

15. 月桂精油提取中两种方法(普通提取法和新型的微波提取法)的比较

意大利Pisa大学学者G.Flamini等人在“Journal of Chromatography” A 2007, 1143(1~2), 36~40页上用英文发表的文章报道作者将一种新型的微波方法用于从植物中提取精油(hydrothermal extraction, 水热提取法)。

将一根绝缘的微波同轴天线置于1000ml玻璃烧瓶内, 该烧瓶内含干燥的月桂叶和自来水。最高

达800w的微波能在2450MHz发送出来(连续波或8kw峰值的间歇波)。烧瓶内置一根磁力搅拌棒, 并连接一个Clevenger型冷凝器, 这样可使萃取在1hr内完成。这种微波提取的结果与用同一个烧瓶而采用电热套加热方法提取的结果相比(采用GC-MS分析), 可以观察到提取物组成的差异和所用能量的差异。微波法所得产物含较多量的含氧化合物和较低量的单萜烯。这种微波加热法是安全而多用途的, 还省时省能, 因此可以在工业上使用。

各大期刊论文介绍(四十一)

编者按:

我们将陆续刊出一些香料香精有关杂志的文章目录或简单介绍, 可以方便您选择有益的文章进行阅读。若您需要它们的原文或中文稿, 请联系我们, 我们将为您提供帮助。

联系人: 王睿

联系电话: 021-64087272 × 3008/64750991

《化学世界》2008年第49卷, 第5期

P298~301: 4-甲氧基-7-乙氧基香豆素及其衍生物的合成(布文安、章维华、杨红)

《食品科学》2008年第29卷, 第5期

P389~392: 桃品种间香气成分的固相微萃取——气质联用分析(杨敏、周围、魏玉梅)

《精细化工》2008年第25卷, 第5期

P475~478: 皮尔逊相关系数与UPLC相结合研究烟用香精香料指纹图谱(李希强、王笛、陆舍铭、任卓英、董学畅、缪明明)

P482~485: 芫荽籽精油成分分析及消除亚硝酸钠能力研究(陆占国、封丹、李伟)

P486~490: 两种发酵酱油风味物质的分析研究(张艳芳、陶文沂)

香精香料知识问答(一)

问: 哪些加香产品中要求有香气与香味的双重效果?

答: 人们在日常生活中使用的加香产品, 有些是要求有香气与香味双重作用的。如牙膏的香味是消费者评定牙膏质量优劣的重要指标, 此外还有冷食、糖果等产品。满足这些要求的关键是必须使香气与香味达到顾客的需要, 以适应消费者的使用心理和习惯。例如, 清凉型香气必须带有自然界中的凉爽口味, 又有舒适的清新香气。清凉香气常用的有留兰香香型、薄荷香型、果香香型、茴香香型、沙土香型等。

问: 水果中的香气成分是什么?

答: 以下为几种水果香气的主成分, 全部成分至少要含有10~15种以上, 均为烃、酚、醇、酸、酮、醛、酯及内酯等化合物。草莓是甲基环戊烷和己烷; 桃子是2-己烯醇、内酯类; 橙是辛酸和癸酸; 柠檬是甲基庚烯酮; 圆柚是圆柚酮; 菠萝是萜烯-4-醇和丁二酮; 苹果是乙酰丙酸; 香蕉是反式-2-壬烯醛和酯类; 甜瓜是 β -紫罗兰酮。

各大期刊论文介绍 (四十二)

编者按:

我们将陆续刊出一些香料香精有关杂志的文章目录或简单介绍, 可以方便您选择有益的文章进行阅读。若您需要它们的原文或中文稿, 可联系我们, 我们将为您提供帮助。

联系人: 王睿

联系电话: 021-64087272 × 3008/64750991

《Food and chemical toxicology》2008年5月, Vol.46, Issue 5

P1409~1413: 用传统烟熏方法和液体烟熏调味料处理虹鳟, 鱼体内多环芳烃的含量分析 (Polycyclic aromatic hydrocarbons in farmed rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) processed by traditional flue gas smoking and by liquid smoke flavourings)

P1437~1443: 概论食品中致敏因子的风险评估模式: 最小诱发剂量与食物消费量的灵敏度分析 (Probabilistic risk assessment model for allergens in food: sensitivity analysis of the minimum eliciting dose and food consumption)

P1516~1524: 化妆品的暴露数据: 面部清洁产品、头发调理剂和眼影 (Exposure data for cosmetic products: Facial cleanser, hair conditioner, and eye shadow)

P1653~1658: 化妆品的潜在光线损害评估 (Assessment of the phototoxic potential of cosmetic products)

香精香料知识问答 (二)

问: 什么是食用微胶囊香精?

答: 食用香精的配制通常是由不同挥发度的香原料和各种易变成分配制而成的复杂混合物(香精), 这些混合物因易氧化, 相互间又易发生化学反应和蒸发使其发生质的变化。为了避免或减少香精内部的化学反应, 应用了微胶囊工艺, 将液体香原料包裹在某种载体基质中使其成为可防止外部(氧化、水分、阳光等)的影响, 减少香精的挥发性, 提高耐贮性, 使香气稳定释放, 从而改善食品的香味。

问: 哪些香料是香精中的定香剂?

