

近代食品分析发展趋势浅析

王荣民

食品分析的内容包括：感官检验、物理检验、化学检验及微生物检验。本文着重谈谈化学检验(下称食品分析)发展趋势及其特点。

食品分析化学检验的内容非常广泛，其中包括污染检测、营养分析、风味分析、添加成份的分析……。

生产和科学实验的需要是分析化学发展的动力，学科之间的相互渗透是分析化学学科发展的规律。食品分析水平的提高，取决于食品工业对食品分析提出的要求，以及各学科的发展为食品分析提供的条件。

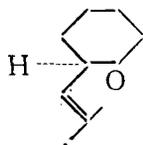
农业生产的发展，人民物质生活水平的提高，国家对轻工业、食品工业发展的重视，使食品分析面临许多迫切需要解决的问题；有机化学、物理化学、结构化学、仪器分析、电子技术、计算机学科等的发展，为食品分析提供了极好的条件。因此，食品分析正面临着重要的变革和突破。

食品分析和化学学科一样，它的发展趋势及其主要的特点是：

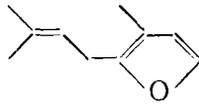
一、从宏观分析到微观分析

五十和六十年代，食品分析主要测定六大成分——水分、灰分(无机盐)、脂类、糖类、蛋白质、维生素。多半是从宏观上分析测定各类成分的总量。随着生产和科学实验的不断发展，这种宏观的分析已不能满足需要。例如，关于藕罐头如何保持新鲜色泽的研究，首先要研究褐变的原因，进行成份变化的分析。据报导褐变的原因很多，可能是铁与单宁的作用，也有人认为藕的褐变主要是由于氨基酸和糖的作用，即产生 Maillard reaction，食品分析的结果表明褐变后的藕，氨基酸和糖的含量下降，并进行分析表明主要是天门冬氨酸和棉子糖及葡萄糖的含量下降^[1]，可见食品分析为研究食品贮藏，加工的合理工艺，提高产品质量提供了确切的信息。再如，玫瑰油香气是饮料、酒类、化妆品、烟草、糖果、糕点等重要添加成分，因此，近廿年来，人们为合成玫瑰油香精做了大量的探索工作，采用色谱——质谱联用已鉴定出 275 个以上的成份，其中与玫瑰香气最密切的有八个单萜类微量成分，它们的含量仅占 1% 左右，但却赋予特有的玫瑰香气，八个萜烯成份中其中如下四个主要的^[2]：

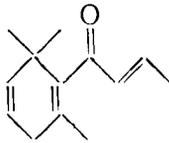
玫瑰醚占 0.43%



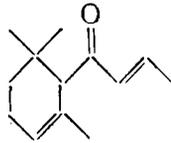
玫瑰呔喃占0.16%



β -大马酮占0.14%



α -二氢大马酮



在这四个组份中 β -大马酮和 α -二氢大马酮具有强烈的香气和良好的扩散力，为玫瑰油的重要香气成分。

此外，对于茉莉花精油、晚香玉、紫罗兰、水仙、百合、铃兰……等花的香气都进行了深入研究，均已达到了分子水平，为食品添加成份的研究提供优越的条件。

另外，关于脂肪酸、蛋白质、糖类、维生素等人体必需营养成分的分析已不再停留在测定其总量上，从资源开发、营养评价、综合利用等全局上考虑都已进入分子水平的研究。由于使用了大型精密仪器如 GC、HPLC、氨基酸自动分析仪、荧光分光光度仪等，对各类维生素、各种脂肪酸及不同的氨基酸均能分离、鉴定。

近年来，我们在食品原料，及工艺改革中对食品质量的变化做了一点工作。例如，以前黄酒的原料是糯米为主，更换原料之后是否会影响黄酒的风味，我们用 CG 法进行了分析^[3]，新米陈米的气味不同，其原因何在，通过对新陈大米挥发性香气的分析对于研究机制制订陈化指标都具有一定价值，我们的探索证实，新、陈大米羰基化合物和硫化物的含量不同^[4]；用酶法生产酱油与传统法生产酱油在风味上有何区别等我们也进行了一定的探讨^[5]。我们认为，食品分析对食品原料影响食品产品的质量能提供一些科学依据，也为工艺改革、新产品试验提供必需的数据。

