁香酚甲醚	0.11	1.00
β -石竹烯	14.0	3.65	氧化忽布烯	0.13	痕量
α -忽布烯	1.75	0.50	丁香酚	71.00	71.00
α -杜松烯和 γ -杜松烯	0.35	痕量	乙酸丁香酚酯	痕量	7.60
α -石竹烯	0.86	1.30			

丁香是所有香辛料中芬香气最强的品种之一，它为带胡椒和果样香气的强烈甜辛香，略带些酚样气息、木香和霉气；丁香的滋味与此类似，为强烈的具丁香特征的甜果味，有点儿苦和涩，舌头有强裂麻感。丁香精油和油树脂的香气为丁香特征花香的香气；口感与原料相似。

丁香精油为黄色或棕黄色液体，丁香油树脂为棕至绿色黏稠状液体，每100g油树脂中含有70mL精油，每克油树脂相当于16.7g原香料。

除了日本以外，丁香是众多地区都常用的香辛料之一，印度尤甚之，主要用其芳香气和麻辣味。丁香可用于烘烤肉类（如火腿、汉堡牛排和红肠等）、汤料（番茄汤和水果汤）、蔬菜（沙拉、胡萝卜、南瓜、甘薯和甜菜等）、腌制品（肉类和酸泡菜）、调味料（茄汁、辣酱油等）。丁香精油则用于酒和软饮料风味料、口香糖、面包风味料等。除了制作泡菜以外，未经加工的丁香很少使用。另外，由于丁香的香气强烈，应控制使用量，如在肉食中的加入量要小于0.02%。

(2) 八角 (star anise) 八角属木兰科，主产地是中国广西和越南。又名大料、唛角、大茴香、八角茴香，中国许多地方将其简称为茴香，这易与学名为茴香的香辛料混淆，应严

格注意，下文中所有提到的茴香，均是学名茴香。八角同科同属不同种植物的果实统称为假八角。假八角茴香含有毒物质，食用后会引起中毒。常见的假八角茴香有红茴香、地枫皮和大八角。

八角常由八枚蓇葖果集成聚合果，呈浅棕色或红棕色。整体果实肥厚，单瓣果实前端平直圆钝或钝尖。八角的特殊香气浓郁而强烈，滋味辛、甜。

八角香辛料采用的是其干燥的种子，所用形态有整八角、八角粉和八角精油。八角的主要质量标准见表 6-14。

表 6-14 八角的主要质量标准

项 目	标 准
湿度	<10%
总灰分	<5%
挥发油	>10% (其中,茴香脑的含量 85%~90%)

应注意的是，八角由种子和籽荚组成，种子的风味和香气的丰满程度要比籽荚差。八角的主要香气成分见表 6-15。

表 6-15 中国八角的主要香气成分/%

成 分 名	含 量	成 分 名	含 量	成 分 名	含 量
α -蒎烯	0.4	芳樟醇	0.3	对异丙基卓酚酮	0.3
月桂烯	0.2	松油醇	0.5	顺式石竹烯	0.1
α -石竹烯	0.1	甲基黑胡椒酚	0.9	β -香柠檬烯	0.1
δ -3-蒎烯	0.2	顺式大茴香脑	0.1	甲基异丁香酚	0.1
柠檬烯	2.6	大茴香醛	0.3	β -红没药烯	0.1
γ -松油烯	0.1	反式大茴香脑	91.8	小茴香灵	1.0

与茴香相比，除了香气较粗糙、缺少些非常细腻的酒样香气外，八角的香气与茴香类似，为强烈的甜辛香；味道也与茴香相似，为口感愉悦的甜茴香芳香味。八角精油的香味与原料区别不大，也为甜浓的茴香香味。

八角精油为无色至淡黄色液体，香气与原物相近。没有八角油树脂这种产品。

八角是中国和东南亚人们喜欢使用的香辛料，印度以西地区就很少在烹调中加入八角，东亚的日本除外。八角主要用于调配各种调味料，如它是中国有名的五香粉主要成分之一；这些调味料中有肉食品（如牛肉、猪肉和家禽）、蛋和豆制品、汤料、腌制品等的作料，还有酒用风味料，牙膏和口香糖风味料等。

(3) 小茴香 (fennel) 小茴香 (*Foeniculum vulgare mill*) 属伞形科，又名茴香，小茴、小香、角茴香、谷茴香等。原产地是南亚和南欧，现在世界各地都有栽种，中国主产地是山西、甘肃、内蒙古和辽宁。小茴香为双悬果呈圆柱形，长 4~8mm，直径 1.5~2.5mm。表面黄绿色或淡黄色，两端略尖，顶端残留有黄棕色突起的柱基，底部有时有细小果梗。悬果瓣呈长椭圆形，背面有纵棱 5 条，接合面平坦而较宽。悬切面略呈五边形，背面的四边约等长。小茴香有甜和苦两个品种，以甜的品种为好。香辛料用的是其干燥的种子。

小茴香可以晒干的整粒、干籽粉碎物、精油和油树脂的形态使用。小茴香的一些主要质量标准见表 6-16。

表 6-16 小茴香的主要质量标准

项 目	标 准	FDA 标准	项 目	标 准	FDA 标准
总灰分	<10.0%	<9.0%	湿度	<8.0%	<10.0%
酸不溶性灰分	<1.0%	<1.0%	挥发油	>1.0mL/100g	>1.5% (粉剂 1.0%)

中国小茴香的香气成分见表 6-17。

表 6-17 中国小茴香主要香气成分/%

成 分 名	含 量	成 分 名	含 量	成 分 名	含 量
α -蒎烯	0.63	(Z)- β -罗勒烯	0.22	小茴香酮	3.03
桉烯	0.17	(E)- β -罗勒烯	0.17	异大茴香脑	3.15
桃金娘烯	0.14	γ -松油醇	0.97	(E)-大茴香脑	85.13
m-伞花烃	0.58				

小茴香的香气类似于茴香和甘草，有些许樟脑样香韵；其味更类似于甘草的甜，并有点儿苦的后味。小茴香精油为强烈芬芳的、令人愉快的清新的茴香样辛香，有点儿樟脑气，干了以后则以樟脑气为主；味温辛芳香，甜而微焦苦。小茴香油树脂的香味与精油类似。

小茴香精油为无色或淡黄色液体。小茴香油树脂为棕至绿色液体，其中含精油约 50mL/100g，1g 油树脂相当于 15.4g 原香。

小茴香是世界上应用最广泛的香辛料之一，英国和印度是消耗小茴香最多的国家，在印度食品中，小茴香无处不在。相比较而言，西式饮食应用更广泛。小茴香可用于的食品有：汤料（英国和波兰风格的肉汤料）、烘烤作料（印度的烤鸭、烤鸡、烤猪肉）、海鲜作料、腌制作料、调味料（番茄酱）、肉用作料（西式肉丸、意大利红肠）、沙拉调味料（包菜、芹菜、黄瓜、洋葱、土豆等）、面包风味料（德国式面包）、饮料和酒风味料（法国酒）等。少量用于药物或其他目的。

（4）小豆蔻（cardamon） 小豆蔻（*Elettaria cardamomum* L. Maton）属姜科，又名豆蔻、圆豆蔻等。在印度、印尼苏门答腊、斯里兰卡、越南和老挝有栽种，以印度、斯里兰卡和印度尼西亚的品种最好。成熟干燥的小豆蔻为深褐色细小籽粒，质硬。中国国内栽种的所谓小豆蔻不是正宗的小豆蔻，它的主产地是广东。小豆蔻是世界上最昂贵的香辛料之一，仅次于番红花。香辛料用的是它干燥的整粒种子、粉末、精油和油树脂。小豆蔻的粉末必须在粉碎后立刻使用，不能久置，因为粉碎后小豆蔻的香气挥发得很快。小豆蔻干籽的质量标准见表 6-18，印度产小豆蔻主要香气成分见表 6-19。

表 6-18 小豆蔻的主要质量标准

项 目	标 准	FDA 标 准	项 目	标 准	FDA 标 准
总灰分	<7.0%	<10.0% (粉剂 7.0%)	湿度	<11.0%	<12.0%
酸不溶性灰分	<3.0%	<2.0% (粉剂 3.0%)	挥发油	>3mL/100g	>3.0%

表 6-19 印度小豆蔻主要成分/%

成 分	含 量	成 分	含 量	成 分	含 量	成 分	含 量
α -蒎烯	0.4	柠檬烯	0.6	α -松油醇	0.7	乙酸 α -松油醇酯	49.0
桉烯	1.4	芳樟醇	5.8	香叶醇	2.5	β -石竹烯	0.4
月桂烯	1.2	4-香芹烯醇	1.9	橙花醇	0.9	橙花叔醇	1.2
1,8-桉叶素	24.7	乙酸芳樟酯	4.5				

小豆蔻的香气特异、芬芳，有甜的辛辣气，有樟脑样清凉气息；其味与此类似，辣味较显。小豆蔻精油为穿刺性很强的甜辛香，有桉叶素、樟脑、柠檬样的药凉气，与空气接触久以后，则产生显著的霉样杂气；有甜、凉、辛辣或火辣的口味。小豆蔻油树脂的香味与其精油相仿。

小豆蔻精油是无色、淡黄色或淡棕色液体，小豆蔻油树脂为暗绿色液体，每 100g 油树脂中含精油约 70mL，每克油树脂相当于 25g 原香料。

小豆蔻是印度人最喜爱的香辛料，在西方国家小豆蔻的应用面相对较小，小豆蔻可用于的食品有：肉制品（如德国式的红肠、瑞士的肉丸、德国法兰克福的香肠、美国的腊肠和肝

肠、西式火腿)、肉制品调味料(适合于牛肉、猪肉、羊肉、鸡等)、奶制品(如甜奶油)、蔬菜类调味品(土豆、南瓜、萝卜等)、饮料调味品(如印度咖啡、柠檬汁)、腌制品调料、咖喱粉(印度咖啡粉)、面食品风味料(如丹麦面包、意大利比萨饼、苏格兰式甜饼等)和汤料等。小豆蔻精油则用于腌制品、口香糖、酒类饮料、药用糖浆和化妆品香精。小豆蔻的香气非常强烈,使用时要小心。小豆蔻精油的挥发性虽然很大,但耐热性较好。

(5) 大蒜(garlic) 大蒜(*Allium sativum* L.)属百合科,原产于西亚,现在温带和亚热带的地区都有栽种。虽然大蒜整枝植物都可用作香辛料,但这里指的是大蒜的根茎(即蒜头)。大蒜有许多品种,有的品种蒜头个头较小,皮粉红色;有的蒜头个大,皮白,两者的风味也有很大区别。好的蒜头大小均匀,蒜皮完整而不开裂;蒜瓣饱满,无干枯与腐烂;蒜身干爽无泥,不带须根,无病虫害,不出芽。

香辛料中主要使用的是新鲜的蒜头、脱水蒜头、粉末脱水蒜头、大蒜精油、大蒜油树脂、水溶性大蒜油树脂和脂溶性大蒜油树脂。其中粉末状脱水蒜头的质量标准可见表 6-20。

表 6-20 粉末状脱水蒜头的主要质量标准

项 目	标 准	项 目	标 准
湿度	<6.5%	酸不溶灰分	<0.02%
灰分	<3.3%	水或热水不溶固形物	<10.0%

如不把大蒜切开或捣碎的话,大蒜几乎没有气味。切开以后,由于酶的作用,大蒜才释放出香气。大蒜香气的主要成分见表 6-21。

表 6-21 大蒜香气主要成分/%

成 分	含 量	成 分	含 量	成 分	含 量
二丙烯基二硫醚	60.0	蒜素	少量	二乙基二硫醚	微量
丙烯基丙基二硫	6.0	二丙烯基三硫醚	20.0	蒜碱	少量
二丙烯基多硫醚	微量				

大蒜香为强烈持久且有刺激性辛辣香气,口味也与此类似,但更辛辣些。大蒜精油和油树脂是更为强烈刺激的大蒜特征辛辣香气和香味。大蒜精油的产率为 0.2%,为棕黄色液体,它的极其突出辛辣香气很难调和,其香气强度是脱水大蒜的 200 倍,是新鲜大蒜的 900 倍。所以经常把它配成稀溶液使用,浓度为 5%~10%。

大蒜在东西方饮食烹调中均占有相当重要的地位,相对而言,大蒜在中国、西班牙、墨西哥和意大利食品中稍多一些。使用大蒜可提升菜肴的风味,用于汤料(如清汤)、卤汁(肉类、家禽类、番茄类菜肴和豆制品)、调料(用于海鲜、河产品和沙拉)、作料(酱、酱油)等。大蒜和洋葱的风味是互补的,前者粗冲而持久,后者温和且甜润,大蒜和洋葱的配合使用是意大利菜肴的特色之一。

(6) 芝麻(Sesame) 芝麻(*Sesamum indicum* L.)属唇形科,主产于中国、日本、印度和埃及等地,在世界各地都有栽种。芝麻按颜色分为白芝麻、黑芝麻、黄芝麻和杂色芝麻 4 种。一般种皮颜色浅的比色深的含油量高。良质芝麻的色泽鲜亮而纯净;次质芝麻的色泽发暗;劣质芝麻的色泽昏暗发乌呈棕黑色。

香辛料用芝麻是其干燥的种子和经烘烤后的产品。芝麻没有挥发油,所以没有精油这一产品形式。芝麻的主要质量标准见表 6-22。

表 6-22 芝麻的主要质量标准

项 目	标 准
灰分	<2.0%
瘪子	<2.0%
湿度	<9.0%

芝麻原物的香气极为微弱，但经烘烤后产生非常精致的芝麻特征香气，属于烘烤坚果类如杏仁样香气，口味也与此相同，为令人喜欢的坚果样风味。烘烤芝麻的香气主要成分见表 6-23。

表 6-23 芝麻的主要香气成分

成 分	作 用	成 分	作 用	成 分	作 用
愈创木酸	次成分	β -甲基吡喃	主成分	γ -乙酰吡喃	主成分
糖醇	次成分	亚麻酸	主成分	α -乙酰吡喃	主成分
γ -甲基吡啶	次成分	γ -乙酰基吡啶	主成分		

芝麻是中国和日本最喜欢使用的香辛料之一，在东南亚和印度也有相当用量，其次是法国和意大利，英、美、澳等英语系国家使用较少。芝麻在一切烘烤型食品中都可使用，芝麻和奶油是面包的特有风味之一，其余有面卷、咖啡、饼干、馅饼等；用于炸、煎、熏肉类的作料（如鸡、牛肉）；制作用于沙拉的调味料。

(7) 肉豆蔻 (nutmeg) 肉豆蔻 (*Myrsine fragrans* Houtt) 属肉豆蔻科，又名肉果、玉果。产于印度、印度尼西亚、马来西亚、巴西等赤道沿海地区，中国广东、云南和台湾有栽种。香辛料用肉豆蔻干燥的果实、粉碎物、精油和油树脂。肉豆蔻的主要质量标准见表 6-24。

表 6-24 肉豆蔻的主要质量标准

项 目	标 准	FDA 标 准	项 目	标 准	FDA 标 准
总灰分	<3.0%	<3.0%	湿度	<8.0%	<8.0%
酸不溶性灰分	<0.5%	<0.5%	挥发油	>7.2mL/100g	>7.0% (粉剂 6.0%)

肉豆蔻有若干亚种，这些亚种是否与惯用的肉豆蔻性能相似还不得而知。印度肉豆蔻及肉豆蔻衣主要香气成分对照见表 6-25。需注意的是，肉豆蔻精油中含有相当高比例的肉豆蔻醚，有报道称，该物质对人体有害，如食用过多，使人有昏睡感，应控制用量。而肉豆蔻衣中肉豆蔻醚的含量就低得多。

表 6-25 印度肉豆蔻及肉豆蔻衣香气成分对照/%

成 分	肉豆蔻	肉豆蔻衣	成 分	肉豆蔻	肉豆蔻衣
α -侧柏烯 + α -蒎烯	24.6	16.3	玷珀烯	0.3	0.2
蒎烯	0.6	0.3	芳樟醇	0.6	0.3
β -蒎烯	10.1	10.6	顺式水合桉烯	0.6	0.2
桉烯	18.1	12.5	榄香素	0.2	2.0
δ -3-萜烯	0.7	2.1	4-松油醇	9.8	14.2
月桂烯	2.1	2.2	石竹烯	0.4	0.5
α -水芹烯	0.1	1.7	顺式胡椒脑	0.1	0.1
α -松油烯	3.7	7.5	α -松油醇 + 乙酸	1.2	1.2
1,4-桉叶素 + 柠檬粉	3.8	4.6	松油脂 + 龙脑		
γ -松油烯	7.7	11.6	香叶烯 + 双环香叶系烯	0.2	0.1
对伞花烃	1.1	1.4	乙酸香叶酯	0.1	0.1
异松油烯	1.7	3.7	黄樟油素	1.2	0.2
反式水合桉烯	0.6	0.2	甲基丁香酚	0.2	0.1
肉豆蔻醚	5.8	1.25			

肉豆蔻是东西方烹调都能接受的香辛料，只有日本人用得较少，总体而言，西式饮食中的用量要稍多一些。肉豆蔻经常用于带甜辛香的面粉类食品中，如面包、蛋糕、烤饼等，在

巧克力食品、奶油食品和冰淇淋（加入香荚兰类增香剂的）可给出奇妙的香味；肉类调料（香肠、红肠、肝肠、肉馅等）；水产品作料（适用于清炖鱼类和牡蛎）；蔬菜调味料，主要适用于茄子、番茄、洋葱、嫩玉米和豆类菜，可用作各种形式调味料，如酱、汁、卤等。肉豆蔻精油主要用于软饮料、酒类、糖果、口香糖等。

（8）肉豆蔻衣（mace） 肉豆蔻衣是肉豆蔻果实外的假种皮，世界许多地方都将肉豆蔻衣和肉豆蔻分别处理和使用，因此在此列出专条予以介绍。香辛料用其整干燥物、粉碎物、精油或油树脂。肉豆蔻衣的主要质量标准见表 6-26。

肉豆蔻衣的香气成分见表 6-25。肉豆蔻衣有比肉豆蔻更甜美、更丰满和辛香特征更强的辛香味，并带少许果香，国外有人将它作为辛香气的代表。肉豆蔻衣精油为强烈甜辛香，稍带果香和油脂香，头香有点儿松油样菇的气息，具油脂样果香底韵；为柔和浓重的甜辛香味，味有点儿苦和辣，并有持久的辛香后味。

表 6-26 肉豆蔻衣的主要质量标准

项 目	标 准	FDA 标准	项 目	标 准	FDA 标准
总灰分	<3.5%	<5.0%	挥发油	>12mL/100g	>15.0% (粉剂 14.0%)
酸不溶性灰分	<0.5%	<0.5%	非挥发性醚萃取物	>20.0%, <35.0%	—
湿度	<6.0%	<8.0%			

需注意的是，市场上有售的肉豆蔻衣精油主要来源于印度或印度尼西亚肉豆蔻衣，为黄色液体；肉豆蔻衣油树脂主要来源于西半球，为橙色液体，100g 油树脂中含精油 50mL 左右，1g 油树脂约相当于 15g 新粉碎的原香料。

肉豆蔻衣是印度人最喜欢的香辛料，西方国家除英国外对肉豆蔻衣的应用相当普遍，使用量远大于东亚地区。肉豆蔻衣可用于所有肉豆蔻可使用的场合，由于香味更强烈，所以用量要比肉豆蔻少 20%。美国有一种甜点，在奶油蛋糕中加入一点儿酒和肉豆蔻衣以给出特有风味；用作烘烤类食品的风味料，如蛋糕、水果饼、炸面包、馅饼等；多种肉类制品调料；腌制肉类或泡菜类作料；肉豆蔻衣精油或油树脂用于冰淇淋、口香糖、软饮料、酒和糖果等。

（9）芥菜（mustard） 芥菜 [*Brassica juncea* (L.) Czern. et Coss.] 属十字花科，又名大芥。在世界各地都有种植。芥菜有三个品种，白或黄芥菜，广泛栽种于中国、日本、印度、澳洲、美国西部、加拿大、智利、北非、意大利、丹麦等地；棕芥菜仅生长于英国和美国；黑芥菜仅在阿根廷、意大利、荷兰、英国和美国有种植。香辛料用其干燥的整籽、粉碎物（即芥末）和油树脂。黄、棕和黑芥菜子的主要质量标准见表 6-27。

表 6-27 三种芥菜子的主要质量标准

项 目	黄芥菜子	棕芥菜子	黑芥菜子
总灰分	<5.0%	<5.0%	<5.0%
酸不溶性灰分	<1.0%	<1.0%	<0.5%
湿度	<10.0%	<6.0%	<10.0%

芥菜子的风味成分与品种有极大的关系，但干芥菜子的挥发性成分很少或几乎没有，有芥菜子油树脂生产和供应。芥菜油树脂为黄至棕色油状物，100g 油树脂中含挥发油 5mL 左右。1g 油树脂相当于 22.2g 原物。芥菜子的风味成分主要以异氰酸酯类为主。

干黄芥菜子基本无气味，即使在粉碎时也是如此，遇水以后则变得有十分辛辣的气味；一入口有点苦味，后转化为强烈而又使人适意的刺激性火辣味。棕、黑芥菜子在干的时候就有芥菜特征性的辛辣刺激性气味，在湿的时候气味更强，味道也是开始为苦，后为极端刺激性辣。棕芥菜和黑芥菜的辣度相似，可以换用，但都比黄芥菜厉害。使用者经常将这三种芥

菜子末按不同的比例调和，以制取不同辣味的调味品。

整粒芥菜子仅用于腌制调料、煮肉类、浸渍酒类等少数几种用途，以芥菜子末的使用为主。芥菜子末主要用于给出辣味的肉食品，如意大利式香肠、肝肠、腊肠、火腿等；烧烤肉类如烤全牲、牛羊肉串等；烘烤豆类如怪味豆等；凉拌蔬菜的调料，主要用于白菜、黄瓜和甜菜等；各种调味料如海鲜、色拉等。

(10) 芹菜 (celery) 芹菜 (*Apium graveolens* L.) 属伞形科，俗称洋芹菜，原产于北非、南欧和近东地区，现在世界各地都有种植。香辛料用其干燥的种子、芹菜子末、芹菜子精油和油树脂。干燥芹菜种子的主要质量标准见表 6-28

表 6-28 干芹菜子主要质量标准

项 目	标 准	FDA 标准	项 目	标 准	FDA 标准
总灰分	<12.0%	<10.0%	挥发油	>2.0mL/100g	>1.5%(粉剂 1.0%)
酸不溶性灰分	<1.5%	<2.0%	非挥发性醚萃取物	<12.0%	—
湿度	<10.0%	<10.0%			

据报道，野生于南欧的芹菜子香气最好，但现在使用的都是栽种的芹菜子，它们之间的香气区别也很大。芹菜子的香气成分见表 6-29。

芹菜子为粗粝的芹菜特征的青辛香气，有强烈的芹菜样苦味。芹菜子精油为穿刺力很强的芹菜样强烈青辛香气，带点儿脂肪气息和果香气，香气持久；口味与此相仿，非常苦并具灼烧般辣味。芹菜子油树脂的风味与精油相似。中国土产芹菜子不适于作香辛料。因有明显的药味。

表 6-29 芹菜子的主要香气成分/%

成 分	含 量	成 分	含 量	成 分	含 量
α -蒎烯	0~痕量	正戊基苯	0.8~1.8	β -蒎烯	30.5~58.2
苾烯	痕量~0.4	β -榄香烯	0.5~1.0	丁基苯并呋喃酮	1.7~23.4
β -蒎烯	0.3~0.6	石竹烯	0.5~3.3	丁基二氢呋喃酮	6.9~10.1
柠檬烯	8.7~19.0				

芹菜子精油为淡黄色至棕黄色液体。芹菜子油树脂为深绿色较黏稠液体。100g 油树脂中含精油约 9mL，在风味上，1g 油树脂约相当于 21g 新粉碎的芹菜子。

总体而言，芹菜子在西方烹调中的使用要多于东方烹调，非常喜欢以芹菜子作风味料的国家和地区是德国、意大利和东南亚。芹菜子的风味与大家熟悉的新鲜芹菜类似，它可用于新鲜芹菜不能适用的菜肴。在欧洲，芹菜子粉用于汤、汁等的调味，如番茄汁、蔬菜汁、牛肉卤汁、清肉汤、豌豆汤、鱼汤、鸡汤或火鸡汤等；肉用调料，如制作德式和意式香肠、肝肠和腊肠；腌制用和泡菜调料；色拉用调味料，特适合以白菜、萝卜、卷心菜为主料的色拉；烘烤饼类的风味料，如荷兰式面包和意大利的比萨饼等。芹菜子精油多用于软饮料、糖果点心、口香糖、冰淇淋等食品。

(11) 芫荽 (coriander) 芫荽 (*Coriandrum sativum* L.) 属伞形科，又称香菜、胡荽、松须菜、香菜子等。现在所有亚热带和温带地区都有栽种。芫荽新鲜的茎叶是常用的装饰性的又能给出风味的绿叶菜，这里介绍香辛料中用的芫荽主要是其干燥的籽、芫荽子末、精油和油树脂。干燥芫荽子的主要质量标准见表 6-30。

表 6-30 芫荽子的主要质量标准

项 目	标 准	FDA 标准	项 目	标 准	FDA 标准
总灰分	<7.0%	<6.0%	湿度	<9.0%	<9.0%
酸不溶性灰分	<1.0%	<1.0%	挥发油	超出痕量的范围	>0.3%(粉剂 0.2%)

芫荽的风味成分受品种、种植地区的环境等因素影响很大,现一般认为,欧亚交接地区的芫荽风味较好,它们香气的主要成分见表 6-31。

表 6-31 芫荽子的主要香气成分/%

成 分	含 量	成 分	含 量	成 分	含 量
α -蒎烯	5.3	1,8-桉叶素	1.4	乙酸香叶酯	20.8
柠檬烯	1.9	石竹烯	5.6	丁酸香叶酯	1.1
β -水芹烯	1.9	香茅醇	1.5	氧化石竹烯	0.4
芳樟醇	41.4	香叶醇	0.7	榄香醇	0.4
龙脑	2.7	百里香酚	6.8		

芫荽子为强烈的甜辛香气,略带果和膏香气,香气芬芳宜人;口味似是葛缕子、桔萆、鼠尾草和柠檬皮的混合物,有玫瑰似的和果香的后味。芫荽子精油为扩散性强的清甜辛香,并具花、果等辅香韵,口味除主要的甜辛香外,有些风辣感。芫荽子油树脂的风味与原物相似。

芫荽子精油为淡黄色液体,油树脂为棕黄色液体,100g 油树脂中含精油约 40mL,3g 油树脂约相当于 100g 原物。

芫荽子特别适合于东方烹调,首先是印度,其次为中国,西方国家也有相当程度的应用。芫荽子末可用于肉制品的调味料,与其他香辛料配合效果更好;色拉的调味料;汤料;烘烤面食风味料如饼干、甜点、面包等。芫荽子精油主要用于软饮料、糖果点心、口香糖和冰淇淋的风味料。

(12) 花椒 (chinese prickly ash) 花椒 (*Zanthoxylum bungeanum*) 属芸香科,又名秦椒、风椒、川椒、红椒、蜀椒等。主产于中国西北和西南各省,日本有一亚种也用作香料,称为山椒。

花椒又细分为青椒和花椒两个品种。就外观而言,青椒多为 2~3 个上部离生的小骨突果,集生于小果梗上,骨突果球形,沿腹缝线开裂,直径 3~4mm,外表面灰绿色或暗绿色,散有多数油点及细密的网状隆起皱纹;内表面类白色,光滑。内果皮常由基部与外果皮分离。残存种子呈卵形,长 3~4mm,直径 2~3mm,表面黑色。花椒的骨突果多单生,直径 4~5mm,外表面紫红色或棕红色,散有多数疣状突起的油点,直径 0.5~1mm,对光观察半透明;内表面淡黄色。以风味而言,后者为优。

花椒的使用形式为整粒和花椒粉,其精油和油树脂一类的产品生产量不大。花椒的品种很多,风味以川椒和秦椒为好。其质量标准见表 6-32。

表 6-32 花椒主要质量标准

项 目	标 准	项 目	标 准
湿度	<17.0%	挥发油	2%~4%
灰分	<4.85%		

花椒挥发油的主要成分可见表 6-33。

表 6-33 花椒挥发油的主要香气成分/%

成 分	含 量	成 分	含 量	成 分	含 量
β -松油烯	3.8	丙酸芳樟酯	3.16	对-1(7)-烯-9-醇	0.9
β -侧析烯	2.64	芳樟醇	53.34	β -石竹烯	0.40
枞油烯	12.0	4-松油醇	2.57	α -石竹烯	0.25
乙酸芳樟酯	6.19	α -松油烯醇	0.68	β -萜澄茄烯	0.71
柠檬烯	11.89				

花椒具特殊的尖刺强烈香气，味微甜，有些药草芳香，主要是麻辣味强，对舌头有刺痛感。花椒主要在中国、日本和朝鲜使用，在腌肉时可以其香气驱除肉腥味；可少量用于各种家禽类、牛羊肉用调味料，添加量一定要控制好以免过分影响原味；日本人常在鱼和海鲜加工时加入花椒，以解鱼腥毒。

(13) 细香葱 (chive) 细香葱(*Allium schoenoprasum* L.)属石蒜科，又名小葱、香葱、青葱。在世界温带和亚热带地区都有栽种。调料中所用细香葱有新鲜青葱和脱水细香葱两种，尚无葱油这类产品市售。

葱类植物的品种很多，因此它们的风味成分变化也大，至今还没有对细香葱挥发成分的详细分析报道，大多为定性分析。中国的细香葱和欧洲细香葱的挥发性风味成分比较，中国细香葱的风味更精致些。

细香葱在世界各国都有广泛应用。细香葱的香气能兴奋嗅觉神经，刺激血液循环，增加消化液的分泌，增加食欲。在鱼肉菜肴中适量加入可提升香气，消除腥味；可用于沙拉调味料、汤料和腌制品调料等；可用于饼干、面包等面食品；荷兰和美国有细香葱风味的牛奶和奶酪。

(14) 香薄荷 (savory mint) 香薄荷(*Satureja hortensis* L.)属唇形科，有夏香薄荷和冬香薄荷两种，前者在地中海沿岸国家栽种，后者为野生，香辛料主要采用夏香薄荷上产的干燥叶（注：上部收割物连花带叶，主要用于提取精油；单是青叶部分的用作香辛料）及其粉碎物，有精油和树脂类产品。香薄荷的主要质量标准见表 6-34。

表 6-34 香薄荷的主要质量标准

项 目	标 准	FDA 标准	项 目	标 准	FDA 标准
总灰分	<10.0%	不予设定	湿度	<10.0%	<11.0%
酸不溶性灰分	<2.0%	不予设定	挥发油	>25mL/100g	>0.5%

夏香薄荷的主要香气成分见表 6-35。夏香薄荷叶具有芬芳的清香、辛香气，有酚样杀菌剂似的气息；味感为辛香味，有胡椒似的辛辣味，是胡椒的较好代用品。夏香薄荷精油是黄至暗棕色液体，近似百里香和甘牛至的辛香香气，味感与原植物相似。

表 6-35 夏香薄荷主要香气成分/%

成 分	含 量	成 分	含 量	成 分	含 量
α -蒎烯	痕量~1.0	壬醇	0.4~0.9	香芹酮	0.2~0.6
苈烯	0~0.8	芳樟醇	0.1~0.6	α -蒎烯	0.2~1.1
桉烯	0.1~1.9	乙酸芳樟酯	0.3~1.4	橙花醇	0.1~0.2
α -水芹烯	0~0.6	香芹醇	46.5~61.1	依兰烯	痕量~0.4
α -松油烯	0.3~1.5	β -石竹烯	2.2~13.6	γ -木罗烯	0.1~1.0
柠檬烯	0.4~5.7	乙酸龙脑酯	2.4~5.1	甲基丁香酚	0.5~0.9
1,8-桉叶素	0~0.9	α -松油醇+龙脑	2.4~4.3	百里香酚	1.0~8.0
对伞花烃	2.2~9.3	香茅醇	0.3~1.8		

夏香薄荷主要用于西式烹调，法国一带用得较普遍。使用时要小心，些微的香薄荷就能提升菜肴的风味，用于小牛肉、猪肉、煮烤鱼等菜肴；适合作沙拉、豆类如蚕豆、扁豆、豌豆中的风味料；夏香薄荷是法国的调料“Fines herbes”（法式五香粉）中的一个组成成分。也可用于调制各式卤汁。夏香薄荷在烹调结束前加入。夏香薄荷精油用于苦啤酒、苦艾酒等酒类，极少量用于汤料。

(15) 姜 (ginger) 姜 (*Zingiber of ficinale* Roscoe) 属姜科，又称生姜、白姜。姜可

分成片姜、黄姜和红爪姜三种。片姜外皮色白而光滑，肉黄色，辣味强，有香味，水分少，耐贮藏。黄姜皮色淡黄，肉质致密且呈鲜黄色，芽不带红，辣味强。红爪姜皮为淡黄色，芽为淡红色，肉呈蜡黄色，纤维少，辣味强，品质佳。姜在中国大部分地区 and 世界许多国家都有栽种。姜是中国最常用的香辛料之一，民间以鲜姜为主。姜的其他使用形式有整干姜。干姜粉碎物、精油和油树脂。干姜的主要质量标准见表 6-36。

表 6-36 干姜的主要质量标准/%

项 目	标 准	FDA 标 准	项 目	标 准	FDA 标 准
总灰分	<7.0%	<5.0%	挥发油	>1.5mL/100g	>2.0%(粉剂 1.5%)
酸不溶性灰分	<1.0%	<1.0%	淀粉	<42.0%	—
湿度	<12.0%	<12.0%			

姜随产地的不同香味变化很大，如中国姜和印度姜精油香气成分的比较见表 6-37。

表 6-37 中国姜和印度姜精油香气成分的比较/%

成 分	中国姜	印度姜	成 分	中国姜	印度姜	成 分	中国姜	印度姜
α -蒎烯	1.3	1.4	松油烯	0.16	0.13	β -红没药烯	5.16	6.00
蒎烯	4.65	4.46	6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.35	0.17	β -倍半水芹烯	7.20	7.30
β -蒎烯	0.17	0.12	β -榄香烯	1.65	0.71	芳姜黄烯	17.06	17.08
月桂烯	0.57	0.43	2-十一酮	0.10	1.43	香叶醇	0.66	0.50
α -水芹烯	0.15	0.23	α -松油醇	0.80	0.32	橙花叔醇	0.37	0.41
柠檬烯	0.95	0.91	β -石竹烯	0.50	0.30	顺/反桉烯水合物	0.23	0.22
β -水芹烯	2.45	3.41	龙脑	2.16	2.82	姜醇	0.34	0.30
1,8-桉叶素	2.07	1.70	姜烯	38.12	40.20	反- β -倍半水芹醇	0.14	0.16

中国干姜的芳香气较弱，具有姜特征的辛香气，味为刺激性的辣味。其他国家产的姜如印度姜有较明显的柠檬味；非洲姜的辛辣味更强。姜精油的辣味要小一些，油树脂则与原物一般的辣而又有甜味。姜油树脂为黑或棕绿色半固状物质，100g 油树脂中约含精油 28mL，1g 油树脂约等于 25g 干姜。

姜的使用面极广，几乎适合各国的烹调，尤其在中国和日本等东亚国家，而在西餐点中应用一般。姜能圆合其他香辛料的香味，能给出其他香辛料所不能的新鲜感，在加热过程中显出独特的辛辣味。新鲜或干姜粉几乎可给所有肉类调味，是必不可少的辅料，适合于炸、煎、烤、煮、炖等多种工艺；是东方鱼类菜肴的必用作料；可用于制作各种调味料，如咖喱粉、辣椒粉、酱、酱油等；可用于烘烤食品，是姜面包和南瓜馅饼等的主要风味料；姜萃取物主要用于酒类、软饮料、冰淇淋、糖果等的加味。

(16) 洋葱 (onion) 洋葱 (*Allium cepa* L.) 属百合科，又名肉葱、圆葱、玉葱。现在世界各地都有种植，但各品种间风味相差较大，国外洋葱固形物含量高而风味弱，国内品种风味强度大，固形物含量较低。新鲜洋葱一般用作蔬菜，而脱水洋葱、脱水洋葱粉、洋葱精油和油树脂则用作香辛料。

脱水洋葱的主要质量标准见表 6-38。经分析，洋葱挥发性的主要香气成分有二丙基二硫醚、甲基丙基二硫醚、甲硫醇、二甲基二硫醚、二烯丙基二硫醚、二烯丙基硫醚、三硫化物等近 50 种组分。

新鲜洋葱粉碎时产生极其强烈尖刺的有催泪作用的辛辣香气，但脱过水的洋葱在不受潮时这种辛辣气息较小，与水作用后也产生和新鲜洋葱一样的辛辣香气，味极辣，且持久。洋葱精油风味特征与原植物相仿。

表 6-38 脱水洋葱主要质量标准/%

项 目	标 准
总灰分	<3.2
湿度	<5.0

洋葱精油为深棕色油状物，从新鲜洋葱中以水蒸气蒸馏法制取的产率约为 0.015% 左右。洋葱油树脂为棕色液体，100g 油树脂中约含精油 5mL，1g 油树脂约相当于 400g 新鲜洋葱或 100g 脱水洋葱。

洋葱对东西方烹调都适合，西方国家中用得较多的是美国和法国。如作为香辛料使用，脱水洋葱可显著提升菜肴的风味，因此使用的量必须把握好。脱水洋葱未用于大多数西式汤料、卤汁、番茄酱、肉类作料（如各式香肠、巴比烤肉、炸鸡、熏肉等）、蛋类菜肴作料、腌制品作料、各种调味料（酱、酱油）等。

(17) 迷迭香 (rosemary) 迷迭香 (*Rosmarinus officinalis* L.) 属唇形科，现主要栽种于欧洲和北非，中国贵州有少量种植。香辛料用迷迭香干燥的叶子、叶的精油和油树脂。干迷迭香叶的主要质量标准见表 6-39。

表 6-39 迷迭香主要质量标准

项 目	标 准	FDA 标准	项 目	标 准	FDA 标准
总灰分	<7.0%	<8.0%	湿度	<7.0%	<10.0%
酸不溶性灰分	<0.5%	<1.0%	挥发油	>1.1mL/100g	>1.5% (粉剂 0.8%)

迷迭香的香气成分随产地有较大的不同，一般而言，法国产的迷迭香质量最好，它主要的香气成分龙脑的含量在 16%~20%，1,8-桉叶油素的含量为 27%~30%，这两个成分的含量也是判断其优劣的标准。它的香气成分可见表 6-40。

表 6-40 迷迭香叶主要香气成分/%

成 分	含 量	成 分	含 量	成 分	含 量
α -侧柏烯	0.35	柠檬烯	0.82	反式胡椒脑	0.38
α -蒎烯	0.44	1,8-桉叶油素	36.91	顺式胡椒脑	0.54
苾烯	3.81	γ -松油烯	1.52	甲酸龙脑酯	0.32
桉烯	0.24	顺式水合桉烯	1.93	胡椒酮	0.76
β -蒎烯	0.44	樟脑	9.63	乙酸龙脑酯	1.64
月桂烯	0.38	反式水合桉烯	1.44	百里香酚	0.90
α -水芹烯	0.38	龙脑	17.50	香芹酚	1.73
α -松油烯	3.29	4-松油醇	3.63	β -石竹烯	1.22
对伞花烃	10.50	α -松油醇	0.83	α -忽布烯	0.25

迷迭香新粉碎的干叶为宜人的枝叶样清新香气，并有凉凉的樟脑似的香韵；有点儿辛辣和涩感的强烈芳香药草叶，有些苦和樟脑样的后味。迷迭香精油和油树脂的风味与原植物相似。

迷迭香精油为淡黄色液体，油树脂为棕色半固体状物质，100g 油树脂中含精油 10~15mL，1g 油树脂的风味约等于 19.5g 新粉碎的迷迭香干叶。

迷迭香特别适合西式烹调，西方人认为它是最芳香和受欢迎的香辛料之一，相对而言，以法国和意大利用得最多，东方人很少用。迷迭香香气强烈，使用少量就足以提升食品的香味。它可用于西方的大多数蔬菜，如豌豆、青豆、龙须菜、花菜、土豆、茄子、南瓜等；它能给海贝、金枪鱼、煎鸡、炒蛋、巴比烤肉、沙拉等增味。迷迭香萃取物可用于烘烤食品、糖果、软饮料和调味品。

(18) 茴香 (anise) 茴香 (*Pimpinella amisum* L.) 属伞形科，又名大茴香。现产于中

国南方诸省、越南和西亚等地,也以上述诸地产品为正品。香辛料用其干燥的整籽、籽粉碎物、精油和油树脂。茴香子的主要质量标准见表 6-41。

表 6-41 茴香子的主要质量标准

项 目	标 准	FDA 标准	项 目	标 准	FDA 标准
总灰分	<7.0%	<6.0%	湿度	<9.5%	<10.0%
酸不溶性灰分	—	<1.0%	挥发油	>2mL/100g	>2.5%(粉剂 2.0%)

茴香优劣的另一个标准是分析反式大茴香脑的含量。反式大茴香脑是茴香中的主成分,与八角的区别就在这里,比较各地的茴香,西亚产的茴香风味较好。西亚茴香的香气成分见表 6-42。

表 6-42 茴香的主要香气成分/%

成 分	含 量	成 分	含 量	成 分	含 量
柠檬烯	0.3	甲基黑椒粉	4.95	大茴香酸	0.26
石竹烯	2.37	对甲氧基苯乙酮	0.78	丁香酚	0.12
芳樟醇	0.22	大茴香醛	2.50		
反式大茴香脑	86.25	大茴香醇	0.22		