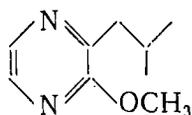
二、从体相到表面相，不层次的分析

近十几年来由于表面化学，表面物理学的研究推动了食品分析从体相的研究发展到表面相和不同层次的分析，使食品科学和工程提高到新的水平。例如，罐装食品表面和罐装材料表层接触的电化学锈蚀的研究；食品表层与内层存在的温度梯度与食品介质的性质之间关系的探讨，为研究食品在贮藏、加工过程中传热、传质理论提高了较为深入的理论研究。近年来，我们对于食品中水的存在状态及其不同的测定方法作了一点探索。目前通常采用 105℃ 烘箱法测定的水，实际上仅是测定总挥发物重量，它不能代表食品中水的存在状态，因此，很难确切地反映食品稳定性和耐藏性的指标。联合国粮农组织和世界卫生组织 (FAO/WHO) 药物和食品委员会，美国国家航空和航天管理局 (U. S. NASA) 以及日本食品卫生法都提出了某些食品应以水活性 (Water Activity) 作为耐藏性指标。测定食品的水活性实际上是测定食品中的自由水，因为它对微生物生长、脂氧化、酶与非酶褐变有影响。而用 105℃ 烘箱法却不能测出自由水。因此测定不同状态、不同层次的水分对于说明食品耐藏性、稳定性

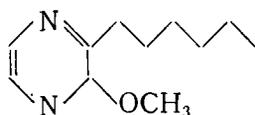
无疑是重要的。因此，要求食品分析根据食品在贮藏、工加、运输、消费的全过程深入研究不同测定对象，测定目的，研究不同的测定方法^[6]。

三、从表观分析到分子内部结构变化的分析

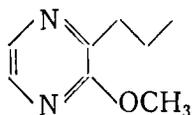
从食品色、香、味、营养、卫生等各个角度上讲，食品分析已从表面分析发展到研究内部结构变化对食品质量影响的研究。例如，赖氨酸的分析，不仅要研究赖氨酸总量测定，而且要研究有效赖氨酸测定方法，即研究赖氨酸分子上 $-NH_2$ 存在的位置；食品污染检测方面要研究污染毒物是那一种霉菌毒素，是黄曲霉 B_1 、 B_2 或G等等；有机氯农药要研究那一种异构体的毒性最大，汞的污染要分析甲基汞，乙基汞等等不同形态的汞。对于食品添加成分中也深入研究官能团的性质对于食品添加成分所起作用。在风味化学研究中分子结构对食品色、香、味的影响也是十分明显的。目前小麦面包烘烤后业已分析出159种香气，咖啡610种香气，可可370多种^{[7][8]}。而对于这么多的成分，那些是主要的？那些是非主要的？它们与分子结构有何关系均需进行深入研究。例如吡嗪类化合物是很多食品的风味成份，然而吡嗪取代基不同气味阈值就大大不同^[9]。



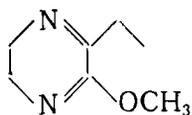
13.3m × 50m × 1.5m 的游泳池中滴上一滴水即可闻出



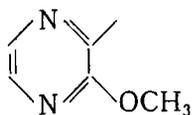
1 : 10¹² 倍水中可闻出



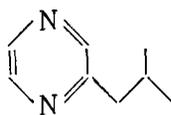
6 : 10¹² 倍水中可闻出



4 : 10¹² 倍水中可闻出



40000 : 10¹² 倍水中可闻出



400,000 : 10¹² 倍水中可闻出



175000000 : 10¹² 倍水中可闻出

此外对于甜、酸、苦、辣、涩等不同味道与化合物分子结构的相关性研究也在不断深入。总之随着有机化合物结构分析能力的提高，有机合成工业的发展，将大大促进食品风味

化学的研究,采用 GC, HPLC, IR, UV, NMR, MS 等大型仪器,分离、鉴定食品中的成分,揭示不同食品色、香、味的奥秘指日可待,为食品科学的发展,为生产合成食品、组合食品、方便食品的开拓提供科学的依据。