新粉碎的茴香子为强烈的甘草大茴香特征甜辛香气,味感也以甜辛为主,可感到一丝凉的后味,味极留长。茴香精油与八角精油比较,香气为更精致、柔和的强烈甜辛香气,香气和味感均优于八角精油。茴香油树脂的风味与原物相同。

茴香精油为淡黄色液体,1g 精油约等于 40g 新粉碎茴香籽;茴香油树脂为黄绿色或棕色油状物,100g 油树脂中约含精油 15~18mL,1g 油树脂约相当于 12g 原物。

茴香是东西方都喜爱的香辛料,在美国和印度茴香的消耗量最大。茴香香味强烈,使用时千万不要过量。可用于各种肉类作料,如香肠、腊肠、红肠、热狗(以意大利和德国为主)。茴香是必不可少的作料,西方人认为加了茴香的肉类在回锅时会产生新鲜感;茴香在烘烤面食中可增味,如北欧的燕麦面包和法国式面包;调制各式调味料和作料,广泛用于沙拉、果酱、果汁、咖啡、腌制品等。茴香萃取物用于酒类(如法式的大茴香酒、苦艾酒、威士忌等)、粮果、软饮料、牙膏等。

(19) 胡椒(pepper) 胡椒(*Piper nigrum* L.)属胡椒科。又名古月、黑川、百川。主产于东南亚地区和巴西。香辛料用胡椒的干燥整籽、籽粉碎物、胡椒精油和油树脂。胡椒收获时依后处理方法的不同,可得黑胡椒和白胡椒两种产品。高质量的黑胡椒来自泰国、马来西亚、印度和巴西等地;白胡椒以苏门答腊和沙捞越这两地区的最好。除产地外,胡椒的颗粒是否均匀、饱满、坚实、完整等,对其质量也有很大影响。黑、白胡椒干籽的主要质量标准见表 6-43。黑、白胡椒油的香气成分可见表 6-44。

表 6-43 黑、白胡椒干籽的主要质量标准

内 容	黑 胡 椒		白 胡 椒		内 容	黑 胡 椒		白 胡 椒	
	标准	FDA 标准	标准	FDA 标准		标准	FDA 标准	标准	FDA 标准
总灰分	<7.0%	<5.0%	<1.6%	<1.5%	湿度	<12.0%	<12.0%	<12.0%	<14.0%
酸不溶性灰分	<1.0%	<0.5%	—	<0.3%	挥发油	>2.0mL/100g	>2.0(粉剂 1.5%)	—	>1.5%

黑胡椒为刺激性的芳香辛辣香气,有较明显的丁香样香气,味觉粗冲火辣,主要作用在唇、舌和嘴的前部。与黑胡椒相比,白胡椒的辛辣香气要弱些,其辛辣味比黑胡椒小许多,香味更精致谐和。黑胡椒精油具胡椒特征的刺激性甜辛辣香气,有萜类烯和丁香气息,有木香和霉似的底韵,味觉甜辛芳香不辣,略有些木、干果和霉似的后味;白胡椒精油的花香气

表 6-44 黑、白胡椒油（中国）的主要香气成分/%

成 分	黑胡椒油	白胡椒油	成 分	黑胡椒油	白胡椒油	成 分	黑胡椒油	白胡椒油
α -萜烯	0.10	—	4-松油醇	0.10	—	月桂烯	2.44	2.72
苾烯	0.13	—	δ -榄香烯	2.65	2.09	δ -3-萹烯	1.03	0.98
β -蒎烯	9.63	9.31	β -石竹烯	28.36	23.45	对伞花烃	1.07	1.05
α -石竹烯	3.71	4.55	芳樟醇	0.34	0.20	柠檬烯	17.44	22.60
γ -松油烯	—	0.26	α -蒎烯	5.33	3.98	α -玷珀烯	1.87	0.79
α -松油醇	0.10	—	桉烯	19.04	25.25	α -忽布烯	1.79	0.97

和蘑菇样香气比黑胡椒精油要多一些，而芫荽和丁香样的气息则弱，其余与黑胡椒精油相同。黑白胡椒油树脂的风味特征与原物相似，与精油不同的是，也为极端的辣。

黑胡椒精油为无色至淡绿色液体，黑胡椒油树脂为暗绿色的固液夹杂的油状物，100g 油树脂中含挥发油 23~30mL，1g 油树脂约相当于 19g 原物。

黑白胡椒在东西方烹调中都相当重要，几乎可用于所有肉类、禽类、海鲜、腌制品、汤料、作料和调味料等，黑胡椒主要用于经热加工菜肴的作料，白胡椒主要用于调味料。黑白胡椒按一定比例可配制各种辣度不同的胡椒粉。胡椒的独特风味是不可取代的。

(20) 辣椒 (capsicum) 和甜椒 (paprike) 辣椒和甜椒 (*Capsicum annuum* L.) 同属茄科，果实长圆锥形或纺锤形，顶尖，基部微圆，带有宿萼及果柄。宿萼绿色，5 齿裂。果皮带革质，鲜品绿色或红色，肉质；干缩而薄，外表鲜红色或红棕色，有光泽。内部空，由中隔分隔成 2~3 室，中轴胎座，每室有多数黄色的种子；种子扁平，呈肾形或圆形。

辣椒几乎在世界各地都有种植，但主要种植国是中国、印度、巴基斯坦、墨西哥、匈牙利、西班牙和美国。辣椒的品种极多，品种不同，其辣度和色泽就有很大的不同。辣椒香辛料用干整椒、辣椒粉和辣椒油树脂。干红辣椒的主要质量标准见表 6-45。

表 6-45 干红辣椒的主要质量标准

项 目	标 准	FDA 标准	项 目	标 准	FDA 标准
总灰分	<8.0%	<8.0%	湿度	<10.0%	<11.0%
酸不溶性灰分	<1.0%	<1.0%	挥发油		不予设定

辣椒的挥发油含量极少，但气息仍很强烈，初为宜人的胡椒样辛辣香气，以后为尖刻刺激性辛辣；具强烈并累积性和笼罩性的灼烧般辣味，辣味持久留长，主要作用在舌后部及喉咙口。辣椒油树脂的风味与原物相同。

辣椒油树脂依据原料不同，可为红色至深色稍黏稠液体，1g 油树脂约相当于 17g 新粉碎的干椒，使用辣椒油树脂时要十分小心，它会对皮肤和眼睛产生刺激性伤害。

除中国外，喜爱辣椒色泽和辣味的国家和地区有墨西哥、印度、意大利和美国南部等。主要用于制作各种辣酱、辣酱油、汤料、咖喱粉、辣酱粉、腌制作料等；辣椒是意大利风味香肠、墨西哥风味香肠中的必要作料。

同辣椒一样，甜椒的品种也很多，品种不同，其色泽和辣味也不同。与辣椒不同的是，采用甜辣椒的目的主要是利用其色泽，而不是辣味，因此高质量的甜椒应色泽鲜艳（干后为红色）而辣味很弱。甜椒可以鲜用，香辛料可用其干整椒、甜椒粉和油树脂。干甜椒的主要质量标准见表 6-46。

表 6-46 干甜椒的主要质量标准

项 目	标 准	FDA 标准	项 目	标 准	FDA 标准
总灰分	<8.5%	<8.0%	湿度	<10.0%	<12.0%
酸不溶性灰分	<1.0%	<3.0%	色素	>100 ASTA 单位	10ASTA 单位

辣椒的香气很弱，其主要香气成分见表 6-47。

表 6-47 辣椒的主要香气成分/%

成 分	含 量	成 分	含 量	成 分	含 量
己醛	0.41	阿魏酸	0.58	壬酰基香兰胺	6.72
2-庚烯酮	1.88	十五酸	2.59	辣椒素	39.57
反-2,4-癸二烯醛	0.75	十六酸	2.64	二氢辣椒素	22.37
顺-2,4-癸二烯醛	0.77	亚油酸	3.89	高辣椒素	0.33
香兰素	0.40	亚麻酸	0.98	二氢高辣椒素	1.08
壬酰胺	0.40				

甜椒油树脂为深红色油状物，具甜辛香味，有点辣。1g 油树脂相当于 12.5g 左右的新粉碎干甜椒。甜椒可给肉类（包括禽类）食品、海鲜、蛋类食品、汤料、调味料、腌制作料、白色蔬菜、沙拉等赋予色泽；甜椒油树脂大多用于冷菜调料，因其中色素成分易为热、盐或光而破坏。

(21) 薄荷 (mint) 薄荷属唇形科，又名苏薄荷等。以植物学分类来看，薄荷有黑和白两个品种，黑种薄荷即椒样薄荷 (*Mentha vulgaris*)，主产地为美国和欧洲；白种薄荷 (*Mentha Officinalis*) 的主产地为中国和印度。从风味角度来看，白种薄荷比黑种薄荷好，在香辛料使用中已趋向于以白种薄荷取代黑种薄荷，本文所说薄荷即白种薄荷。

表 6-48 薄荷的主要香气成分/%

成 分	含 量	成 分	含 量	成 分	含 量
α -蒎烯	0.2~0.9	薄荷酮	4.2~11.6	β -石竹烯	2.0~5.0
β -蒎烯	0.3~1.1	薄荷呋喃	4.4~8.7	薄荷脑	28.0~35.6
桉烯	0.3~0.8	异薄荷酮	0.9~1.9	胡薄荷脑	1.6~6.7
月桂烯	1.0~3.1	绿花醇	0.5~1.3	大根香叶烯 D	2.1~3.7
柠檬烯	1.8~6.3	波旁烯+芳樟醇	0.2~1.4	α -松油烯	0.1~1.9
1,8-桉叶素	2.0~6.7	乙酸薄荷酯	10.6~20.1	反式氧化胡椒酮	0.5~3.1
反式水合桉烯	0.2~1.4	新薄荷脑	2.1~2.9	胡椒酮	0.5~1.3

香辛料用薄荷的鲜叶、干叶和精油。薄荷叶为甜凉的薄荷特征香气。味觉为薄荷样凉味，极微的辛辣感，后味转为甜的薄荷样凉（黑种薄荷的凉感比白种薄荷更明显和持久，辛辣味也多一些）。薄荷精油为清新、强烈的薄荷特征香气，口感中薄荷样凉味为主（黑种薄荷稍有些甜和膏样后味）。薄荷的主要香气成分可见表 6-48。

薄荷仅适合西餐中的甜点，因此在英国和美国较为多见。另外，印度在烹调中也喜欢添加薄荷，其他地区则很少用。新鲜整薄荷叶传统的可给水果拼盘和饮料增色，粉碎的鲜薄荷常用于威士忌、白兰地、汽水、果冻、冰果子露等，也可用于自制的醋或酱油等调味料。薄荷精油用于口香糖、糖果、牙膏、烟草、冰淇淋等。

6.1.1.4 香辛料的加工

(1) 香辛料的前处理

① 干燥脱水 植物性新鲜原料因含有一定水分，不容易保藏，在不影响或少影响质量和得率的前提下，如能进行干燥处理，将会给下一步的加工带来很多方便。

新鲜原料因带有很强的季节性，有的品种从开花到结果或成熟时间很短，采集到的新鲜原料含有一定水分，不易贮藏，故须进行干燥处理。如薄荷在加工之前都是进行干燥处理的，因薄荷经过干燥之后，重量减轻，所占体积减少，在蒸馏中精油比较容易被蒸汽带出，这样，蒸馏过程中所消耗的蒸汽、燃料以及工时可大大减少。根据 Vinograbova Marhov Kurdyumov 以及 Rolik 等的观察研究，鲜薄荷蒸馏较蒸干薄荷要多消耗 7 倍的蒸汽。在蒸

馏 15min 后, 干燥的薄荷叶, 蒸出总油量的 89.4%; 空气中自然干燥的薄荷蒸出 80.7%; 而新鲜的薄荷叶仅能蒸出 71.7%; 如按绝对干燥的薄荷叶计算, 新鲜薄荷的蒸馏得率为 1.2%, 而干燥薄荷叶的蒸馏得率为 1.34%。但是从新鲜薄荷叶和从自然空气干燥的薄荷叶蒸馏而得到的精油质量较好。

又如, 制生姜油树脂也是采了晒干的干姜片作原料。虽然鲜生姜在干燥过程中生姜醇变成辛辣味比较差的生姜酚, 但是, 如用鲜原料进行提取, 会含有较多水分, 而导致操作上的许多不便。

其他如芫荽、丁香花蕾、肉桂、月桂、辣椒等采摘下来之后, 都要进行干燥; 但月桂在干燥中绝不能曝晒于太阳光下, 因为这样会使叶子变成褐色, 且会导致大量精油散失, 一般经两周的阴干后, 即能达到干燥的要求。根据 Jud 的报告, 在太阳下晒干的薄荷精油损耗最高可达 24%, 而在荫棚下阴干的精油损失为 2%~10%, 在温度为 25~30℃ 下干燥, 是防止精油过度提失的最好条件, 而且所得精油质量较好, 选择何种干燥方法、视当地的气候条件而定。

一般制成食用香料植物粉末的品种都先要进行干燥, 然后才能粉碎, 除上述品种外, 尚有小茴香、芹菜子、八角茴香、小豆蔻、肉豆蔻、众香子等。对香荚兰豆的脱水干燥来说, 干燥程度越好, 则高沸点成分越多, 香气则越好。在美国, 作为生产香荚兰豆酊剂的原料要求, 即标准重量的香荚兰豆, 其含水量不能超过 25%, 有的地区在进货地香荚兰豆处理的“出汗”(sweating) 阶段, 用针在豆荚的表面刺伤四处, 并要求深度贯穿到果荚内部。其目的在于使豆荚内部分水分蒸发出来。

采用红外线照射法是干燥香料植物的一项新工艺, 在八角茴香的干燥中采用红外线照射法, 使红外线穿透豆荚, 获得了良好效果。

② 发酵 原料贮存中的酶活动对于食用香料植物加工利用来说是极为重要的一环, 植物性香料经采摘下来加工制成产品, 其香气往往与原来所具有的香气有较大差异, 有的甚至有所改变。产生这种差异的原因很多, 主要原因之一就是植物体内的酶活动。酶存在于植物细胞中, 它在适当的温度、水分和 pH 条件下才开始活动, 从而改变原有的香气, 有时生香变好, 有时产酸变坏。这是因为新鲜原料含有足够的水分, 为酶的活动提供了有利条件。利用发酵改进或增香的例子很多, 如香荚兰豆、鸢尾、芥菜子、胡椒以及苦杏仁等。

如烟草就是通过发酵, 使香气圆润丰满起来的, 统称为圆熟(curing)。香荚兰还没有充分成熟时, 既果荚末端开始转为黄色时, 或果荚明显的由深绿转为淡绿时, 就应采摘下来, 如果采得过早, 处理后香气会带有木气和类似烟草气息, 而处理得好的会带上甜润类似洋茉莉醛的头香。

另外, 有的香料植物在贮藏中由于组织内酶的作用会使香成分增加, 如鸢尾根经干燥后贮藏较久, 其香气逐渐变得带有乳油的类似香气和类似紫罗兰的木质香气, 根据 G. Castel 的研究, 认为鸢尾根茎中鸢尾酮含量随贮藏时间的延长而增加, 采收后 3 个月内鸢尾酮含量增加非常显著(增加 240%)。

③ 热烫 各种荚果原料, 要在采摘后, 必须很快地在热水或蒸汽中进行短时间热处理, 而后立即用冷水冷却, 这一步骤是食用香料植物干制中常用的。其作用是通过热烫排除荚果组织中的空气, 破坏氧化酶系统, 使荚果保持特定的颜色。如八角茴香果采摘后放在热水中浸泡 3~5 分钟, 晒干后可保持八角果特有的黄红色, 颜色变得鲜艳。

热烫可使果实细胞内的原生质凝固, 细胞发生质壁分离, 荚果组织渗透发生改变, 在干燥过程中水分易于排除蒸发, 加速干燥过程。更重要的是热烫起到一定的清除和杀灭荚果表面夹带的污物和微生物的作用。

④ 粉碎 无论利用食用香料植物本身,还是进一步加工蒸馏提制精油和浸提制成油脂,要想充分利用植物组织中的有效成分,进行适当破碎是极为重要的。用完整状态的植物原料,要将其内的精油和树脂提取出来,都存在着细胞壁膜的障碍,只有通过蒸汽和溶剂的穿透渗入,才能把它们从组织内部带出携走,以便利用。

粉碎有利于提取其有效成分的报道很多, W. E. erland 及 H. Gokhaie 都强调了它的重要性。一般说原料粉碎得比较细些,可增加蒸汽和溶剂与之接触机会,即可缩短蒸馏和浸提时间,又可提高得率。但原料如粉碎得过细,在蒸馏和浸提中易产生冲料和结团,而且精油的挥发损失增加,不需要的非香味成分,也会更多的萃取出来。为此,根据各个品种的特点找出适当的粉碎度,是极为重要的。一般说直径为 0.3mm 的粗粉对于溶剂的穿流比较适合。在此将制油树脂时,粉碎的颗粒度对黑胡椒抽提效果列于表 6-49。

表 6-49 粉碎度对萃取效果的影响

粉 碎 大 小	完全浸没所需溶剂容量(95%乙醇)	油树脂量/%	胡椒碱含量/%
粗粉直径 0.3mm	3.0	10.2	39.0
粗粉直径 0.1mm	3.0	11.5	37.5
切片厚 0.05mm	4.5	10.2	40.1

(2) 香辛料的加工方法

① 直接型粉末香辛料的加工 直接型粉末香辛料为最传统的香辛料使用方式,在我国使用量较大的品种有辣椒粉、花椒粉、胡椒粉、大蒜粉、生姜粉、沙姜粉、茴香粉等,以及由多种粉末香辛料复合而成的复合型香辛料如五香粉、咖喱粉等。这类香辛料加工过程简单,对设备要求不高,但市场占据比重相当大。这种形式的香辛料存在着一些不可忽视的缺陷,如不卫生,常混有杂质、微生物污染。因比表面积大,在贮存过程中挥发性的香气成分易损失,赋香力不稳定;会给产品带来不漂亮的外观,断面产生“麻点”;易掺假造假;目前仍缺乏统一的标准等。

直接型粉末香辛料生产工艺如下。

原料→去杂→洗涤→干燥→配料→粉碎→搅拌→计量→包装(封口)→检验→成品。

其生产要点简述如下。

原料:原料的选择决定产品质量,尤其是香辛料,产地不同,产品香气成分含量有异,因此,进货产地要稳定。要选用新鲜、干燥、有良好固有香气、无霉变的原料。

去杂:香辛料在干燥、贮藏、运输过程中,有许多杂质,如灰尘、草屑、土块等,所以要筛选去杂。

洗涤:经过筛选、去杂仍达不到干净要求,就要洗涤;洗涤后,经过低温干燥,再行使用。

配料:根据产品用途进行科学的配比,如果是单体含芳香油脂较高的香辛料,需配合一定量的淀粉,以防止香辛料在粉碎过程中挤压出油而造成在粉碎机中粘结和堵塞筛网。

粉碎:将配好的香辛料先经粗磨,再经细磨,过筛,细度达到 50~80 目。

搅拌:粉碎后的香辛料按比例混合搅拌均匀。

计量包装:按照包装规格要求,一般可分为 1000g、500g、250g、10g、5g 等规格进行计量包装。

检测:根据各种香辛料的有关标准进行定性定量检测。

② 浓缩型粉末香辛料 随着科技的发展和人们对食品感观质量的要求越来越高,对香辛料产品使用形式也提出了更高的要求,其中浓缩型粉末香辛料是新型香辛料产品的一个重

要发展方向。这种类型的粉末香辛料具有风味浓郁、贮存和使用过程中风味稳定、贮存和使用方便、全部溶解而不影响食品外观等优点。这种加工方法特别适合于姜、蒜、葱、香菜等可溶性固形物含量高、精油含量相对较低、对热较稳定的香辛料的加工。

① 一般生产工艺流程（图 6-2）及工艺说明如下：

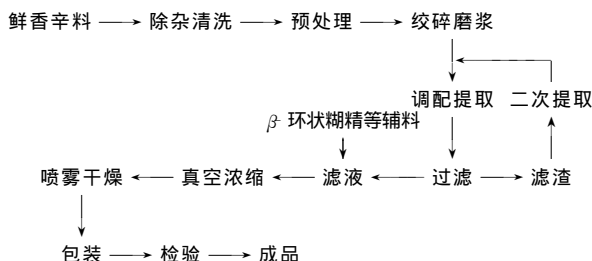


图 6-2 浓缩型粉末香辛料制备工艺

除杂清洗：鲜香辛料经挑选、除去杂质后既可人工清洗，也可采用万能洗菜机进行自动清洗。

预处理：根据不同香辛料的特点进行热灭酶，或利用酶的作用改良性状，如大蒜需进行脱臭处理。

绞碎、磨浆：根据不同香辛料的特点将香辛料绞碎、磨浆。一般粒度控制在 30~80 目之间。粒度大小影响有效成分的提取效率，粒度太大，有效成分溶出较困难；粒度太小，虽有利于有效成分的溶出，但会造成后工序过滤困难。

调配、提取：如果是单一香辛料提取，一般只要调整溶剂用量，如果是复合香辛料的提取则需要按精确比例调配。溶剂用量对提取效果有显著的影响，用量大有利于提取，但增加了浓缩的负担，另一方面不可避免地加大挥发性香味物质的损失；用量太小，不利于可溶性物质的溶出。因此，溶剂用量要根据香辛料的特性来确定，一般控制在 3~8 倍之间。提取方法有如下几种。水煮法：即维持 95~100℃ 水煮提取 1~2h，这种方法简单，设备投入少，提取率相对较高，但挥发性成分损失较大。浸煮法：将处理好的香辛料先在 50~60℃ 的条件下浸渍 3~5h，然后再升温至 100℃ 处理 5~15min。高压蒸汽密封提取法：将调配好的香辛料在压力提取罐中升温至 110~120℃ 提取 0.5~1.0h，这种方法提取率高，但只适合于耐热性较好，而且难提取的香辛料。回流浸提法：这种方法所用溶剂既可以用水，也可以加入部分其他有机溶剂，可提高有效成分的溶出率，而且这种方法对香辛料的香气成分可起到很好的保护作用，但设备投入相对较大。在生产中选用哪一种方案，主要要根据所提取香辛料的特点、产品质量要求而定。

过滤、调配：一般采用转鼓式离心机过滤的方法，滤渣可进行二次提取，第二次提取液可作为第一次提取的溶剂，这样可提高有效物质的利用率和提取液的固形物含量。在提取液中加入固型物 10%~20% 的 β-环状糊精，混合溶解，利用环状糊精的穴洞包接功能，使易挥发性的风味物质和环状糊精生成较为稳定的包接物，防止挥发性的风味物质在浓缩和喷雾干燥过程中损失，并且提高了提取物在贮存过程中的稳定性。

真空浓缩、喷雾干燥：将提取物真空浓缩至固形物含量 35%~50%，具体浓度视提取物性质而定，一般采用单效降膜真空浓缩。浓缩后喷雾干燥至水分 5% 以下，按照规格要求进行包装、检验；如果产品要求不高，也可采用真空干燥、粉碎后再包装的工艺路线。

② 风味姜粉的生产 国外研制成功一种新型调味姜粉，在制取过程中分别提取姜油和姜辣味素，然后按需要制成具有香、辣、甜等不同口味的姜粉，这种姜粉还具有速溶、无渣、营养价值高的优点，非常适于家庭和餐馆使用，工艺流程见图 6-3。

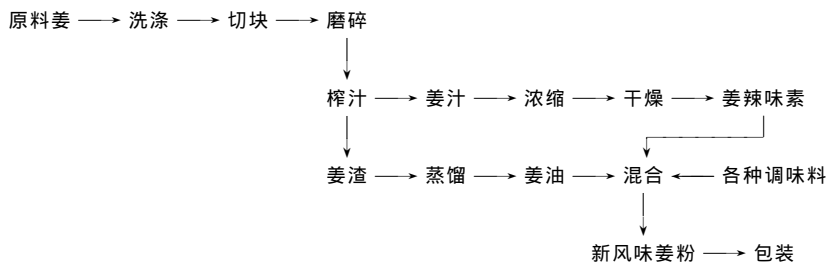


图 6-3 风味姜粉的生产工艺流程

经清洗、去皮后的蒜瓣，室温下稀盐酸溶液浸泡 12~15h，然后捞出蒜瓣，用打浆机破碎，在破碎过程中适量加入一定柠檬酸液，调整浆液 pH 值略显酸性。破碎的蒜粒不能大于 2mm。浸提溶剂选用 35% 的酒精，蒜粒与酒精比例为 0.3~0.5kg/L，在室温下浸提 36~48h。然后用离心机分离，酒精浸提液倒入附有回流冷凝器的蒸馏器中，在 60~70℃ 温度下进行蒸馏，挥发除去酒精，过滤剩余液，即大蒜汁。用 β -CD、明胶、柠檬酸按 10~13:8.5~10:0.5~1 的比例混合，调制成蒜汁脱臭剂，将蒜汁与脱臭剂按 20~25:0.5~1 的比例混合，搅拌均匀，然后于 60~65℃ 温度下静置 8~12min，即得脱臭蒜汁。将该蒜汁真空浓缩至固形物含量 45%~50%，进行离心或喷雾干燥，即得速溶无臭大蒜粉。

③ 速溶卤粉的生产 将香辛料经挑选除杂后，按比例称取，配方（%）如下：生姜 30，花椒 3.0，大蒜 30.0，八角 6.0，葱 8.0，桂皮 12.0，丁香 2.0，豆蔻 3.0，小茴 3.0，砂姜 3.0。将混合物用 5~8 倍的水在 50~60℃ 浸渍处理 5~6h，然后绞碎磨浆，再升温至 95~100℃ 提取 20~30min，离心过滤除渣，在滤液中加入 1.0%~2.0% β -环状糊精真空浓缩至固形物含量 35%~40%，按配比加入适量食盐、砂糖、酱油和稳定剂，混合均匀溶解，再喷雾干燥，包装即可得到速溶卤粉。

（3）蒸馏法提取精油 虽然各种食用香料植物中精油成分的沸点为 150~300℃，但是当将它们的含香部分——根、茎、叶、花、果、籽、皮，经适当粉碎后，均匀地装在蒸馏釜中与水蒸气接触时，从细胞和组织中渗出的精油和水分形成多相混合物，精油与水互不混溶，混合物的蒸气压等于各个组分蒸气压的总和。因此，在精油的蒸气压和水的蒸气压之和等于蒸馏锅内的压力情况下，在低于 100℃ 的温度下，精油就能与水蒸气一起被蒸馏出来，这就是蒸馏法能在比较低的温度下提制精油的基本原理。

对于大部分干燥香料植物的加工多数可采用蒸馏法提制精油。如薄荷、留兰香，芫荽、丁香花蕾、中国肉桂、八角茴香，小茴香、莪萝、迷迭香、胡椒、花椒、百里香、玫瑰、橙花等。蒸馏法设备简单，操作方便，适于就地加工。根据原料性质和设备类型的不同，生产中采用的蒸馏方法有：水中蒸馏、水上蒸馏、水蒸气蒸馏、加压水蒸气蒸馏、减压水蒸气蒸馏、发酵蒸馏等。

水中蒸馏法典型工艺流程如下。

选料→烘干→粉碎→过筛→蒸馏→油水分离→精油

蒸馏法操作要点如下。

粉碎：物料粉碎度是影响蒸馏效果的要素之一。一般说来，物料粉碎得越细，表面积越大，蒸馏效果越好；但若过细，则影响溶剂的穿流，反而不利于蒸气通过和精油蒸馏，而且会吸水结块造成废渣清除困难。一般控制在 30~60 目之间，通过试验，确定一些香辛料的最适粉碎度分别为：八角 60 目，花椒 40 目，丁香 60 目，小茴香 60 目，芥末 30 目。

蒸馏：加水量、蒸馏时间、堆积厚度是影响蒸馏效果的三个主要因素，每种香辛料所含

的精油量是一定的，蒸馏时物料应全部浸于水中，精油通过水介质慢慢浸出来，随蒸气蒸发而挥发。这样，物料与水之间应有一个合适的比例，若加水量太少，物料浸润不充分，易结锅，发生焦糊现象；若加水量太大，则会增加蒸馏时间，耗费燃料，而且原料出油率并不增加，相反馏出液太多，部分精油与水乳化分散，造成油水分离困难，相对损失量增加，不同的香辛料加水量不同，八角、花椒、小茴香分别加 8 倍的水，丁香加 10 倍的水，芥末加 6 倍的水。

堆积厚度：对出油率也有较显著的影响。若太薄，蒸汽通过速度快，渗透原料的作用不强，出油率不高，并且大量蒸汽凝结为水，均匀分散在水中形成乳化小油滴的精油相对损失量增大，致使分离后的精油量降低。但若堆积太厚，蒸汽通过困难，同样也对出油不利。

蒸馏时间：对出油率也有较大的影响，一般蒸馏 1h 出油率可达到 90% 以上，蒸馏 2h 出油率可达到 95%~98%。因此一般蒸馏 2~3h 即可将香辛料中的精油提取出 98% 以上。

油水分离：油水分离是蒸馏法生产香辛料精油工艺方法中一个关键步骤。目前先进的油水分离方法是采用分凝器，即改进的冷凝器和微型池水分离器的组合装置。油的沉降速度与油滴直径的平方、油水密度差成正比，与液体的黏度成反比。提高油水蒸气中油分的浓度，使冷凝后油滴有较大的直径，是实现油水快速分离的主要途径。实现油水快速分离，必须使油在水蒸气中的浓度大约为同温度下油在水中溶解度的 2~3 倍，这样低的油分浓度用分凝的方法就能达到。此外，适当地提高冷凝液的温度，使油水密度差与液体黏度的比值增大，也能提高油水分离的速度。另一方面，香辛料精油冷却至一定温度以后就会和水产生乳化，一旦产生了乳化就难以实现快速分离。因此，采用分凝器实现快速分离精油的条件是有较高的油分浓度和较高的分离温度。

下面介绍几个水蒸气蒸馏法生产香辛料精油的实例。

① 芥末油生产 芥末油是近年来市场上新出现的一种高档调味品，它具有独特的刺激性气味和辛香辣味，具有解腻爽口、去腥杀菌、增进食欲的功效。目前国内生产芥末油工艺主要有两种：一种是采用蒸馏酒的原理及设备，将芥菜籽粉碎，炒拌，静态蒸馏，取其精油，然后再用植物油勾兑；另一种是将芥菜籽粉碎，经水发制，放在带搅拌及冷凝器的不锈钢反应釜中动态水蒸气蒸馏，馏出物用植物油萃取，精制后即为成品。后者提取精油得率比前者高出 15% 左右。无论采用哪种工艺，其原理均为芥菜籽粉碎后，在水中保持一定的温度水解，芥末中的前体物质——芥子苷在芥子酶的催化下产生具有强烈辛辣刺激味的烷基异硫氰酸酯，然后蒸馏，即得芥末精油——芥子油。

静态蒸馏法生产芥子油的主要设备为冷热缸、磨碎机、蒸馏器、油水分离机、浸泡缸、调配缸、灌装机、贴标机。芥末油配方：植物油 99%，芥末精油 0.1%~1%。工艺流程见图 6-4。

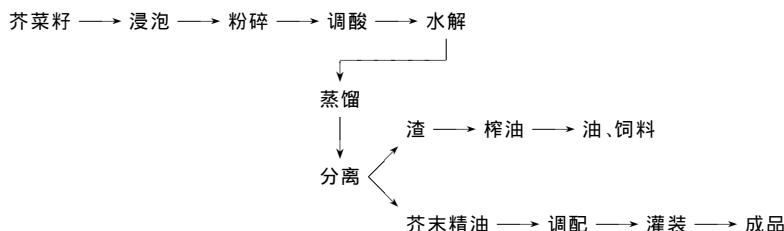


图 6-4 静态蒸馏法生产芥子油工艺流程

选择籽粒饱满、颗粒大、颜色深黄的芥菜籽为原料，将芥菜籽称重，放入 6~8 倍 37℃ 左右的温水中，浸泡 25~35h。浸泡后的芥菜籽放入磨碎机中磨碎，得到颗粒度 30~60 目的芥末糊，用白醋调整芥末糊的 pH 值为 6 左右，放入水解缸中在 80℃ 左右保

温水解 2~2.5h, 注意水解应在密闭容器中进行, 避免辛辣物质挥发损失, 影响产品得率与质量。水解后的芥末糊放入蒸馏装置中, 采用水蒸气蒸馏法, 将辛辣物质蒸出, 蒸馏后的渣可用于榨油, 馏出液为油水混合物, 用油水分离机将其分离, 得到芥末精油。将芥末精油与植物油按配方比例混合搅拌均匀, 即为芥末油, 将芥末油灌装于预先经清洗、消毒、干燥的玻璃瓶内, 贴标, 密封, 即为成品。芥末油应为浅黄色油状液体, 具有极强的刺激辛辣味及催泪性。芥末油应放在阴凉避光处, 避免与水接触, 否则易发生化学反应, 影响产品质量。

动态蒸馏法的工艺流程如下。

芥菜子→粉碎→水浸→水蒸气蒸馏→收集馏出液→植物油萃取→油水分离→检验→成品

芥菜子粉碎时必须干燥、无草根和土、砂等, 最好现用现磨, 不要受潮, 应放在干燥处, 其粉碎粒度为 30 目。在 0.5t 不锈钢反应釜中加入 200kg 水, 然后在搅拌下少量多次加入 100kg 芥末粉, 到其为糊状物时继续搅匀约 5min。盖严釜盖, 75℃保温 2h, 需间歇搅拌多次。向反应釜中通入蒸汽, 经蒸汽夹带芥子油与蒸汽混合蒸出, 通过冷凝器后变成油水混合物后一起流出。流入预先放有 35kg 植物油的萃取罐中, 得芥子油蒸馏水混合物 200kg。芥子油微溶于水, 易溶于植物油, 经搅拌萃取后可使芥子油完全溶于植物油, 一般搅拌 0.5h。搅拌萃取后, 将油水混合物静置, 油水分层, 用虹吸法将水抽出或用离心式分离机分离, 即为成品。成品中芥子油含量为 1%~1.2%, 过氧化值<0.15%, 酸值<4。

② 桂油的生产 肉桂油(简称桂油)的主要成分为肉桂醛, 含量达 80%~95%, 其余为乙酸肉桂酯、水杨醛、丁香酚、香兰素、苯甲醛、肉桂酸、水杨酸等。天然桂油主要用于医药、食品、饮料、香料香精行业, 最大用量为软饮料业和口香糖, 美国可口可乐、百事可乐已采用中国桂油作为辅料。随着人们物质生活水平的提高, 国内对桂油的需求量特别是在食品调味领域中的应用将会逐年增加。

桂油生产的典型工艺流程见图 6-5。

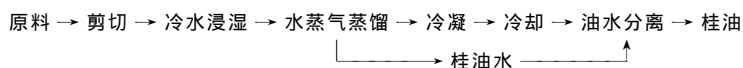


图 6-5 桂油生产的典型工艺流程

桂油生产采用水蒸气蒸馏法, 其蒸馏工艺发展大体经历了三个阶段: 第一阶段为传统水蒸气蒸馏法, 其工艺简单, 设备简陋, 得率低, 仅为 0.13%~0.14%, 资源浪费严重; 第二阶段为直接水蒸气蒸馏法, 得率可达 0.18%以上, 但油水分离设备多, 占地面积大, 投入相对较大; 第三阶段采用复馏工艺, 该工艺采用双锅串蒸、连续多次分离的手段, 使桂油得率大大提高, 达到 1.10%, 能耗大大降低。

采用复馏工艺方法时, 先将桂枝叶剪碎, 再用粉碎机粉碎至 30~60 目, 将粉碎好的桂枝叶放入蒸馏釜中, 加水量为桂枝叶的 8 倍左右进行蒸馏, 蒸馏时间控制在 2~3h。将蒸馏出的油水蒸气混合物放在分凝器中分离。成品桂油为淡黄色澄亮透明油状物, 香味为浓甜五香略带蕉香。酸值≤15.0, 羰基化合物含量≥80%。不同产地的桂油其主要成分有较大的差异, 见表 6-50。

③ 八角茴香油的生产 八角茴香油是选用优质天然八角茴香提取而制成的, 具有特殊的香气和甜味。它用途广泛, 使用方便, 可用于各种灌肠、罐头, 鱼、肉类加工, 烹制红烧鱼、肉; 在做馅、丸子和炸酱时, 加入适量八角茴香油有明显的调香作用。用它可为各种烤、涮食品增添美味, 是家庭、餐馆最普遍使用的香料调味油。工艺流程如下。

干八角果实→粉碎→过筛→水蒸气蒸馏→八角茴香精油

表 6-50 不同地区桂油组分/%

主要成分	广东 桂叶油	广西 桂叶油	福建 桂叶油	广东 桂叶油	广西 桂皮油	主要成分	广东 桂叶油	广西 桂叶油	福建 桂叶油	广东 桂叶油	广西 桂皮油
苯甲醛	2.3	6.3	2.7	1.1	2.3	乙酸桂酯	1.4	5.8	0.5	3.1	5.4
水杨醛	1.3	3.1	0.4	0.3	1.8	桂酸乙酯	0.2		8.6		
苯乙酮	0.6	1.1	0.7			α -姜黄烯		1.9			
苯乙醇	0.3	1.2		0.2	0.4	α -甲氧基	7.9	4.2	5.3	2.8	2.5
氢化桂醛	1.0	1.6	0.3	0.8	0.9	肉桂醛					
异龙脑	0.2	1.2	1.4	0.2	0.3	α -杜香烯				0.2	0.7
顺式桂醛	0.6	2.4	1.0	0.7	0.6	古巴烯	0.2	2.2	0.1	0.9	1.0
反式桂醛	81	54.6	0.6	84.1	73.2	苯甲酸苄酯		2.9			
香豆素	0.3	0.3	73.6		0.7						

将干燥的八角茴香粉碎，过 30 目筛网，将粉碎料加入到蒸馏锅中，直接用蒸汽加热，通入蒸汽压力达到 340kPa 左右，这样精油与水蒸气一起被蒸馏出来，通过冷凝器到油水分离器将精油分离出来。其出油率为 10%~12%。八角茴香油为无色至淡黄色液体，具有浓郁的八角特征香气，相对密度（20℃）0.980~0.994，凝固点 $\geq 15^{\circ}\text{C}$ 。全溶于 1.5~3 倍体积 90%乙醇中。

八角茴香油不宜久存，否则其茴香脑含量会降低，对烯丙基苯甲醚含量会增高，油的理化性质也会发生变化，但在油中加入 0.01%的丁基羟基甲苯，可使其稳定；八角茴香油宜包装在玻璃或白铁皮制的容器内，存放于 5~25℃、空气相对湿度不超过 70%的避光库房内。

八角茴香精油在不同食品中的使用量为：调味料 96~5000mg/kg，肉类制品 1200mg/kg，焙烤食品 490~500mg/kg。

（4）超临界 CO_2 萃取法生产香辛料精油 超临界流体萃取技术兼有蒸馏和萃取双重功能，可用于有机物的分馏、精制，特别适用于难分离同系物的分馏精制，也适于分离热不稳定物质。因此该技术非常适合于香辛料精油的生产。超临界流体萃取与常规提取法相比其产品更具特色，因水蒸气蒸馏法和有机溶剂提取法都需要高温，导致热敏性风味物质的变化，同时，有机溶剂提取法不可避免地造成溶剂在产品中的残留。而超临界流体只需改变其温度和压力，就改变了超临界流体的溶剂性质，根据不同压力或温度，选择萃取物的范围不同，低压下可萃取低分子精油成分，随着压力的升高，可萃取物质的范围也随之扩大。

超临界流体中有机物的密度随压力增高而上升，随温度升高而下降，特别是在临界点附近压力和温度的微小变化都会引起气体密度的很大变化。在超临界流体中物质的溶解度在恒温下随压力升高而增加，而在恒压下溶解度随温度升高而下降，这一性质有利于从物质中提取某些易溶解的成分；而超临界流体的高流动性和高扩散能力，则有助于各成分之间的分离，并能加速溶解平衡，提高萃取效率，随着超临界萃取研究领域的不断拓宽，超临界萃取的工艺及设备不断革新，现在的分离技术已由过去的单一分离器发展为多级串联分离器，由同原料可以生产不同等级的产品。

超临界 CO_2 萃取法（super critical fluids CO_2 ，SCF CO_2 ）与萃取物分离后只要重新压缩就可循环使用。超临界流体萃取技术是高压技术，对设备要求较高，在食品中选用超临界 CO_2 为萃取剂，符合食品卫生标准。 CO_2 具有纯度高、化学稳定、无毒、无致癌性、沸点低、便于从产品中清除、廉价易得等优点。

超临界 CO_2 萃取香辛料精油的一般步骤为：原料经除杂质、粉碎或压片后，装入萃取器；流体 CO_2 由 CO_2 储罐供给，然后通过高压泵增至理想压力，并经加热器加热至特定温度，使其在通过萃取器之前处于超临界状态。超临界 CO_2 由下而上流经萃取器，原料中的

可溶性成分进入超临界 CO_2 相, 经调节压力和温度, 使超临界 CO_2 的密度降低, 可选择性地使萃取物在分离器中分离出来; 含脂产品在低压下不溶于 CO_2 , 沉淀于分离器的底部。萃取液由第一分离器经减压后流入第二分离器。 CO_2 经第二分离器后, 回收循环使用或排放掉, 压力通过半自动压力阀调节, 温度通过热交换器调节, 热载体一般用热水或水蒸气, 降温可选用冷水或盐水等。

下面介绍几个超临界 CO_2 萃取法生产香辛料精油的实例。

① 超临界 CO_2 连续萃取蒜油 大蒜中含有大蒜精油, 其主要组分为有机硫化物 (其中较重要的组分是大蒜素, 如在福建大蒜约占大蒜的 0.37%), 这些物质使大蒜具有消炎、抗癌、抗菌、降压、治疗心脑血管疾病等药效, 但大蒜的含硫化合物使大蒜具有特殊臭味和辣味, 直接食用胃不舒服, 使其用途受到很大限制, 从大蒜中提取药用的蒜油, 脱去大蒜辣臭味, 提高大蒜的使用价值, 一直受到科技工作者的极大关注。

超临界 CO_2 萃取法尤其适宜热敏性组分或食用、药用组分的萃取。大蒜精油能溶于不太高压力的超临界 CO_2 中, 而大蒜中的糖分、蛋白质等若要溶于超临界 CO_2 中必须有很高的操作压力, 因而超临界 CO_2 萃取大蒜头可直接获得纯净、高品质、高得率的蒜油。资料报道, 大蒜头超临界 CO_2 萃取可获得 3.77g/kg 蒜油, 为乙醇溶剂法的 1.38 倍, 精油中含蒜素 40.3%。从获取蒜油的得率和品质上讲, 超临界 CO_2 萃取法是最有效的。目前萃取釜实施间歇釜式操作, 常压下开釜盖加卸蒜头原料或渣, 关釜盖加压萃取, 这是不经济的操作模式, 限制了工业化生产。有人把蒜头捣碎成浆状可流体, 实施高压萃取釜不卸盖、不卸压操作, 但蒜泥黏度太大, 使之在高压釜内与流动相 CO_2 接触的流动特征模拟和放大困难。此外, 蒜头规模化打浆过程会放热, 蒜素损失严重, 失去了超临界流体萃取高得率、高品质的优势。因此单纯采用超临界 CO_2 法连续萃取蒜油难于实现工业化。

现在改进的办法是: 由溶剂浸出与 SCFCO_2 提纯结合的提取, 先用乙醇浸出大蒜, 获取大蒜浸出液; 大蒜浸出液由泵送入高压萃取釜, 经 SCFCO_2 连续萃取分离大蒜精油, 该工艺实现了超临界 CO_2 高压萃取连续稳定操作, 两种方法的结合, 保持了两者原有长处而回避了它们的短处。

工艺流程如下: 鲜大蒜→去皮、切粒→乙醇浸提→乙醇蒜液→超临界萃取→大蒜精油

上述处理过程中, 先将鲜大蒜清洗, 去皮, 用斩拌机将蒜片切成 2mm 左右的小粒。用 70% (体积比) 乙醇浸泡蒜粒 (蒜粒: 乙醇比为 1~0.8: 1.0), 密封浸泡 5~7h, 过滤分离出蒜液, 供超临界萃取作为原料液。采用连续进料, 一级萃取, 一级蒸发分离的超临界 CO_2 连续萃取的工艺流程。提取温度控制在 35~40℃, 提取压力控制在 10~14MPa, 在此条件下对蒜素的提取率可达到 90% 以上, 提出的蒜油保持了鲜大蒜的风味。蒜油为无色至浅黄色、澄清透亮的液体油状, 具有浓郁的鲜大蒜香味, 蒜油中蒜素含量 $\geq 50\%$ 。

乙醇浸出和超临界 CO_2 连续萃取结合提取蒜油的工艺, 蒜油得率比单纯用乙醇浸出法高, 与单用超临界萃取法相比, 可确保高压萃取釜在不卸压的条件下连续稳定操作, 便于工业化生产。超临界 CO_2 萃取的工艺条件对蒜素提取率的影响见表 6-51 和图 6-6、图 6-7。随着两者的升高提取率升高, 但存在一个适宜的操作压力和 CO_2 气量, 气量增大, 适宜的压力可减少。

表 6-51 SCFCO_2 提取蒜素过程的物料衡算

序 号	实验条件			闪蒸釜的萃取物		萃取残液		损失率 $\eta/\%$
	温度/℃	压力/MPa	CO_2 量/L	体积/ m^3	蒜素浓度/(mg/kg)	体积/mL	蒜素浓度/(mg/kg)	
1	35	10.5	500	14	8.46	81	0.117	0.84
2	35	14.0	400	12	9.61	85	0.152	0.94
3	35	16.0	300	12	9.93	85	0.11	0.55

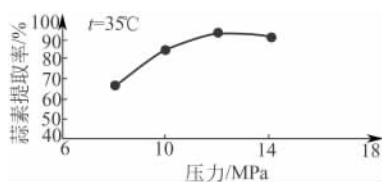
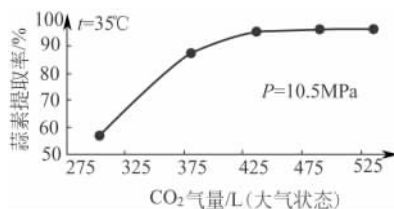


图 6-6 压力对蒜素提取率的影响

图 6-7 CO₂ 气量对蒜辣素提取率的影响

② 超临界 CO₂ 萃取茴香油 国内外生产茴香油采用水蒸气蒸馏法和有机溶剂提取法，而超临界提取茴香油，其产率和质量优于蒸馏法和溶剂法，并具有原料的芳香味。其操作要点如下：茴香在萃取前先冷冻，再粉碎成一定细度的粉末；然后将原料置于萃取器中，开始供给超临界 CO₂。萃取条件为：压力 30~35 MPa，温度 35~45℃。超临界 CO₂ 由下而上流经萃取器，此时茴香油被提取，提取液经减压阀减压后流到第一分离器，含脂产品在 7 MPa 左右的压力下不溶于 CO₂，沉淀于该分离器底部。提取液由第一分离器经减压后流入第二分离器，含油产品在 2 MPa 左右的压力下不溶于 CO₂，此时温度控制在 20℃ 左右，含油产品沉淀于分离器的底部。CO₂ 经第二分离器后回收循环使用或排放掉。

(5) 溶剂法生产香辛料精油树脂 精油树脂中除含有挥发性的精油外，还含有不挥发性的辛辣成分、色素、脂肪和其他溶于溶剂中的物质，因此精油树脂更能代表香辛料中的有效成分，香气和口味比较平衡，且比较完整。在国外食品制造业中都趋于使用精油树脂代替食用植物香料粉末，主要有以下优点：卫生，在制造过程中使微生物丧失生长繁殖能力，且在精油树脂中微生物无法生存；利用率高，精油树脂能将植物香料中的绝大部分赋香成分提取出来，使用中可分散均匀，呈味能力强，对加香产品无斑点，无外观颜色变化，提高存放期；易保存，精油树脂体积小，因其活性成分被脂肪包围，使氧化机会少，又由于精油树脂中含有天然抗氧化成分，对其稳定性有很大好处；方便，制成的精油树脂使用、管理极为方便，且经济、实用。

① 精油树脂生产一般工艺流程

原料→清洗→破碎→浸提→过滤→溶剂回收→醇提→分离乙醇→浓缩→成品

② 浸提溶剂的选择 主要根据香辛料有效成分的性质和产品质量要求而定，一般可选用石油醚、丙二醇、酒精、甲醇等有机溶剂。

③ 操作要点 原料清洗干燥后，破碎成小颗粒；视原料的种类、大小决定浸提的时间和次数。一般每次浸提 25~50 min，每批原料浸提 2~3 次；几次提取的溶剂混合、过滤后，加入到蒸馏装置中蒸馏，回收溶剂，剩下的液体经浓缩后即浸膏；将浸膏用酒精再进行一次萃取，分离酒精，即为精油树脂。

(6) 香辛料精油的微胶囊化技术 微胶囊技术是利用成膜材料把气体、液体或固体包埋形成微小粒子的技术。所谓微胶囊，一般指以薄膜状聚合物为壁材包裹气态、液态或固态芯材的微型容器或包装物。香辛料微胶囊是微胶囊技术中的一个分支，它是指以香精香料为芯材的微胶囊。由于形成微胶囊后物质有着许多独特的功能，因此这项技术已经得到广泛应用并展现出良好的发展前景。香精香料微胶囊的制备方法有以下几种。

① 喷雾干燥法 喷雾干燥法是将芯材首先乳化分散在壁材溶液中，然后在热气流中雾化，使水等溶剂迅速蒸发除去，壁材固化包埋芯材，形成包含有芯材的固体粉末。理想的喷雾干燥法壁材应具有较高的溶解性、乳化性好、成膜性好、干燥性能好、浓溶液黏度较低及经济性好的特点。阿拉伯胶和麦芽糊精、玉米糖浆的组合被认为是用于香味物质包埋的一种

特性优良、成本较低的优秀壁材。乳化-喷干燥法是在食品中应用最为广泛的方法，其操作灵活、成本低廉、生产设备易得、包埋量大、生产能力高、具有较好的产品质量，而且适宜连续化、自动化的工业化大生产。该法缺点是包埋率低、设备尺寸大、价格高、动力消耗大。

② 挤压法 该法是目前最受推崇的制备香辛料微胶囊的方法，它是将芯材物质分散于溶化了的糖类物质中，然后将其挤压通过一系列模具并进入脱水液体，这时糖类物质凝固变硬，同时将芯材物质包埋于其中，得到微胶囊产品。在挤压法中芯材基上是在低温下操作，故对热不稳定物质的包埋特别适合，该方法已在胶囊化香辛料、维生素 C 等产品上得到广泛的应用。

③ 凝聚法 该法是将芯材首先稳定地乳化分散在壁材溶液中，然后通过加入另一物质，或者调节 pH 和温度，或者是采用特殊的方法，降低壁材的溶解度，从而使壁材自溶液中凝聚包覆在芯材周围，实现微胶囊化。因操作条件的不同，凝聚法又分单、复凝聚法两种。单凝聚法是指以一种高分子化合物为壁材，将芯材分散其中后加入凝聚剂（如乙醇或硫酸钠等亲水性物质）后，由于大量的水分与凝聚剂结合，使壁材的溶解度下降凝聚成微胶囊。复凝聚法是指以两种相反电荷的壁材物质作包埋物，芯材分散于其中后，在一定条件下两种壁材由于电荷间的相互作用使溶解度下降凝聚成微胶囊，所制得的微胶囊颗粒分散在液体介质中通过过滤、离心等手段进行收集、干燥，使微胶囊产品成为可自由流动的分散颗粒。凝聚法工艺较简单，易控制，可制成十分微小的胶囊颗粒，粒径不到 $1\mu\text{m}$ 。但这种方法成本高，妨碍了其应用和推广。

④ 分子包埋法 该法是利用 β -环糊精做载体，在分子水平上进行包埋。 β -环糊精是由 7 个吡喃葡萄糖通过 α -1,4-糖苷键连接而成的，构成油饼形，具有中空结构，它的中心具有疏水性，而外层则呈亲水性。因此许多疏水性的风味物质、色素和维生素能取代它中心的水分子而和它强烈地络合。包埋方法一般有饱和水溶液法和固体混合法（研磨法）两种。

饱和水溶液法，先将环糊精用水加温制成饱和溶液，加入芯材，充分搅拌至完全形成复合物，通过降低温度，使复合物沉淀，与水分离，再用适当溶剂洗去未被包结的物质、干燥。

固体混合法（研磨法），环糊精加溶剂 2~5 倍，加入被包埋物，在研磨机中充分搅拌混合成糊状，干燥后用有机溶剂洗净即可。此法的优点在于在干燥状态下产品非常稳定；具有良好的流动性；良好的结晶性与不吸湿性；可节省包装和贮存费用；无需特殊的设备，成本低。不足之处在于包埋量低，要求芯材分子颗粒大小一定，以适应疏水性中心的空间位置，而且必须是非极性分子，小分子的短链脂和酚不适合于这一方法。另外，对于水溶性香精的包埋效果较差。

⑤ 空气悬浮包埋法 空气悬浮包埋法又称流化床法或喷雾包衣法。将芯材分散悬浮在空气流中，然后在包裹室内将壁材喷洒于循环流动的芯材粒子上，即芯材颗粒表面，可包上厚度适中且均匀的壁材层，从而达到微胶囊化的目的，此法适用于大规模的生产。

下面是一个微胶囊化技术生产香辛料油树脂（姜油树脂微胶囊）的实例。

原料预处理：采用鲜老姜（含水率约 87%）作原料，除去杂质及变质部分，清洗沥干后在高速组织捣碎机中打浆，过 20 目筛除去粗纤维，制得姜泥。

油树脂萃取：以 90% 的乙醇为溶剂，将所得姜泥浸渍 24h，然后在连续渗流装置中，室温条件下，以 5mL/min 的流速进行渗流；再将渗流液置于恒温水浴中，在压强 8.4~8.5kPa 及温度 40~45℃ 条件下，减压蒸馏以回收乙醇，制得含水油树脂（含水率 88%）；渗流萃取后的渣也用上述减压蒸馏装置回收乙醇后除去；合并回收溶剂，用 1% 活性炭脱臭

后重新利用。

乳化包裹：壁材采用阿拉伯胶、麦芽糊精和水配制，将其与上述所得含水油树脂在高速组织捣碎机中乳化。此时乳化体系中无水油树脂：食用胶：水=1：1：8；该乳剂在室温下再经均质机乳化，一般采用两次均质乳化，第一次 10～20MPa 均质 6min，第二次 30～40MPa，均质 9min，得均匀稳定的 O/W 型乳剂（乳剂含水率 80%）。

脱水干燥：将上述乳剂加热到 40～45℃，泵入喷雾干燥机中进行低温雾化干燥；泵压强 0.2MPa，喷嘴孔径 1mm；干燥机进风温度 80℃，出风温度 50℃，制得粉状生姜油树脂微胶囊。该微胶囊中含水率 3.81%；芯材包埋率 96.76%；收率 95.88%；有效成分含量 1.62%；乙醇残留量 4.5mg/kg；粒径为 39.5μm。

6.1.1.5 香辛料的应用

香辛料在食品工业中扮演着重要的角色，各种加工食品都离不开香辛料。香辛料可单独使用，也可多种配合使用以发挥其特有的矫臭、赋香的作用，使食品呈现特有风味，增加其嗜好性，同时还有呈色抑菌、抗氧化和调节人体机能等作用。

(1) 天然香辛料在食品加工中的应用

① 在酱油及醋类发酵产品中的应用 酱油和醋都有酿造制品特有的香气和口味，但是如在这类制品中使用食用香料产品，将会使制品具有不同的风味和使用目的。如以生姜油树脂为主体配制的姜味醋，以辣油和其他香辛料调配的辣酱油，都是餐桌上受人喜爱的调味作料；如果在这类酿造制品中添加一些能帮助消化，有抑菌作用的香辛料，不仅有调味作用，又有保健效果。

② 在肉制品、腌渍品中的应用 由于肉制品都有不同程度的膻味和异味，因此长期以来肉制品中添加香辛料已经成为习惯。肉制品中添加的食用香料植物根据肉种的不同而异，详见表 6-52。

表 6-52 不同肉类与混合调味料

肉 种	食 用 香 料
牛肉	胡椒、众香子、肉豆蔻、斯里兰卡肉桂、生姜、大蒜、芫荽、洋葱、小豆蔻、肉豆蔻衣
猪肉	胡椒、肉豆蔻、肉豆蔻衣、众香子、丁香、月桂、百里香、鼠尾草、芹菜子、洋葱、大蒜
羊肉	胡椒、肉豆蔻、肉豆蔻衣、斯里兰卡肉桂、丁香、众香子、鼠尾草、月桂、生姜、芫荽、牛至
鱼肉	胡椒、生姜、洋葱、大蒜、肉豆蔻、芫荽、芹菜子、众香子、芥菜子

在肉类加工制品中，以肉类罐头使用调味料最为普遍。调味罐头也是肉类罐头品种中数量最多的一种。一般是将经过整理、预煮或油炸、烹调的肉料装罐后，再加入调味汁液，如五香、辣味、咖喱、茄汁、豉汁、浓汁等。由于调味液的不同，使制成的调味罐头具有各自的特征风味和香气，

③ 在糖果、焙烤食品、快餐食品、方便食品中的应用 在以上食品中使用的香辛料有香英兰豆、罗勒、胡椒、肉桂、众香子、月桂、茴香等。

④ 在饮料和含醇饮料中的应用 甜橙、白柠檬、柠檬、肉豆蔻、薄荷、陈皮、桂花、生姜、桂皮、八角、香英兰、芫荽等可赋予食品新鲜味感和特别的香味，添加于饮料中会产生很好的效果。如在各种药酒中，除配以人参、当归、甘草、鹿茸、杏仁、川芎、黄芪、枸杞、白芍、首乌等中草药外，调以各种香辛料，有助于矫香和改善口感。又如，番茄汁饮料中加欧芹子，芹菜以及胡萝卜等的压榨汁液，使之具有特征风味。可乐型饮料香精常用的香辛料精油有：柠檬油、白柠檬油、甜橙油、桂皮油、肉豆蔻油、橙花油、

表 6-53 主要香辛料在非酒精饮料中用量/(mg/L)

品 种	用 量	品 种	用 量	品 种	用 量	品 种	用 量
众香子	120	斯里兰卡肉桂	5.6	生姜油树脂	79	黑胡椒	30
大茴香	2~33	丁香	20~1000	芥菜子	350	白胡椒	5.9~140
罗勒	2.5	丁香精油	3.1	薄荷	99	迷迭香	700
小豆蔻	3.0	胡荽子	7.4	肉豆蔻	700	迷迭香精油	3.8
芹菜子	0.37~1000	胡荽子精油	3.1	肉豆蔻精油	14	香荚兰豆	420
芹菜子精油	11.0	莳萝	1.8	肉豆蔻衣	350	香荚兰豆油树脂	190
中国肉桂	5.0	生姜	17~40	肉豆蔻香精油	6.0		

芫荽油,以及一定量的香兰素。现就其主要品种在非酒精饮料中使用的浓度列于表 6-53,以供参考。

香辛料精油在含醇饮料的调味作用和使用情况,可从白兰地香精配方表 6-54 及国外颇受人们欢迎的橙皮酒 (orange curacao) 的配方表 6-55 中得到了解。

表 6-54 白兰地香精配方/g

成 分	用 量	成 分	用 量
香兰素	8.7	精制康酿克油	118.0
丙酸乙酯	63.8	琥珀酸二乙酯	692.0
乙酸乙酯	70.2	朗姆酒香基	49.3
共 计	1000.00		

在国外流行一种含有碳酸气的姜啤饮料,其主要品味来自生姜油树脂,而生姜气息为柑橘和其他辛香料所谐调。姜啤有两个类型,其香气取决于姜汁香精。这种香精的配制取决于生姜油树脂的质量和它的溶解度及和谐调的其他精油品种,此外还要添加焦糖色素,使最终产品带有人们喜爱的色泽,其含糖量 8%~10%,pH 为 2.7~3.1,二氧化碳含量为 3.5~4 倍容积。此外还有类似含有生姜油树脂、柑橘类和其他香辛料经发酵制成的姜啤,在国外亦颇受欢迎。

表 6-55 橙皮酒配方/g

成 分	用 量	成 分	用 量	成 分	用 量
苦橙皮(玳玳皮)	47.50	芫荽子	17.00	小豆蔻子	2.75
甜橙皮	22.50	生姜	15.00	黑香豆	1.00
岸拉索橙皮(Curacao orange peels)	15.00	肉桂	8.75	藏红花	1.00
柠檬皮	17.00	丁香	10.75	乙醇	720.00
橙花	15.00	当归子(augelica seeds)	10.76	水	1000.00
薄荷草	25.00				
合 计	1977.75				

(2) 常见的复合香辛调料及其应用 香辛料用于食品调味时,除少数种类可单独使用外,绝大多数需根据不同原料、不同烹调方法及不同口味要求配合使用。复合香辛调料是多种香辛料是按一定配比组合而成的,具有特殊香气和味感,同时可赋色。目前市售复合香辛料,常见品种有咖喱粉、五香粉、最佳香料、十三香、调馅王和炖肉料等。其配方无统一标准,各厂家均有各自配方。中国传统名吃名肴,如德州扒鸡、黄家烤肉等均以其特殊、秘制之调料包来调和滋味。其实,香辛料综合应用是个十分复杂的课题,要搞清针对什么原料,

调配何种香辛料及投加多少量是极为困难的，或者说很难有绝对科学的配方。但应用香辛料又有一些规律可循，只要搞清各料的味道特征、一般添加量等知识，尽可在一定范围内任意调配。除葱、姜、蒜、辣椒外，若用于酱、卤、烧、扒等长时间烹调技法制作的菜肴，香辛料投加总量一般在 0.08%~1% 之间即可。过量则产生药味，影响食欲及风味。若反复使用的老汤或卤汤，投加量有递减趋势，一般可掌握在 0.5% 以下。

① 咖喱粉 咖喱起源于古印度，词源出于泰米尔族，意即香辣料制成的调味品。是用胡椒、肉桂之类芳香性植物捣成粉末和水、酥油混合成的糊状调味品。18 世纪，伦敦罗斯·布勒威公司把几种香辣料做成粉末来出售，便于携带和调和，大受好评，特别是放入炖牛肉中，令人垂涎欲滴。于是咖喱不胫而走，传遍欧、亚、美洲。

目前，世界各地销售的咖喱粉的配方、工艺均有较大差异且秘而不宣，各生产厂家均视为机密。仅日本就有数家企业生产不同配方的咖喱粉，且都有自己的固定顾客群。咖喱粉虽然诸家配方、工艺不一，但就其香辛料构成来看大约有 10~20 余种，并可分为赋香、赋辛辣、赋色三个类型。赋香原料，如肉豆蔻及其衣、芫荽、枯茗、小茴香、小豆蔻、众香子、月桂叶等；赋辛辣原料，如胡椒、辣椒、生姜等；赋色原料，如姜黄、郁金、陈皮、藏红花、红辣椒等。一般赋香原料占 40%，赋辛辣原料占 20%，赋色原料占 30%，其他原料占 10%，其中姜黄、胡椒、芫荽、姜、番红花为主要原料，尤其是姜黄不可缺少。咖喱粉又可分为强辣型、中辣型、微辣型，各型中又分高级、中级、低级三个档次，颜色金黄至深色不一。

a. 咖喱粉配方。见表 6-56。

表 6-56 咖喱粉配方/%

香辛料	配方一	配方二	配方三	配方四	配方五	配方六	配方七	配方八	配方九
姜黄	30	35	40.5	45.7	20.0	30	20	30	32
芫荽	10	5.2	16.0	22.8	37.0	22	26	27	24
枯茗	8	9.0	6.5	5.7					
白胡椒	5		5.0	3.4		5		4	5
黑胡椒	5		4.6	3.4			5		
葱	5								
陈皮	5								
胡卢巴	3	1.7		4.0	4	10	4	10	
肉豆蔻	3	1.7		2.0					
肉桂	3				4.0			2	
甘草	3	5.2							
小豆蔻	3	1.4	6.5	5.7	5.0	12	12	5	12
辣椒	3	1.7	0.8	0.6	4.0	6	6	4	1
月桂叶	2		3.2	1.2					
小茴香	2				2.0	2	7	2	10
丁香	2	44		3.4	2.0	2	2	2	4
姜	2		2.4	1.3	4.0	7	10	4	
葛缕子	2								
大茴香	1.0					10	2	8	2
大蒜	1.0								
众香子	1.0		1.6		4.0				
百里香	1.0								
芥菜子		8.7	11.3						
芹菜子			1.6						
肉豆蔻衣								2	
多香果								2	
类型	强辣	微辣	微辣	中辣	强辣	强辣	强辣	中辣	微辣

b. 咖喱粉的应用。咖喱粉用于烹调可赋色添香，去异增辛，促进食欲。可用于多种烹调技法，如炒、熘、烧、烩、炖、煮、蒸等；适用于多种原料，如牛肉、羊肉、猪肉、鸡肉、鸭肉、鹅肉、鱼肉、炸肉、大豆、菜花、萝卜、米饭（日本咖喱饭）等；可直接放入菜肴，也可制成咖喱汁浇淋于菜肴上，或与葱花、植物油熬成咖喱油使用。添加量一般在 0.15%~4%，或根据个人喜好及咖喱粉的辣度酌量添加。现将咖喱粉在烹饪中的应用列表 6-57（表中菜肴成品重量以 500 克计）以供参考。

表 6-57 咖喱粉在烹饪中的应用/g

调 料 量	菜 例	烹调技法	地域	口 感
咖喱粉 20,干辣椒 3,姜 10,葱 20,蒜 10,精盐 5,辣酱油 5,味精 2,白糖 20	咖喱牛肉	炸收	川	味辣香,有咖喱的香气
咖喱粉 10,番茄酱 10,精盐 5,味精 3,姜 4,洋葱 40	咖喱虾段	炸收	鲁	味鲜香辣
咖喱粉 12,盐 5,味精 2,胡椒面 4,姜 5,蒜 8	咖喱鱼片	烧	川	鲜辣
咖喱粉 8,盐 3,蒜 10,姜 4	咖喱菜花	烧	鲁	咸鲜辣
酱油 20,白糖 5,咖喱粉 1,糖精 0.1,安息香酸钠 0.01	咖喱萝卜	腌	鲁	味香甜
红干辣椒粉 0.8,黄酒 1,大蒜粉 0.1,咖喱粉 2,砂糖 1.5,生姜 3,盐 5,洋葱末 3,味精 1	咖喱羊肉	腌	西	有咖喱的特殊香气
鲜姜 10,蒜瓣 5,咖喱粉 15,胡椒粉 1.5,精盐 6,味精 2,辣酱油 10	咖喱菜花	熘	川	咸鲜,且有咖喱的香气

② 五香粉 五香粉也称五香面，是将五种或五种以上香辛料干品粉碎后，按一定比例混合而成的复合香辛料。五香粉是我国最常使用的调味品之一，市售五香粉配方、口味均有较大差异，各生产厂家均有各自配方，且都保密。但其主要调香原料大体有八角、桂皮、小茴香、砂仁、豆蔻、丁香、山奈、花椒、白芷、陈皮、草果、姜、甘草等，或取其部分，或取其全部调配而成。

a. 五香粉配方。见表 6-58。

表 6-58 五香粉配方/%

香辛料	配方一	配方二	配方三	配方四	配方五	配方六	配方七	配方八	配方九
八角	10.5		31.3	55		20		15	20
桂皮	10.5	10	15.6	8	9.7	43	12	16	10
小茴香	31.6	40	15.6		38.6	8		10	8
丁香	5.3	10			9.6		22	5	4
甘草	31.6	30		5	28.9			5	2
花椒		10	31.3		9.6	18		10	5
山奈				10	3.6		44	4	3
砂仁				4			11	4	6
白胡椒				3				6	4
陈皮						6		5	5
豆蔻							11	8	10
干姜				15		5		2	5
芫荽								5	14
高良姜								2	4
白芷			6.2					2	5
五加皮	10.5								5

b. 五香粉的应用。五香粉入肴调味，可赋香增味，除腥解异，增进食欲。其中多种香辛料共同发挥作用，使菜品香味和谐而浓郁。可用于烧、卤、蒸、拌、炸、酱、腌等多种烹调技法，并可用于馅心调制。多用于牛、羊、猪、鸡、鸭、鹅、鱼等动物性原料中，也用于

萝卜、土豆、白菜、芥菜等蔬菜。添加量一般在 0.02%~3% 之间。现将几种菜的五香粉添加量列于表 6-59 中（主料量均为 500g），供参考。

表 6-59 五香粉的添加量/g

五香粉	其 他 调 料 量	菜例	技法	来源
6.5	红糖 15,豆腐乳汁 6.5,姜末 6.5,酱油 2.5,葱 6.5,甜酱 5,花椒 1	荷叶粉蒸肉	蒸	川
0.25	花椒 1,醪糟汁 15,盐 5,料酒 7.5,香油 5,葱 10,姜 7.5	烟熏排骨	熏	川
15	盐 7.5,醋 25	五香大头菜	腌	浙
2.5	白糖 15,味精 3,盐 3,酱油 10,曲酒 5,甘草粉 1,玉果粉 1,辣椒粉 2.5	靖江牛肉干	烤	苏
1.5	盐 8	五香萝卜干	腌	全国
15	盐 8,高粱酒 10	五香萝卜干	腌	全国
3	酱油 15,盐 3,料酒 10,糖 15,葱 10,姜 10,清汤 500,香油 15	五香肉干		鲁
0.5	糖粉 7.5,芝麻 10,盐 2,葱 15,猪油 10,熟面粉 9	包袱饼(馅心)	拌馅	闽
0.25	砂糖 15,绿豆粉 11,猪油 2,香油 3,盐 1,葱 10	豆蓉月饼(馅心)	拌馅	粤

③ 十三香 十三香是指以 13 种或 13 种以上香辛料，按一定比例调配而成的粉状复合香辛料。过去多见于民间，现今已有产品市售，其配方、口味有较大差异。其香辛料构成有八角、丁香、花椒、云木香、陈皮、肉豆蔻、砂仁、小茴香、高良姜、肉桂、山奈、草豆蔻、姜等。十三香风味较五香粉更浓郁，调香效果更明显，但应注意识别真假。

a. 十三香的配方。见表 6-60。

表 6-60 十三香配方/%

香辛料	配方一	配方二	配方三	配方四	配方五	配方六	配方七	配方八	配方九
八角	15	20	25	30	50	40	35	10	17
丁香	5	4	3	5	3	7	8	4	6
花椒	5	3	8	4	7	12	10	11	15
云木香	4	5	4	3	2	1	4	3	5
陈皮	4	4	2		2	3	2	4	2
肉豆蔻	7	8	5	3	3	2	4	5	3
砂仁	8	7	6	5	4	5	8	6	3
小茴香	10	12	8	10	9	7	10	30	15
高良姜	6	5	7	4	4	3	5	4	5
肉桂	12	10	9	12	8	8	9	10	12
山奈	7	8	6	7	2	3	2	3	4
草豆蔻	8			5	2	3	2	4	10
姜	9	8	10	8	4	3	1	6	3
草果		6	7	4		3			

b. 十三香的应用。其用途、用法与五香粉基本相同。

④ 卤水 卤水是用香辛料配以咸味调味品、料酒、汤等浸泡或熬煮制成的复合调味汁。其配方各地均有不同，口味也有较大差异。主要用于浸泡或卤煮猪、牛、羊、鸡、鸭、鹅及其内脏等。现将几种卤水配方列于表 6-61，供参考。

⑤ 其他复合香辛调料及应用

a. 七味辣椒。由花椒、辣椒、陈皮、罂粟种子、芝麻、麻子、紫菜混合制成的物料。用于日本料理中的腌菜、面类、火锅、猪肉汤、烤肉串等。

表 6-61 卤水配方/g

配 料	北方 卤水	广东卤 水(白)	精卤水	广东卤 水(红)	白卤水	配 料	北方 卤水	广东卤 水(白)	精卤水	广东卤 水(红)	白卤水
八角	75	30	70	75	10	花椒		30			10
桂皮	75	30	50	100		南酒	750	250	2500	250	
香味			100			生抽王			5000	1000	
甘草		10	50	25	10	白糖	1000				
草豆蔻			50			冰糖			2100	250	
丁香			15	15	10	优质酱油	1000				
山奈		15	50	25		精盐	125	300			300
陈皮			75	50		白骨头汤			3000	5000	
罗汉果			2个			清水	5000	5000			
姜片	125	100	100	100	5	红曲米				150	
香葱	250		250	250	5	老抽五			1000		
草果		30		25		味精					10

b. 五香盐。由五香粉 100g、八角粉 50g、精盐 500g、白糖 150g 混匀而成，用于粤菜腌渍鸡、鸭、鹅、猪肉、猪排，然后烧制成菜。

c. 淮盐。将五香粉 150g，放入 1000g 炒热的精盐中拌匀即可。主要用于粤菜的盐焗、炸、烤等菜肴的味碟。

d. 盐焗鸡料。将山奈粉 500g，放入 500g 炒热的精盐中炒匀，再放入鸡精 150g、味精 100g 即可。主要用于盐焗鸡。

e. 葱姜油。将花生油 1000g 烧至七成熟，加入由去皮老姜 500g、葱白 250g，精盐 15g 制成的茸泥，炒出香味，倒入碗内，加味精 50g，鸡精 50g，香油 25g 拌匀即可。主要用于白切鸡、白切肉及白煮类菜肴的味碟。

f. 蒜红油。将 500g 蒜泥加精盐 15g 放碗内，加入 2000g 烧至六成熟的红辣椒油即可。主要用于用豆豉调味后的白煮菜肴，如白煮猪下脚料的淋汁。

6.1.1.6 应用香辛料存在的问题

① 香辛料中的一些香味物质在热加工处理过程中易挥发损失。

② 某些香辛料添加量过多对产品质量会产生不良的影响。如芫荽用量过多，会给制品带来化妆品气味；肉桂用量过多，会令人感到香气不雅，豆蔻用量过多，会产生涩味和苦味；月桂过量则味道变苦；香芹、百里香、芥菜用量过多，会产生药品味。

③ 香辛料中的毒性物质

a. 黄樟素或黄樟油素。其化学结构为烯丙基取代的苯，对人的毒性作用为致癌。国外已用法律的形式明文规定为“禁用品”，除此之外还有香豆素，与之有关的调味料首先为黑胡椒，其次为黄樟以及小茴香、肉豆蔻、肉豆蔻衣等，腐烂的生姜中也有许多黄樟素。该物质在鼠体内首先代谢为苯乙醇，然后被激活转化为乙酸盐或硫酸盐而成为致癌物。硫酸盐的双键因其亲电性与 DNA 发生反应，导致病症的发生。此外黄樟素的类似物—— β -细辛脑(β -asaront)也同样可致小鼠结肠癌变。

b. 芝麻酚。该物质来自于芝麻加热的油，浓度为 75mg/kg，试验证明为啮齿类动物的致癌物。

c. 咖啡酸。与该物质相关的香辛料有大茴香、迷迭香、欧洲薄荷、百里香等，对啮齿类动物的致癌浓度为 $>1000\text{mg/kg}$ 。

d. 甘草酸和甘草次酸。该类物质存在于甘草中，后者对细胞具有毒性，如长期食用可导致人高血压和心脏肥大，临床上表现为钠离子潴留和钾离子的排出，使机体极度虚弱和室纤颤。

6.1.2 合成香料

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称为合成香料。目前世界上合成香料已达 5000 多种。常用的产品有 400~500 种。

(1) 合成香料的分类 按官能团分类, 合成香料可以分酮类香料、醛类香料、醇类香料、酸类香料、酯类香料、内酯类香料、醚类香料、酚类香料、腈类香料、烃类香料、缩醛缩酮类香料等。

按碳原子骨架分类, 合成香料可以大体分类如下: 萜类香料、芳香族类香料、脂肪族类香料, 含氮、含硫、杂环和稠环类香料, 合成麝香类香料等。

(2) 合成香料的应用

① 烃类香料 烃类香料主要为芳香烃和萜烯类化合物。烃类香料食用品种不是很多, 主要是用于合成其他香料的原料。

② 醇类香料 该类物质化学性质比较稳定, 存在于许多食物中。不仅是重要的香料, 也是合成其他香料的重要原料。主要用于调配水果香精和酒香精。

③ 酚类香料 这类香料大部分是烟熏液的香成分, 具有烟熏样香味特征, 在应用上它们都可用于烟熏香味的调配, 在肉味香精尤其是火腿香精中应用广泛。

④ 醚类香料 一般低级脂肪族醚有些香气, 而高级脂肪族醚的气息随醚分子中的碳原子数增加而增强到一定限度, 达到限度后再增加碳原子则香气强度减弱。一般脂肪族醚香气远弱于相应的醇类。可是由苯酚或萘酚所形成的醚类衍生物香气却较母体强烈。人们很早就悉知, 在醚类化合物中有许多极为珍贵的香料, 用它来配制各种香水香精和烟草香精。近年发现了不少萜品醚类香料, 已被广泛应用于食用、日用品, 尤在香皂、牙膏、古龙香水、洗涤剂及口香糖、饮料食品中。

⑤ 醛类香料 醛类化合物在香料工业中占有极重要的地位, 著名的“香奈尔五号 (Chanel No. 5)”香水就是醛香型香水的代表作。食用香精中的头香和新鲜感大多是醛类化合物起的重要作用。近代调香发展趋向于强香韵, 调香中广泛采用脂肪醛类香料, 如最近比较流行的花-醛香型, 花-醛-清香香型等, 均采用强烈的醛香表现手法突出现代香韵。许多的醛类不仅直接用于调配各种香精, 同时也是合成其他香料的原料, 如柠檬醛和香茅醛等广泛地用于调配食用、皂用、香水用香精, 也是合成紫罗兰酮、甲基紫罗兰酮、L-薄荷脑和羟基香茅醛等重要香料的原料。

⑥ 酮类香料 酮类化合物在香料工业占有重要地位, 酮类香料约占香料总数的 15% 左右; 低碳脂肪族酮由于香气较弱, 品质欠佳, 很少作为香料直接使用。而在 7~12 碳原子的不对称酮类中, 例如甲基壬基酮、甲基庚烯酮, 由于具有比较强烈的令人愉快的香气。可以直接作为香料使用。在芳香族酮中, 苯乙酮、对甲基苯乙酮都是常用的香料。萜酮和脂环酮在香料中占有重要地位, 由于它们当中很多都是天然香料的主香成分, 所以含量虽少, 但对香气起着重要作用。例如樟脑、薄荷酮、香芹酮、茉莉酮、大马酮、鸢尾酮、紫罗兰酮等, 都是名贵的香料。

⑦ 缩羰基类香料 包括缩醛和缩酮两大类, 是最近发展起来的新型香料化合物。由于它们化学稳定性好、香气温和, 大多具有花香、木香、薄荷香或杏仁香, 可以增加香精的天然感, 深受调香师们的欢迎。

缩醛类化合物是近十几年来发展起来的高档新型香料, 这类化合物具有优于母体羰基化合物的花香、果香, 香气类型较多, 且香气透发、留香持久。只要添加少许, 就可明显增加香料的天然感, 有些香型酷似价格昂贵的天然檀香, 深受消费者青睐。与其他醛类香料相

比,既消除了一些令人不愉快的刺激性气味,香气更加柔和清雅外,还具有极强的扩散能力和稳定的化学性能,在一般的酸碱介质中不分解、不变质,大大提高了其在调香中的使用价值。

目前,国内已商品化的缩醛类香料有乙缩醛、庚醛二甲缩醛、苯乙醛二甲缩醛等数十种。通常醛的缩合反应条件温和、易于操作控制,一般均在常压下进行中温反应,很少有副反应发生,产率也较高,适宜于工业化规模生产。国内已研制成功采用廉价、高效固体催化剂的缩醛生产新工艺,所生产的缩醛产品质量好,可用于配制柑橘、茉莉、柠檬、玫瑰等型食品用香精,也可用于配制酒用香精、烟用香精和化妆品用香精。近年来,随着食用化学品生产消费的迅速发展,食用香料也正面临着难得的市场机遇。缩醛类香料在各种食品、饮料加工中的应用日趋广泛,需求量逐年上升。缩醛香料也可用于配制鸡味、肉味、奶油等食用香精,这些新型的食用香精在方便食品的加工中作为调味品正崭露头角。预计在方便食品调味品生产中,缩醛香料的开发应用有巨大的潜在市场。

⑧ 羧酸及酯类香料 羧酸广泛存在于自然界中。例如甲酸是蚂蚁的分泌物,乙酸是食醋的主要香成分,而草酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、草莓酸、肉桂酸、安息香酸、琥珀酸、酒石酸等,均是以它们的天然来源而命名。它们不但可以作为食品的调味剂,也是合成香料的重要原料。

羧酸酯类是一类极重要的香料。在食用香精中,酯类香料是用途最广,用量最大的一类。以它们为主经合理配伍,可制成各种香型的香精,赋予白酒、无酒饮料,糕点、糖果及其他食品以所需香气。同时,它还广泛用于配制香水、化妆品等香精。由芳香族羧酸和芳香醇制得的酯类,香气一般较弱,但由于这些酯类化合物的沸点较高,并能使香精的成分均匀地蒸发,在调香中做定香剂广泛使用,如苯甲酸苄酯等。

⑨ 内酯类香料 内酯类化合物在香气上与相应的酯类有一定的相似之处,但更有自己的特征香气,具有留香时间长、香气圆润及增香作用。如大部分 γ -内酯具有椰子、桃子等水果香味, δ -内酯往往更富有奶香味,且香气更为柔和。内酯型香料广泛地用于糖果、软饮料、冰淇淋、烘烤食品、人造奶油、糕点等食用香精中,也应用于某些日化 and 烟用香精中。

⑩ 含硫香料 由于含硫香料香味浓郁、阈值低、特征性强,日益受到香料界的青睐。从含硫香料的结构来看,主要可分为硫醇类、硫醚类、硫酯类、缩硫醛类、其他类。

硫醇类化合物大都具有硫黄、大蒜、洋葱、辣根香味,可用于调配大蒜、洋葱、卷心菜、西红柿、肉等食用香精。硫醇中的2-甲基-3-呋喃硫醇是调配肉味香精必不可少的含硫香料,糠硫醇是调配咖啡、可可的重要香料。

硫醚类化合物一般具有洋葱、大蒜、坚果香味,可用于调配芹菜、韭菜、葱、蒜、肉、咖啡、瓜果等食用香精。单硫醚中的甲硫醚、丁硫醚是调配水果香精的重要香料,含呋喃环的二硫醚中二糠基二硫、2-甲基-3-呋喃基二硫、甲基糠基二硫等是调配各种肉味香精的重要香料。

硫酯类化合物一般具有葱、蒜、水果香味,硫代糠酸酯类还具有咖啡、坚果香气,可用于调配蔬菜、水果、咖啡、奶制品、肉、海鲜等食用香精。

缩硫醛类香料一般具有浓郁的葱蒜气息及水果、肉的气味。甲醛二甲硫醇缩醛具有海鲜香味,2-甲基-4-丙基-1,3-氧硫杂环己烷具有肉味,它们可用于调配蔬菜、水果、肉等食用香精。