四、从静态分析到动态分析

食品分析与化工分析不同,食品的原料、成品或半成品大多有生物活性的,在贮藏、加工过程中存在着生化、化学及物理,微生物的变化,有些食品适当放置一般时间有好处,如某些饮料食品及调味品——啤酒、白酒、香醋等有后熟和老化的过程。但是有些食品就不能放置太长时间,尤其是含油量高、水活性高的食品。因此,食品分析正在向纵深发展,研究食品在贮藏、加工过程中的变化机制及如何控制其向有利的方向转化,采用食品分析的手段研究产香机制、酯败机制、褐变机制、霉变机制、辐射生化的机制等等,从而提出评价食品质量的指标及货架寿命,也就是说,食品分析为食品化学、食品酶学、食品营养学、食品风味及食品微生物、食品保藏等提供科学的测定方法及科学的测定数据,配合食品科学的贮藏、加工,为食品在贮藏、加工、销售的全过程提供科学的信息。七十年代中期,我们曾将上海大曲和洋河、双沟大曲等名酒进行分析比较,发现上海大曲前劲不如洋河大曲的原因在于乙酸乙酯含量低,后劲不如双沟大曲的原因在于己酸乙酯含量低,因此通过菌种和调香二方面措施可以改善品质。从而收到一定的经济效益^[10]。再如,我们对于镇江香醋的分析,既与山西老陈醋,北京香醋,上海香醋比较,提出镇江香醋某些特点,又配合工艺改革,对不同工段取样分析,观察影响质量的关键,然后对新、老工艺的总质量差别进行分析对照^[11]。因此,食品分析为传统食品进行科学总结开创了新路。目前,国外十分注意用食品分析指导食品加工,例如焙烤咖啡时研究温度、时间和香气主要成分的动力学关系;茶叶的发酵时间与香气的相关性。甚至采用差热分析和色谱仪联用研究原料、成品在不同温度下失水,失重及挥发物产生及分子内部能量变化、化学键断裂的关系,从而拟订工艺方案,鉴别原料的特性。日本就曾用热能分析仪与气相色谱和液相色谱仪联用测定动物饲料等样品中的 NDMA。(二甲基亚硝胺)鉴别是否存在致癌物。

五、从定性到定量,食品分析数学化和计算机化

食品分析是分析化学发展过程中的后起之秀,还很年轻。然而食品分析正在从定性向定量方向发展,并且从常量分析进入了半微量、微量甚至痕量分析,而且与计算机联用,使整个分析过程自动化,数据处理计算机化。

以食品中重要的水质监控技术来看,分析手段发展已到了 ppb 级水平,现把国外水质监控仪器灵敏度列表如下^[12]:

极谱分析	100~1000 ppb	脉冲极谱	1~10 ppb
分子吸收	100~1000 ppb	分子荧光	1~10 ppb
原子吸收 (火焰)	100~1000 ppb	火花源质谱	1~10 ppb
原子发射	100~1000 ppb	阳极溶出极谱	0.1~10 ppb

方波极谱	10~100 ppb	中子活化	0.1~10 ppb
扫描伏安	10~100 ppb	原子吸收 (无火焰)	0.1~10 ppb
发射光谱 (电弧)	10~100 ppb	化学发光	0.1~10 ppb
X-射线荧光	10~100 ppb	发射光谱 (等离子体)	0.1~10 ppb

此外还有气相色谱法达 10^{-6} ~ 10^{-10} g; GC—M.S 达 10^{-11} g; NMR 达(核磁共振法)达 10^{-7} g; TLC(薄层扫描色谱) 10^{-8} g; 纸色谱 10^{-6} g 等等。

除了灵敏度高之外,另一个特点是使用样品用量小,某些精密仪器样品用量仅在 $\mu\text{g}(10^{-6}\text{g})$, $\text{ng}(10^{-9}\text{g})$, $\text{pg}(10^{-12}\text{g})$ 级就能定性、定量。食品分析中仪器分析的比重愈来愈高,并且市场已出现很多专用的仪器。如水分测定仪有电阻式、电容式、压力式、微波式,远红外仪等等。蛋白质分析仪也已出现凯氏定氮原理的蛋白质分析仪。脂肪测定也相继出现美国、丹麦等生产的含油量快速分析仪。对于污染检测也出现了黄曲霉污染测定仪,重金属测定仪等等。