⑪ 含氮香料 含氮香料特征性强,是调配水果、肉、坚果等食用香精和烟用香精的重要原料,日益受到香料界的青睐。从含氮食用香料的结构来看,主要可分为:吡嗪类、噻唑类、吡啶类、吡咯类、氨基酸类、邻氨基苯甲酸酯类等。

吡嗪类化合物具有坚果、焦糖、烘烤食品的气味,该类香料可用于调配咖啡、可可、花

生、榛子、杏仁味等食用香精和烟草香精。

噻唑类化合物具有坚果香、蔬菜香、焦香、烘烤食品香、肉香，广泛用于调配坚果、肉、可可、巧克力、豆沙等食品香精和烟用香精。

吡啶类香料一般具有清香、青菜香、烤香和烟草香，可用于调配蔬菜、水果、坚果、鸡肉味等食用香精和烟用香精。

吡咯类香料的香气特征各具特色，非常广泛，如 *N*-糠基吡咯具有蔬菜香，2-乙酰基吡咯具有焦香、烤香，*N*-甲基-2-乙酰基吡咯具有咖啡样焦香，吡啶稀释后具有茉莉花香，因此这类香料广泛用于调配蔬菜、水果、坚果、花香型的食用香精及烟用香精。

氨基酸类一般没有明显气味，但它们能够增加香精的鲜味，因此可直接用于软饮料、调味料、肉、牛奶、糖果、烘烤食品中。氨基酸还可作为原料，与还原糖和水解动、植物蛋白通过美拉德反应生产肉味香精，通过该方法生产的肉味香精已经主导国内调味香精的市场。

邻氨基苯甲酸酯类一般具有花香和果香，可用于调配葡萄、草莓、西瓜、柑橘、橙子、桃子味等食用香精和酒用香精。

除上述含氮香料以外，具有可以食用的含氮香料还有几类，这些化合物的气味各具特色，如胺类中的三甲胺具有氨的气味，可用于调配鱼肉香精；酰胺中的 *N*-乙基-2-异丙基-5-甲基环己烷甲酰胺（俗称清凉醇）具有凉香，可用于调配口香糖、雪碧、可乐等食用香精；异硫氰酸酯类中的异硫氰酸烯丙酯具有芥末的辛辣气味，可用于调配芥末、辣根、洋葱、大蒜、韭菜味等食用香精。

6.1.3 食用香精

(1) 食用香精根据用途分类

① 一般食品用香精 主要包括用于软饮料、冰制品、糖果、烘烤食品、奶制品、肉制品、调味品等的香精。

② 酒用香精 主要包括用于白酒、葡萄酒、味美思、白兰地、威士忌、杜松酒、朗姆酒、啤酒、果酒等的香精。

③ 烟用香精 主要有卷烟、雪茄烟、口嚼烟、鼻烟、烟丝、烟片等的香精。

(2) 食用香精的一般组成

① 主体香料 主体香料是在某种食品香精中起主要香味作用的香料。它们的香味与所配制的香精香型相一致。如香蕉香精中的乙酸戊酯、丁酸戊酯；橘子香精中的橘子油、甜橙油；奶味香精中的丁二酮；椰子香精中的椰子醛等。

② 辅助香料 在食用香精中，如果只使用主体香料，不但香料品种少，而且香味也过于单调，往往需加一些辅助香料配合衬托。辅助香料的作用很大，有的在整个香精中起协调作用，有的起变调作用。辅助香料的选择没有固定限制范围，主要依靠经验进行选择。

③ 定香香料 使用定香香料的目的是使食用香精中各种挥发程度不同的香原料，趋向于均匀，以保持食用香精香味稳定和协调。例如，香兰素、乙基香兰素、丁香油、桂叶油等都是常用食用香精的定香剂。

应当指出，所谓主体香料、辅助香料和定香香料，在香精配方中并没有严格的界限。例如，香草香精中的主体香料是香兰素，但香兰素本身又是定香香料；橘子油在橘子香精中是主香剂，但在香蕉香精中它又是辅助香料。

在食用香精中，稀释剂是不可缺少的，常用的稀释剂有蒸馏水、酒精、甘油、丙二醇、邻苯二甲酸二丁酯和精制的菜油、杏仁油、胡桃油、色拉油及乳化液等。

6.1.3.1 一般食品香精

(1) 一般食品香精的分类

① 按香型分类

- a. 果香型。主要包括苹果、香蕉、葡萄、菠萝、草莓、樱桃、桃子、梨子、橘子、柠檬、芒果、甜瓜等香型。
- b. 花香型。主要包括玫瑰、茉莉、橙花、紫罗兰、薄荷、留兰香等香型。
- c. 坚果型。主要包括杏仁、花生、核桃、桑子、椰子等香型。
- d. 豆香型。主要包括可可、咖啡、黑香豆、香荚兰、巧克力等香型。
- e. 奶香型。主要包括牛奶、奶油、白脱、乳酪、干酪等香型。
- f. 肉香型。主要包括猪肉、牛肉、羊肉、鸡肉、鱼、虾、蟹等香型。
- g. 辛香型。肉桂、月桂、丁香、茴香、百里香、小豆蔻、肉豆蔻、花椒、胡椒、葱、姜、蒜等香型。
- h. 其他香型。沙司、香草、焦糖、酱香、菜香、蜜香、可乐等香型。

② 按状态分类

- a. 水溶性食用香精 (aqueous flavor); b. 油溶性食用香精 (oily flavor); c. 乳化食用香精 (emulsion flavor); d. 粉末食用香精 (powdered flavor)。

(2) 一般食品香精的生产及应用 食品香精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。调配没有一定的公式, 调香师的经验起着很大的作用, 其调配程序大体如下。

首先, 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。

其次, 根据加香产品香型的要求, 选择香精的主体香料, 将天然的和合成的主体香料按一定比例混合。构成食品香精的主体香料混合物简称为主体。

再次, 香精的主体配好之后, 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。为了得到一定的香气保留性, 再适当加入一些定香剂。经过一定时间的放置圆熟, 就制得食品香精的基本香型混合物, 此基本香型混合物称为香基。

最后, 将香基用稀释剂稀释后, 经进一步加工处理, 就可制成水溶性香精、油溶性香精、乳化香精或粉末香精。

① 水溶性食用香精的生产及应用 调制水溶性食品香精最常用的溶剂是蒸馏水和95%食用酒精。有时也用少量的丙二醇或丙三醇代替部分乙醇作为溶剂。溶剂用量一般为90%~95%。

水溶性食品香精大部分为果香型香精, 其主要香原料为酯类香料, 同时应用一些其他种类的合成香料和天然香料。在配制果香型水溶性香精时, 橘子、橙子、柚子、柠檬等柑橘类精油往往是不可缺少的。但由于在柑橘类精油中含有大量的萜烯类化合物, 为了提高它在水中的溶解度, 必须进行除萜处理, 除萜处理后的柑橘类精油配制的水溶性香精, 溶解度较好, 外观透明, 性质稳定, 香气浓厚。去萜不良的香精会呈现浑浊。

水溶性香精生产工艺流程见图6-8。

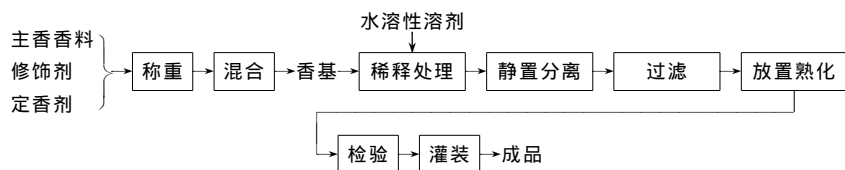


图 6-8 水溶性香精生产工艺流程

水溶性食用香精一般是透明的液体, 其色泽、香气、香味、澄清度均应符合标准。不呈现液面分层或浑浊现象。在蒸馏水中的溶解度约为0.10%~0.15% (15℃), 对20%乙醇的

溶解度约为 0.20%~0.30% (15℃)。在 15~30℃下密闭贮存为宜。

食用水溶性香精主要应用于汽水、果汁、果子露、果冻、冰棒、冰淇淋、酒制品中。用量一般为 0.05%~0.15%。

水溶性食用香精配方举例 (表 6-62~表 6-65)。

表 6-62 玫瑰香精

组 分	含量/份	组 分	含量/份	组 分	含量/份
香叶油	1	苯乙酸苯乙酯	0.05	苯乙醛(50%)	0.05
苯乙醇	7	蒸馏水	32	丙三醇	15
香茅醇	0.5	甲基紫罗兰酮(10%)	0.5	酒精(95%)	43
乙酸苯乙酯	0.5	杨梅醛(10%)	0.1		
丁香香叶酯	0.1	柠檬醛(10%)	0.2		

表 6-63 苹果香精

组 分	含量/份	组 分	含量/份	组 分	含量/份
甲酸戊酯	0.67	香兰素	0.11	柠檬醛	0.05
乙酸乙酯	1.2	蒸馏水	30	苯甲醛	0.09
丁酸戊酯	1.11	香叶油	0.02	酒精(95%)	60
戊酸乙酯	1.11	丁香油	0.05		
戊酸戊酯	5.55	凤梨醛	0.02		

表 6-64 桃子香精

组 分	含量/份	组 分	含量/份	组 分	含量/份
乙酸乙酯	4.12	丙三醇	15	桃醛	3.75
乙酸戊酯	2.5	酒精(95%)	65	香兰素	0.25
丁酸乙酯	1.75	橘子油	2.5	苯甲醛	0.38
丁酸戊酯	4.25	香柠檬油	0.05	桑椹醛	0.05
丁酸香叶酯	0.05	橙叶油	0.11		
庚酸乙酯	0.12	丁香油	0.12		

表 6-65 香蕉香精

组 分	含量/份	组 分	含量/份	组 分	含量/份
乙酸乙酯	0.375	丁酸戊酯	5.25	橙叶油	0.075
甜橙油	0.75	蒸馏水	10	香兰素	0.075
乙酸戊酯	8.25	乙酯丁酯	1.5	丙三醇	5
丁酸乙酯	1.5	丁香油	0.225	酒精(95%)	67

② 油溶性食用香精的生产及应用 配制油溶性食用香精常用的溶剂有精制茶油、杏仁油、胡桃油、色拉油、甘油和某些二元酸二酯等高沸点稀释剂，其耐热性比水溶性香精高。油溶性食用香精所用原料比水溶性香精更加广泛，符合食用要求的天然香料和合成香料均可使用。

油溶性食用香精生产工艺流程见图 6-9。

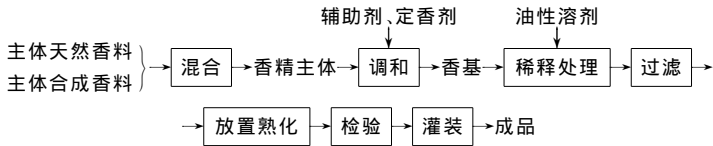


图 6-9 油溶性食用香精生产工艺流程

油溶性食用香精一般是透明的油状液体，其色泽、香气、香味与澄清度均应符合标准，不呈现表面分层或浑浊现象。

油溶性食用香精适用于糖果、巧克力及糕点、饼干等烘烤食品的加香。在糖果中用量约为 0.05%~0.10%；面包中用量约为 0.04%~0.1%；饼干、糕点中用量均约为 0.05%~0.15%。

油溶性食用香精配方举例，见表 6-66~表 6-69。

表 6-66 玫瑰油性香精

组 分	含量/份	组 分	含量/份	组 分	含量/份
香叶油	4.5	柠檬醛	1.0	苯甲醛	0.1
苯乙醇	10	丁香酚	0.3	乙酸乙酯	0.05
香叶醇	6.0	芳香醇	0.5	辛醛	0.05
乙酸香叶酯	0.5	橙花醇	3.0	植物油	74.0

表 6-67 桂花油性香精

组 分	含量/份	组 分	含量/份	组 分	含量/份
桂花净油(10%)	0.5	橙花醇	0.1	苯乙醇	2
乙位紫罗兰酮	1	壬醛	0.2	植物油	96
芳樟醇	0.2				

表 6-68 菠萝油性香精

组 分	含量/份	组 分	含量/份	组 分	含量/份
丁酸乙酯	12	甜橙油	1	橙叶油	0.5
庚酸乙酯	1	丁酸香叶酯	0.25	植物油	76
丁酸戊酯	5.5	香兰素	0.25		
乙酸戊酯	3	凤梨醛	0.5		

表 6-69 杏仁油性香精

组 分	含量/份	组 分	含量/份	组 分	含量/份
苯甲醛	30	香兰素	1	庚酸乙酯	10
洋茉莉醛	1	香豆素	1	甜橙油	1
桃醛	1	α -紫罗兰酮	10	茶油	45

③ 乳化食用香精的生产及应用 乳化香精属于水包油型（O/W）的乳状液体，即分散相（内相）为油相，连续相（外相）为水。乳化液体是一种热力学不稳定体系。

影响乳化香精稳定性的主要因素有：分散相粒子大小、油相与水相相对密度、水相黏度、乳状液粒子电位差、乳化剂的 HLB 值等。

分散相，亦称内相或油相，主要由芳香剂、增重剂、抗氧剂组成。连续相，亦称外相或水相。主要由乳化剂、增稠剂、防腐剂、pH 调节剂、调味增香剂、色素和水等组成。

乳化食用香精生产工艺流程见图 6-10。

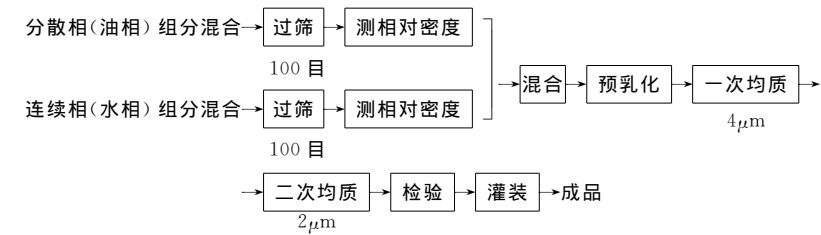


图 6-10 乳化食用香精生产工艺流程

乳化食用香精主要应用于柑橘香型汽水、果汁、可乐型饮料、冰淇淋、雪糕等食品中。用量为 0.1%~0.2%。

乳化香精的贮存期一般为 6~12 个月。存放温度 5~27℃。过冷或过热都会导致乳化体系稳定性下降，最终产生油水分离现象。乳化香精中的某些原料易受氧化，开了桶的乳化香精，氧化速度加快，应尽快使用完毕。

乳化香精配方举例，见表 6-70~表 6-73。

表 6-70 柠檬香型乳化香精

组 分	含量/份	组 分	含量/份	组 分	含量/份
柠檬香精	6.5	乳化胶	3.5	色素	2.0
松香酸甘油酯	6.0	苯甲酸钠	1.0	蒸馏水	加到 100 份
HBA	0.02	柠檬油	0.8		

表 6-71 橘子乳化香精

组 分	含量/份	组 分	含量/份	组 分	含量/份
橘子香精	6.5	苯甲酸钠	1.0	色素	2.0
松香酸甘油酯	6.0	柠檬油	0.8	蒸馏水	加到 100 份
变性淀粉	0.02				

表 6-72 橙-橘型乳化香精

组 分	含量/份	组 分	含量/份	组 分	含量/份
橘子油	5.4	苯甲酸钠	0.7	鲜橙汁(60°BX)	11
蔗糖脂肪酸酯	3.6	柠檬酸	2.7	蒸馏水	120 份
阿拉伯树胶	4.5				

表 6-73 橘子型乳化香精

组 分	含量/份	组 分	含量/份
橘子香精	10	环糊精	15
乙酸异丁酸蔗糖酯	10	蒸馏水	50
阿拉伯树胶	15		

④ 粉末食用香精的生产及应用

a. 粉碎混合法。适用于所用香料均为固体时的最简便的方法。以香荚兰粉末香精为例，其配方和生产工艺流程（括号内为质量分数/%）见图 6-11。



图 6-11 粉碎混合法生产工艺流程

b. 熔融体粉碎法。把糖质原料（如蔗糖、山梨醇等）熬成糖浆，加入香糖，冷却，待凝固成硬糖后，粉碎成粉末香糖。由于在加工中需加热，香料香气易损失，且易变质，吸湿性也较强，故在应用上受限制。熔融体粉碎法生产工艺流程见图 6-12。

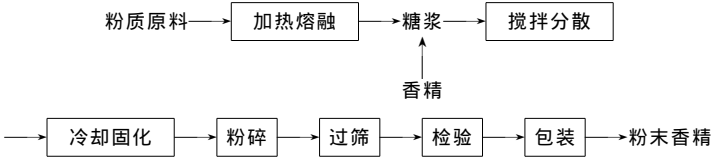


图 6-12 熔融体粉碎法生产工艺流程

c. 载体吸收法。常用于制备粉类化妆品用的粉末香精，制成的粉末香精再与其他成分混合制成粉类化妆品。常用载体有精制碳酸镁和碳酸钙粉末。

d. 微粒型快速干燥法。常用于制备冰淇淋、果子冻、口香糖以及粉末汤料中用的粉末香精。该类香精的制备首先在糊精、糖类的溶液或其他乳化液中加入液体香糖，经搅拌充分分散后，用薄膜干燥机快速减压干燥法或喷雾干燥法制得。

e. 微胶囊型喷雾干燥法。常用于制备粉末汤料、粉末饮料、混合糕点、果子冻等食品中以及在加香纺织品、工艺品、医药和塑胶工业中所用的香精。该类香精由于包裹在微型胶囊内，故具有香料成分稳定性好，香气持续存放时间长，贮运、使用方便等优点。

以橘子微胶囊粉末香精为例，其配方和生产工艺流程（括号内数值为质量份）见图 6-13。

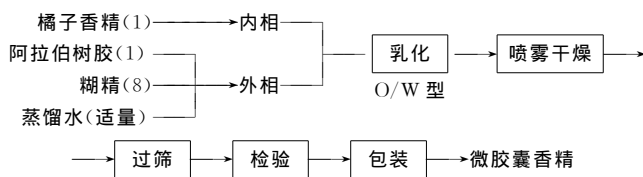


图 6-13 橘子微胶囊粉末香精生产工艺流程

如明胶、阿拉伯胶、变性淀粉等天然高分子和聚乙烯醇等合成高分子通常作为形成胶囊皮膜的材料，也称为赋形剂。

6.1.3.2 烟用香精

(1) 烟用香精的分类

① 按照香烟的种类分类

a. 卷烟用香精 (cigarette flavor)。烤烟型卷烟香精 (Virginia type flavor)，用量 0.2%~0.3%，混合型卷烟香精 (blended type flavor)，用量 0.5%~0.8%。

b. 雪茄烟用香精 (cigar flavor)。包括哈瓦那雪茄烟香精 (Havana cigar flavor)、马尼拉雪茄烟香精 (Manila cigar flavor)、柏木型雪茄烟香精 (cedar flavor for cigar) 等，用量 0.5%~1.0%。

c. 斗烟香精 (pipe tobacco flavor)。用量 5%~7%。

d. 嚼烟香精 (chewing tobacco flavor)。

e. 鼻烟香精 (snuff tobacco flavor)。

② 按照香精的用途分类

a. 加料用香精 (casing flavor)。主要添加在烟叶预处理中，然后进入团丝工序。

b. 加表用香精 (top dressing flavor)。主要喷洒在烟丝上，然后进入卷烟工序。

c. 滤嘴用香精 (filter flavor)。喷洒在滤嘴纤维中。

(2) 烟用香精的生产及应用

① 烟用香精也有水溶性香精、油性香精、乳化香精和粉末香精之分。配制方法、要求与食品用香精相同。乳化香精和粉末香精只有国外有少量使用。中国使用的烟用香精大部分为水溶性香精。常用的溶剂有水、乙醇、丙二醇、丙三醇等。

② 烟用香精的配方举例 (表 6-74~表 6-79)。

6.1.3.3 酒用香精

(1) 酒用香精的组成及调香

① 酒用香精的组成

a. 主香剂。主香剂的作用主要体现在闻香上。如香槟酒气满场飞香，曲酒酒气筵席间

表 6-74 烤烟用香精

组 分	含量/%	组 分	含量/%	组 分	含量/%
2-甲基吡嗪	0.04	烟膏	2.00	洋茉莉醛	0.02
2-甲基-3-甲氧基吡嗪	0.03	葫芦巴酊	7.00	香豆素	1.00
乳酸	2.00	独活酊	6.00	乙基麦芽酚	0.20
正戊酸	0.20	秘鲁浸膏	0.60	糠醛	0.10
异戊酸	0.20	树苔浸膏	0.40	苯乙酸	0.05
咖啡酊	11.00	香紫苏油	0.20	乙醇(95%)	29.63
可可酊	13.00	乙酸	0.50	去离子水	10.00
枣酊	16.00	对甲基苯酚	0.10		

表 6-75 混合型卷烟香精

组 分	含量/%	组 分	含量/%	组 分	含量/%
可可基(美拉德反应物)	10.0	香豆素(10%)	1.5	β -紫罗兰酮(10%)	2.7
乙基香兰素(10%)	4.0	菊苣浸膏	2.0	郎姆醚	5.0
可可粉酊	8.0	2-乙酰基噻唑(0.1%)	3.0	香紫苏油(10%)	3.0
乙基麦芽酚(5%)	4.0	红茶酊	3.0	茅香浸膏(10%)	2.0
葫芦巴酊	4.0	大茴香醛(10%)	1.0	十四酸乙酯(10%)	2.0
甲基环戊烯酮(10%)	8.0	香兰素	1.0	欧苧萝酊	5.0
灵香草浸膏	1.5	洋茉莉酮(10%)	2.0	乙醇(95%)	14.0
3-甲基戊酸	2.0	苯甲醛	0.8	丙二醇	10.0
白芷酊	0.5				

注：用量为，表香 0.2%，加料加香 0.5%。

表 6-76 琥珀香型烟用香精

组 分	含量/%	组 分	含量/%	组 分	含量/%
香豆素	15.0	乙酸苯乙酯	5.0	调和玫瑰	2.0
赖百当净油	10.0	甲基紫罗兰酮	5.0	桃醛(1%)	0.4
吐鲁树脂	10.0	对苯二酚二甲醚	4.0	乙基香兰素	0.1
苯乙酸	7.5	岩蔷薇净油	2.0	丙二醇	34.0
香柠檬油	5.0				

表 6-77 清香型烤烟料用香精

组 分	含量/%	组 分	含量/%	组 分	含量/%
云烟浸膏(8%)	16.5	石香薷浸膏(10%)	2.1	戊酸戊酯	2.6
乙二醇	30.1	烤烟香基 4018	5.4	乙醇(95%)	3.22
枣精	21.1	谷雨草浸膏(10%)	3.0	去离子水	1.0
烤烟香基 M-1201	15.0				

表 6-78 清香型烤烟料用香精

组 分	含量/%	组 分	含量/%	组 分	含量/%
云烟浸膏(8%)	16.5	石香薷浸膏(10%)	2.1	戊酸戊酯	2.6
乙二醇	30.1	烤烟香基 4018	5.4	乙醇(95%)	3.22
枣精	21.1	谷雨草浸膏(10%)	3.0	去离子水	1.0
烤烟香基 M-1201	15.0				

表 6-79 浓香型烤烟料用香精

组 分	含量/%	组 分	含量/%	组 分	含量/%
蜂蜜	25.0	香兰素	0.7	甘草浸膏(9.5%)	3.3
枣精	27.6	烤烟香基 4018	8.5	乙二醇	7.3
烤烟香基 M-1201	9.5	石香薷浸膏(7.5%)	3.0	去离子水	4.5
烤烟香基 M-1202-50	0.6				

四座生香等。酒用主香剂的特点是：挥发性比较高，香气的停留时间比较短，用量不多，但香气特别突出。

浓香型主香剂：乙酸异戊酯、丁酸乙酯、己酸乙酯等。

清香型主香剂：乙酸乙酯、乳酸乙酯等。

米香型主香剂：苯乙醇、乳酸乙酯等。

酱香型主香剂：4-乙基愈创木酚、苯乙醇、香茅醛、丁香酸、3-羟基-2-丁酮。

兼香型主香剂：丙酸乙酯、苯乙醇、丁二醇、苯甲醛。

b. 助香剂。助香剂的作用是辅助主香剂的不足，使酒香更为纯正、浓郁、清雅、细腻、谐调、丰满。在酒用香精中，除主香剂用香料外，其他多数香料主要起助香剂作用。

c. 定香剂。其主要作用是使酒的空杯留香持久，回味悠长。如安息香香膏、肉桂油等，均可起到定香剂的作用。

② 调香基本要求 配制酒的调香是在一定的酒基上进行的，出于配制酒的花色品种比较多，因此它的调香要求因品种而异。使用的香料种类和用量也不强求一致。配制酒的调香应注意以下几点。

a. 酒香与果香、药香等充分谐调，使人闻后有吸引力，感到愉快、优雅、自然。

b. 主香剂、助香剂、定香剂选料和配比要恰到好处，平稳均匀。主香剂可稍微突出，以显示其典型性，但不能过头。助香剂应使酒香谐调、丰满。定香剂应有一定吸附能力，使酒香浓郁持久，空杯留香悠长。

c. 添加的香料应用质优良，香气纯正，符合食品卫生要求。

(2) 酒用香精的配方举例 见表 6-80~表 6-86。

表 6-80 浓香型酒香精

组 分	含量/%	组 分	含量/%	组 分	含量/%
乙酸乙酯	8.80	2,3-丁二醇	1.47	乙酸	3.81
己酸乙酯	21.25	2,3-丁二酮	4.76	丙酸	0.15
乳酸乙酯	14.66	乙醛	3.67	丁酸	0.95
丁酸乙酯	2.05	乙缩醛	7.33	戊酸	0.22
戊酸乙酯	0.51	丁醇	0.59	异戊酸	0.15
庚酸乙酯	0.59	异丁醇	0.88	己酸	3.08
油酸乙酯	0.29	仲丁醇	0.88	乳酸	2.57
辛酸乙酯	0.22	异戊醇	4.40	3-羟基-2-丁酮	4.03
棕榈酸乙酯	0.37	己醇	0.15	丙醇	2.93
壬酸乙酯	0.15	甲酸	0.29	丙三醇	8.80

表 6-81 酱香型酒香精

组 分	含量/%	组 分	含量/%	组 分	含量/%
甲酸乙酯	2.0	己醇	0.2	丁酸	2.0
己酸乙酯	15.0	庚醇	1.0	戊酸	0.4
丁酸乙酯	2.5	辛醇	0.5	己酸	2.0
乙酸异戊酯	0.3	甲酸	0.6	乳酸	10.5
丙醇	2.0	乙酸	11.0	乙醛	5.0
丁醇	1.0	戊酸乙酯	0.5	乙缩醛	12.0
仲丁醇	0.4	乙酸乙酯	4.0	4-甲基愈创木酚	0.8
异丁醇	1.6	乳酸乙酯	14.0	苯乙醇	0.5
异戊醇	5.0	丙酸	0.5	丙三醇	4.7

表 6-82 浓香-酱香型酒香精

组 分	含量/%	组 分	含量/%	组 分	含量/%
甲酸乙酯	0.84	丙醇	2.18	丙酸	0.25
乙酸乙酯	10.08	丁醇	1.51	丁酸	1.34
乙酸异戊酯	0.84	异丁醇	1.01	戊酸	0.34
丁酸乙酯	1.68	乙醛	4.20	仲丁醇	0.84
戊酸乙酯	0.67	乙缩醛	9.24	异戊醇	3.35
己酸乙酯	26.86	乳酸	3.78	己醇	0.17
乳酸乙酯	11.75	乙酸	3.36	甘油	12.59
己酸	2.94				

表 6-83 清香型酒香精

组 分	含量/%	组 分	含量/%	组 分	含量/%
乙酸乙酯	35.96	异丁醇	1.42	乙醛	1.18
己酸乙酯	0.24	异戊醇	5.90	乙缩醛	5.90
庚酸乙酯	0.35	乙酸	11.20	2,3-丁二酮	0.12
乳酸乙酯	30.65	丙酸	0.12	3-羟基-2-丁酮	1.18
丙醇	1.18	丁酸	0.12	苯乙醇	0.24
仲丁醇	0.35	乳酸	3.54	丁醇	0.35

表 6-84 米香型酒香精

组 分	含量/%	组 分	含量/%	组 分	含量/%
乙酸乙酯	4.44	异丁醇	10.00	乳酸	21.80
乳酸乙酯	22.22	异戊醇	21.10	乙醛	0.67
丙醇	4.44	乙酸	4.44	苯乙醇	0.89
丁醇	10.00				

表 6-85 凤香型酒香精

组 分	含量/%	组 分	含量/%	组 分	含量/%
甲酸乙酯	0.51	仲丁醇	0.51	丁酸	1.79
乙酸乙酯	30.69	异丁醇	5.36	戊酸	0.51
丁酸乙酯	1.02	异戊醇	15.35	己酸	1.79
己酸乙酯	6.39	己醇	0.51	乳酸	0.51
乳酸乙酯	10.23	甲酸	0.51	乙醛	5.12
丙醇	4.60	乙酸	9.21	乙缩醛	2.05
丁醇	2.30	丙酸	0.77		

表 6-86 黄酒香精

组 分	含量/%	组 分	含量/%	组 分	含量/%
异丁醛	1.0	异丁醇	3.0	组氨酸	1.0
乙酸乙酯	1.5	乙酸己酯	0.5	乙醇(95%)	74.9
正丙醇	4.0	乙酸戊酯	0.1	其他	3.0
乙醛	7.0	赖氨酸	3.5		

6.2 咸味调味品

咸味是一种能独立存在的味道。烹饪中把它作为调味的主味，称为“百味之主”。咸味是绝大多数复合味型的基础味。不仅一般菜品离不开咸味，就是糖醋菜肴或酸辣味菜肴也要加入适量食盐，从而使其滋味柔和浓郁。

6.2.1 咸味调味品的分类

咸味调味品种类繁多。大体分为盐、酱油、酱类、豆豉等四大类。腐乳、海干货或其他盐腌渍品都含盐，也属咸味调味品之列。

6.2.1.1 盐的分类

盐即食盐，是海盐、湖盐和井盐等食用盐的统称。食盐的主要成分为氯化钠，此外还有少量水分、卤汁及其他杂物。我国以食用海盐为主。

盐按其来源不同可分为海盐、池盐、井盐、土盐、崖盐和砂石盐等；按加工工艺可分为原盐、洗涤盐、再制盐等；从味型角度又可分为辣味盐、胡椒盐、五香盐、汤料盐、香菇盐、花椒盐、大虾盐等风味盐；从营养学角度又可分为加碘盐、加锌盐、加硒盐、低钠盐等营养盐。

6.2.1.2 酱油的分类

酱油是以富含蛋白质的豆类和富含淀粉的谷类及其副产品为主要原料，在微生物酶的催化作用下分解熟成并经浸滤提取的调味汁液。

(1) 我国行业标准中的酱油分类

① 酿造酱油 酿造酱油是以豆、谷类或其他粮食为主要原料，经曲菌酶分解，使其发酵熟成的调味汁液，可供调味及复制用。a. 高盐发酵酱油，是指原料在生产过程中应用高盐发酵工艺酿制的调味汁液。可供调味及复制用。b. 低盐发酵酱油，指原料在生产过程中应用低盐发酵工艺酿制的调味汁液。产品通常用于调味及复制。c. 无盐发酵酱油，指原料在生产过程中不添加食盐，采用固态发酵工艺以进行酿制的调味汁液。产品通常用于调味及复制。

② 再制酱油 再制酱油是指以酿造酱油为基料，添加其他调味品或辅助原料进行加工再制的产品。其体态有液态和固态两种，均供调味用。

③ 酱油状调味汁 酱油状调味汁是指以主要原料的水解液再经发酵后熟制成的调味汁液。

(2) 商业流通中的酱油分类 在商业流通中，有的按生产方法分类，有的按添加风味物质分类，还有的按形态分类。常见种类如下。

① 抽油 即通常所说的酱油。

② 生抽 是一种不用焦糖增色的酱油，以精选的黄豆和面粉为原料，用曲霉制曲经曝晒、发酵成熟后提取而成。

③ 老抽 是在生抽中加入用红糖熬制而成的焦糖再经加热搅拌、冷却、澄清而制成的浓色酱油。

④ 复制红酱油 是在酱油中加入红糖、八角、山柰、草果等调味品，用微火熬制，冷却后加入味精制成的酱油。可用于冷菜及面食调味。

⑤ 白酱油 是未调酱色或酱色较浅的化学酱油。

⑥ 甜酱油 是以黄豆制成酱胚，配加红糖、饴糖、食盐、香料、酒曲酿造而成的酱油，色泽酱红，质地黏稠，香气浓郁，咸甜兼备。

⑦ 美极鲜酱油 用大豆、面粉、食盐、糖色、鲜贝等加工而成的浅褐色酱油。

⑧ 辣酱油 是在酱油中加入辣椒、生姜、丁香、砂糖、红枣、鲜果等上等药材，经加温、浸泡、熬煎、过滤制成的酱油。

⑨ 加料酱油 是在酿造过程中加入动物或植物性原料，制成具有特殊风味的酱油。如单菇老抽王、香菇酱油、蟹子酱油、五香酱油等。

6.2.1.3 酱类的分类

酱是以富含蛋白质的豆类和富含淀粉的谷类及其副产品为主要原料，在微生物酶的催化

作用下分解熟成的发酵型糊状调味品。酱是我国传统的咸味调味品，因其原料不同，工艺差异，品种有所不同，现将市售品种分类如下。

(1) 豆酱 以豆类为主要原料，经过曲菌酶分解，使其发酵熟成的酱类。可直接佐餐或供复制用。

① 黄豆酱 以黄豆为主要原料加工酿制的酱类。

a. 干态黄豆酱。指原料在发酵过程中控制较少水量，使成品外观呈干涸状态的黄豆酱。

b. 稀态黄豆酱。指原料在发酵过程中加大用水量，使成品外观呈稀稠状态的豆酱。

② 蚕豆酱 以蚕豆为主要原料加工酿制的酱类。分为生料蚕豆酱和熟料蚕豆酱。

③ 杂豆酱 以豌豆或其他豆类及其副产品为主要原料加工酿制的酱类。

(2) 面酱 以谷类为主要原料，经过曲菌酶分解，使其发酵熟成的酱类，可直接佐餐和供复制用，或作为制作酱菜的腌制料。

① 小麦面酱 以小麦为主要原料加工酿制的酱类。

② 杂面酱 以其他谷类淀粉及其副产品为主要原料加工酿制的酱类。

(3) 复合酱 指以豆、面等酱为基料，添加其他辅料混合制成的酱类。可供佐餐用。

6.2.1.4 豆豉的分类

豆豉是以黑大豆或黄大豆加酒、姜、花椒等香辛料，经过蒸熟、霉菌发酵制成的调味品。又称鼓、香鼓、幽菽、康伯，日本称纳豆。

豆豉因制作原料及技法的不同分为许多品种。按原料分有黑豆豉、黄豆豉；按加工技法分有干豆豉、湿豆豉、水豆豉；按风味分有淡豆豉、咸豆豉、辣豆豉、姜豆豉、甜豆豉、香豆豉、臭豆豉。

6.2.2 咸味与其他味的关系

(1) 咸味与鲜味的关系 咸味溶液中适当加入味精后，可使咸味变得柔和。鲜味溶液中加入适量的食盐，则可使鲜味突出。咸味与鲜味呈味效果见表 6-87。

表 6-87 咸味与鲜味的最佳呈味效果

食盐/%	味精/%	食盐/%	味精/%
0.40	0.48	1.08	0.31
0.52	0.45	1.20	0.28
0.80	0.38		

由此表可知，食盐与味精的比例关系可以近似为 $y = -0.25x + 0.58$ (x 代表食盐溶液的浓度比， y 代表味精溶液的浓度比)。当人体摄取盐且达到饱和状态时，投入味精的量在 0.58% 时 (即 $x=0$, $y=0.58$)，人们才能最大限度地感到菜肴的鲜味。而菜肴中盐的含量达到 2.32% 时，如继续投放味精则毫无意义。

(2) 咸味与甜味的关系 在以咸味为主的菜肴中放些糖，可以使咸味变得更加柔和。甜味对咸味的影响见表 6-88 及表 6-89 (表内糖为白砂糖，盐为精制盐)。

由表 6-88 和表 6-89 可以看出，在低盐度溶液中添加少量糖，感觉不到甜味，但仍具有柔和的咸味。在有咸鲜略甜的菜肴中，咸度应控制在 1.5% 附近，糖的含量应在 1.96%~2.44% 之间。

(3) 咸味与酸味的关系

① 添加少量的醋酸 ($\leq 0.1\%$)，则咸味增加。

② 添加大量醋酸 ($\geq 0.3\%$ ，pH 值在 3.0 以下)，咸味减弱。

表 6-88 甜味（不同重量）对咸味的影响

1%的食盐溶液/mL	加入糖/g	现 象	1%的食盐溶液/mL	加入糖/g	现 象
100	0.1	咸感下降,咸味稍变柔和	100	0.5	咸感继续下降,咸味柔和
100	0.3	咸感继续下降,咸味变得较柔和	100	0.8	咸感继续下降,回口甜

表 6-89 甜味（不同浓度）对咸味的影响

含盐量/%	含糖量/%	现 象
1.5	1.96	以咸为主,咸甜分明,较适口
1.5	2.44	以咸为主,咸甜较前增大,咸甜分明,较适口
1.5	2.91	咸甜模糊,味欠佳

（4）咸味和苦味的关系 苦味以咖啡因为例。咸味与咖啡因混合会产生相互削弱味的现象，即咸味因添加咖啡因而减少；咖啡因中因添加食盐而苦味减弱。

6.2.3 咸味调味品在常见味型中的应用

（1）盐在常见味型中的应用 盐是最为常用的调味品，除了一些纯甜、纯酸的菜点外，绝大多数菜点调味均使用盐，只是盐的使用量及在调味中起的主辅作用有所不同。盐除了可以单独使用，还可与几乎所有调味品配合使用，组成丰富多彩的味型。同时，盐也是诸如酱油、蚝油、鱼露等调味品的组成成分，在使用此类调味品时，盐也同时可以起到调味作用。以盐作调味品组成的味型众多，以盐为主要调味品可应用在常见味型中的咸鲜、咸酸、咸辣、咸甜和咸香等味型。

（2）酱油在常见味型中的应用 酱油是常用调味品之一，因其主味为咸味，故除了一些要求不上色的菜点外，几乎所有以咸味为主味或辅味的菜点均可使用酱油。酱油参与组合的味型十分丰富，以酱油为主要调味品可应用在常见味型中的咸鲜、咸酸、咸辣、咸甜和酱香等味型。

（3）酱类在常见味型中的应用 酱类品种繁多，使用广泛，可为主要调味品，亦可做辅助调味品。以面酱、豆酱等常见酱类做主要调味品时，可应用在常见味型中的咸鲜、咸辣、咸甜和酱香辛辣等味型。

（4）豆豉在常见味型中的应用 豆豉用于调味可赋予菜点特殊风味，并可直接食用或加工后食用。行业内使用的“豉汁”即是以豆豉经切末、加汤汁制成，可调配多种“豉汁”类型菜肴。以豆豉为主要调味品可应用在常见味型中的咸鲜、咸香、咸辣、咸甜等味型。

6.3 甜味调味品

甜味是含生甜基团及含氨基、亚氨基等基团的化合物对味蕾刺激所产生的感觉。甜味是烹饪中独立存在的味道，甜味调味品可单独用于菜点调味，也可与其他调味品共同组成复合味。人的舌尖对甜味最敏感。

甜味要求纯正，强度适中，能很快达到甜味的最高强度，并且还要能迅速消失。

6.3.1 甜味调味品的分类

甜味调味品种类繁多，调味时常用的有蔗糖、淀粉糖（包括饴糖、麦芽糖、葡萄糖）、果糖、蜂蜜、植物提取甜味料（包括紫苏糖、甘草制品、甜菊糖等）和合成甜味料（包括糖精钠、甜蜜素、安赛蜜等）。

6.3.2 甜味与其他味的关系

(1) 甜味与咸味的关系 在菜肴中添加适量蔗糖,可使咸味减弱。实验表明,在1%~2%的食盐溶液中添加7%~10%的蔗糖,咸味可大致被抵消;但在20%的食盐溶液中,即使添加多量蔗糖,咸味也不会消失。在蔗糖溶液中添加少量食盐,可增大甜度。在10%的蔗糖溶液中添加0.15%的食盐,或在50%的蔗糖溶液中添加0.05%的食盐,可使甜度增加。

(2) 甜味与酸味的关系 在甜味调味品中添加酸味调味品,可使甜味减弱。酸味调味品的添加量越大,甜味越弱。反之,甜味调味品也可降低酸度。

(3) 甜味与苦味的关系 在甜味调味品中加入苦味料,甜味减弱。苦味料添加量越大,甜味越弱;反之,甜味调味品亦可降低苦味。

6.3.3 蔗糖在常见味型中的应用

蔗糖作为常用调味品使用极为广泛,而烹饪中较常使用白砂糖、绵白糖、冰糖。蔗糖不仅可单独使用,而且可与其他调味品配合使用。组成丰富味型。以蔗糖作调味品组成的味型众多,可应用在常见味型中的糖醋、酸甜、怪味、糊辣味、咸甜、红油、五香、陈皮味、酱香、香糟味、鱼香味等味型。

6.4 酸味调味品

酸味是由呈酸味的物质在水中解离出的氢离子对味蕾刺激所产生的感觉。人的舌头两侧中部对酸味最敏感。人唾液的酸碱度pH值6.7~6.9,当食物pH值低于5时,人便会感受到酸味;当食物pH值低于3.0时,人就会感到强烈、不适口的酸味。

6.4.1 酸味调味品的分类

酸味调味品有许多种类,如磷酸、醋酸、柠檬酸、乳酸、苹果酸、酒石酸、葡萄糖酸、抗坏血酸等。常用的有醋酸、柠檬酸等。烹饪中极少使用乳酸、苹果酸、酒石酸、葡萄糖酸、抗坏血酸。

6.4.2 酸味与其他味的关系

(1) 酸味与甜味的关系 酸味与甜味共同存在时,呈味相互减弱。同时,酸味会变得更适口、更加柔和。如在pH值为4.2~4.6的酸味调料中加入3%的蔗糖或同等甜度的糖精,pH值不变,但酸味强度降低。再如,在调配糖醋汁时,糖醋比的变化会给人不同的酸甜味感。当糖醋比为2:1时,较适合多数人的口味。

(2) 酸味与咸味的关系 酸味与咸味共同存在时,呈味强度相互减弱,但有时也互相增强。实验表明,在0.01%的食醋中加入1.2%的食盐溶液,或在0.1%的食醋中加入1%~20%的食盐,咸味感增强;而在1%~2%的食盐溶液中加入pH值3.4以下的食醋0.05%以上,或在10%~20%的食盐溶液中加入pH值3.0以下的醋酸0.3%以上时,咸味减弱。在任何浓度的醋酸中加入少量的食盐,酸味增强;加入大量食盐则滋味减弱。

(3) 酸味与辣味的关系 酸味和辣味互相减弱作用虽不十分明显,但可使辣味更适口。当酸、甜、辣三味调和时,可使辣味明显减弱,即所谓“甘酸化辛”。

(4) 酸味与鲜味的关系 酸味对味精的鲜味有明显的减弱作用,且使菜肴有特殊异味,所以在酸味较浓的菜肴中不可加入味精。但酸味对清汤、奶汤、海鲜汤等鲜汤的鲜味只有较弱或没有降低鲜度的作用,所以可用鲜汤提高酸味菜肴的鲜度。

6.4.3 酸味调味品在常见味型中的应用

(1) 醋在常见味型中的应用 醋为常用调味品,可作味碟佐餐,还可与其他调味品组成复合味。醋一般极少单独用于调味,多需与盐或其他咸味调味品共同调味。醋可应用在常见味型中的酸辣、酸甜、酸咸、咸甜、咸辣、鱼香等味型。

(2) 番茄酱在常见味型中的应用 番茄酱主要用于酸甜、酸辣、酸咸等味型的菜肴中,主要起酸味及赋色赋香作用。

6.5 鲜味调味品

鲜味是烹饪原料本身所具有的或经加热分解产生的部分氨基酸、核苷酸、酰胺、三甲胺、肽、有机酸等物质对味蕾刺激所产生的感觉。鲜味需在咸味存在时,方能显现其味道。鲜味调味品一般不单独使用,多与咸味调味品及其他调味品共同组成复合味。

鲜味可使菜点风味变得柔和、诱人,能促进唾液分泌,增强食欲。

6.5.1 鲜味调味品的分类

鲜味剂的种类很多,但对其分类还没有统一规定。按来源可分为动物性鲜味剂、植物性鲜味剂、微生物鲜味剂和化学合成鲜味剂等;按化学成分可分为氨基酸类鲜味剂、核苷酸类鲜味剂、有机酸类鲜味剂、复合鲜味剂等。按鲜味剂发展顺序分为第一代鲜味剂(如味精)、第二代鲜味剂(如强力味精)、新型鲜味剂(如动物蛋白质水解物、植物蛋白质水解物和酵母提取物)。

6.5.2 鲜味与其他味的关系

(1) 鲜味与咸味的关系 鲜味需在咸味基础上才能显现鲜美滋味。实验表明,添加味精的最佳量,在含盐量一定范围内(0.8%~2%),有随着加盐量递增而递减的趋势。如在0.8%的食盐溶液中需加0.38%的味精,在1.0%的盐液中需加0.3%的味精,而在1.2%的盐液中只需加0.28%的味精。

(2) 鲜味与酸味的关系 一般来讲,过酸的环境不利于鲜味,尤其是味精鲜味的显现。同时,少量鲜味调味品也能缓和酸味。

(3) 鲜味与甜味的关系 在鲜味中添加适度的甜味,会产生复杂的味感,有利于去腻解腥。但添加过多的甜味剂会遮除鲜味,甚至产生异味。

(4) 鲜味与苦味的关系 鲜味具有一定减弱苦味的作用,但必须与酸、甜、咸味配合,方能有较好的效果。

6.5.3 鲜味调味品在常见味型中的应用

(1) 味精在常见味型中的应用 味精是中式烹饪中应用最广的鲜味调味品,不仅可以增进菜肴本味,促进菜肴产生鲜美滋味,提高食欲,而且还能减少菜肴的某些异味,缓和咸味,削弱苦味。味精在胃酸的作用下形成谷氨酸,是构成蛋白质的基本单位,可参与人体代谢,改进和维持脑的机能。

除了纯甜味或酸甜浓的菜点外,一般其他需突出或体现鲜味的菜肴均可使用味精提鲜。若菜点原料本身鲜味浓厚或已添加其他鲜味调味品,则可以不加或少加味精。

(2) 蚝油在常见味型中的应用 蚝油属于贝类提取物调料,其呈鲜成分有琥珀酸钠、谷氨酸钠及呈甜味的糖类、牛磺酸、甘氨酸、丙氨酸、脯氨酸等。蚝油具有牡蛎独特的滋味,入口咸鲜稍甜。

蚝油入肴调味使用极方便,可直接作味碟蘸食菜点,也可用葱、姜、蒜爆锅后加蚝油炒至稍黏,再加入原料炒、炖、烧、扒、熘等,还可在菜品加热过程中加入蚝油调味及调馅。因蚝油含有较多食盐,添加量应适当。蚝油不仅可单独调味,还多与其他调味品配合使用。

蚝油可应用在常见味型中的咸鲜、咸香、咸辣、咸甜等味型。

(3) 动物蛋白质水解物在常见味型中的应用 动物蛋白质水解物(HAP)是指用物理或者酶的方法,水解富含蛋白质的动物组织而得到的产物。这些原料如畜、禽的肉、骨及鱼等的蛋白质含量高,而且所含蛋白质的氨基酸构成模式更接近人体需要,是完全蛋白质,有很好的风味。HAP除保留原料的营养成分外,由于蛋白质被水解为小肽及游离的L-型氨基酸,易溶于水,有利于人体消化吸收,原有风味更为突出。

HAP为淡黄色液体、糊状物、粉状体或颗粒。制品的鲜味程度和风味,因原料和加工工艺而各异。HAP可用于各种食品加工和烹饪中调味料的配合使用,可产生独特风味。

(4) 植物蛋白质水解物在常见味型中的应用 植物蛋白质水解物(HVP)是指在酸或酶作用下,水解含蛋白质的植物组织得到的产物。这些产物不但具有适用的营养保健成分,而且可用作食品调味料和风味增强剂。水解植物蛋白作为一种高级调味品,是近年来蓬勃发展起来的一种新型调味品,它集色、香、味等营养成分于一体。由于其氨基酸含量高,逐渐成为取代味精的新一代调味品。而且制造植物蛋白质的来源丰富,经水解、脱色、中和、除臭、除杂、调味、杀菌、喷雾干燥等工艺制造而成,可机械化、大规模、自动化生产,因此水解植物蛋白作为调味品,前景非常广阔。HVP的鲜味程度和风味,因原料和加工工艺而各异。

HVP可用于各种食品加工和烹饪中调味料的配合使用。特别广泛用于方便食品,如方便面、佐餐调味料中。

(5) 酵母提取物在常见味型中的应用 酵母抽提物(YE)又名酵母精,是通过将啤酒酵母、糖液酵母、面包酵母等细胞内的蛋白质降解成小分子氨基酸和多肽,核酸降解成核苷酸,并把它们和其他有效成分,如B族维生素、谷胱甘肽、微量元素等一起从酵母细胞中抽提出来,所制得的人体可直接吸收利用的可溶性营养物质与风味物质的浓缩物。

YE能赋予食品厚味、加强圆滑感及熟化感和赋予食品后味。

YE广泛应用于各种加工食品,如汤类、酱油、香肠、焙烤食品等。如在酱油、蚝油、鸡精、各种酱类、腐乳、食醋等加入的酵母抽提物,可与调味料中的动植物提取物以及香料配合,引发出强烈的鲜香味,具有相乘效果;添加YE的葱油饼、炸薯条、玉米等经高温烘烤,更加美味可口;榨菜、咸菜、梅干菜等,添加酵母抽提物,可以起到降低咸味的效果,并可掩盖异味,使酸味更加柔和,风味更加香浓持久。

6.6 酒类调味品

酒不仅是饮品,同时又是人们日常烹调菜肴的重要调味料,特别是在烧煮鸡、鸭、鱼、肉、虾、蟹之类腥味原料时,需要烹入一些料酒,这样既能起除去腥味的作用,又能增加菜肴的鲜香。

6.6.1 酒类调味品的分类

凡是含有酒精(乙醇)的饮料通称为酒精饮料,简称为酒。凡是在烹调中所用的酒统称为料酒。酒的种类繁多,分类方法也不统一,习惯的分类大致如下。

① 按照商品的特性划分为白酒、黄酒、果酒、啤酒、药酒、配制酒。

② 按照工艺的主要特征可划分为蒸馏酒、发酵酒和配制酒。

蒸馏酒:在生产工艺中,必须经过蒸馏过程才能取得最终产品的酒。如我国的白酒,外

国的白兰地、威士忌。

发酵酒：又称非蒸馏酒。它是在生产工艺过程中，不经蒸馏过程而制成的最终产品。例如黄酒、啤酒、葡萄酒和其他果酒。

配制酒：以蒸馏酒或发酵原酒为基础，人工配入甜味辅料、香料、色素，或浸泡药材、果皮、果实等制成的酒。按照这样的工艺划分，药酒、滋补酒也应属配制酒。

按使用原料不同可划分为粮食酒、果酒和代粮酒。

6.6.2 酒类与其他味的关系

酒味中的主要成分是乙醇。乙醇对其他味会产生一定影响。一般来说，蔗糖溶液中加入乙醇会使甜味变淡；酸味溶液中加入乙醇会使酸味变弱。在许多菜肴烹饪中加酒类调味，有使菜品增香、去异味、防腐等作用。一般酒类同盐或糖并用，会产生相乘效果。

6.6.3 酒类调味品在常见味型中的应用

(1) 白酒在常见味型中的应用 白酒主要用于烤、炸、熏、煽、腌、腊等，如叉烧肉、炸仔鸡、熏肉、块烧鸡、醉虾、醉蟹以及各种腊货。此外，白酒还有杀菌防腐作用，这是因为白酒中含有的乙醇能使微生物中的蛋白质变性，使酶失活，菌体死亡。

白酒能形成酒醉风味，可对某些鲜活的原料使用白酒进行浸渍。因酒具有一定的渗透作用，这时渗透到原料内的酒与原料中的风味物质如氨基酸等发生反应，形成独特的酒醉风味。

白酒除在酒醉食品中作为主要味型外，在其他大多数菜肴中，白酒只起辅助味的作用，而且白酒在各种味型中的限制不明显。

(2) 黄酒在常见味型中的应用 黄酒主要用于烹制动物性原料，这是因为黄酒具有酒精浓度低、含酯量高、香味浓的特点。

黄酒具有除异解腥、增香、提鲜和味、增色等作用。黄酒可应用在常见味型中的咸鲜、甜酸、酸辣、咸甜、糊辣、咖喱、荔枝等味型。

(3) 啤酒在常见味型中的应用 烹调中常用的以生啤酒为多。烹调肉类、禽类、蛋类、鱼类等菜肴时，用啤酒代替传统的黄酒进行调味，不但可以达到去除腥膻、增香和味的作用，而且风味别具一格，非常诱人。

在制作面饼或其他发酵面点时，在面粉调和时加入些生啤酒，可以利用生啤酒中的酵母菌帮助面团发酵，制成的发酵面点不但酥松，而且风味别致。做葱油饼时在面粉中加入一些啤酒，做出的饼既脆又香，还会溢散出肉鲜味。

啤酒在味型中的应用广泛，并无多大限制，尤其在西餐应用得较多。

(4) 葡萄酒在常见味型中的应用 西餐中常常使用葡萄酒进行菜肴的去腥调香，特别是烹制以动物性原料为主的菜肴时，使用少量的葡萄酒可使原料中血腥味、乳臭味、土腥味大为减少。例如用羊肉、鲸鱼肉、兔肉、猪肉等制作各种菜肴时，加些红葡萄酒，或将原料在葡萄酒中浸泡一段时间，做出的菜肴基本上闻不到肉的异味。尤其是加工制作动物内脏时，更需加些葡萄酒，效果更好。如在烤鸡肉串和炒鸡杂的作料中加些葡萄酒，可去除鸡的不良气味，使之更加可口。

在菜肴或其他食品中加入葡萄酒调味源于西式烹饪，中式菜肴应用得不多。

6.7 复合调味品

调味品行业除了传统的酱油、食醋、味精等大宗产品外，复合调味料可以算得上是使用最多的调味品了。我国已有久远历史的花色辣酱、五香粉、复合卤汁调料、太仓糟油、蚝油

等,甚至在家烹调时调制的作料汁和饭店厨师调制的高档次的调味汁等都属于复合调味料。对我国消费者而言,复合调味品仍系新概念,但是在过去的20年里,特别是最近10年的时间内,随着现代化的进程和生活水平的提高,顺应了生活方式的改变、生活节奏的加快而需要的方便快捷、便于贮藏携带、安全卫生营养而又风味多样的食品发展趋势,复合调味料的生产飞速发展,已在调味品中占有重要地位,成为我国调味品中发展的主流。

6.7.1 复合调味品的分类

现代复合调味料的**概念是指采用多种调味料,具备特殊调味作用,工业化大批量生产的,产品规格化和标准化的,有一定的保质期,在市场上销售的商品化包装调味品。

(1) 按饮食习惯分类 可分为①传统菜肴调味汁;②中式小吃调味汁;③西式调味汁;④面条蘸汁;⑤生鲜蔬菜味汁。

(2) 按加工制成品分类 可分为①酱类:如沙茶酱、柱侯酱、鱼香酱、茄茸酱、果仁果酱、番茄沙司等;②汁类:有OK汁、煎封汁、香檳汁、西柠汁、椰汁、红油汁等;③鲜味粉料类:如鸡精、牛肉精等;④油料类:如蟹油、香味油、菌油、香辣烹调油、鸡香油等;⑤其他类:如西瓜豆豉、渣辣椒、泡辣椒等。

(3) 按味型分类 可分为①咸鲜味型:主味由咸味和鲜味构成,如蒜茸豆豉酱、西瓜豆豉、炆汁、豉油王、煎封汁等;②葱椒味型:主要以葱、姜、蒜、花椒为主要调味品,具有浓郁的蒜、姜等香味,如葱椒泥、葱椒绍酒、葱油汁、蒜酱、蒜茸酱、蒜姜调味料等;③酸甜味型:主味以酸味略重于甜味,如OK汁、柠汁(西柠汁)、茄汁(粤)、青梅酱、草莓酱、辣甜沙司、京都汁等;④辣香味型:如马拉盏酱、辣酱油、川锅酱、芥末糊、辣甜豆豉酱、咖喱油、辣葵花酱等;⑤香甜味型:如黑香酱、复合奇妙酱、椒梅酱、五香粉、精卤水、果仁、果酱等;⑥鲜肉香型:主味呈各种肉香,如火腿汁、蚝油、鸡香油、鸡精和蟹油等。

6.7.2 复合调味料的原料组成

(1) 特征风味原料

① 鸡肉风味 鸡肉、鸡骨汤、鸡肉汤、鸡蛋、纯鸡肉粉、热反应鸡肉粉、精炼鸡油、鸡肉抽提物、鸡肉浸膏、鸡肉香精。

② 猪肉风味 猪肉、猪骨汤、猪肉汤、纯猪肉粉、热反应猪肉粉、精炼猪油、猪肉抽提物、猪肉浸膏、猪肉香精。

③ 牛肉风味 牛肉、牛骨汤、牛肉汤、纯牛肉粉、热反应牛肉粉、精炼牛油、牛肉抽提物、牛肉浸膏、牛肉香精。

④ 其他风味 酵母抽提物、海鲜抽提物、海鲜香精、虾肉纯粉、虾肉抽提物、豆瓣、豆豉、腐乳、酱菜、料酒、酱油、番茄酱、醪糟、醋等。

(2) 其他原料

① 鲜味原料 氨基酸及其盐类[如MSG、IMP(5'-肌苷酸)、GMP(5'-鸟苷酸二钠)、I+G、干贝素等]、谷胱甘肽、水解蛋白(HVP、HAP)等,咸味原料。

② 填充及其他原料 玉米淀粉、变性淀粉、米粉、豆粉、小麦粉、水、麦芽糊精、麦芽酚、乙基麦芽酚、香兰素、CMC、维生素、异V_C钠、黄原胶等。

6.7.3 复合调味料的调配

调味料的调配就是把各种调味原料依照其不同的性能和作用进行配比,通过加工工艺复合到一起,达到所要求的口味。由于每种原料的**功效不同从而决定了各类原料在调味中的地

位也不同。选择适合不同风味的原料和确定最佳用量是决定调味料风味好坏的关键。调配复合调味料基本包括三个方面的工作：原料选择，调味原理的灵活运用，不同风格风味的确定、试制、调制和生产。

(1) 调味平衡的实现 应用的方法有以下几种。

① 味加强方法 一种味源的加入促使另一种味源增强，这两种味源可以相同也可以不同，相同味源的加强通常远远大于两种味源的叠加，例如 I+G 和 MSG 按一定比例配合使用鲜度大大增加；盐的用量在一定程度上可以增加糖的甜度；热反应鸡肉粉对牛肉风味的调味料具有加强作用；一定量的酸可促使盐的咸味增加；一些苦涩的原料可以促使酸的酸味增强。

② 味干涉方法 一种味源可以使另一种味源失真，例如牛肉精油所赋予牛肉风味调味料的清香；鸡肉精油在鸡精中所赋予的清香风味。

③ 味掩盖方法 一种味源促使另一种味源减弱，乃至消失。如氨基酸盐类的鲜味和糖类的甜味可以在一定程度上掩盖食品加工中的苦味；姜、葱、胡椒等可以掩盖复合调味食品的肉腥味；风味肉粉能在一定程度掩盖方便面面块经油炸产生的不良风味；一定量的酸可促使糖的甜度下降；一定量的糖可以促使酸味下降。

④ 增香效应方法 乙基麦芽酚、麦芽酚、香兰素等在咸味食品中作为增香用，香精、热反应牛肉粉、热反应猪肉粉、热反应鸡肉粉、肉类精膏、肉类抽提物等提供的香气，并在食用时产生愉快感的现象都是增香效应的应用。

⑤ 味转化方法 两种味源混合产生第三种味源，如豆制品的腥味和肉味香精可以产生的鲜香风味；牛肉风味的原料与八角、良姜、胡椒等产生红烧牛肉风味等。

⑥ 味反射方法 通过对浓汤调配，汤液的黏稠度增加，使食品在舌部停留时间增长，产生一个接近连续状态的风味口感。

将具有肉类风味的原料和咸味、酸味、甜味、增鲜、增香、香辛料等经过以上方法有机结合起来，得到理想的风味即实现所谓的“调味平衡”。该平衡的好坏决定着消费者的接受程度，从一定程度也反映出产品让消费者欢迎的程度。

(2) 强化肉味、后味的方式和手段 采用非动物源作原料生产的复合调味食品本身不产生肉味或肉感很弱，通常经以下方式来实现强化。

① 强化肉味 用纯肉粉、肉类浸膏、HAP 等来加强复合调味食品的肉味。

② 加强后味 由于香辛料的种类较多，不同风味改进后味需求的香辛料也不一样，如清炖猪肉风味在微量辣椒的作用下，后味明显提高；麻辣风味在微量良姜作用下，后味也得到大幅度提高。由于香辛料应用范围极其广泛，具体如何应用根据调味需求和消费者喜好而定。动物油脂在这方面的作用很理想。

6.7.4 常用的复合调味品

6.7.4.1 中式复合调味品

(1) 固体汤料 方便汤料是 20 世纪 80 年代初期在我国出现的，作为方便面的一个重要组成部分，起到了调节口味，提升面体档次的作用。伴随着方便面市场的不断扩大，方便汤料也随之得到推广。经过二十多年的发展，方便汤料已进入了产品成熟阶段。从早期固体汤料（粉末颗粒状产品）到目前高档的液体和半固体汤料（调味油包、酱包），产品种类日益丰富，风味也日趋高档化。各种包装、各种味型、各种用途（如干食面、泡食面和煮食捞面专用）的方便汤料如雨后春笋般发展起来。

固体汤料是方便汤料中较早出现的产品，至今仍保持着旺盛的生命力，在方便面和方便米粉产品中是不可缺少的调味料包之一。随着新材料和新技术的应用，产品也从最初的香辛

料、盐和味精的简单混合，发展到添加天然动植物提取物、脱水蔬菜和高级鲜味剂的高档次产品。

固体汤料的生产，基本采用的是复合调味法。以鲜味剂和咸味剂作为味感中心，以天然风味物质作为基本原料，以甜味剂、辣味剂、酸味剂和香辛料作为辅料以淀粉、糊精等作为填充剂。

固体汤料中使用的咸味剂是食盐，鲜味剂包括味精、I+G、酵母精、水解动植物蛋白、琥珀酸钠等。在咸味剂和鲜味剂的使用上通常运用调味原理中味的相乘和对比关系，进行复配。一般食盐的添加量在 50%~68% 之间，它与味精的比例是 10:(1.5~2.5)。琥珀酸钠使用量不超过味精量的 10%，味精与 I+G 的比例为 95:5。在产品中水解动植物蛋白和酵母精，不仅是单纯的呈鲜味物质，还具有改善口感的效果。它们的加入能够在各调味剂之间起到熟润协调，强化天然食品风味的作用，与天然浸出物配合使用，效果更为显著。

固体汤料的基本原料又称为主原料，是汤料的主要营养成分和风味的来源，可根据不同的产品风味选用各种天然原料，如脱水猪肉丁、牛肉丁、脱水蔬菜、脱水虾仁、动物抽提物粉末等。天然浸出物和其他天然原料具有复杂的天然风味和丰富浓厚的味道，加入汤料后可以产生原味、浓味、后味等多种味感效果。因此是汤料口感是否纯正的关键。在使用中，通常采用环糊精、淀粉作为包埋物质，将天然浸出物完全包裹，以避免风味损失。在泡汤的过程中，香味物质自然溶出，释放其特有香气。

香辛料在固体汤料中作为用来衬托、完善主体香气的辅助性素材香气组分。常用的辛辣性香辛料有胡椒、辣椒、花椒、芥子、大蒜粉、姜粉、洋葱粉、桂皮、葱等。常用的芳香性香辛料有丁香、麝香草、肉蔻、八角、小茴香、荷兰芹、月桂叶等。

生产固体汤料的其他原辅料包括甜味剂、酸味剂、粉末油脂、增稠剂、着色剂、抗结块剂、抗氧化剂、填充剂等。通常用到的有蔗糖、柠檬酸、葡萄糖、甜蜜素、焦糖色素、BHT、BHA、TBHQ、姜黄、磷酸三钙、大豆蛋白、变性淀粉等。可根据生产的实际需要，进行合理搭配。

(2) 方便调味酱包 方便酱包在方便面调料的生产历史中，出现的时间不长，但技术进步非常快。从内在品质、花色品种到包装形式，都呈现趋于高档次的特点。方便酱包不但是提高方便面综合质量的有效手段，同时其内在的质量和风味将直接影响消费者的兴趣，从这点来说，它也是方便面促销的重要手段。

调味酱包所选用的酿造酱，一般为甜面酱或豆瓣酱，要求色泽正常，黏稠适度，无杂质、无异味，水分含量小于 16%。酿造酱的加入，能够赋予酱包汤料红褐色泽、酱香风味和一定的稠度。

动物性原料是高档酱包的主要风味来源。常用的原料为猪、鸡、牛、羊的肌肉组织、骨骼和脂肪。最好选择新鲜的原料，大批量生产也可采用经检疫的冷冻包装肉品。肉类原料的使用，使调味酱包具备了该原料特有的肉香味道，增加了煮泡面汤口感的丰富性和浓厚性。在酱包的生产中，畜禽类原料采用浓缩汤汁、肉粒、肉馅、固体或液体油脂等多种方式加入。无论何种方式，其物料颗粒的大小都要求能够满足自动酱体包装机正常生产的需要。

香辛料的选用，依照肉类原料的特性而定。牛肉酱包主要使用桂皮、胡椒、多香果、丁香等；猪肉和鸡肉酱包主要使用月桂、肉蔻、洋葱、山柰等；羊肉酱包多使用八角、洋苏叶、胡椒等；海鲜酱包则使用香菜、胡椒、豆蔻等。葱、姜、蒜、辣椒在酱包生产中是使用率较高的香辛料，多以生鲜原料形式加入。香辛料的质量要求是无霉变，颗粒饱满，香味纯正。

生产酱包用到的煎炸油为熔点较高的植物油，花生油、氢化油、棕榈油是最常用的油。通常采用将几种油配制成熔点适宜的调和油使用。采用熔点较高的油，能防止在炒酱过程中

酱体黏附于锅底造成焦糊,影响酱体质量。使用油脂的目的,是因为其具有溶解多种风味物质的功能,可保持汤料的风味,并使口感圆润。

其他的生产原辅料的种类和质量要求与固体汤料基本相同。

(3) 火锅调料 火锅是我国传统饮食文化中的一个重要组成部分。在冬季里亲朋好友欢聚在一起吃涮火锅,已成为不少地方的风俗。随着家庭火锅的兴起,火锅调料的不断增长。

火锅调料是指与火锅涮食方式配套的专用复合调味品,一般作为蘸酱对涮熟的食品着味。我国地域宽广,各地的饮食习惯也不相同。反映在火锅调料上,表现为配料和风味各具特色。四川火锅调料以辛辣味为主,口感浓厚丰满;北方火锅调料辣中带甜,兼有鲜香;南方火锅调料麻辣甜鲜,香气浓郁,柔滑细腻。

传统的火锅调料多是凭经验人工调配,具有很大的局限性,影响了产品配方和风味的统一,并且费时费力。现代快节奏、高效率的生活方式,对于标准配方和生产工艺生产出的方便卫生的火锅调料,有着十分迫切的需要。火锅调料生产的工业化,将是发展的主要方向。

火锅调料的基础原料是各种酿造和调制酱类,主要有辣椒酱、花生酱、芝麻酱、豆瓣酱、甜面酱、肉酱等。辣椒酱的加工方法是,取新鲜辣椒加盐腌制成熟,磨成酱状。花生、芝麻酱则需先将原料焙炒出香气,再研磨成酱状。发酵酱类选择的原理是,符合质量要求,风味稳定圆熟。肉酱的加工方法是,将原料清洗、切分、去骨沥干,按比例加入一定量水,经由胶体磨磨成酱。

香辛料是生产火锅调料的重要原料,常用的品种有辣椒、花椒、茴香、八角、大蒜、丁香、芫荽、胡椒、生姜、山柰等,干的香辛料经过洗涤烘干以后,磨成粉末状备用。生鲜的香辛料如姜、蒜等,可取其汁液或提取物,在加工过程中加入。酱油、醋、黄酒、腐乳汁、鱼露等液体调味品,在火锅调料中能起到调色、调味、增香的作用。

增稠剂能够赋予火锅调料适宜的黏稠度,使火锅调料保持均匀稳定的状态。味精、I+G、琥珀酸钠是生产火锅调料常用的增鲜剂。其他常用的辅料有砂糖、防腐剂、天然调味品等。

(4) 复合调制酱 复合调制酱是以各种传统的酿造工艺生产的面酱和豆酱为基质,再配以各种辅料,加工而成的一种复合调味品。与方便面调味酱包作为汤料所不同的是,复合调制酱是人们佐餐时使用的蘸酱。为了增进食欲,帮助消化,复合调制酱在加工中常加入辣椒粉或辣椒酱,使产品呈现出红润油亮的色泽。因此,复合调制酱通常又称为花色辣酱。根据其生产原料不同,又分为肉类辣酱、海鲜辣酱、家常辣酱和植物类辣酱等。

复合调制酱营养丰富,容易消化吸收,在作为佐餐调味品的同时,还可以在烹调菜肴时使用,因而是一种深受欢迎的高级营养调味品。其便于携带和食用的特点,更适合旅游、出差的需要。因此,复合调制酱类将会以更多的花色品种来满足市场需求。

作为复合调制酱基料的酿造酱类通常以辣椒、大豆、蚕豆、面粉等作为原料,经制曲和发酵过程生产出来的。在人为控制的条件下,通过微生物繁殖、发育,并分泌的各种酶类作用,利用原料中的各种营养物质进行分解和合成代谢,最终形成各具特色的酿造风味。配制复合调制酱所用的酱油、醋等也是经酿造工艺而非人工配兑制成的。这样的选料原则,保证了产品具有纯正的酿制酱香。辣椒酱、郫县豆瓣酱、甜面酱、老抽酱油、麸醋、黄酒是比较常用的酿造类调味品。

香辛料的选择是以麻辣味为主,辅以芳香类原料。辣椒、花椒、小茴、八角、桂皮、丁香、葱、姜、蒜等是常用的香辛料。此外,砂糖、花生酱、芝麻油、菜油也是必不可少的辅料。

在肉类和海鲜的辣酱生产中,一般是先将肉类原料制成熟制品,然后加工成粒状备用。

其余如增稠剂、防腐剂的应用与火锅调料的生产基本相同。

(5) 复合调味汁 复合调味汁是一类适用于菜肴加工的复合调味品。根据其用途不同,可分为凉拌类调味汁、烧烤类调味汁、煎炒类调味汁、蒸煮类调味汁、腌渍类调味汁等。根据其呈味特点又可分为咸鲜型、香咸型、酸辣型、酱香型、辣香型等多种味型。一种调味汁可以有多种用途。比如蚝油,既能作为面食的作料,又适用于熘、炒菜肴的调味。

传统的菜肴加工方法是各种调味品在烹调过程中分别依次加入。不但比较麻烦,而且往往因缺少关键的一两种调味品而影响了菜肴的整体特色。复合调味汁的出现,简化了厨房操作程序。既节省了时间,还能取得满意的效果。随着科技的进步,各种特色菜肴风味成分的数量和比例,会被逐步分析并确定下来。在此基础上形成工业化生产的标准配方,生产出越来越多的专用复合调味汁,这将是实现厨房操作工业化的关键性步骤。

复合调味汁的原料因产品用途不同具有很大区别,凉拌类复合调味汁常用的原料有姜、醋、番茄酱、砂糖、香菇、蒜等;烹炒类复合调味汁常用的原料有葱、姜、香辛料、酱油等。

动植物原料的提取液是一大类复合调味汁的基础原料,复合调味汁的主要呈味特色,往往由动植物提取液的风味决定,其他调味料的加入起辅助调香和调味的的作用。此外,增稠剂、防腐剂、肉类香精、色素等也是较为常用的原料。

6.7.4.2 西式调味品

(1) 蛋黄酱和色拉酱 蛋黄酱和拌色拉用的色拉酱属于半固体状高营养的调味品,它主要是利用蛋黄使醋和植物油混合乳化,再添加食盐、糖、香辛料等调制而成。它可以用来调制土豆泥沙拉、通心粉沙拉、蔬菜沙拉,还可以用蛋黄酱为主要原料制成各种调味沙司,用于浇在汉堡包所夹的肉饼和蔬菜上,另外还可用蛋黄酱做各种肉制品的佐食等。蛋黄酱由于其风味独特,营养丰富,已成为西餐中不可缺少的调味品之一。

(2) 沙司 沙司源于西洋饮食中液体或半流动体调味汁的概念。沙司是西餐中一种重要的复合调味料,西餐菜肴大部分带有沙司,因而在烹调中其地位相当重要。沙司是多种菜肴的组成部分,它们含有各种不同的、可口、芳香的和含有颜色的物质,所以它们有可能改善食品味道和形态,使食品具有较多的汁液。含有黄油、酸奶油、鸡蛋的沙司可以提供食品的热量,沙司的芳香物质能加强消化液的分泌,有助于很好地消化食物,吸收营养,沙司在菜肴中起着重要的作用。

① 增加滋味 有的菜肴形体厚润,入味不透,切割后蘸着沙司吃可增加滋味;有的菜肴用旺火速成,但调味品在加热时间短的情况下不易渗入原料,经过浇沙司,使沙司的滋味裹在菜肴的表面,这样既保持菜肴的脆、嫩,又使菜滋味可口。有的还可以使沙司的滋味和原料融合在一起,相互渗透,达到美味可口的目的。

② 增加养分 有的菜肴营养成分单一或者不够全面,佐以沙司可增补养分的种类和数量,使其营养成分全面而丰富。

③ 增加美感 有些菜肴的形态、色泽不够美观,在菜肴的外部浇上不同颜色的沙司,使其色泽鲜艳,光洁明亮,形态丰满,增加美感。

④ 改善口感 有些菜肴只具有干松、酥松或脆嫩的特点,如用沙司佐餐,可增加菜肴的鲜美和润滑的口感。

⑤ 保持温度 沙司使黏液裹在食品外表,可抑制食品本身热度的散发,能起到一定的保温作用,也达到了成品不干的目的。

(3) 调味汁、调味料 西餐饮食中,除了蛋黄酱、色拉酱、沙司外,还有许多不同风味的调味汁、调味料,品种多达上百种,其味道讲究、差别细微,具有甜、咸、酸、辣、香、辛、鲜、熏等多种口味,不仅使食品爽口开胃,诱人食欲,而且赋予食品鲜艳的色泽。

西式调味汁大多为汁液型,各种调味汁风味突出,香味浓郁,可以改善食品的风味。它主要用来调制凉拌菜,浸泡蔬菜,蘸食春卷、饺子等,还可以用于烤肉、熏肉等的调味上,能够除去肉中的腥膻等异味,增添芳香味,提高食品可食性。常用的调味汁有烤肉酱汁、炸烤汁、熏烤汁、香辣调味汁、糖醋汁、香辣醋、烧烤汁、生鲜蔬菜汁、西式泡菜汁等。

西式调味料大多为粉末状,它们大多是将各种香辛料等物质经过精选、干燥,加以粉碎、过筛后进行混合而成。此生产方法,风味成分损失少,加工成本低。另外,可以采用溶剂萃取、抽提等方法,将香辛料的有效成分提取出来,选择包埋剂对其有效成分进行包埋,然后喷雾干燥。粉状调味料在食品中应用广泛,如方便食品中的调料,膨化食品用的调味粉,以及各种烹调菜肴用的各种粉状香辛料等。常用调味料有咖喱粉、快餐咖喱、烧烤调味料、番茄汤料、鸡味汤料、牛肉汤料、海鲜汤料等。

调味汁在感官上要注重产品的颜色和溶液的状态。调味料要注意其颗粒度及混合均匀的程度。

调味汁、调味料在风味调配时,要精选原料,进行大量试验,反复品尝、筛选,这样才能够使食品风味更加独特、柔和,达到尽善尽美,令食用者回味无穷。

思考题

1. 香辛料的定义和分类是什么?
2. 香辛料有哪些使用形式?各有什么特点?
3. 香辛料的加工方法有哪些?各有什么特点?
4. 香辛料临界流体萃取原理、特点是什么?
5. 应用香辛料存在的问题有哪些?
6. 目前常用复合香辛料有哪些?特点是什么?
7. 合成香料的定义和分类是什么?
8. 咸味、甜味、酸味、鲜味和酒类调味品的分类各是什么?
9. 咸味、甜味、酸味、鲜味和酒类调味品之间的关系是什么?
10. 复合调味品的分类有哪些?
11. 复合调味品的原料来源有哪些?