虽然用于食品分析的仪器种类繁多,但目前最为广泛使用的是气相色谱,色谱——质谱联用仪,可见——紫外分光光度仪及近几年最为迅猛发展的高压液相色谱仪。

由于食品分析进入了准确的定量阶段,随之出现了食品分析的数据库,为食品工艺、工程的科学化建立数学模型提供依据。对于深入探讨原料—半成品—成品—贮藏—销售全过程各种内在因素、外部环境各个参数的相互关系进行了定量化。这样,将使食品工艺小型试验建立的数学模型通过计算机放大,实行全盘自动化创造条件。例如,美国、法国、澳大利亚等国家研究了食品原料果蔬的气调贮藏,延长食品工厂的加工季节,减少损耗,它们通过小型试验研究环境气氛、温度,对于原料的影响,从而建立数学模型确定气氛中成分比例,为保藏工程提供数学模型,出现了果蔬等气调贮藏工程化的新局面^[13]。近年来在检测食品渗假方面,食品分析数据库也起了很好作用,如用 GC—计算机联用将名产区的咖啡挥发物的信息贮存在计算机中,然后将待检查的样品在相同条件下分析鉴别,判断是否渗假^[14]。此外采用裂解色谱技术将微生物洗净裂解成碎片进行色谱分析并将其信息贮存计算机中,从而鉴别菌种^[15]。在食品行业中对于致病菌所产生的代谢产物也可以用同样方法进行鉴别,从而采取相应的措施。

总之,随着食品工业的不断发展,食品科学水平的不断提高,食品检测任务也愈来愈重,要求愈来愈高,也愈来愈被人们所重视。它已名副其实地成为食品工业的眼睛和前哨战士。

通过上述五个趋势的粗浅分析,我们可以看出有如下几个特点。

1. 食品分析与其它学科之间相互渗透日益深入,电子技术与电子计算机在食品分析中应用日益普遍。

2. 各种新技术例如激光技术(激光裂解),液晶元件、微波技术、放射性同位素技术,化学发光技术、脉冲技术、超导磁、超低温、膜理论、气敏元件,等离子体及拉曼(Raman)效应等等在食品分析中应用日益广泛。

3. 各种分析方法的联用诸如色谱—质谱(GC—MS),色谱—原子吸收(GC—AAS)、色谱—红外吸收(GC—IR),色谱—库仑、差热分析—色谱等等。从进样—分离—测定—数据处理全盘自动化。

4. 食品分析与食品科学及工程的结合更为密切, 成为不可缺少的工具。从食品原料贮运、综合利用至加工过程中营养、色、香、味的影响以及成品的包装, 运销、质量评价等各个环节都取于定性及定量化。

结论是: 食品科学和工程的生产及管理离不开食品分析技术, 食品分析的发展促进了食品科学和工程的变革, 然而, 食品分析的生命也存在于食品科学和工程的发展之中。

参 考 文 献

- [1] 李家瑞: 罐头食品的颜色及变色
《食品与发酵工业》1980.4.
- [2] 孙汉董: 天然芳香物质成分分析研究的进展
《香料与香精》内刊 1979.1.
- [3] 王荣民、沈国惠、林少雯、陶文析
黄酒低沸点挥发物气相色谱分析初步探讨
《食品与发酵工业》1980.4
- [4] 王荣民、吕季璋: 米饭香气分析的初步探讨
《第二次全国粮油贮藏专业学术交流会文献选编》1981.12.
- [5] 王荣民、陈海昌、施与文:
酱油香气气相色谱分析初步探讨
《调味副食品科技》1980.5.
- [6] 王荣民、沈若荃、蒋进萍、华东、顾炳刚:
大米陈化指标的研究[1]——大米水份活性(AW)测定方法初步探讨
《第三次全国食油贮藏专业学术交流会》资料 1983.
- [7] 王秉钦等编译: 未来的食物 海洋出版社 1983.
- [8] George. Charalambous: Analysis of foods and Beverages 1978.
- [9] 沈国惠: 《风味化学》讲义(内部) 1983.
- [10] 无锡轻工业学院中心实验室等: /
气相色谱法直接进样分析曲酒中芳香成分的初步探讨
《食品与发酵工业》1976.5.
- [11] 王荣民、沈国惠: 香醋风味气相色谱分析初步探讨
《食品与发酵工业》1979.2.
- [12] 水质监测新技术
《分析化学》1978.4.
- [13] 杨伟达等编译: 气调贮藏内部资料
- [14] G. J. Diches: Gas Chromatograph in food Analysis. 1976.
- [15] Mitruka. B. U: Gas Chromatographic Applications in Microbiology & Medicine 1975.