—第7章 烹饪调制风味的化学原理—

一般加工食品的品质与其原料质量和所采用的加工方法有比较大的关系。对烹饪食品来讲,原料质量和烹饪方式更为显著地影响菜肴的风味。用上乘的原料进行烹饪才会得到色香味俱佳的菜肴。而动植物在生长过程中,由于环境的影响(包括培植和饲养管理方式),动植物原料大多带有某种异味(有的异味是在加工过程中产生的),这些异味物质如果不去除,会影响烹饪食品的质量,因此食物中的异味物质及其处理方法应引起重视;导致烹饪食品风味与一般加工食品风味区别的就是加工方法与烹饪方法的不同,因而常用的烹饪方法也予以介绍。烹饪食品风味赖以产生的化学原理是本章的另一重点内容。最后,对中国各主要特色菜系进行简单介绍。

7.1 食物中的异味物质及处理

7.1.1 食物中一般异味物质

食物中一般异味物质有苦味、臭味、石油味及类黑莓味、蒜味、碘味、下水道味、腐败味、哈喇味、臊味、膻味等。

7.1.1.1 食物中的苦味物质及脱除

(1) 食物中的苦味物质

① 杂醇类 杂醇是白酒的重要组成部分,是白酒苦味的主要来源(不考虑酸的情况下)之一,白酒中杂醇的总量较大,品种较多。一般认为正丁醇苦味小,正丙醇苦味较大,异丁醇苦味极重,异戊醇微甜苦,异戊醇有一种独特的香气,和其他成分之间存在相乘效果,酪醇(由酪氨酸而来)苦味重而长(白酒中含量为 2×10^{-4} mol/L,尝评时就会有苦味),但香气柔和。

② 醛类 糠醛被认为有焦苦味,丙烯醛、丁烯醛的苦味极重。

③ 多肽 大多数肽都有一定的苦味。一般来讲,亮氨酸(Leu)、苯丙氨酸(Phe)、脯氨酸(Pro)等疏水性氨基酸和碱性精氨酸 Arg 的肽链一端,苦味就特别强。新近研究结果表明,肽的苦味与氨基酸的排列无关,苦味由肽中疏水性氨基酸引起。肽既有氨基又有羧基,两者对白酒均有缓冲作用,这一性质被认为对食品风味具有微妙的影响。

④ 氨基酸 D型(非天然)氨基酸甜味较强,但自然界存在的氨基酸一般都是L型,谷氨酸和精氨酸无苦味,苏氨酸、丙氨酸有甜味,其他大多数氨基酸有苦味。氨基酸的浓度差辨别阈值(以阈值的5~10倍浓度,改变浓度比例至可以清晰地辨别呈味强弱,以%表示)和刺激阈值都比较大。大多数氨基酸不因改变浓度而改变其基本味质;而L型的丙氨酸、精氨酸、谷氨酸和丝氨酸随浓度的改变而改变其风味。

⑤ 其他苦味物质 叔胺、二硫化物(含—S—S—)和含巯基(—SH)的化合物、生物碱(一般是叔胺类化合物)、硫化物等有苦味。

对大量呈苦味的有机物质进行结构分析,发现苦味物质分子内部有强疏水部位。据推测,疏水部位和味细胞之间的疏水性相互作用的强度,与苦味持续时间的长短有关。

(2) 苦味物质的脱除 多肽的脱苦技术主要包括以下几种：分离、提取、掩盖、类蛋白反应、酶法及微生物脱苦法。

① 选择性分离法 根据蛋白水解液中不同多肽成分的疏水性差异，利用活性炭、树脂或溶剂，将水解液中疏水性高的多肽予以选择性的去除。Murray 和 Baker 最先使用活性炭处理水解酪蛋白进行选择分离。活性炭是一种疏水性吸附剂，不仅可除去水解液的不良风味物质和苦味成分，还可除去大分子量的多肽、未水解的蛋白质片断和潜在的抗原性成分。在活性炭用量达到 5 % 时，对氨基酸混合液在室温下处理 10min，几乎可以使酪氨酸、苯丙氨酸、钾硫氨酸完全被吸附，其他氨基酸的损失也达 5 % 以上。另外，利用活性炭处理后的成品，其苦味性和浓厚醇和感都有所降低，并带有不协调的活性炭特殊气味。

② 疏水性色谱柱处理法 将蛋白质水解液 pH 值调至 7.0，上样于己基琼脂糖凝胶柱，室温洗脱，含疏水性氨基酸的苦味肽便结合于凝胶载体上，从而达到脱苦的目的。这种方法脱苦不够彻底。

③ 掩盖法 向含苦味的蛋白水解液中加入一些能掩盖苦味的物质，也可使苦味减轻。如在蛋白质水解过程中，加入多聚磷酸盐可成功掩盖酪蛋白水解的苦味。明胶也能取得相似的效果，但是均不如甘氨酸效果好。交联淀粉能将苦味基团掩藏于淀粉分子结构内部，从而阻止它们接触味蕾而起到掩盖苦味的目的，要达到这种效果，必须加热淀粉与苦味肽的混合物。苦味肽和浓缩乳清蛋白、脱脂奶及大豆混合，也有脱苦或掩苦作用，其机理是蛋白质之间、氨基酸和肽之间存在亲和作用 (Tamura et al, 1990 年)。有机酸如牛磺酸有掩盖苦味的效果，但同时也带来酸味。

④ 类蛋白反应法 类蛋白反应最早是由日本研究人员发现的，由于该反应具有脱除蛋白水解物苦味的明显效果，引起世人注目，并且成为蛋白质领域中研究热点之一。浓缩的蛋白水解物在适当条件下经蛋白酶作用就会形成凝胶状物质，即发生“类蛋白反应”，该反应的产率主要依赖于底物的种类、酶、底物浓度及 pH 值。该反应的机制，目前认同较多的是转肽作用的结果，通过转多肽作用，疏水性氨基酸在某些多肽中富集，而这些多肽由于溶解度较低会浓缩形成小颗粒，即形成不溶的类蛋白。这也解释了类蛋白反应是因为疏水性侧链被隐藏，不能与味蕾起作用从而达到脱苦效果。

⑤ 酶脱苦法 蛋白酶根据酶的来源可分为植物酶、动物蛋白酶和微生物蛋白酶，根据其作用模式分为外切型蛋白酶（端肽酶）和内切型蛋白酶。端肽酶从肽一个末端开始将氨基酸水解下来，它可以再分为羧肽酶、氨肽酶，前者的作用从肽链的羧基末端开始一个个水解，而后者从氨基末端开始。内切型蛋白酶从肽链的内部将肽链裂开。内肽酶水解蛋白后形成短链肽，因而呈现苦味。酶法脱除大豆苦味，是利用端肽酶脱除多肽末端的疏水性氨基酸而达到目的。尽管酶法脱除苦味具有较好的效果，但仍有很多问题。一方面，游离出的氨基酸和小肽会引起风味变化以及渗透压的增加。另外，目前受到技术的限制，加工用的蛋白酶绝大部分为内切型蛋白酶，如胰酶、胃蛋白酶、木瓜蛋白酶等，而用于脱苦用的外切型酶几乎没有，所以有必要大力开发食品加工用的外切蛋白酶。

⑥ 微生物直接脱苦法 一些特殊微生物中能产生多种蛋白质酶类，它们能将苦味肽进一步水解，使苦味下降至完全脱除。Michiko M 等利用欧文菌 (*Erwinia Ananas*) 与胃蛋白酶水解的蛋白水解液作用，其脱苦效果显著。杨兰等利用乳酸菌和酿酒酵母水解鸡肉酶解液中的苦味肽，发现苦味肽的苦味强度分别下降来的 1/2 和 1/4，而且游离氨基酸的含量逐渐提高。还有研究发现，将苦味很强的大豆水解液（水解度为 23 % ~ 33 %）及酪蛋白水解液（水解度为 24 % ~ 34 %）与卷心菜汁混合后，在适当条件下恒温一定时间后，水解达 40 % ~ 45 %，并且无苦味。

另外, 柚皮苷酶可以将苦味物质柚皮水解成野黑樱素和鼠李糖, 从而实现对朱栾或朱栾浓缩物的脱苦。细菌柠檬苦素脱氢酶, 可以把柠檬苦素氧化成柠檬苦素环内酯, 对柑橘或朱栾加工品脱苦。

7.1.1.2 异臭味物质及其去除方法

臭味可以分为两种。一类是恶臭味。由于种种原因食物腐败变质后产生的秽恶气味。臭味的主要成分是吲哚, 吲哚是一种有毒物质, 因此腐败后的食物不能食用。一些食物和原料如果存放时间过长就会腐臭。该现象多由微生物所致, 霉变是因食物霉菌大量繁殖所产生的霉味, 细菌性脱羧使氨基酸变为胺, 产生异臭味。另一类是可食的臭香味。臭似乎与美食无缘, 但有一些食品如臭豆腐、臭鸡蛋、臭干张、臭百叶等一些具有臭味的食物, 很多人都可以接受。该类食品的制作过程都很复杂, 多为控制发酵, 促使蛋白质分解后产生臭味。这类食品闻起来臭, 吃起来却奇香, 因其味特殊醇香而受到欢迎。大蒜吃后在口中会留有臭味, 这种臭味来自蒜素, 蒜臭味刺激人的口腔, 越辣越臭, 捣碎入口或嚼碎都会立即散发出臭味。

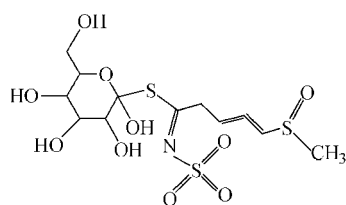


图 7-1 Glucoraphenin 的结构

红心萝卜中含有一种被称为 Glucoraphenin 的物质 (图 7-1), 这种物质本身无味, 但经酶促降解或非酶降解成小分子含硫化合物后, 其中包括 SO_2 、 H_2S 、异硫氰酸盐 ($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$)、硫氰酸盐 ($\text{R}-\text{S}-\text{C}=\text{N}$) 等, 使萝卜汁和萝卜红色素产生异臭味。

恶臭味的去除可用 ClO_2 氧化法。有两类物质可用该法。一类为含—S—基的硫系化物, 例如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 H_2S 、 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 、 CH_3SH 等, 这些化合物接触到 ClO_2 后, —S—基被迅速氧化, 消除恶臭。另一类不带—S—基的氮系化合物, 如 NH_3 、 CH_3NH_2 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 、氮的氧化物等, ClO_2 与它们接触 1~2min, 也可将它们氧化, 消除恶臭。

7.1.1.3 其他异味

(1) 石油味及类黑莓味 20 世纪 50 年代末到 60 年代初, 从白令海和太平洋北部捕获的大麻哈鱼有 5% 检测出有石油味, 由冰冻大麻哈鱼制成的罐头制品亦有此味。经气相色谱分析, 石油味是由二甲基硫化物引起的, 并经氯化汞盐检测证实。Buttery 等指出, 二甲基硫化物在水中有异味的临界值为 0.33ng/g 。在罐装大麻哈鱼中检测到这种化合物的浓度为 $814\mu\text{g/g}$ 。同时加拿大拉布拉多地区鳕鱼肉出现类黑莓异味。Sipos 和 Ackman 指出, 某些海藻 (如帚状多管藻、微黑多管藻) 在空气中暴露一段时间后能产生二甲基硫的气味。鳕鱼胃的内含物中二甲基硫化物含量为 $1\mu\text{g/g}$, 此外有少量毛鳞鱼和大量的甲壳类、贝类也存在此味, 而同一水域中甲壳类和贝类亦有此类黑莓味。

(2) 蒜味 澳大利亚有 3 种深海虾 (刀额拟对虾、拟须虾、长足红虾) 经常会出现大蒜异味, 尤其是澳大利亚东海岸捕获的虾蒜味最严重。这种异味不受当地消费者欢迎, 但在世界其他地方反而受到欢迎。据 Whitfield 等用气相色谱法分析表明, $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{SCH}_3$ 是引起蒜味的单体物质。Sloot 和 Harker 进一步指出, 此物质在水中引起异味的临界值是 0.3ng/g , 虾体中此物质平均浓度为 $5\sim 10\text{ng/g}$ 。异味集中在虾头部, 去掉虾头部后烹调可有效降低异味。至于异味物质是在被摄食过程中, 还是在动物消化系统中代谢时形成的, 目前仍不清楚。

(3) 碘味 海产鱼虾最常见的是碘味, 在澳大利亚西海岸与加拿大东海岸捕获的水产动物中就有此味。Whitfield 等认为二溴苯酚是引起此味的单体物质, 此物质在水中呈现异味的临界值为 $5 \times 10^{-4}\text{ng/g}$ 。当虾体内二溴苯酚超过 0.06ng/g 时, 虾肌肉就有碘味。异味主要集中在虾头部, 与身体其他部位所含比例为 50:1。食物是产生碘味的来源, 有碘味虾的食物包括放射虫类、贝类、多毛类和腐殖质, 其中多毛类已测定含有二溴苯酚。一些鱼类也有碘味, 引起这些鱼异味的二溴苯酚主要集中在肠道。值得注意的是少量二溴苯酚有利于提

高海产鱼的鲜美度,但对适宜含量的研究未见报道。

(4) 下水道味、菜味及腐败、哈喇味 在养殖水体中,由于水质富营养化,细菌分解有机质时能释放某些引起异味的物质,尤其在水体溶氧低、浮游植物大量死亡时,生活于该水体中的鱼下水道味最严重,但是何物质引起的目前未见报道。人工养殖的水产动物中含有菜味,这与投喂的饲料成分及水体中浮游植物,尤其是蓝藻较多有一定关系。而捕获的水产动物如果没有及时加工处理,其油脂氧化也可以形成腐败和哈喇等异味。

(5) 臊味 主要源于陆生动物的腰子及其肠肚。臊味的主要成分是氨气,是由尿素分解出来的,肠是排污系统,含有较多的尿素。腰子的臊味主要来自腰蕊即肾髓质。臊味的主要物质是氨,氨遇热会随气体挥发,所以臊味较重的原料只要充分加热,臊味便可基本除去。另外,氨气属碱性物质,只要用酸性物质如醋进行烹调,也能有效地去除臊味,因为醋中的主要物质是乙酸,它与氨可发生中和反应,使臊味去除。

(6) 蚕蛹复合氨基酸制品的异味 该类产品的蚕蛹蛋白质水解物,由脱脂蚕蛹经酸水解、脱酸、脱色、脱盐等工艺制成。该产品含游离氨基酸 $\geq 68\%$,其中必需氨基酸 $\geq 47\%$,且8种必需氨基酸比例符合联合国粮农组织(FAO)和世界卫生组织(WHO)推荐标准。广泛应用于食品、日化、保健品、医药、饲料、精细化工、氨基酸肥料、农药等领域。由于蚕蛹复合氨基酸具有特殊异味,难以服用,使其应用大受限制。孙雷民等认为异味物质是由烃、烯、醇、醛、酮、胺及杂环类化合物组成。蚕蛹复合氨基酸异味产生的可能机理是:加热蚕蛹复合氨基酸液时,其苯丙氨酸、蛋氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、苏氨酸被氧化脱氨,生成挥发性醛,NAK-12树脂脱除蚕蛹复合氨基酸异味,当流速为3BV/h时,1mL NAK-12吸附树脂能吸附1.75g蚕蛹复合氨基酸中的异味物质。甲醇是异味物质的良好洗脱剂,用pH 1.0的甲醇以1BV/h流速洗脱,仅用3.5BV的洗脱剂即可完全洗脱异味物质。

7.1.2 豆腥味

(1) 产生豆腥味的原因 豆腥味不是起因于某一种特定的物质,而是几种甚至几十种风味成分对人的嗅觉产生的综合效应。目前至少有30多种挥发性物质与豆腥味有关,其中正己醛的含量与豆腥味轻重关系最密切。其他主要成分有以下几类。

- ① 脂肪族羰基化合物 己醛、丙酮、正己酸酐。
- ② 芳香族羰基化合物 苯甲醛。
- ③ 挥发性酸 醋酸、丙酸、正戊酸、正己酸。
- ④ 挥发性胺 氨、甲胺、二甲胺、呱啶。
- ⑤ 挥发性脂肪醇 甲醇、乙醇、戊醇、异戊醇、正己醇、正庚醇。
- ⑥ 酚酸 丁香酸、香辛酸、阿魏酸、水杨酸、龙胆酸、富马酸。

豆腥味物质有些是大豆在生长过程中就已经产生的,还有些豆腥味物质是在豆制品的加工过程中形成的。大豆在加工过程中产生的异味物质是源于大豆中的脂类物质被氧化生成氢过氧化物,进而再分解成各种挥发性的小分子。大豆内脂质的过氧化可分为酶促和非酶促脂质过氧化两大类。非酶促过氧化又称自动氧化,它是由不饱和脂质双键受活性氧攻击所致。研究表明,脂肪酸的自动氧化对豆腥味物质形成的贡献不大,而豆腥味形成的主要原因是酶促过氧化,催化该反应的酶是脂肪氧化酶。该酶对它作用的底物(目前普遍认为游离不饱和脂肪酸是脂肪氧化酶主要的催化底物,有的研究认为在磷脂和糖脂中的不饱和脂肪酸也能作为脂肪氧化酶的底物)有特异性要求,专一催化具有顺,顺-1,4-戊二烯结构的多元不饱和脂肪酸。在异味物质的形成过程中,整个酶系统通常包括脂酶、脂氧酶、脂肪酸氢过氧化物裂解酶、醇脱氢酶和异构因子等。

(2) 豆腥味脱除 目前,去除豆腥味的方法主要有下述几种。

① 物理方法 通过加热使脂肪氧化酶失活，以抑制异味物质的产生，但加热对蛋白质的溶解性及稳定性有影响。这种方法分为：a. 干热处理。在大豆脱皮入水前，利用高温热空气对大豆进行加热。要求高温瞬时，一般为 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ ， $10\sim 30\text{s}$ 。b. 蒸汽法。大豆脱皮后，利用高温蒸汽进行加热处理， $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ ， $7\sim 8\text{s}$ 。c. 热烫法。将脱皮的大豆投入到 80°C 以上的热水中，并保持 $10\sim 30\text{min}$ ，然后磨浆。d. 热磨法。将浸泡好的大豆，加沸水磨浆。e. 微波法。整粒大豆在 2450Hz 下处理 240s ，可以钝化脂肪氧化酶的全部活性。用这样的大豆生产的豆奶较未经微波处理的大豆奶，其蛋白质、脂肪、灰分和总固形物含量高。这种加工方法对原料的利用率达 100% ，无不溶性豆渣生成。

② 化学方法 这种方法分为：a. 酸碱处理法。这是根据 pH 对脂肪氧化酶活性的影响，通过加酸或碱调整溶液的 pH 值，使其偏离脂肪氧化酶的最适 pH 值，从而抑制其活性。b. 加入抗氧化剂。常用的抗氧化剂有 BHA、BHT、 V_C 、PG，其中 PG 同 EDTA、 V_C 和柠檬酸混合使用时效果最好，能有效去除豆腥味。c. 加入铁离子络合剂。大豆脂肪氧化酶分子中含有一个非血红素形式存在的 Fe^{3+} ，如果采用络合的方法使离子失去传递电子的能力，则可抑制其催化作用。邻菲罗啉和钛铁试剂对铁离子有特效络合作用，但邻菲罗啉对脂肪氧化酶只有轻微抑制作用。

③ 生物学方法 在豆乳中加入蛋白分解酶和蛋白合成酶，在 40°C 保持 2h 。蛋白合成酶一般用木瓜蛋白酶和肽——胰凝乳胺酶，分解酶一般来自微生物如嗜热链球菌、乳链球菌等。分解酶使大豆蛋白质分解成有香味的氨基酸，合成酶使分解酶切断的肽链部分重新结合起来从而清除了可能由羟氨酸引起的苦味。另外，在大豆中加入 $1\%\sim 2\%$ 的米曲，加水，保持 pH 值在 $4\sim 7$ ，浸泡后磨浆，即可制得脱腥豆乳。

④ 基因工程法 使大豆种子中的脂肪氧化酶 L_1 、 L_2 和 L_3 表达基因缺失，从而阻止脂肪氧化酶的生成。其中，同工酶 L_2 的缺失可有效防止腥味物质的生成，但这种做法会引入一种不良谷物味，且基因修饰后的大豆蛋白质的分散性受到影响，并且不饱和脂肪酸的自动氧化反应仍会产生一些腥味物质。

7.1.3 乳制品异味

乳及乳制品在加工与贮运过程中通常会产生异味，这些异味物质形成的原因多种多样，归纳起来有下述几种。

(1) 光诱导反应产生的异味 这是牛乳最常见的风味缺陷问题，它有 2 种截然不同的风味成分。第一种使牛乳开始时有一种强烈的烧焦味产生，并在大约两三天内占据主要地位，乳清蛋白中含硫氨基酸的降解很可能是其主要原因，被称为光激活异味，导致光激活异味的特殊化合物还没有最终确定。多年以来，科学家们认为产生光激活异味的机理涉及蛋氨酸和核黄素的光诱导反应，该反应产生甲硫醛（不稳定的化合物），降解后生成一些有害的具有腐败味的化合物，如甲基硫醇、二甲基二硫和二甲基硫，所有这些化合物都可以导致异味产生。但最近的研究表明，甲硫醛可能不是产生光激活异味的前体，一种假设提出，二甲基二硫化物是由蛋氨酸的单线态氧氧化形成的。第二种光诱导异味的产生来自于油脂的氧化反应，经常表现出金属味和纸板味，通常在两天后才产生，而且不会消失。醛类化合物，主要是戊醛和己醛，其次是酮类，如 1-己烯-3-酮与 1-壬烯-3-酮，醇类、烃类等化合物都是油脂氧化反应的产物。所以各种带有恶臭气味的羰基化合物是乳脂肪中不饱和脂肪酸氧化反应的产物。但是，乳脂肪不是唯一产生光诱导异味的成分，通过改进包装材料可以降低光诱导异味的产生，如采用不透明纸盒包装牛奶，将阻光材料加入到高密度聚乙烯包装箱中。另外一种有效方法是控制超市货架上光线的强度。

(2) 微生物导致的异味 乳制品中的酸味、麦芽味、水果味、苦味、不新鲜的气味、

腐烂味，都与微生物污染有关。能引起异味的各种化学物质，一般来说都是微生物生长期的代谢产物。对含有嗜冷菌的乳进行后杀菌也能产生异味，乳中某些异味特征清楚地表明异味同特殊嗜冷菌相关。例如，污染革兰阴性菌 *Pseudomonas fragi* 会产生水果味，这是由于微生物分泌的脂肪酶和酯酶在乳脂肪中水解短链脂肪酸，然后脂肪酸和乙醇反应转变成了乙酯而引起的。杆状菌属同样也能在乳中繁殖并产生水果味。细菌产生的酶作用于亮氨酸会产生 3-甲基丁醛，在乳中浓度为 0.5mg/kg 时，则产生麦芽味。其他常见的微生物代谢产物包括乙酸乙酯、二甲基硫、二甲基二硫、乙醇和其他的醇、甲基酮、乳酸、丙酮酸和苦味肽等。困扰鉴别这些异味形成原因的一个重要问题，就是这些化合物的产生可能涉及两个或多个机制。例如乳中的甲基酮、仲醇和内酯的生成，这些物质的形成或来自于微生物途径，或来自于高温处理；二甲基硫化合物可以来自巴氏杀菌处理（但几小时后消失），微生物腐败或光照不当。那些能够使乳制品产生烧焦味、水果味、不新鲜气味或是椰子气味的内酯，大多来自各种微生物反应。酵母菌（如假丝酵母和酿酒酵母）和霉菌（如点青霉）都是这些气味产生的已知原因。死亡的微生物也能产生异味。死亡微生物裂解释放出的一些酶，在巴氏杀菌条件下依然可以存活，这样就能和乳糖、乳蛋白或乳脂肪反应产生异味。此类异味问题在生产后的几天内才出现，曾造成巨大的经济损失。为了减少外源微生物酶对乳的影响，原料奶在进行巴氏杀菌前，在冷藏罐中的贮藏时间不应超过 48h。此外，将二氧化碳添加到贮藏罐或运输途中的乳中，可以抑制微生物生长，这是延长原料奶保质期的方法之一。

（3）包装材料导致的异味 包装材料能直接引起乳制品的异味，虽然塑料包装材料主要由不挥发的高分子聚合物组成，但是为了改善这些材料的性能，也经常添加一些易挥发的低分子化合物，如增塑剂、抗氧化剂、聚合加速剂、交联剂、抗静电剂及润滑剂等。如果使用前包装材料没有进行有效处理，具有异味的物质就能直接进入乳制品并产生异味，聚苯乙烯包装中残留的苯乙烯就是一个常见的例子。丙酮是一种常见的包装溶剂，它能使乳制品产生猫尿味。两个丙酮分子经缩合反应形成 4-甲基-3-戊烯-2-酮，然后同硫化氢反应（来自微生物酶对含硫氨基酸的作用），形成的 4-巯基-4-甲基-2-戊酮（猫酮），有一种强烈的猫尿气味。另一个和包装材料有关能产生异味是，包装材料对乳制品中有益风味化合物的吸着与吸附。由于风味乳制品生产的不断增长，控制此类异味问题就变得相当重要。

（4）金属催化氧化产生的异味 金属（最常见的是铁、铜、镍）的存在，能够明显加速油脂氧化反应的进行，并且可以产生强烈的氧化反应异味，高浓度的戊醛、己醛、庚醛、辛醛（所有的油脂氧化反应副产物）均能够产生严重的纸板味。典型例子是在中试车间生产酸奶时会出现这个问题，对中试加工设备进行仔细检查，发现原来是用一个铜阀门替换了先前设备中破旧的不锈钢阀门，更换阀门以后，异味问题得到了解决。

（5）与饲料有关的异味 奶牛的饲料也能严重影响乳的风味，已发现能够产生异味的饲料包括已发酵或发霉的储藏饲料（玉米、豆类和青草）、苜蓿（青草或干草）、三叶草、酒糟和未成熟的大麦等。在某些情况下，引发异味的化合物是可以鉴别出来的，例如，新割苜蓿的干草含有高水平的反-2-己烯醛，反-3-己烯醛和反-3-己烯醇能使乳产生青草味。奶牛如果进食野洋葱、大蒜及相关植物，可以使乳产出恶臭或令人讨厌的气味。当用储藏干草而不是青草饲喂奶牛时，羟基脂肪酸可以进入乳脂肪分子中，但是它并不能直接产生异味。但在水、热存在的条件下，羟基脂肪酸易于从脂肪分子上水解下来，环化反应生成的内酯就能产生不新鲜的气味，当然，内酯也可以由乳通过微生物的作用而产生。奶牛的饲料也能以不可预测、微妙的方式产生异味。如美国的一个液态奶加工厂曾经收到了来自同一个地区关于其产品氧化变味的几十个投诉，异味问题发生在每年冬季，而且逐年严重。由于氧化异味的强度非常大，研究人员怀

疑乳可能是被高水平的铜或一些其他的金属遇氧化剂所氧化。另一种猜测可能是冬天饲料中缺乏天然抗氧化剂,如 α -V_E所致。经过试验,这些可能的因素均被排除。对问题样品和正常样品的脂肪酸组成进行对比分析发现,问题样品的亚油酸含量比正常样品高200%~300%,而亚油酸对光氧化反应高度敏感,高亚油酸含量的原因可以追溯到奶牛的饲料,因为大豆产区的饲养户每年给奶牛饲料中不断增加大豆的含量,这正是乳脂肪中亚油酸含量提高并对光氧化反应敏感的原因,这个问题可以通过调整饲料中不饱和油脂的水平,以及补充抗氧化剂来解决。

(6) 其他异味来源 除了上述提到的各种异味来源外,还存在着其他一些不常见的来源。第一,当乳加热时的温度过高,会产生一种烧焦的气味,这种气味是由甲基酮引起的,甲基酮源于乳脂肪中 β -酮酸的热降解反应,就如各种含硫化合物,特别是二甲基硫化物,从乳清蛋白质中释放出来一样。第二,消毒剂、杀菌剂污染也能产生异味,在加工时如果忘记冲洗已消毒或杀菌过的生产线,由于消毒剂或杀菌剂往往具有强氧化作用,少量残留的消毒剂或杀菌剂就能污染生产线上最初的几瓶,这样直接导致乳产生异味。第三,吸收产生的异味。当奶牛生活在不干净、通风条件极差的牛舍中时,乳就容易携带牛舍气味,与这种异味相关的主要化学物是甲基硫醇和二甲基硫化物。为了抑制这种异味的产生,需要干净、通风条件良好的牛舍,此外,挤奶厅和牛奶存放车间也应该除去这些不良气味。超高温消毒奶中易产生蒸煮味,这与蛋白质中巯基的释放有关,若先在原料奶中加入巯基氧化酶,可以把巯基转化成二硫化物。再进行高温消毒,可以避免蒸煮味的产生。在脱脂豆奶生产中,由于己醛的裂解会使产品产生异味。可以使用醇脱氢酶、醛脱氢酶和NADH氧化酶把己醛转化成己醇或己酸、以减少异味的产生。由基因工程改变脂肪氧化酶系统的基因编码,可以消除该酶对脂肪酸过氧化反应的催化性能,从而避免己醛的生成。

7.1.4 畜禽肉的膻味物质及去除

(1) 山羊肉、乳的膻味物质及去除 关于山羊乳的膻味(goaty flavour)是如何形成的,到目前为止还不完全清楚,初步认为是由于挥发性游离脂肪酸(FFA)造成的。用气相色谱法对山羊乳与牛乳进行比较,发现山羊乳含有较多的甲酸、丁酯、己酸、异戊酸、辛酸和癸酸等挥发性游离脂肪酸。乳中短链脂肪酸($C_4 \sim C_{10}$)的含量大约高出牛乳中含量的1倍,其中特别是癸酸($C_{10}:0$,又名羊蜡酸)和辛酸($C_8:0$,又名羊脂酸)含量有时也高出牛乳的3~5倍。挪威农业大学收集了404份山羊乳,按膻味大小分为两组,发现两组间游离脂肪酸含量有很大差异,膻味随游离脂肪酸含量增加而变浓。这说明山羊乳中游离脂肪酸的含量与膻味之间有明显的关系。实验还证明,这几种脂肪酸本身并没有膻味,在乳中它们之间(尤其 C_6 羊油酸和 C_8 羊脂酸之间)存在着相互作用。只有在一定条件下,结合成一种较稳定的络合物,或者以相互结合的形式(通过氢键)存在时才能发出典型的山羊乳膻味,并且山羊乳中脂蛋白脂肪酶(LPL)活性与膻味强度也有一定关系。LPL的活性随乳存放时间的延长和温度的升高而加强,从而促进乳脂分解,使膻味强度增加。在气相色谱-质谱连用技术(GC-MS)和气相色谱嗅觉评定所分离的数十种挥发性物质中,对羊肉膻味贡献最大的是8~10个碳原子的支链脂肪酸(BCFAs),特别是4-甲基辛酸和4-甲基壬酸。Wong, Nixon和Johnson在1975年提出,羊肉皮下脂肪中的甲基支链脂肪酸直接造成了羊肉的膻味。Brennand在1989年系统地进行了有关支链脂肪酸对羊肉膻味的影响,他认为4-甲基辛酸和4-乙基辛酸具有强烈的膻味。孟宪敏、鲁红军等认为羊肉致膻成分的主要化学成分为 C_6 、 C_8 、 C_{10} 等低级挥发性脂肪酸,其中 C_{10} 成分对羊肉膻味起主要影响作用,其含量与膻味的强度呈一定规律性的变化,且 C_6 、 C_8 、 C_{10} 之间比例为0.15:1:9,并在一定

条件下结合成稳定的络合物或缔合物时, 膻味才明显。除此之外, 如烷基酚类、含硫酚类、硫化氢、吡啶和吡嗪等对膻味的形成也具有一定作用。

在羊肉脱膻应用技术及研究方面, 国内主要有民间脱膻方法、中草药脱膻法、微生物脱膻法、 β -环状糊精脱膻法、物理化学脱膻法等。民间脱膻法、中草药脱膻法主要是用多种调料或中草药烹调羊肉, 如萝卜、红枣、大蒜、辣椒、姜、板栗、白芷、砂仁、山楂、核桃、杏仁、绿豆等, 让它们中的醇、酸、酚、酮等成分与致膻成分的脂肪酸反应, 从而达到去腥除膻的目的。但是只能起到暂时的掩盖作用, 而致膻物质的化学成分并未得到彻底去除或改变其存在的特殊形式。由于膻味的主要组分是游离脂肪酸, 可利用某些化学试剂进行中和酯化, 但这种方法往往受某些食品法规的约束。有的科技工作者研究了多种醇类化合物的性质, 并做了多种重复实验, 证明许多含多羟基的化合物都可与形成膻味物质的游离饱和脂肪酸发生酯化反应。但他们中有很多改变了羊乳的性质, 如增加了甜度、黏度、透光性等。在此基础上, 云南农业大学以云南石林山羊乳为原料, 研究了适合中小羊乳厂羊乳脱膻的方法。新鲜橘皮、胡萝卜汁等物质均能去除羊乳的膻味, 而混合使用效果更佳。山西农业大学采用微生物发酵的方法对羊肉制品进行脱膻处理获得成功, 该研究利用对人有益的乳酸菌合成的酯酶以及菌体裂解后释放的蛋白酶, 在这些酶的协同作用下来改变膻味成分的构型及其存在形式, 从而达到脱膻的目的。用 β -环状糊精的疏水空腔包埋膻味物质, 能使其挥发性大为降低, 从而消除了其产生的异味。物理化学脱膻法, 是用蒸汽直接喷射, 超高温杀菌, 同时结合真空急骤蒸发的原理脱膻。

Hornstein 和 Growe 两位科学家专门研究肉品香味, 他们通过从羊肉中去除一大类化合物(一般含羰基)的方法, 大大减轻羊肉的膻味。Aranyoms 将羊肉脂肪溶解在己烷中, 然后用 2,4-二硝基苯肼处理, 使羧基沉淀, 再将剩余的脂肪加热, 就不产生羊肉膻味, 而未加工处理的脂肪仍产生膻味。Rhee 等用 pH 8.2 的自来水漂洗搅碎的绵羊肉, 按肉:水=1:5 和 1:7, 冲淋频率按 15min/4 次、15min/7 次、30min/4 次、30min/7 次。这种漂洗程序最早起源于日本一种鱼肉糜产品 Surimi 的加工处理, 用于除去肉中的亚铁血红素、肌浆蛋白、其他水溶性化合物和过多的脂肪。这种方法已在牛肉、猪肉、禽肉和一些副产品中运用。按上述漂洗程序处理过的绵羊肉脂肪含量大大降低, 无论在中性脂肪还是在磷脂中, 饱和脂肪酸的含量降低, 绵羊肉的膻味显著降低, 膻味几乎不能感觉出来。

(2) 公猪肉的膻味物质及去除 尽管未阉割公猪具有很多优势, 但在许多国家公猪仍被去势, 这主要是因为未阉割公猪的肉中存在一种不良气味, 即公猪膻味。雄甾烯酮(5 α -甾-16-烯-3 α -酮)和粪臭素(3-甲基吲哚)是引起公猪膻味的两类主要物质。雄甾烯酮是睾丸组织分泌的甾体化合物, 具有尿臊味, 其含量与性别和性成熟有关。粪臭素是大肠内厌氧微生物降解色氨酸的产物(图 7-2), 有极强的粪臭味。粪臭素在阉公猪、母猪的脂肪和肉中也存在, 未阉割公猪脂肪中粪臭素含量特别高的原因目前还不清楚。一般有两种假说, Claus 等(1994 年)认为, 未阉割公猪的代谢能力较高, 因而肠道细胞的新陈代谢较快, 由此产生的细胞碎片是大肠粪臭素合成所需色氨酸的来源。Friis(1995 年)报道, 性激素对肝中降解粪臭素的酶有抑制作用, 因而未阉割公猪降解血中粪臭素的能力较低。据许多研究报道(Mortensen 和 Sorensen, 1984 年; Lundstrom 等, 1988 年), 在较轻屠宰体重(80~90kg)时, 粪臭素引起膻味的作用大于雄甾烯酮。Bejerholm 等(1993 年)证实, 虽然雄甾烯酮单独作用便可造成不良气味, 但粪臭素对肉味的影响更为显著。雄甾烯酮主要由遗传因素决定, 而粪臭素主要取决于饲养因素(Bonneau, 1997 年)。

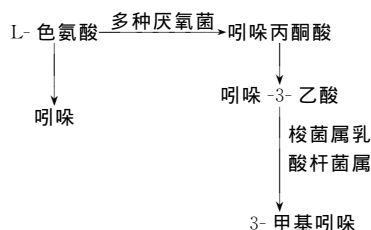


图 7-2 粪臭素 3-甲基吲哚的产生途径

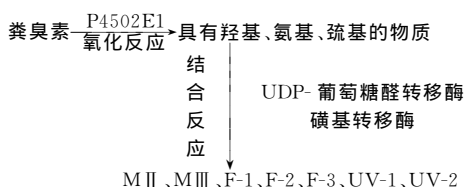


图 7-3 粪臭素的代谢产物

猪的血浆和尿液中的粪臭素代谢产物包括 M II（6-羟其粪臭素硫酸盐），M III（3-羟基-3-甲基吲哚）以及其他 5 种尚未鉴定的代谢产物 F-1、F-2、F-3、UV-1 和 UV-2（图 7-3）。

公猪脂肪中集聚着由睾丸产生的甾族化合物，公猪肉烹调时，这些化合物就释放出来，产生膻味。使用消除公猪膻味疫苗后，猪的免疫系统受到刺激，产生抗促性腺激素释放因子 GnRF 的特殊抗体。这些抗体抑制 GnRF 的活性，使睾丸机能暂时受抑制，从而停止引起膻味化合物的产生。该疫苗于猪耳后皮下注射，剂量为每头每次 2mL。每头公猪必须注射二次疫苗，才能达到预期效果。二次注射时间至少相隔 4 周，最后 1 次注射不迟于屠宰前 4~5 周，使形成的膻味化合物有足够的时间消除。

许多研究都阐明了带膻味猪肉经过适当的加工处理后也可使用，加工过程中脂肪内储存的一定比例的雄烯酮会被去除。而且在一些加工品中如香肠，膻味肉与不带膻味肉混合，降低异臭味物质的浓度，膻味可以被一些调味品所掩盖。

（3）兔肉腥味 应用改进的 NPT（nitrogen purge and trap）技术提取未去势与去势兔肉中腥味物质，经气-质联谱比较分析，初步确定中级醛类尤其己醛是兔肉腥味物质的主导成分；两种卤代烷烃（1-氯十二烷和 1-溴十三烷）可能是构成兔肉特殊气味的重要成分。该类物质与组织结合紧密，使用十二烷基硫酸钠（SDS）可使腥味物质解离释放。

7.1.5 鱼的腥味物质及去除

（1）土腥味 食用污水、水库和湖泊养殖的水产品常能感觉到有土腥味，一些微生物能导致水产品具有土腥味，早在 1891 年 Berthelot 和 Andre 就指出，放线菌发酵时产生的气味与土壤翻新时散发的气味类似。Gerber（1964 年）从不同放线菌的发酵液中提取到同一种化合物 Geosmin（土臭味素），并确认它就是使土壤产生特征性气味的物质。该物质由放射菌和蓝藻合成并分泌到水中，被水产动物吸收后产生异味。1969 年 Gerber 从放线菌培养物中又分离出了另一种常见的土腥味物质 2-甲基异茨醇（2-methylisobornea，简称 MIB），因此，放线菌最初被认为是土腥味化合物的主要来源。随后，Tabachek 和 Yurkowski（1976 年）证明蓝细菌产生的土腥味化合物正是 Geosmin 和 MIB。人们的注意力转向藻类主要是蓝细菌（蓝藻），已报道的产生土臭味素的蓝藻主要是颤藻、鞘丝藻、微囊藻、鱼腥藻、束丝藻等属的种类，也都是形成水华的习见种类。据 Bowmer 等报道，鱼腥藻能产生土臭味素，颤藻能产生 MIB。Cotsaris 等指出，绿藻中的栅藻 *Scenedesmus subspicatus* 也能引起异味。一些真核藻类，如硅藻也是土腥味物质的重要来源。据报道，养殖的鲤、鳙、狗鱼、大口白鲑、湖白鲑、蛤、河虾等都有异味。中国水产动物中，对鳗、鲈、对虾、鲤、鲢、罗非鱼等都有过出现异味的报道。鱼类的土腥味常在夏季蓝藻水华时出现，此外，真菌中的部分霉菌、原生动物阿米巴，以及极少数植物和倍足纲动物也能分泌 Geosmin 或 MIB。还有一种产生土腥味的化合物是黏质素，它们的结构与土臭味素相似。

土腥味化合物的合成途径及生物学功能，长期以来，对土腥味化合物的研究主要集中在分析检测、产生菌的分离鉴定以及净化处理等方面，对于其合成代谢途径和生物学功能报道

得较少。关于代谢途径,1981年 Bentley 和 Meganathan 曾指出,Geosmin 和 MIB 来自于倍半萜前体,但是用同位素标记过的倍半萜类化合物二磷酸法呢酯(farnesyl diphosphate)来追踪 Geosmin 的合成并不成功,因为大部分的倍半萜都会抑制微生物的生长。Spiteller 等选择标记在代谢途径中更靠前的一些物质 $[5,5\text{-}^2\text{H}_2]$ -1-脱氧-D-木酮糖 ($[5,5\text{-}^2\text{H}_2]$ -1-desoxy-D-xylulose)、 $[4,4,6,6,6\text{-}^2\text{H}_5]$ -甲羟戊酸内酯 ($[4,4,6,6,6\text{-}^2\text{H}_5]$ -mevalolactone) 和 $[2,2\text{-}^2\text{H}_2]$ -甲羟戊酸内酯来培养链霉菌 JP95 (*Streptomyces* sp. JP95) 和苔藓植物地钱 (*Fossombronia pusilla*),通过气相色谱-质谱联用检测,发现 Geosmin 在链霉菌 JP95 中通过甲基赤藻糖醇途径 (MEP 途径, methylerythritol pathway) 合成,而在地钱中是通过甲羟戊酸途径 (MVA 途径, mevalonic acid pathway) 合成的,二者均经过二磷酸法呢酯环化过程,再通过氧化脱氢、脱氢、环化等作用而生成 Geosmin。一些报道认为,Geosmin 和 MIB 对某些藻类的生长有抑制作用, Miyoshi 等指出, Geosmin 抑制蛋白核小球藻 (*Chlorella pyrenoidosa*) 的生长,并推测这种挥发性物质可能是一种化感物质 (allelopathic chemicals),通过抑制其他生物的生长,使自身在生存竞争中获得优势。

清除河鱼土腥味的办法有:①把活鱼放在鱼能耐受的淡盐水中养 1~2h,再宰杀即可减少土腥味。②在宰鱼时,要尽量将鱼的血液冲洗干净,特别注意将鱼内腹中的一层黑膜洗去,可以减少土腥味。把洗净的鱼应再放入盐水中浸泡 5~10min,也有助于去除土腥味。③鲤鱼脊背两侧各有一条白筋,俗称骚筋,它是造成鲤鱼特殊腥味的物质。剖肚除净内脏后,先将尾部割一小口,再在靠肋处割一小口,将鱼体用刀拍一下,使肉松弛露出白筋的头,用手或镊子拽出白筋,注意动作要轻柔,否则会拉断。这样烹制时就可以减少土腥味。④烹调时,加入适量黄酒、葱、姜等调味品,也十分有助于去除或减少土腥味。

(2) 鱼腥味 水产食品的腥味成分,随原料的不同而差异很大,而且即使同种水产食品原料,还受生长环境、饵料来源、新鲜程度等许多因素的影响。在这方面研究较多的是鱼腥气的成分,一般认为是 δ -氨基戊酸、 δ -氨基戊醛和六氢吡啶化合物共同形成的。一些新鲜度差的鱼受到细菌的还原作用,使得鱼体中本来含有的无臭氧化三甲胺变成了腥味物质三甲胺。研究表明,关于氧化三甲胺的含量,淡水鱼是 4~6 mg/kg,海水硬骨鱼是 40~100mg/kg,海水软骨鱼是 700~900mg/kg。由于海水鱼中含有大量的氧化三甲胺,因此比淡水鱼腥臭气更强烈。有专家研究了淡水鱼类的鲤鱼具有的挥发性成分,结果发现,甲基硫醇、1-辛烯-3-酮和顺-4-庚烯醛是引起鲤鱼腥异味的主要化合物。关于鲢鱼、鲫鱼等淡水鱼的气味成分,研究者认为,鲫与鲢一样具有强烈的草臭味,发现相关的气味成分是己醛、1-戊烯-3-酮、2,3-戊二酮、1-戊烯-3-醇、反-2-己烯醛等 $\text{C}_5\sim\text{C}_8$ 的羰基化合物和醇类,这些挥发性成分协同作用构成了草腥味、土腥味。此外,鱼的腥味成分还与鱼体内存在的脂肪氧化酶作用多不饱和脂肪酸有关。

从淡水鱼的废弃物(如内脏)中提取出来的鱼油含有人体所必需的亚油酸、亚麻酸、二十二碳五烯酸(EPA)、二十二碳六烯酸(DHA)等4种多不饱和脂肪酸,其中EPA和DHA是陆生动植物油所没有的特殊成分。由于这些高度不饱和的长链脂肪酸对光、氧、热等因素不稳定,易被氧化而生成过氧化物,再分解成短链化合物,如生成醛类、酮类、低分子脂肪酸,产生特殊的臭味和苦味,影响鱼油的风味、品质和营养价值,甚至危害人体健康。鱼油中的臭味来源,一是鱼油中混入污物及原料蛋白质等的分解产物,其中的分解产物含有三甲胺,三甲胺具有氨和鱼腥味;二是加工过程中鱼油本身氧化酸败,产生醛类、酮类、低级脂肪酸、过氧化物等有机物。

(3) 脱腥技术

① 微生物转化法 通过微生物的新陈代谢作用,小分子的腥味物质参与合成代谢转变成无腥味的大分子物质,或者在微生物酶的作用下发生分子结构的修饰,转化成为无腥味的

成分,从而达到脱腥的目的。以紫菜为原料,通过乳酸菌发酵脱腥,可以制成口感良好且无腥味的饮料;对海带脱腥时,采用海带质量的0.2%酵母,在30~40℃温度下处理0.5h,然后升温到80~100℃加热0.5h,可以脱除海带的腥味;在对波纹巴非蛤肉水解液进行处理时,采用酵母脱腥效果较好;车螺蛋白水解液采用1.5%的酵母处理1h,可以脱腥;羊栖菜采用0.25%酵母处理1h,然后升温至100℃维持15min,可以除去其腥气味;鲈鱼鱼肉水解液采用2%酵母处理1h,基本上可以脱除腥味,鲂、草鱼和淡水白鲢施用光合细菌4周后,可降低或消除其异味。虽然利用酵母作为脱腥处理的研究报道越来越多,但是在使用这种方法的过程中,要根据水产品的原料不同,控制好酵母的用量和处理条件。

② 物理吸附法 一种物质聚集在另一种物质的表面,一般称为吸附作用,起吸附作用的物质被称为吸附剂。在日常生活和工业生产中,用于脱除令人不愉快气味的吸附剂主要有两类:一类是活性炭、活性氧化铝、分子筛、硅胶等,这类吸附剂对腥臭物质的吸附限于其表面,称为物理吸附;另一类是离子交换树脂等,这类吸附剂对不良气味物质的吸附,称为化学吸附。在上述两类吸附剂中,活性炭应用最为广泛,因为活性炭的多孔结构和内部特殊的表面,可以产生更加有效的吸附作用,活性炭的稳定性好,对多种腥臭成分都有很高的吸附力。例如,在对马尾藻进行脱腥处理时,发现活性炭的脱腥效果最好,方法简便,其处理工艺为2.0%活性炭,浸泡处理2h,用活性炭吸附法处理12h,可有效地去除鲤 *Cyprinus carpio* 的异味。但是,当用于水产蛋白水解液的脱腥处理时,会导致部分营养成分的吸附损失,因此具体使用时必须注意控制操作条件。

③ 酸碱盐处理法 利用水产品中腥气成分与酸碱发生化学反应生成无腥味的物质,而盐的作用一般认为主要是促进水产品中的腥气成分的析出,从而实现脱腥。例如,处理鱼油中腥味物质(微量三甲胺、氨),可通过0.01mol/L的柠檬酸,按20mL/L(鱼油)对鱼油进行酸洗,可去除其腥味;又如,在鱼肉烹饪时,常常加入香醋以中和鱼中的腥味物质;在加工东方螺肉时,亦可用酸碱处理法去除腥味;龙头鱼的脱腥,采用盐酸和CaCl₂作为脱腥剂效果较好。螺旋藻曾经被联合国粮农组织称为21世纪“超级营养食品”,由于具有较强的腥味,限制了其在食品中的应用,用酸煮法处理,基本可以脱除其腥味。这类方法都是使用酸碱等化学试剂作为脱腥剂,但过量使用酸碱后的废水如果直接排放可能会涉及环保问题。

④ 溶剂萃取法 利用有机溶剂对腥味成分的溶解萃取原理,达到脱腥的作用。在日常生活中,利用添加料酒的方法烹饪水产食品,以达到去腥的目的。乙醇具有较强的渗入能力和一定的挥发性,鱼腥味物质三甲胺、甜芳碱、胆碱、挥发性碱等可溶于乙醇,可随乙醇渗入到鱼肉中,也可部分挥发。所以,凡是料酒腌制过的原料,均可除去一部分腥味;凡加酒烹饪,部分腥味可与乙醇同时挥发,但加热除去部分腥味是暂时的,凉后三甲胺会渗出,因此加热时要用充足的火力,并要趁热食用,以防返腥现象出现。以马尾藻为原料研制饮料时,需要对其腥味进行脱除,研究表明,用50%乙醇与20%乙酸乙酯混合液浸泡处理30min,基本可以脱腥。乙醚是常用的有机溶剂,当用于鲈鱼鱼肉水解液脱腥时,采用50%乙醚处理20min,连续处理3次,腥味去除效果较好。

⑤ 分子包埋法 环糊精(cyclodextrin, CD)是D-吡喃葡萄糖通过 α -(1→4)-糖苷键连接而成的低度聚合物,包括 α -、 β -和 γ -三种类型,具有除去异味的作用。其中 β -CD在消除食品异味方面的应用较多,如用灵芝制成的饮料虽有保健作用,但灵芝的苦味较大,影响口感,故在加工制作时必须有效地降低其苦味,而在灵芝提取液中加入2%~5%的 β -CD,可消除苦味,与其他包埋剂(蔗糖酯、食用表面活性剂)相比,用量少,效果显著。运用 β -CD分子包埋法消除水产食品的腥味方面,也有成功的例子,如在利用黄鳝为原料开发黄鳝软罐头过程中,采用1.5% β -CD就可以基本上除去黄鳝的腥味。

⑥ 掩蔽法 掩蔽法是采用食物烹饪学方面的原理,利用其他的香辛味成分来掩盖水产食品的腥味,达到去腥作用。例如在鱼肉烹饪过程中,可用姜、葱、料酒腌制去腥,也可以用泡姜、泡菜、泡辣椒、花椒等去异压腥。香精的一个重要作用就是掩蔽不愉快的气味,使产品将最好的一面呈现给消费者,在利用鱼肉蛋白研制多肽营养液时,可以根据需要分别添加适量的香精达到去腥目的,同时又使产品具有使人愉快接受的风味。研究表明,由水、八角、桂皮、花椒等熬煮成的调味液浸泡处理过的鲢鱼、鳙鱼、海鳗鱼肉,在一定程度上可以减轻其带有的各种腥异味。

⑦ 复合脱腥法 基于单一的脱腥技术不能完全或很好地把水产食品的腥异味成分除去,采用两种或两种以上的脱腥技术,使不同的脱腥原理得到集成,从而发挥出更好的脱腥效果。如“酵母-活性炭”复合脱腥技术在白鲢鱼水解液方面的应用取得了较好的效果。具体方法是:先用1%酵母于35℃处理1.5h,然后用1.5%活性炭处理0.5h,可以去除白鲢鱼水解液的腥异味。还有“活性炭-环糊精”复合处理在三角帆蚌肉水解液脱腥上的应用,即先用0.5%活性炭处理20min,分离除去活性炭后,加入1.5%的 β -CD于65℃保温处理3min,可以取得理想的脱腥效果。

7.2 烹饪方式与呈味物质

7.2.1 烹调风味形成的基本原理

中式菜肴的风味一般从5个方面来描述,即色(包括色调、色彩、色泽等)、香(包括浓淡和暂留两类)、味(有基本味和复合味)、形(分为形状、大小、形态)、质(如软硬酥脆和黏弹柔韧)。菜肴别具一格的风味来源于独特的烹调技术。烹调的“烹”就是加热,核心是火候。烹调的“调”是调味,实质是色、香、味、质的调配。各种名菜、各种风味都是在火候和调味上各有自己的特点。火候和调味有各自的规律,它们相互依存、相互制约、相互协调,对菜肴风味的形成产生重要影响。

烹的核心火候就是根据原料的性质、形态和菜肴的特点或要求,给原料适当加热,包括两方面的内容:一是指菜肴的成熟度,二是指控制菜肴质地(嫩、酥)。而构成加热量的因素很多,主要有三点:一是火力的大小。烹调的火力大致分为4种:①旺火(也称武火、急火、大火),旺火热气逼人,一般用于快速烹制,可以使原料保持鲜嫩,如氽、烩、炒、爆、炸、熘等。②中火(也称为文武火),中火热气大,一般用于烧、煮等。③小火(也称文火,温火),小火热气较大,用于慢的烹制方法,使原料软嫩入味,如煎、贴等。④微火(也称为焐火),微火供热微弱,一般用于烹制时间较长的情况,使原料酥烂,但仍能保持原料原有香味,如炖、焖、煨等。二是加热时间的长短。三是传热介质及传热炊具的传热速度。这三种因素对菜肴特点或风味的形成都起着极其重要的作用,也是形成菜肴特色的重要因素之一。

7.2.1.1 一般原料在烹饪加热时的物理和化学变化

加热可以改变原料的性质,使其由生变熟成为烹调的一种重要形式。原料在加热过程中往往会产生多种物理变化和化学变化,研究这些变化对原料营养成分的损失,以及菜肴风味的形成都具有一定的意义。原料在加热过程中的变化往往与原料的性质和加热方法密切相关,一般说来,加热可以对原料产生以下几方面的作用。

(1) 热加工对食物原料的主要作用

① 分散作用 食物受热所产生的物理变化,包括吸水、膨胀、分裂和溶解等。生的植物性原料,细胞与细胞之间有丰富的果胶物质,把各个细胞互相连接在一起。所以,在未加

热前,大部分原料含水量丰富,组织结实。加热后,组织结构被破坏,果胶物质溶解,细胞质膜受热变性,增加了细胞的通透性,使细胞中的水分和无机盐大量外流,细胞之间的连接被破坏或消失,原料的口感脆嫩变为软嫩。其次,淀粉在凉水中形成一种暂时性的悬浮物,加热后淀粉颗粒不断吸水膨胀,再分裂再吸水膨胀,最终与水溶解形成为黏性状态(糊化现象)。所以,淀粉含量高的植物性原料,经过较长时间的加热,能使其组织失去硬度,成为柔软、黏性的状态。

② 水解作用 食物在水中加热,很多营养成分会部分水解,一些不易被人体消化吸收的大分子物质分解为小分子物质,如鸡、鱼和肉类等动物性原料,在水中加热时,一部分蛋白质逐步分解生成蛋白胨、多肽等中间产物。这些肽类物质再进一步水解,最后分解成各种氨基酸,使汤汁具有较浓的鲜味。其次,结缔组织中的生胶质分解为动物胶,动物胶具有较强的亲水力,能吸收水分而成凝胶。所以,结缔组织含量高的动物性原料经过较长时间的加热,结缔组织的生胶质被水解,蛋白质纤维束分解,从而使结缔组织含量高的动物性原料成为柔软酥烂的状态。如果动物胶的含量较高,冷却后还会形成胨。再次,肥膘肉在水中加热,部分脂质水解,生成油离脂肪酸,并进一步反应提供呈香与呈味物质;淀粉水解产生葡萄糖,也能在一定程度上影响风味。

③ 凝固作用 凝固多属于蛋白质变性现象,即蛋白质的空间结构改变,使水溶性蛋白质在热能的传递过程中,表面蛋白质逐步凝固,并形成一定硬度的凝固层,如煮鸡蛋时鸡蛋清的凝固。再如,蒸黄鱼时鱼体表面逐步受热,蛋白质凝固形成一定硬度层,避免了鱼体易碎等现象的发生。其次,溶液中的电解质存在,能影响蛋白质的凝固,如豆浆中加入石膏(CaSO_4)或盐卤(MgCl_2)等电解质,豆浆马上凝固,成为豆花。所以,煮豆、制汤或煮制动物性原料时,不宜过早加入盐,避免蛋白质凝固,影响汤的鲜味或影响成品的成熟时间(原料表面蛋白质过早凝固,影响到热能的传递,加热时间相对要延长)。蛋白质的变化对食品风味的形成有重要的影响,蛋白质本身是没有气味的,但它们能够和风味物质相结合,从而影响食品的感官性质。蛋白质与风味物质的结合对食品风味来说,有不利与利两个方面:不利结合主要是出现了不良的风味效果,例如一些不饱和的羰基化合物和蛋白质结合,造成食品风味下降,大豆制品的豆腥味和某些果蔬制品的青草味都属此类;有利的结合是指在食品制作中,蛋白质可以作为风味载体和改良剂,从而获得良好的食品风味。

④ 酯化作用 食物在加热过程中常常会生成一些酸类物质,如脂肪酸、柠檬酸、苹果酸等。特别是脂肪在水中加热,一部分水解为脂肪酸和甘油。烹调时加入酒和醋等调味品,便能生成具有芳香气的酯类物质。酯类物质易挥发,从而形成菜肴的香味。因此,食物在加热过程中生成的酸类物质不同,酯化后的产物也不同,形成了各种菜肴特有的香味。

⑤ 氧化作用 氧化作用又称氧化还原作用。氧化作用在加热过程中变化较多,如动物的肌肉组织因含有肌红蛋白,加热前是血红色或鲜红色,当温度达到 56°C 的临界温度时,肌红蛋白随着温度的逐步升高,颜色也变为浅灰色或灰褐色,这是因为肌红蛋白受热变性,血色素被氧化成变性的肌红蛋白。其次,动植物原料中含有的维生素,加热或接触空气也易被破坏,特别在碱、盐、铜等物质的影响下,还会加快其氧化的速度。一般脂溶性维生素比水溶性维生素损失略小。为此,在烹制水溶性维生素为主的原料时,要求加热时间不宜过长,不要放碱,不要过早加调味品和不要用铜制炊具。

⑥ 其他作用 食物在加热时除了上述五种主要作用外,还会发生其他各种各样的变化,如糖在高温下可变化成糊精而发黄或炭化成焦黑色,这一现象称为焦化作用或炭化作用。糖在焦化过程中,也会生成很多香味物质,主要有呋喃衍生物,酮类、醛类和丁二酮等,从而使加入糖色的菜肴不仅具有一定的色泽,而且还带有特殊的香味,如广州名菜太爷鸡等。其次,酶的作用,酶活性在 $30\sim 40^\circ\text{C}$ 时受到促进, 40°C 以上酶活性被抑制, 60°C 左右酶蛋白

变性而被破坏。因此,采用不同温度加热原料时,原料也会产生不同的变化,烹调效果也不一样,如动物肌肉中的核苷酸常常会被磷酸酯酶所分解,使其失去鲜味,但加热到80℃左右,酶活性被破坏,核苷酸的分解会减少。所以,用旺火快速成菜的烹调方法,制作出来的菜肴滋味更加鲜美。

(2) 烹饪肉类产生的物理和化学变化 动物性原料的吸热变化一般有下列特点:动物性原料本身的香味很弱,但是加热后,不同种类动物性原料就会产生很强的特有风味或香味。通常认为,这是由于加热导致了动物性原料的水溶性成分和脂肪的变化而形成了特有风味和香味。具体的变化主要反映在以下几方面。

① 热加工对风味的影响 烹饪肉类是加热的方式、温度和时间不同,产生的风味有较大的差异,这与氨、硫化氢、胺类、羰基化合物、低级脂肪酸有关。例如,在空气中加热,游离脂肪酸的量显著增加,根据测定,牛肉在未加热前每克含月桂酸、豆蔻酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等游离脂肪酸的总量为15.47mg,加热后总量增至37.37mg;猪肉未加热前各类游离脂肪酸的含量仅为29.42mg/g,加热后则增至55.47mg;当肉加热到80℃以上时,就会产生硫化氢,随着加热时间和温度的不断提高,硫化氢产生的数量也逐渐增多;加热时间也会影响到其风味和香味,有报道说在3h以内,随着加热时间的增加风味和香味也增加,更长的时间则会减少。

② 热加工对颜色的影响 肉的颜色在一定程度上受加热方法、时间、温度的共同影响而有明显变化,但以温度的影响最大。肉内部温度在60℃以下时,几乎没有什么变化,65~70℃呈粉红色,75℃以上则变为灰褐色。肉的颜色变化是由于肉中色素蛋白质的变化所引起的,肌红蛋白在受热时,逐渐发生蛋白质的变性,构成肌红蛋白辅基的血红素中的铁,由还原态变为氧化态($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$),使血红素变为灰褐色高铁血色原。

③ 加热对蛋白质的影响 动物性原料(肉)经加热,有多量液汁分离,体积缩小,这是构成肌纤维蛋白质凝固所引起的。首先,肌球蛋白的热凝固温度是45~50℃;肌溶蛋白的热凝固温度在55~65℃。肌球蛋白变性凝固再继续受热则发生收缩,肉的持水性降低,其收缩幅度随温度不同而有一定差异,如牛肉在20~30℃时持水性没有变化,30~40℃时开始降低,40℃以上急速下降,到50~55℃时基本停止,但在55℃以上还会出现继续下降的情况,至60~70℃基本结束。其次,有些水溶性蛋白质加热时间越长,凝固得愈硬,如鸡蛋中的蛋白和动物血液;有些原料含结缔组织较多,短时间加热,会使肉质变得更加坚韧,但在70℃以上的水中长时间加热,结缔组织多的肉反而比结缔组织少的原料变得柔软。这时结缔组织受热软化的过程在决定肉的柔软度方面起着更为突出的作用。结缔组织的蛋白质主要是胶原蛋白和弹性蛋白。弹性蛋白在一般在加热的情况下很难发生变化,而起到柔软作用的主要是胶原蛋白。胶原蛋白在长时间加热的情况下,受热变性分解可分为三个阶段:a.在某特定温度时,胶原纤维的长度突然收缩到三分之一或四分之一的长度,分子结构发生变化;b.温度继续升高,胶原纤维吸水膨润而变得柔软;c.长时间保持恒温,促使柔软的胶原纤维分解,产生可溶于水的明胶。再次,在加热过程中蛋白质变性脱水,使肉中分离出汁液,汁液中含有浸出物,赋予熟肉特有的口味性质和香味。如煮制时有三分之一的肌酸转化为肌酐,肌酐与肌酸形成适当的量,形成了良好的风味。但形成肉鲜味的主要物质还是谷氨酸和肌苷酸,有研究认为,肉味是由于氨基酸(或低分子肽)与糖反应的生成物所形成,浸出物中酪氨酸、亮氨酸等的游离状态比较多量地存在于动物体内。因此,采用炖、焖、煮、煨、烧等长时间加热的烹调方法,能使其溶解度增大。

④ 加热对脂肪的影响 动物性原料受热,包着脂肪的结缔组织由于受热迅速收缩,从而给脂肪细胞大量的压力,导致了细胞膜破裂,熔化的脂肪流出组织,并释放出某些挥发性的化合物,使汤汁具有芳香味。有些脂肪水解生成脂肪酸,并能发生氧化作用,生成过氧化

物。水煮肉时，肉的数量较多、火候过猛（沸腾），易形成脂肪的乳浊化，使汤汁乳白色并具有黏稠性。

⑤ 加热对维生素的影响 动物性原料受热，各种维生素均产生氧化和裂解作用。特别是 B₁、A、胡萝卜素等，在高温加热的条件下，会分解产生很多中间产物（见第 4 章，4.1.2），这类物质对肉香有很重要的贡献，因此动物的营养条件越好，烹制后风味越好。肉在水中加热时，随着加热时间的增加，水量的增多，与空气接触面增大，维生素的分解也越多，因此，久煮的肉风味好，但维生素有损失。

7.2.1.2 热处理生成嗅感物质的基本途径

由于食物的基本组成中都有碳水化合物、蛋白质和脂肪，在受热的条件下这些物质会发相互作用和热降解，即它们不但能水解成单糖、氨基酸和脂肪酸，而且在一定条件下也可相互转化，再加上非基本组分的降解，这就是嗅感物质形成的三大途径。

（1）受热条件下基本组分的相互作用 食品的基本组分在热处理过程中的相互作用，最主要是糖类与氨基酸之间发生的 Maillard 反应（羰氨反应），许多食品中的香气都是由这个反应产生的，该反应产物丰富多样格外受到重视。Maillard 反应的产物既与参加反应的氨基酸及单糖的种类有关，又和受热温度、时间、体系的 pH、水分等工艺因素有关。一般说来，反应的初期阶段（包括受热温度较低，时间较短）首先生成 Strecker 醛，进一步相互作用生成有特征香气的内酯类、呋喃和吡喃类化合物等嗅感物质。随着反应的进行（包括受热时间较长、温度较高）相继生成有焙烤香气的吡咯类、吡啶类、吡嗪类和噻啉类化合物等。如在巧克力和可可的香气中的 5-甲基-2-苯基-己烯醛是 Maillard 反应生的产物之一。单糖受热后的葡萄糖糖化是生成苯酚类化合物的途径。

糖和氨基酸的结构不同，Maillard 反应的产物也不同。果糖、麦芽糖分别与苯丙氨酸反应产生的是一种令人不快的焦糖味和令人愉快的焦糖甜香，而前一个产物在有二羟丙酮存在的条件下则生成紫罗兰香气。葡萄糖和甲硫氨酸反应产生烤焦的土豆味，而二羟丙酮与甲硫氨酸可形成类似烤土豆的气味。在葡萄糖的参与下，脯氨酸、缬氨酸和异亮氨酸会生成好闻的烤面包香；而改为蔗糖等非还原二糖参与时，则产生不愉快的焦炭气味；但用还原二糖麦芽糖替代葡萄糖时，则形成烤焦的卷心菜味。研究表明，核糖与各种氨基酸共热也能产生丰富多彩的嗅感变化。而在同样条件下只加热含硫氨基酸仅产生硫黄气味。

另外，不同种类的氨基酸参与 Maillard 反应的难易程度不同，在同样的反应温度下降解的程度不同。在 120~135℃ 范围内羟基氨基酸降解率最高，到 150℃ 芳香族氨基酸降解速率最大，而脂肪氨基酸的降解速率在上述的温度范围内都是最低的。

（2）受热条件下基本组分的热降解

① 糖的热降解 一般在熔融状态，单独的糖受热发生一系列的热分解，由于加热温度和时间不同而生成不同的嗅感物质，糖的分子内、分子间脱水及一系列异构化反应的发生，生成以呋喃类化合物为主的嗅感成分和少量的内酯类、环二酮类等物质。一般在温度较低或时间较短的条件下，会产生牛奶糖样的香气；如继续受热，则单糖的碳链发生裂解，形成丙酮醛、甘油醛、乙二醛等低分子嗅感物；若受热温度较高或时间较长时，产物最后便聚合而形成甘苦并有焦糊气味的焦糖素。在高温下，淀粉、纤维素等多糖一般不经过熔融状态就可发生热分解。在 400℃ 以下主要生成呋喃类、糠醛类化合物和麦芽酚、环甘素及有机酸等低分子物质；而加热到 800℃ 以上，则进一步生成一些有致癌性的多环芳烃和稠环芳烃类化合物。

② 氨基酸的热降解 在较高温度条件下，一般氨基酸会发生脱羧、脱氨、脱羰反应，生成具有不快嗅感的胺类、有机酸等产物；若继续受热，生成的产物进一步相互作用会生成具有良好香气的嗅感成分。不同类型氨基酸的热降解途径不同，含硫氨基酸在酸性条件下热

解生成硫化氢、乙醛、氨、半胱胺和具有强烈挥发性的噻唑类、噻吩类及许多含硫化合物,其中不少是熟肉香气的重要组分,含硫氨基酸是对食品风味影响较大的一类氨基酸;杂环氨基酸中的脯氨酸和羟脯氨酸在受热时会与丙酮醛进一步作用,产生面包、饼干、烘玉米和谷物类似香气的吡咯和吡啶类化合物;苏氨酸、丝氨酸的热解产物以有烘烤香气的吡嗪类化合物为特征;赖氨酸的热分解产物则主要是有烘烤和熟肉香气的吡啶类、吡咯类和内酰胺类化合物。到目前为止,尚无可靠的资料证实上述反应的机理,但这类氨基酸的热分解产物对食品的嗅感确实存在较大的影响。

③ 脂肪的热氧化降解 脂肪的氧化降解所产生的许多挥发性物质都是食品风味的重要组成部分。氧气是否存在决定了脂肪降解的程度,在有氧条件下进行的食品贮存和加工,通常都会发生脂肪氧化降解。脂肪是食品三大营养成分中最易被氧化的,提高温度会显著加速氧化反应。脂肪氧化的根本原因脂肪酸在单线态氧 $^1\text{O}_2$ 、超氧化物离子 $\text{HOO}\cdot$ 、过氧化氢 H_2O_2 、羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 等作用下,发生自动氧化反应。不饱和脂肪酸 —C=C— 上离解能最小的 $\alpha\text{-H}$ 很易离解出自由基,因此,含有多不饱和键的亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸等在发生热氧化反应时会生成各种自由基,而自由基的进一步裂解和反应能生成各种各样的产物。饱和脂肪酸在 192°C 下的裂解产物主要有 $\text{C}_3\sim\text{C}_{17}$ 甲基酮、 $\text{C}_4\sim\text{C}_{14}$ 的内酯类(其中 γ -内酯在低浓度时呈乳香和桃香,高浓度时为油炸气味)、 $\text{C}_2\sim\text{C}_{12}$ 短链脂肪酸类,以及有不良嗅感且对人体有害的丙烯醛等化合物。

(3) 非基本组分的热降解 除三大营养成分外,有几类目前研究较多且对食物风味影响较大的非基本组分,但其受热时的全部反应至今也并不清楚。在热或光照条件下,抗坏血酸极不稳定,易降解生成糠醛,而有氧热降解还会有乙二醛、甘油醛等低分子醛类生成。糠醛类化合物是熟牛肉、茶叶、炒花生等香气的重要组分之一。低分子醛类既是嗅感成分,又易与其他化合物反应生成新的嗅感成分。硫胺素商品制剂所具有的特征气味,正是硫胺素降解产生的挥发性物质,主要是呋喃类、噻吩类、噻唑类、咪啉类和含硫化合物等形成的,特别是双-(2-甲基-3-呋喃基)-二硫化物是阈值最小的、“真正的”具有硫胺素气味的成分。降解过程生成的巯基酮是一个很重要的中间产物,极易进一步形成各种嗅感成分。生成的呋喃类化合物和含硫化合物大多都是肉类受热后形成的香气成分,如2-甲基噻吩有熟鸡、熟牛肉风味,3-甲基-4-氧化二噻烷则呈肉样、血样的气味。而2-甲基四氢噻吩-3-酮具有炒栗子气味,2-甲基-3-呋喃硫醇还被认为是咖啡的特征风味物之一。类胡萝卜素的不稳定,使其在受热或被氧化时易发生降解。与新鲜茶叶相比,加工后的茶叶中类胡萝卜素含量减少,而 β -紫罗酮衍生物等含量增加,说明 β -紫罗酮衍生物来源于在茶叶加工过程中类胡萝卜素的热降解。类胡萝卜素的热降解产物主要还有茶螺烯酮、5,6-环氧紫罗酮、二氧猕猴桃内酯和 β -大马宁酮等,它们对茶叶的风味有重要影响。

7.2.1.3 传热介质对菜肴风味形成的影响

烹调中使用的传热介质主要有水、油、蒸汽、盐粒和空气等五种。由于这些传热的组织结构和化学成分不同,在传热过程中具有不同的特点。

(1) 以水作为传热介质 水是烹调中最常用的传热介质,也是构成菜肴必不可少的一部分。纯水是无色无味的流动液体,在1个大气压下,纯水的沸点为 100°C 。当锅中的水加热时,锅底受热的水体积变大,密度变小而上升,而锅面冷水向下运动,形成热量对流。通过对流作用把热量传递给原料,使原料温度不断升高,最终达到原料成熟的要求。水作为传热介质具有以下几方面特点。

① 水能形成均匀的温度场,使原料受热均匀 水在加热中其缔结的水分子逐渐离解,单个水分子增加。随着温度增高,分子间距也不断增大,促使体积增大,密度减小。这种现象首先发生在受热面上,形成各处水的密度不同,而引起对流,如煮白肉,原料在锅内不用

翻动，通过水的对流，使白肉能达到同时成熟的要求。

② 有利于原料组织的分解，形成酥烂的质地 原料组织的分解是原料酥烂的标志。水作为一种溶剂，有利于原料组织结构的分解，如含结缔组织多的原料，适合长时间的烹调方法，其原因是结缔组织由胶原蛋白和弹性蛋白组成。胶原蛋白加热到 80°C 时才能分解成明胶，而明胶易溶于水。所以，肌肉组织中含结缔组织较多的原料，适合水作为传热介质的各种烹调方法，通过水的作用使肉的质地变得柔软（酥烂）。弹性蛋白在正常的情况下，不易转变为明胶，但其在结缔组织中含量较少，对肉质的柔软度影响不大。其次，植物性原料在水中加热时，原果胶水解成果胶，纤维素暴露出来失去生时挺拔坚硬的状态，使其变得柔软（酥烂）可口。

③ 不影响原料本身的味道 纯水不仅无色，而且无味。烹调任何原料除了本身的味道外，不会产生其他的影响。因此，一些要求原汁原味的菜肴大多数选用水作为传热介质，如清炖甲鱼、汤爆肚仁、水爆牛百叶等菜肴都是利用这一特点来突出原料的本味。

④ 可以溶解呈味物质，形成菜肴的滋味 菜肴滋味的形成主要有两个因素，一是原料的本味。二是调味品的味道。原料的本味是指构成原料鲜味成分的各种物质，氨基酸、糖类、核苷酸（特别是肌苷酸和肌苷）等水溶性成分。当这些呈味物质溶解于水，就形成味道较浓的鲜汤。调味品则溶于水，加热形成对流，渗透压增大，均匀地将调味品的味道渗入原料中，同原料中本身呈鲜物质混合，形成一种新的滋味。另外，水溶性的维生素、无机盐等营养物质，加热时部分溶于水中或被水破坏，造成成品营养素的损失，如芹菜等植物性原料在打焯时，芹菜中水溶性维生素就会流失一部分。

⑤ 不利于形成菜肴的色泽 水作为传热介质能保持原料的本色，但不能增加或改变原料的色泽。其主要原因是形成色泽往往与温度和环境有关，如老红色、枣红色等红色的形成需要焦糖化反应，这种反应不仅要求在水条件下进行，而且要求在高温中进行，不然焦糖化反应就不能进行。由于纯水沸点的限制和湿润性的限制，所以用水作为传热介质，不利于形成菜肴的色泽，只能在一定的范围内形成有限的色泽（本色）。

⑥ 不利于原料的成熟 以水作为传热介质，沸点比较低达不到高温。而传热现象的发生是由于温差现象的存在，在其他影响热量传递的因素相同时，温差越大传热热量越多，原料成熟的时间就越短，成熟的速度就越快。为此，一般要求快速成熟的菜肴均选用油作为传热介质。因为油作为传热介质能达到高温，对原料能进行高温作用，所以达到快速成熟的目的。以水作为传热介质除上述特点外，由于它的湿润性而不能形成菜肴酥脆的感觉。同时，由于水的蓄热温度低，化学成分单一，在加热过程中不会产生有害物质或有毒物质，食用安全，是一种较为理想的传热介质。

（2）以油作为传热介质 油是烹调中常用的传热介质，也是形成菜肴质感不可缺少的一部分。油在常温下为液体，在低温下为固体。由于油的加工原料不同，有豆油、菜子油、花生油、葵花油等多种。饮食业习惯把动物的脂也称为油，有猪油、鸡油、牛羊油等。油的相对密度小于 1，不溶于水。当油内混入水，加热到一定程度就会产生爆炸声。油的密度随着温度的升高，其密度就会减小，密度大的地方向密度小的地方渗透，密度小的地方向密度大的地方靠拢，形成温度对流，最终达到温度一致的目的。油的闪点和着火点主要是在明火与气体之间所发生的一闪即灭的燃烧现象和着火燃烧现象，如豆油的闪点为 282°C ，而着火点为 445°C 。着火点的高低显示着油蓄热能力的大小，这限定了烹调时所用的温度范围。油作为传热介质具有以下几方面特点。

① 能形成均匀的温度场，使原料受热均匀 这一点与水是一致的。油的密度随着温度的上升而减小，油的密度越小对流的速度也越快，它们之间产生换热现象，并逐步加快，使油的温度迅速提高而形成温度场。当原料入锅后原料的四周同时受热，并且温度基本相等，

这样炸制出来的成品颜色与质感基本一致。

② 油的蓄热性能好，能满足烹调所需的温度 以油作为传热介质不仅可以保持原料的色泽和质地，而且也可以改变或增加成品的色泽和质地。因为油的着火点高，温度使用层次就越多，就能形成低温油、中温油和高温油等三个区域，这三个区域可以满足不同要求的烹调方法的需要。所以，油作为传热介质是根据油的蓄热性能的温度来决定，从而形成不同的成品质地。

③ 有利于改变原料的色泽 以油作为传热介质，其成品的色泽多数为金黄色或金红色，这种色泽形成的主要成分是焦糖。焦糖是糖加热至熔点以上时所产生的一种褐色的物质，这种反应称为焦糖化反应。其次，是美拉德反应。当将挂糊或不挂糊的原料放入油锅内炸时，油的温度远远超过焦糖化反应和美拉德反应温度（150~200℃）。因此，原料表面的水分迅速蒸发，糊中的淀粉或肉中的糖原在失水的情况下，由于温度的影响即发生焦化反应或美拉德反应，使菜肴的颜色加深，表现形成失水后的硬壳。这种颜色的变化是随着加热温度和持续时间而逐渐加深，最终形成金黄色和金红色的状态。

④ 有利于形成菜肴的香味 以油作为传热介质制作的菜肴，一般都带有特殊的香味，这种香味的形成直接与油有关，如猪肉或牛肉，在加热过程中肉内的丙氨酸、蛋氨酸和半胱氨酸与双羰基化合物进行斯特累克尔的降解反应，最终生成 1-甲基巯基乙硫醇，以及由糖类热解生成的 4-羰基-5-甲基-3(2H)-呋喃酮等物质，再经过复杂反应后便生成肉的香味成分。这些成分的形成与温度有着直接的关系。一般在 150~300℃ 的高温情况下，才能形成低分子化合物和特殊的风味物质。

⑤ 能形成外焦里嫩的特点 外焦里嫩是菜肴的一种口感或成品的一种特色。而这种口感或特色的生成，主要是通过高温来实现。原料在高温油的作用下，很快形成了一层保护层，从而避免了水分的大量蒸发，即原料表面水分迅速蒸发形成焦脆的外壳。而另一方面，通过二次或多次的高温加热，使热量迅速地向内部传递，使原料能在较短的时间内成熟，使原料内部的水分得以更多的保存，从而形成外焦里嫩的特点。

⑥ 有利于形成菜肴的形状 由于油的温度较高，原料与油接触时，表面的蛋白质和淀粉迅速变性或糊化，表面脱水焦化或糊化，形成具有一定机械强度的外壳，使菜肴的形状迅速地固定下来。另一方面，由于原料中含有部分的胶原蛋白，在高温油的作用下骤然受热，按着改刀的方向形成固定的形状，如油爆鱿鱼卷、菊花鱼、松鼠鱼等菜肴的形状都是靠油的温度来实现的。

⑦ 能提高菜肴的营养价值 油脂本身就是一种热量很高的营养素，在过油时原料不可避免要与油接触，使油脂吸附在原料上的表现。这种吸附能力的强弱与其表面积有关，表面积越大吸附能力就越强。其次，在高温油的作用下，蛋白质的消化吸收率可得到不同程度的提高。再次，在高温油的作用下，蛋白质的消化吸收率可得到不同程度的提高。最后，在高温油的作用下蛋白质变性会失去生理活性，使原料中有害的酶和有害因子在加热中失去活性，而有利于食用，如鸡蛋中含有的抗生物性因子——抗胰蛋白酶，豆类中含有凝集素——抗淀粉酶等均失去活性，从而提高了菜肴的营养价值。

⑧ 会造成部分维生素损失及产生一些有害物质 以油作为传热介质会造成原料中脂溶性维生素的损失，也会因加热不慎或油使用时间过长，而使油因热聚合而产生一些有害物质，对菜肴的营养造成一定程度的损失或危害，如动物性原料中含有部分脂溶性维生素，加热使脂溶性维生素部分破坏，从而降低了脂溶性维生素的含量。其次，高温加热的油脂易发生脂肪酸的聚合作用，使油脂中的不饱和脂肪酸分子互相聚集，形成聚合体毒性物质，这些物质直接影响到人体健康。同时，也会妨碍其他营养素的吸收。再次，高温加热的油脂、甘油脱水生成丙烯醛混杂于烟雾中也会对环境对人体造成一定危害。

(3) 以蒸汽作为传热介质 蒸汽的实质是汽化了的水,所以它是水传热的延伸。水的温度不断上升时,水分子的平均动能不断增大,其中有一部分动能较大的分子离开液面成为蒸汽,这个过程称为汽化。由于水分子不断蒸发,水蒸气的压力不断增大,当水蒸气的压力与外界压力相等时水就开始沸腾,刚离开液面的水蒸气由于能量较高,温度较高,内部的密度较小,所以向上运动。当这些水蒸气遇到温度相对低的原料时,便发生放热现象,这时蒸汽动能降低变成液体,这个过程称为冷凝,如清蒸鱼、粉蒸肉等菜肴,容器内存有的汤汁,就是冷凝现象形成的。而绝大部分蒸汽由于失去了部分热量,密度增大,则向下运动,这样就形成了冷热气体的对流。通过对流换热,促使原料逐步成熟。这种蒸汽也称为软汽,即水蒸气的压力等于外界压力时,水开始沸腾,这时的水蒸气的气压称为该温度下的饱和蒸气压。当压力为1个大气压时,水的蒸汽饱和温度为 100°C 。其次,当外界压力加大,饱和蒸气压也随着提高,气压过程就越短,这种蒸汽称为硬汽。当压力升高到3个大气压时,水蒸气的饱和温度升高到 133.54°C ,促使质地坚硬、形状较大的原料快速成熟,达到鲜嫩、酥烂的目的,如清蒸鸡、文武鸭等均可选用硬汽来进行制作。硬汽一般是由锅炉提供的带压气体。蒸汽作为传热介质有如下特点:

① 蒸汽的温度范围大,有利于形成菜肴的质地 水蒸气与油一样都具有较大的温度跨度,油的温度跨度与油的蓄热能力有关,温度过高易产生有害物质。而水蒸气的温度跨度与压力有关,压力越高温度也随着提高,不仅可以缩短烹调的加热时间,而且还可以促使结缔组织较多的动物原料在湿热状况下迅速水解,形成质地酥烂的状态。并且水蒸气的温度高低不会产生有害物质,更有利于人体消化吸收。

② 能保持原料的滋味,减少营养素的损失 由于蒸锅内温度接近饱和状态,对所加热的原料形成一种压力(蒸气压),在这种压力的作用下,原料内部的水分和营养物质、鲜味成分被排出体外,但都排挤在盛装的容器中,减少了营养素的损失。其次,鲜味成分与调味品结合,形成原汁原味的特点,使原料的本味得以保存。所以,要求原汁原味的菜肴,烹调时一般都选用蒸制的方法。

③ 能保证菜肴的形状 蒸汽作为传热介质,主要靠对流作用将热量传递给原料,使原料受热均匀(原料处于相对静止状态,各处所受的压力基本相同)。所以,原料的形状不易受到破坏。如果蒸汽的压力大于原料的支撑力,原料的形态也会发生变化。所以,一般造型的菜肴需要用小火加热(软汽),其目的就是要控制蒸汽的压力小于原料的支撑力,以达到造型的目的。

④ 不利于菜肴色泽的形成和原料的入味 以蒸汽作为传热介质,限制了美拉德反应焦糖化反应的发生,不利于菜肴色泽的形成。同时,也不易吸收调味品的味道,其原因是,首先,蒸锅内具有一定温度与压力,不易随时进行调味(蒸制菜肴一般需要提前确定口味)。其次,蒸制菜肴属于湿加热,即原料吸收的热量主要是水蒸气凝结成水时释放出的凝结热。所以,蒸锅内的湿度大,原料中呈味物质不易浓缩,而只能随着蒸汽温度的提高而流失,形成清淡不腻的特点(清蒸鱼,鱼肉味道较淡,而汤汁味较浓)。

(4) 以固体(盐粒)作为传热介质 以固体作为传热介质,具有较差的导热性,对流亦较慢,但具有蓄温较高(约 200°C 以上),放热平稳的特点。当固体加热到一定温度时把原料埋入,固体以传导的方式把热量传递给原料,促使原料中的水分因表面温度的逐步升高而迅速散出,形成外熟内嫩或外干香脆的特点,如东江盐焗鸡、盐焗乳鸽、盐炒花生等。

(5) 以空气作为传热介质 以空气作为传热介质,一方面是热辐射直接将热量散射到原料表面,另一方面又依靠空气的对流形成炉内的高温环境,将热量均匀地传播,在辐射与对流并存的作用下使原料变性。辐射温度随燃烧气化的强度而升降,温度越高气体分子活动越快。当气体分子与温度较低的原料接触时,便把热能传递给原料,促使原料表面水分蒸发,

表层凝结形成酥脆焦香的风味，如烤乳猪、北京烤鸭、挂炉烤鸭等。

7.2.2 典型的烹饪方式及其风味特点

7.2.2.1 烧烤风味

(1) 烧烤的概念 烧是指将经过炸、煎、炒、氽、煮的原料，加适量汤汁和调料，用旺火烧开，再用中小火烧透入味，最后用旺火浓稠汤汁或勾芡成菜的烹调方法。用料以动物性原料及根块类蔬菜为主。烤是将经过腌渍或初步熟处理的原料，放在以木柴、炭、煤、煤气等为燃料的烤炉内或在红外线烤炉内，利用辐射热把原料制熟的方法。适用于鸡、鸭、鹅、鱼、乳猪、猪方肉等大块和整形的原料。

(2) 烧烤的种类及其风味特点 按工艺特点和成菜风味的不同，烧可分为红烧、白烧、葱烧、酱烧、糟烧、干烧、辣烧等多种方法。由于烧的种类不同，工艺流程不同，烧制火候的大小，加热时间的长短，原辅料的品种、质地、形态等不一样，形成了各种不同的风味特点。其种类有：①红烧。红烧是主料用油炸、煎或煸炒之后，勺内再放少许油，用调辅料炆锅，加入高汤，放入主料及调料，旺火烧开，中小火炆透入味，再用旺火将汤汁熬至浓稠，勾芡成菜的方法。其用料广泛，山珍海味、家禽、家畜、蔬菜、水产、豆制品等原料都是适合的原料。其风味特点是：成品色泽红亮，质地细腻或软嫩、鲜香味浓、明汁亮芡。②白烧。白烧又名奶烧，是以奶汤烧制，保持本色或奶白色的烹调方法。其风味特点是：色泽素雅，清爽悦目，味鲜醇厚，质地鲜嫩。③葱烧。葱烧是在红烧的基础上，主要以大葱为配料兼调料的一种烧制方法。工艺流程是：刀工处理→主料过油→炒葱→烧制→勾芡→淋葱油→出锅装盘。其风味特点是：成品色泽红亮、汁浓味厚、葱香味浓郁。④酱烧。酱烧是以酱品（面酱、黄酱、腐卤酱等）为主要调味品烧制菜品的一种烧制方法，制作工艺与红烧方法相近。其风味特点：色泽红亮、味浓鲜醇，酱香浓郁。⑤糟烧。糟烧是以香糟汁为主要调味品烧制菜品的一种烧制方法，主要用于质地较嫩的动物性原料。其风味特点是：色泽红亮、芡汁明亮，糟香味浓郁。⑥干烧。干烧是在烧制过程中，用中小火将汤汁基本收干或留少许汁，其滋味渗入原料内部或黏附在原料表面上的一种烹调方法。适用于鱼翅、三角参、鱼、虾、蹄筋、家禽及部分夹豆、茄果类蔬菜等原料。工艺流程是造料加工→切配处理→调味干烧→收汁装盘。其风味特点是：菜品色泽金黄，质地细腻，带汁亮油，鲜香醇厚。

根据设备的不同，烤分为明炉烤和暗炉烤两种方法。①明炉烤是指将原料用烤叉叉好或放在烤盘内，在敞口的火炉内反复烤制熟透的方法。适用于乳猪、鸡、鱼等大块或整形原料。②暗炉烤又称“挂炉烤”，是指将原料挂于可以封闭的烤炉（或放置于烤箱）内烘烤至熟透的方法。

(3) 烧的基本要求 不同种类的烧制方法，其操作要领各不相同，限于篇幅，在此不详述，对这方面感兴趣的读者，可查阅相关参考文献，但总的说来，不同的烧制方法，有其基本要求，具体有如下几点：①根据原料的品种、质地、形态、新鲜程度和烧制的时间、色泽、味型，合理选用熟处理的方式，如油炸、煎炒或氽煮等。②半成品加工与烧制的时间相隔不宜过长，以免影响菜肴的色、香、味、形的效果。③根据原料的质地老嫩、大小掌握好烧制的火候及加热时间的长短，一般要求用旺火烧开，中小火炆入味，再用旺火收浓汤汁。④原料成形要求大一些，以块、原片、条或整形原料为主，主辅料形要相似。⑤烧菜的汤汁一般控制在原料的1/3或1/4左右。⑥根据具体烧法和菜品性质的不同，决定是否勾芡。如红烧菜要勾芡，而干烧不勾芡。⑦成菜装盘要求成形完整，形态丰满，器皿选用恰当。

(4) 烤制的风味特点及操作要领 以烤法制作的菜肴具有色泽美观、形态大方、皮酥肉嫩、香味醇浓的特点。要达此目的，须掌握正确的有关烤的操作要领，具体有以下几点：①选用质地肥嫩的动物性原料和植物性原料。②调味要灵活。在烤制时有的需要烤前调味，有

的要烤中调味,有的则烤后调味。③根据不同的原料,灵活掌握火候及烤制的时间。

7.2.2.2 爆炒风味

(1) 爆炒的概念 爆是将加工成丁、片、丝、花刀等小型的质地脆嫩的原料,经油炸滑油或水烫后,再用旺火加热,烹入汁水快速成菜的烹调方法,所用原料以动物性原料为主。炒是将加工成丁、丝、条、片等的小型原料,放入有底油的锅里,用旺火快速翻拌成熟的烹调方法。

(2) 爆炒的种类 爆的方法比较多,根据加热媒介和配料、调料、芡汁的不同,可分为油爆、酱爆、葱爆、汤爆、芫爆、火爆等。①油爆:将加工成丁、片、丝、花刀等的小型原料,经上浆滑油或焯水后油炸,再在少量油的油锅中旺火速成的一种烹调方法。具体操作有两种方法:一是主料不上浆,先焯水,再油炸,然后与配料兑芡汁爆制。二是主料上浆后滑油,再兑入芡汁爆制。②酱爆:是将经过油炸或焯煮的鲜嫩原料,包裹上加工制好的酱汁的烹调方法。操作方法有两种:一种是将生料涂上浆滑油后,用酱汁包裹主料,这是酱爆的基本方法。另一种方法是炒酱的方法将酱包裹熟原料。③葱爆:是以大葱段为主要配料及调料的一种爆制方法,是鲁菜常用的一种爆制法。分带芡葱爆和无芡少汁葱爆两类,其具体的操作有以下三种方法:一是原料经上浆滑油或油炸后与葱、芡汁共同爆制,如“葱爆羊肉丁”;二是主料不上浆、不腌渍,蒸熟后直接上炒锅与葱共同爆制,如“葱爆羊肚”;三是主料不上浆,腌渍后上锅与大葱一起爆制,如“葱爆牛柳”。④汤爆:将刀工处理后的脆嫩或柔嫩的动物性原料,用开水或沸汤氽烫后捞入碗内,再浇上兑好的高汤即成的方法。食用时蘸佐料,如胡椒粉、香菜末、虾油等,也可在汤中直接加入调味品,食用时不带佐料。⑤芫爆:是以脆嫩或柔嫩鲜味充足的主料,加上以芫荽(香菜)为配料,无芡清淡的爆制方法。芫爆也称作盐爆,其操作方法有三种:一是主料涂上浆滑油后,再与香菜一起爆制,如“芫爆里脊丝”;二是主料经焯水,过油后,再与香菜一起爆制,如“芫爆腰条”;三是将加热熟的动物性原料配以香菜直接爆制,如“芫爆羊肉”。⑥火爆:火爆是将腌制入味的质地软嫩的动物性原料,在有火苗的热油中烧爆成菜的一种方法。此做法难度较大,技术性强。操作时技术要娴熟,动作要迅速,干净利索。

炒的应用范围最广,种类也最多。炒主要有生炒(煸炒)、熟炒、清炒、滑炒、干炒(干煸)、爆炒、抓炒等。①生炒:生炒也叫煸炒,是将加工成片、丝、条或丁的鲜嫩原料,直接放入少量油的锅中,用旺火快速翻拌成熟的一种烹调方法,多用于各种鲜嫩的动植物性原料。操作时有3种投料方法:一是先放主料法,即油热后先放主料,不停地快速拌炒,再放入配料以及葱、姜、蒜等调料;二是先煸调料法,即先煸炒葱、姜、蒜等调料,再放入主料;三是同时煸炒主料、配料和调料。特点是汤少或无汤汁,鲜香入味。②熟炒:将加工成熟或半成熟的原料放入锅内旺火煸炒的方法。其工艺流程是:原料前期热处理→刀工成形→煸炒→成菜装盘。其风味特点是:一般不挂糊上浆,起锅时有的勾芡汁,成品略带卤汁,质地柔韧,口味浓香醇厚。③清炒:清炒是只以一种原料为主料,没有配料或少有配料,突出主料本色,少汁爽口的炒制方法。风味特点是清爽利口。④滑炒:滑炒是将加工处理的新鲜软嫩原料,经上浆滑油后制成微汁,滑爽菜品的方法。其风味特点是:滑嫩柔软,卤汁紧。⑤干炒:干炒是用少量的油把加工成片、丝、条状的原料内部的水分炒干,再加入调料炒到汁干时成菜的一种方法。干炒的原料不用调料腌渍,不挂糊上浆,起锅时不勾芡。要求原料要炒干、炒透、色泽焦黄或金黄。其风味特点是:干香酥脆,越嚼越香。⑥软炒:软炒是指将经过加工成流体、泥茸、颗粒状的半成品原料先入调味料、鸡蛋、湿淀粉等调成泥状或半流体,再用中火热油匀速翻炒,使之凝结成菜的烹调方法。操作时,锅要烧热后再下油,而且锅要净,速度要快,成品原料以软嫩为度。⑦抓炒:抓炒是将经刀工成形的原料,上浆或挂糊处理后,用手抓制,过油并烹制芡汁快速炒制的烹调方法。其风味特点是:外酥里嫩,

甜酸适口。

(3) 爆炒的风味特点 爆法制作的菜品有其独特的风味,由于旺火速成,碗内兑汁,成菜脆嫩鲜香,芡汁紧裹原料。炒制方法操作简单,时间短,火候急,汁水少,食物中的营养成分损失较少,成品滑嫩、清脆、咸香。

(4) 爆炒的基本要求 虽然爆的方法比较多,但其共同的操作要领有:①选料要符合质地脆嫩的特点。②刀工要精细,一般为花刀并采用小型原料。③操作迅速,技术娴熟,快而稳。焯水,油炸(或油滑)、爆制一气呵成。④芡汁要紧裹原料。炒制也同样,共同的操作要领有如下几点:①原料成形要薄而小,常用的形状有丝、片、丁、条及各种花刀;②火力要旺,油要热,锅要净;③速度要快,投料要准,原料的质地以脆嫩,软嫩为佳;④颠翻均匀。

7.2.2.3 水煮风味

(1) 水煮的概念 水煮是将原料放入大量的汤汁或清水中,先用旺火烧沸,再用中火或小火加热,调味制成菜肴的方法。水煮的原料可以是生料,也可以是经过初步熟处理的半成品,其原料范围也较为广泛,鱼类、各种动物肉类、豆制品、水果及一些蔬菜都适合煮制菜肴。

(2) 水煮的风味特点 水煮是食物熟制和加热灭菌的重要手段。由于通常温度较低,时间较短,因此对不同的食品,造成的影响也不同。肉、禽鱼等动物性食物通过热反应能产生大量浓郁的香气;而受热常使蔬菜、谷类原有香气部分损失,新嗅感物生成得较少;对水果、乳品等食品常常造成原有香气挥发损失,而热反应生成的新嗅感物质极少。因此,对于一些有清淡香气或易挥发较浓香气的果蔬等食物,长时间水煮会造成原有风味的严重损失。在水煮条件下发生的非酶反应主要有美拉德反应、含硫化合物的多酚化合物的氧化,维生素和类胡萝卜素的分解等。

经过水煮制的菜肴汤宽汁厚,汤菜合一,不经勾芡,口味清鲜。另外,水煮时,水作为传热介质既可使原料取得口感脆嫩、柔嫩等成熟效果,又可通过小火微沸和长时间加热的方法,使大块、质老的坚韧原料成熟并酥糯、软烂,也可使原料的组织溶解变松,溶解到水中,形成味道鲜美的汤汁。

(3) 水煮的基本要求

① 掌握好水量,并一次加足,不要中途加凉水,以免使原料受热不均匀而影响水煮的质量。一般水要没过原料。②控制好火力的大小,应保持汤面微沸而不腾为好,以保持原料的鲜香和滋润度。③根据原料的老嫩,掌握好煮制的时间和成熟度。易成熟的原料加热时间短一些,而不易成熟的原料加热时间要长一些。

(4) 水煮的操作要领

① 原料要新鲜,无异味;②以水或汤为加热介质,加水或汤的量要多;③原料要一次性同时放入,不要边煮边捞又边下料,影响了原料的鲜香味及色泽;④煮的原料不要沾染异味和其他异色。

7.2.2.4 汽蒸风味

(1) 汽蒸的概念 蒸是指将经加工切配、调味装盘的原料,利用蒸汽使之成熟或软熟入味成菜的一种烹调方法。蒸的使用范围很广,形整或散,形大或小,流体或半流体,质老不易成熟或质嫩易熟的原料均适用于蒸。

(2) 汽蒸的种类 按使用蒸汽方法分为原汽蒸和放汽蒸两类。①原汽蒸:原汽蒸是指将加工好的生料或经过前期热处理的半成品,盛装于盘中,加入调味品与汤汁,在蒸锅或蒸箱中蒸制,将盖盖紧,不要漏汽,蒸至成品要求的成熟度的方法。②放汽蒸:放汽蒸是指将经过细加工的原料放入蒸锅或蒸箱的屉中,笼屉布盖严,留有空隙以便放汽,此法称为放汽蒸。根据菜肴蒸制时的具体方法及其风味特色的区别,通常又分为清蒸、粉蒸。①清蒸:是

指将经过加工处理后的原料放入容器内，加调料及少量汤水（有的不加）后置于笼屉内，用旺火短时间加热成菜的烹调方法。成品具有鲜醇味香，清淡纯正的特点。②粉蒸：粉蒸是指将经过加工处理后的原料放入容器内，加调料、炒香的米粉及适量的汤水搅匀，入屉上笼，用旺火长时间加热成菜的烹调方法。成品具有色泽金黄或红润油亮，软糯滋润，醇香浓鲜，肥而不腻的特点。

（3）汽蒸的基本要求

①选料考究、原料新鲜；②刀工精细，形状整齐；③调味一般分蒸前调味和蒸后调味两种；④根据原料性质和成品要求，掌握好火力和加热时间。

（4）原料在蒸屉中摆放的注意事项

①汤汁少的菜肴应放在上面，汤汁多的菜肴应放在下面；②色泽淡或浅的菜品应放在上面，色泽重或深的菜品应放在下面；③不易熟的菜品应放在上面，易熟的菜品应放在下面。蒸制食物时，上层温度高，原料先熟，下层的温度低，原料后熟。

（5）汽蒸的风味特点 汽蒸具有原形不变，原味不失，原汤原汁，味鲜汤清，香气浓郁，清淡不腻的特点。其主要优点是：①能够保持原料的原汁原味；②蒸汽的温度比水的沸点温度高，可达到 105°C 左右，而且蒸汽能形成一定的气压，且湿度饱和，可以促使原料较快成熟；③在加热时，由于用汽量大小不同，加热时间长短不同，原料能形成嫩、软、酥、烂等不同质感；④能够保持原料形态的完好，不会破坏菜肴的整体形象。

7.2.2.5 油炸风味

（1）油炸的概念 油炸是将经过加工处理的原料，放入油量大的油锅中利用油的传热作用，使其成熟的一种烹调方法。油炸的应用范围很广，既是一种能单独成菜的方法，又能配合其他烹调方法共同成菜。

（2）油炸的种类 按菜品质感和着衣情况不同，油炸可分为清炸、干炸、软炸、酥炸、脆炸、板炸、卷包炸等。

①清炸 清炸是指原料不经过拍粉、挂糊或上浆，用调料腌渍后，投入油锅，用旺火炸熟的烹调方法，主要适用于新鲜易熟，质地细腻的畜、禽类等肉类原料。由于原料不挂糊，不拍粉直接炸，制成的菜品外香脆，肉鲜嫩，清香扑鼻。

②干炸 干炸是指将原料用调味品腌渍后，再挂糊或拍粉，投入到旺火热油内炸熟的一种烹调方法。干炸适用于质地较嫩的动物性原料，其特点是外焦内嫩。干炸的操作方法主要有以下3种：其一是拍粉干炸和挂糊干炸，即将原料腌渍入味后，拍干淀粉或挂上一层水粉糊再炸制的方法；其二是将原料先制成泥茸再挤成球状，直接下油锅炸制的方法；其三是将原料加工成泥茸制品，经过包裹或直接蒸制成熟定形，再加工成块状，然后炸制的方法。

③软炸 软炸是将质嫩而形小的原料，经调味挂软炸糊后，用油炸至熟透的一种方法。适宜的原料有鲜嫩易熟的鱼、虾、鸡肉、猪里脊肉、肚仁、鸡鸭肝、土豆、口蘑等。其风味特点是菜肴外酥香，肉鲜嫩。软炸糊的种类主要有三种：一是全蛋软炸糊，即用全蛋液与面粉（7：3）或全蛋液与淀粉（3：2），加入调味品调制而成，其风味特点是口感软酥，色泽金黄；二是蛋清软炸糊，即用蛋清和面粉（或淀粉）或兼而有之，加上调味品调制而成，其风味特点是色雅白、质地软嫩；三是蛋泡软炸糊，即用蛋泡糊作为软炸糊，其风味特点典雅华贵。

④酥炸 酥炸是指将煮熟或蒸熟的原料挂酥炸糊或直接炸制成具有酥香质感的烹调方法。酥炸大多适用于脱骨的原料。其成品特点是酥、香、肥、嫩。酥炸的方法有两种：一种是挂糊炸法，即将加工好的原料挂酥炸糊炸制的方法。酥炸糊有两种：一种是发粉糊，用少量水将面粉解开，加入足量清水，放入发酵粉、食盐调至均匀，拌入其他调料，如香油、五香粉或花椒粉调制而成。另一种是香酥糊，用鸡蛋、面粉或淀粉、油、水和其他调味品（盐、胡椒、面等）调制面成，其中油和鸡蛋都有酥的作用。根据制品的颜色要求，可调制

蛋黄糊或蛋清糊。另一种是直接炸制法,即原料用调料腌渍后,经蒸或煮等前期熟处理制熟,再用油直接炸制,或挂糊炸制。

⑤ 脆炸 脆炸是将带皮的原料(如整鸡、整鸭)先用沸水浸烫,使外皮绷紧,并在表面挂一层饴糖,经吹干投入热油中炸至深黄色后,再用油浸熟的烹调方法。脆炸菜也可将原料调味,用皮状的食品(如豆腐皮)包裹后,直接入油锅中炸制,或外面挂一层脆糊再炸制,其菜肴的风味特点是:制品皮脆、肉嫩、滑香。

⑥ 板炸 板炸是将原料入味后,先拍上一层干淀粉,再拖上一层鸡蛋液,最后滚上一层面包屑下入油中炸制的烹调方法。一般用于质地鲜嫩的动物性原料,如里脊肉、鸡脯肉、鱼、虾肉等。其成品风味特点是:色泽金黄,外酥脆,里鲜嫩,干香醇厚。

⑦ 卷包炸 卷包炸是卷炸和包炸的合称,是指将加工成丝、条、片、粒、泥等鲜嫩无骨的原料,加调味品搅拌均匀后,再用包卷皮料包裹或卷裹起来,投入热油锅内炸透的一种烹调方法。适于卷包炸的原料主要有鱼、虾、鸡鸭肉、猪肉、冬笋、小腰、蘑菇等。其菜肴的风味特点是:成品色泽金黄、外酥脆、肉鲜嫩。

(3) 油炸制品的风味特点 油炸已成为当前熟制食品和生成芳香风味的重要手段。油炸食品的诱人香气非常刺激食欲。油炸食品的各种羰化物是气味的重要成分,其中对特征风味贡献最大的组分是2,4-癸二烯醛,它被认定是油脂热分解出的特有香气,阈值为 5×10^{-4} mg/kg。除此之外,油炸食品的香气成分还包含有高温生成的吡嗪类和酯类化合物,以及油脂本身的独特香气,如用芝麻油炸的食品带有芝麻酚香,用椰子油炸的食品带有甜感的椰香;而色拉油无特征香气,故成为油炸常用油。油炸过程产生嗅感物质的途径除了与焙烤相似之外,更多地与油脂的热降解有关。油在炸制原料的过程中,不但起着传热作用,又起调味的作

(4) 油炸的基本要求

① 原料一般先经调味品腌渍入味。② 掌握好各种糊的厚度。③ 控制好油与原料量的比例。一般情况下,油与原料的比例是5:1。④ 掌握好火候,控制好油温。原料的质地老嫩,形态大小不同,炸制的方法不同,所需油的温度也是不同的,要灵活掌握,恰当运用。⑤ 炸制过程中要不断搅动,使原料受热均匀。⑥ 需要炸至酥脆的原料要进行复炸。⑦ 加热后要带佐餐调料上桌食用。

7.3 典型菜系风味特点

据《中国烹饪》上发表论文的吴世昌考证,我国在春秋战国时期以出现南北风味的分野。北菜以秦、豫、晋、鲁为中心,活跃在黄河流域。它以羊、牛、猪为主料,家禽野味共登餐盘,喜爱鲜咸,汤汁醇浓,其典型菜点是“周代八珍”。南菜以荆、楚、伍、越为主体,波及长江流域,它是水鲜中杂以异肴。鲜咸中辅以酸甜。《楚辞·招魂》中描述的一份楚宫祭奠菜单中,炖甲鱼焖乌龟、煎鲫鱼、烹野鸭等可见一斑。而在现代社会,尽管物流通畅,人流频繁,生活方式趋同,但各地菜肴仍有区别。

菜系是指在某一特定范围沿袭流行民风,体现一方水土的特色食品、食俗和饮食风格的肴馐体系。为充分反映不同地区人群的风味嗜好,本节以风味特色为依据,选择性介绍几个地区菜系风味特点。

7.3.1 北方菜系

(1) 东北菜 东北菜包括辽宁、黑龙江和吉林三省的菜肴。近年来有关饮食烹调专家把

东北菜列为继川、粤、鲁、苏四大菜系和西北清真第五菜系之后的中国第六大菜系。东北菜在吸收了汉、回、蒙古、朝鲜、满等民族民间饮食文化的基础上，又糅合了大量山东菜、北京菜烹饪技艺的特长。东北菜很有几分东北人的特点，粗犷豪迈，不拘一格，大盘的肉、大碟的菜。

东北菜烹调方法长于扒、炸、烧、蒸、炖，其中以炖、酱、烤为主要特点，形糙色重味浓，口味醇厚香浓，菜肴丰满实惠，不拘泥于细节。其口味注重咸辣，以咸为主，重油腻，重色调。取料着重选用本地的著名特产。如猪肉炖粉条、小鸡炖蘑菇、酸菜炖大鹅、鲶鱼炖茄子、三鲜鹿茸羹、白松大马哈鱼等。酸菜是东北菜的家常菜和宴席菜，酸菜可炖、可炒、可凉拌，还可以包饺子、做包子、配汤料。东北人一日三餐离不开酸菜，把酸菜切成细丝，加进粉条、冻豆腐、大肉片，凡是宴席或请人吃饭，都离不开酸菜。

(2) 鲁菜 鲁菜又叫山东菜。齐鲁大地依山傍海，物产丰富，经济发达，为烹饪文化的发展、鲁菜的形成提供了良好的条件。鲁菜在明清两代已自成菜系，影响所及已达黄河流域、东北地带，有着广阔的群众基础。

鲁菜技法以“爆、炒、烧、塌”等最有特色。正如清代袁枚称：“滚油炮（爆）炒，加料起锅，以极脆为佳”；烧有红烧、白烧，著名的“九转大肠”是烧菜的代表；“塌”是山东独有的烹调方法，其主料要事先用调料腌渍入味或夹入馅心，再沾粉或挂糊。两面塌煎至金黄色，放入调料或清汤，以慢火尽汤汁，使之酥软增鲜。山东广为流传的锅塌豆腐、锅塌菠菜等，都是传统名菜。鲁菜对海珍品和小海味的烹制亦有独到之处，无论是参、翅、燕、贝，还是鳞、介、虾、蟹，都可成为精美的佳肴。仅胶东沿海生长的比目鱼，运用多种刀工处理和不同技法可烹制成数十道美味佳肴，其色、香、味、形各具特色，百般变化于一鱼之中。以小海鲜烹制的“油爆双花”、“红烧海螺”、“炸蛎黄”以及用海珍品制作的“蟹黄鱼翅”、“扒原壳鲍鱼”、“绣球干贝”等，都是独具特色的海鲜珍品。

鲁菜取料广泛，调制精心，讲究清香、鲜嫩、味纯，有“一菜一味，百菜不重”之称。善于以葱香调味，在菜肴烹制过程中，不论是爆、炒、烧、熘，还是烹调汤汁，都以葱丝（或葱末）爆锅，就是蒸、扒、炸、烤等菜也借助葱香提味。

7.3.2 西北菜系

(1) 陕西菜 陕西菜包括陕西、甘肃、宁夏、青海、新疆等地方风味，是大西北风味的典型代表。烹饪技法以烧、蒸、煨、炒、氽、炆为主。其中烧、蒸、清氽、温拌是最具有代表性的技法，烧菜和蒸菜，形状完整，汁浓味香，特点突出。清氽菜，汤清见底，主料脆嫩，鲜香光滑，清爽利口。温拌菜（属炆法），不凉不热，蒜香扑鼻，乡土气息极浓。其代表菜有葫芦鸡、奶汤锅子鱼、糖醋鱿鱼卷、百合鸡丝、扒驼峰、虫草雪鸡、绣球雪莲、红烧羊肉、酸辣肚丝汤、带把肘子、清蒸羊肉等。

味型以咸鲜辣酸为主，口味重软烂，原汤原汁，质朴无华，经济实惠。其风味特色一是菜肴主料突出，以牛羊肉为主，以山珍野味为辅；二是菜肴主味突出，酸辣甜咸只有一味出头，其他味居从属地位；三是香味突出，除多用香菜做配料外，还常选干辣椒、陈醋和花椒等。干辣椒经油烹后拣出，是一种香辣，辣而不烈。醋经油烹，酸味减弱，香味增加。花椒经油烹，麻味减少，椒香味增加。

(2) 山西菜 山西菜以太原菜为主要代表。太原菜即晋中菜，一般可分为“庄菜”和“行菜”，庄菜乃旧时大商号、票号、金店等食用的堂菜，这类店号专聘优秀厨师伺候东家和接待往来客商，有的大庄按年编排食谱，一年内不吃重样饭菜，品种繁多，加工精致，虽近似官府菜，但又带有浓厚的家乡风味；行菜就是市面经营的饭菜，技法全面，用料广泛，讲究色泽和造型。

山西菜注重火功,技法全面,而以烧、炒、熘、焖、煨见长。风味特点是味重香咸、喜食酸醋、油厚色重、软嫩酥烂。其中糖醋菜别有风味,因用山西老陈醋烹制,此醋清香柔和,无杂味,绵酸而不涩,用以烹菜,味鲜醇正。山西有闻名的美食和不可多得的烹饪原料,如平遥牛肉、柏籽羊肉、原平大梨、稷山大枣、山西老陈醋、襄垣黑酱、临猗玉瓜等,都是传统名品。五台山的平蘑、垣曲县的猴头、木耳更是山西之最。

山西人爱吃面,山西面食在制法和吃法上独具特色,有一面百样,百面一样的技巧。如制法有刀削、猫耳朵、剔尖、剪刀面等,吃法有清汤、羊汤、凉拌、热炒等,面形有鱼形、线形、片形等,面食或筋道或柔软,滑利爽口,余味悠长。

7.3.3 华南菜系

华南菜系以广东菜(粤菜)为典型代表,是由广州、潮州、东江等地方菜发展而成。广东四季常青,江河纵横,物产丰富,盛产鱼、虾等海产品,为菜肴制作提供了丰富的原料。在中国菜系中粤菜具有举足轻重的地位,经历了历代沧桑演变,使粤菜自成一派,形成了“贯东西南北,共治一炉”的独特地方风味,主要有以下特点。

(1) 用料广而精,配料多而巧 粤菜用尽天下所有食材、食料,除了山珍野味、生猛海鲜、禽畜菜瓜以外,鸟、兽、蛇、虫等无不入料。在菜式品种变化中,为数不少的是由于用料新奇,配搭巧妙而使菜肴花式不断演变,且成为粤菜创新的重要内容。

(2) 味型丰富,注重营养 粤菜风味清而不淡,鲜而不俗,嫩而不生,油而不腻;注重随季节更替而变化口味,夏秋清凉,冬重浓郁;粤菜取料广泛,为其他任何地方菜系所不及,尤其讲究形态美观,故花色菜较多;善于以水产品 and 山珍野蔬、鸡、鸭、牛、羊制作佳肴。潮州菜接近闽粤,汇两家之长,自成一派以烹调海鲜见长,汤菜、素菜、甜菜最具特色;刀工精细、口味清纯,讲究原汁原味,充分利用食物自身的营养价值。东江菜又名客家菜,讲究香浓,下油重,味偏咸,以炒菜见长,有独特的乡土风味。粤菜系还有一派海南菜,菜的品种较少,但有热带食物特有风味。曾有“五滋六味”之说,“五滋”即香、松、臭、肥、浓,“六味”是酸、甜、苦、辣、咸、鲜。同时它注意色、香、味、形、养,且富季节性变化。

(3) 技巧独特 粤菜的烹饪技法,在地方文化习俗和饮食习惯的基础上,博众家之所长,并借鉴西方特色,形成了别具一格的精良技艺。在粤菜数十种烹调技法中,炒、泡、清蒸、塌、烩、煎、软炒等比较突出,以清、鲜、爽、嫩、滑最为擅长,清、爽、鲜是粤菜味型特色。在水产品的烹制上独具特色,讲究一沸而起,烹法多样,百鱼百味,调味变化多端。

7.3.4 湘菜与川菜

(1) 湘菜

① 湘菜简介 湖南菜简称“湘菜”,以品种丰富,味感鲜明而富地方特色。湖南古为楚国之地,在长沙马王堆汉墓中曾出土许多被切剁的禽兽骨头。经专家鉴定,这些东西是经烹饪加工而埋入地下的菜肴。当时烹调加工方法有羹、炙、煎、熬、蒸、腊、炮等十余种,所用调味料有酱、盐、醋、曲、糖、蜜、姜、桂皮、花椒等。2100多年前的这些烹调方法和调味品,至今大部分仍在湘菜的烹调加工技术中沿用。湖南悠久的历史文化,优越的地理环境,众多豪杰,声名卓著,丰富的自然资源,使湘菜形成了自己的特点和完整的体系。一方水土养一方人,湖南人的嗜食辣椒名闻天下。

② 湘菜的风味特点 湘江流域以油重色浓,注重鲜香、酸辣、软嫩,尤以辣味菜和腊菜著称,因此有湘菜之特一是辣,二是腊之说;洞庭湖区的菜以烹制河鲜和家禽家畜见长,

特点是量大油厚，咸辣香软，以炖菜、烧菜出名；湘西菜擅长制作山珍野味、烟熏腊肉和各种腌肉、风鸡，口味侧重于咸香酸辣，有浓厚的山乡风味。

③ 湘菜的烹饪特点 一是刀工精妙，形味兼美。湘菜的基本刀法有十六种之多，具体运用，演化参合，使菜肴千姿百态变化无穷。诸如“发丝百页”细如银发，“梳子百页”形似梳齿，“熘牛里脊”片同薄纸，更有创新菜“菊花鱿鱼”、“金鱼戏莲”，刀法奇异，形态逼真，巧夺天工。湘菜刀工之妙，不仅着眼于造形的美观，还处处顾及烹调的需要，故能依味造形，形味兼备。如“红煨八宝鸡”，整鸡剥皮，盛水不漏，制出的成品，不但造型完整俊美，令人叹为观止，而且肉质鲜软酥润，吃时满口生香。二是长于调味，酸辣著称。湘菜特别讲究原料的入味，注重主味的突出。调味工艺随原料质地而异，如急火起味的“熘”，慢火浸味的“煨”，先调味后制作的“烤”，边入味边烹制的“蒸”，等等。三是技法多样，除前述的多种烹法外，尤重煨。煨在色泽变化上又分为“红煨”、“白煨”，在调味上则分为“清汤煨”、“浓汤煨”、“奶汤煨”等，都讲究小火慢煨，原汁原味。

(2) 川菜 川菜自古讲究“五味调和”，“以味为本”。川菜的味型之多，居各大菜系之首。川菜的特点是三香三椒三料，七滋八味九杂。三香乃葱、姜、蒜，三椒乃辣椒、胡椒、花椒，三料乃醋、郫县豆瓣酱、醪糟。炒菜需有葱姜蒜，这是放之四海而皆准的真理，但是三椒却是真理之上的翻新，是味的进一步扩充，四川人尤其把这三椒的花样弄得别出心裁，产生了七滋八味，创造了世界闻名的川味。七滋是指：酸、甜、苦、麻、辣、香、咸。八味是指：鱼香、麻辣、酸辣、干烧、辣子、红油、怪味、椒麻。九杂是指用料之杂，蔬菜瓜果四季不断，家畜家禽品种齐全，山岳深丘特产众多，江河湖泊水产肥美。优越的自然环境，丰富的特产资源，为川菜的形成与发展提供了有利条件，当今川菜计有 24 种味型，分为三大类。

第一类为麻辣类味型，有麻辣味、红油味、糊辣味、酸辣味、椒麻味、家常味、荔枝辣香味、鱼香味、陈皮味、怪味等。其中鱼香、陈皮、怪味是川菜独有的味型，烹调难度大，集有咸、甜、酸、辣、鲜、香于一菜，十多种香辛料比例协调、相得益彰。其菜品有怪味鸡丝、怪味兔丁、鱼香肉丝、鱼香虾仁、鱼香腰花、鱼香八炸鸡、陈皮牛肉、陈皮鸡、麻婆豆腐、水煮牛肉、宫保鸡丁、宫保鲜贝、回锅肉、盐煎肉、太白鸡等。

第二类为辛香类味型，有蒜泥味、姜汁味、芥末味、麻酱味、烟香味、酱香味、五香味、糟香味等。具有代表性的菜品有樟茶鸭子、烟熏排骨、麻酱凤尾、五香熏鱼、酱爆羊肉、葱油鱼条、姜汁热窝鸡、风肉、香糟肉等。

第三类为咸鲜酸甜类味型，有咸鲜味、豉汁味、茄汁味、醇甜味、荔枝味、糖醋味等。这一类味型使用较广，菜品极多，有代表性的如一品宫燕、干烧鱼翅、白汁鲍鱼、荷花鱼肚、开水白菜、芙蓉鸡片、鸡豆花、锅巴肉片、白油肚条、八宝鸭、盐水鸭脯、蜜汁瓢藕、核桃泥等。

川菜的烹饪特点如下：其烹制方法有煎、炒、炸、爆、熘、煸、炆、烘、烤、炖、烧、煮、烩、焖、余、烫、煨、蒸、卤、冲、拌、渍、泡、冻、生煎、小炒、干煸、干烧、鲜熘、酥炸、软、旱蒸、油淋、糟醉、炸收、锅贴等多种技法，尤以小煎小炒、干煸和干烧之法见长。

思考题

1. 食物在烹饪或食品在加工过程中为什么会产生苦味？
2. 豆腥味产生的化学原理是什么？
3. 去除豆腥味的有哪些方法？
4. 牛乳在加工与贮藏过程中会产生哪些异味，这些异味物质形成的原因分别是什么？

5. 羊肉的膻味物质是如何形成的？怎样去除羊肉的膻味？
6. 鱼的土腥味是如何形成的？清除鱼土腥味的方法有哪些？
7. 目前鱼腥味的脱腥技术有哪些？
8. 加热在食物烹饪过程中的作用是什么？
9. 在热处理过程中食物生成嗅感物质的基本途径有哪些？
10. 烹饪过程中，以水和油作为传热介质时，食物风味物质形成的特点是什么？
11. 烧烤、爆炒、油炸、汽蒸和水煮等烹饪方式的概念及各自的风味特点是什么？
12. 东北菜系、西北菜系、华南菜系、川菜与湘菜等菜系的风味特征是什么？

附录：英文缩略词表

缩 略 词	英 文 全 称	中 文 全 称
ADH	alcohol dehydrogenase	醇脱氢酶
ADP	adenosine diphosphate	二磷酸腺苷
AMP	adenosine monophosphate	一磷酸腺苷
ATP	adenosine triphosphate	三磷酸腺苷
DHE	dynamic headspace extraction	动态顶空分析或吹扫捕集
DTD	direct thermal desorption	直接热解吸法
DMA	dimethylamine	二甲胺
ECD	electron capture detector	电子捕获检测器
EMP	embden-meyerhof-parnas pathway	糖酵解途径
FAD	flavin adanine dinucleotide	黄素腺嘌呤二核苷酸
FID	flame ionization detector	氢火焰离子化检测器
FMN	flavin mononucleotide	黄素单核苷酸
FPD	flame photometric detector	火焰光度检测器
FTIR	Fourier transformation infrared spectrometer	傅里叶变换红外光谱仪
GC	gas chromatography	气相色谱法
Glu	glutamic acid	谷氨酸
GMP	guanosine monophosphate	鸟苷酸
GMP	guanylic acid	鸟苷酸
GS-MS	gas chromatography- mass spectrometry	气质联用
GSH	glutathione	谷胱甘肽
HMF	hydroxymethylfurfural	羟甲基糠醛
HMP	hexose monophosphate pathway	己糖一磷酸途径
HPOLyase	hydroperoxide lyase	氢过氧化物裂解酶
HSPME	headspace solid-phase microextraction	顶空固相微萃取
Hx	hypoxanthine	次黄嘌呤
IBMP	2-isobutyl-3-methoxypyrazine	2-异丁基-3-甲氧基吡嗪
IF	isomeric factor	异构因子
IMP	inosine monophosphate	单磷酸肌苷酸
INO	inosine	肌苷
IPMP	2-isopropyl-3-methoxypyrazine	2-异丙基-3-甲氧基吡嗪
IPP	isopentene pyrophosphate	焦磷酸异戊烯酯
Lp	lipase	脂酶

续表

缩 略 词	英 文 全 称	中 文 全 称
Lox	lipid oxidase	脂肪氧化酶
MEP	methylethritol pathway	甲基赤藻糖醇途径
MIB	2-methylisoborneol	2-甲基异冰片
MS	mass spectrometry	质谱
MSG	monosodium glutamate	谷氨酸钠
MVA	mevalonic acid pathway	甲羟戊酸途径
NAD	nicotinamide adenine dinucleotide	烟酰胺腺嘌呤二核苷酸
NADP	nicotinamide adenine dinucleotide phosphate	烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸
SAMP	succinic adenosine monophosphate	琥珀酸腺苷单磷酸
SCFCO ₂	supercritical carbon dioxide fluid	超临界二氧化碳萃取
SDE	simultaneous distillation extraction	同时蒸馏提取法
SFE	supercritical fluid extraction	超临界流体萃取法
SHE	static headspace extraction	静态顶空捕集
SPME	headspace solid-phase microextraction	固相微萃取
STPP	sodium tripolyphosphate	三聚磷酸钠
TCD	thermal conductivity detector	热导检测器
TCA	2,3,6-trichloroanisole	2,3,6-三氯代茴香醚
TCA	tricarboxylic acid cycle	三羧酸循环
TMA	trimethylamine	三甲胺
TMAO	trimethylamine oxide	氧化三甲胺
UHT	ultra high temperature	超高温
UV	ultra violet spectrometry	紫外光谱
VCN	volatile basic nitrogen	挥发性碱性氮
XMP	xanthine monophosphate	黄苷酸

参 考 文 献

- [1] 陈晓明, 李景明, 李艳霞等. 电子鼻在食品工业中的应用研究进展 [J]. 传感器与微系统, 2006, 25 (4): 292~295.
- [2] 张静, 张建新. 嗅觉研究的发展进程及动态 [J]. 中国行为医学科学, 2006, 15 (4): 381~382.
- [3] 刘俊花, 葛玉, 张宝善. 食品风味酶的研究进展 [J]. 中国酿造, 2005, 143(2): 6~8.
- [4] David J. Rowe. Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances [M]. USA: CRC Press, 2005.
- [5] A. M. Spanier, F. Shahidi, T. H. Parliment, et al. Food Flavor and Chemistry [M]. USA: RSC. 2005.
- [6] 朱明华. 仪器分析 [M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [7] 孙凤霞. 仪器分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [8] 方惠群, 于俊生, 史坚. 仪器分析 [M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [9] 丁耐克. 食品风味化学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [10] 夏延斌. 食品化学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2004.
- [11] Owen R. Fennema Food Chemistry [M]. 3rd Edition. New York, Basel, Hongkong: Marcel Dekker, Inc, 1996.
- [12] F. Shahidi 著. 肉制品与水产品的风味 [M]. 李洁, 朱国斌译. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- [13] 王森, 田亚平. 食品风味物质与生物技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004.
- [14] 麻浩, 官春云. 大豆种子脂肪氧化酶与豆制品产生豆腥味关系的研究进展 [J]. 中国油料作物学报, 1999, 21 (2): 73~76.
- [15] 杨汝德. 现代工业微生物学 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2001.
- [16] 宁正祥, 赵谋明. 食品生物化学 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2000.
- [17] 郭成宇. 现代乳品工艺技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [18] 薛效贤, 薛芹. 乳品加工技术及工艺配方 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2004.
- [19] 郭本恒. 现代乳品加工学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.
- [20] 周光宏. 畜产品加工学 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2003.
- [21] 孔保华, 马丽珍. 肉品科学与技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.
- [22] 韩剑众. 肉品品质及其控制 [M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2005.
- [23] 江家笙, 黄志斌. 水产品加工手册 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [24] 王福源. 现代食品发酵技术 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004.
- [25] 高年发. 酒类生产技术丛书: 葡萄酒生产技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [26] 程殿林. 酒类生产技术丛书: 啤酒生产技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [27] 肖东光. 酒类生产技术丛书: 白酒生产技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [28] 傅金泉. 酒类生产技术丛书: 黄酒生产技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [29] 周恒刚, 徐占成. 白酒品评与勾兑 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004.
- [30] 曹雁平. 食品调味技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [31] 王建新, 袁平海. 香辛料原理与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [32] 林进能, 黄土城, 陈沛扬等. 天然食用香料生产与应用 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1991.
- [33] 赵谋明. 调味品 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [34] 陈洁. 高级调味品加工工艺与配方 [M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2001.
- [35] 时艳玲. 我国香辛料应用概况及发展趋势 [J]. 中国调味品, 1997, (6): 2~4.
- [36] 王兆宏, 马永强, 石长波. 国外香辛料应用状况及深加工技术 [J]. 中国调味品, 1996, (12): 2~4.
- [37] 刘树文. 合成香料技术手册 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [38] 宋钢. 新型复合调味品生产工艺与配方 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.
- [39] 朱海涛, 汤卫东, 董贝森. 最新调味品及其应用 [M]. 济南: 山东科学技术出版社, 2006.
- [40] 丁熬芳. 香料香精工艺 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [41] 孙宝国, 何坚. 香精概论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [42] 孙宝国, 郑福平, 刘玉平. 香料与香精 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2003.
- [43] 郝利平, 夏延斌, 陈永泉等. 食品添加剂 [M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2002.
- [44] 杨铭铎, 龙志芳. 我国复合调味品研发状况的回顾及展望 [J]. 中国调味品, 2006, 323 (1): 16~20.
- [45] 徐敬华, 高保军, 贾振宝. 豆制品中豆腥味的产生原理及消除方法 [J]. 中国乳品工业, 2002, 30 (5): 78~79.
- [46] 段振华, 汪菊兰, 王志国等. 水产品加工过程中的脱腥技术 [J]. 渔业现代化, 2005, 5: 48~49.
- [47] 姜颖, 张振华, 张益民. 兔肉腥味物质的提取与鉴定 [J]. 分析科学学报, 2002, 18 (4): 300~303.

- [48] 欧阳莆中. 中国名吃厨艺荟萃 [M]. 广州: 广州出版社, 2005.
- [49] 王化生, 张绪华. 品味粤菜 [M]. 青岛: 青岛出版社, 2005.
- [50] 曹雁平. 食品调味技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [51] 王圣果, 戴桂宝. 烹饪学基础 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2005.
- [52] 季鸿昆. 烹饪化学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004.