答: 定香剂是香精配制中较为重要的组成部分, 作用可使香精中的各种单体香料的香气成分挥发均匀、保持香气稳定和防止快速蒸发, 并能保持香精具有一定时间的留香效果。高沸点或分子结构较大的单体香料具有较强的分子间力作用, 一般可作为香精香气的定香剂。定香剂要适量使用, 常用的定香剂是以香膏类或分子结构较大的、结晶体的或沸点高的香原料作为定香剂为多。

例如, 香兰素是一种特有芳香的结晶体, 可用做化妆品、烟草和食用香精的定香剂; 二甲苯麝香在化妆品和皂用香精中可作为定香剂; 苏合香烯和十二醇可作香水的定香剂; 苧醇可做各种花香型香精的定香剂; 柏木脑可作化妆品用香精的定香剂; 桂醇和氢化桂醇可作化妆品和皂用香精的定香剂; 戊氧基异丁香酚是皂用香精的定香剂; 苧基异丁香酚可做花香香精的定香剂; 二异丁香酚也可做定香剂使用; 乙位萘丁醚可做定香剂; 乙酸金合欢酯可做玫瑰香精的定香剂。

此外, 可作为定香剂的还有: 二乙酸甘油酯、乙酸三氯甲基苯甲酯、二乙二醇单甲醚、酮麝香、葵子麝香、羟基香茅醛、乙酸柏木酯、苯甲酸苯乙酯、桂酸桂酯、水杨酸苧酯、苯甲酸正癸酯、苯甲酸己烯酯、苯甲酸异丁酯、苯甲酸正丙酯、苯甲酸玫瑰酯、苯乙酸环己酯、苯乙酸苯乙酯、苯乙酸松油酯、桂酸戊酯、桂酸苧酯、桂酸、桂酸香草酯、桂酸正癸酯、桂酸丁香酯、大茴香酸、琥珀酸二戊酯、邻苯二甲酸二丁酯、酒石酸二丁酯等。

选用定香剂一定要慎重, 用量适当, 不得改变原定香精配方的香型, 定香剂必须易溶于其他单体香料, 也可选用定香剂本身就是一种单体香料。若未经试调任意使用定香剂, 往往是达不到很好的定香效果。

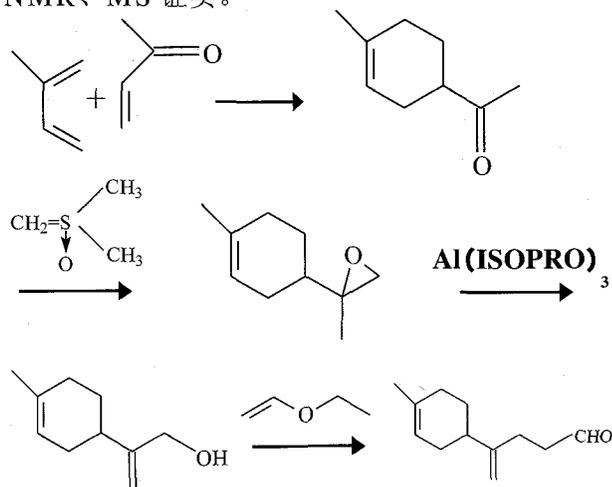
使合成活性下降。

作者也研究了在有机溶剂存在下的固定化脂肪酶的催化酯化。与没有溶剂的情况相比,在庚烷和己烷存在下,乙酸丁酯的得率可分别达到80%和76%。但是,不含溶剂的体系更容易提纯产物,且没有任何毒性和易燃问题。

16. 8,9-环氧苧烯的合成

上海应用技术学院化工系杨始刚等人在《化学通报》2006, 69(11), 857~860页上用中文发表的文章报道异戊二烯与甲基乙烯基酮在Lewis酸存在下反应形成Diels-Alder反应产物1-甲基-4-乙酰基-1-环己烯。

该产物用钨叶立德发生环氧化作用得到消旋的8,9-环氧苧烯。在异丙氧基铝存在下后者发生重排,得到1,8-对苧二烯-10-醇,它与乙基乙烯基醚作用,并发生Claisen重排后得到4-(4-甲基-3-环己烯-1-基)-4-戊烯醛。所有产物都经IR、NMR、MS证实。



17. 用分子感官科学方法来确定酱油中的关键香成分

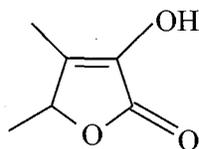
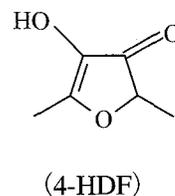
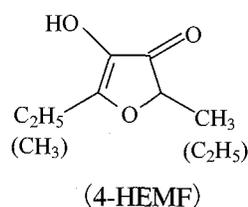
德国食品化学研究所的学者P.Steinhaus等人在“Journal of Agricultural and Food Chemistry”杂志2007, 55(15), 6262~6269页上用英文发表

的文章报道作者采用香味萃取物稀释分析法(AEDA法,即Aroma Extract Dilution Analysis)来分析从一种日本酱油中分离出来的挥发物。

有30种气味物其香味稀释因子范围在8~4096,其中2-苯乙醇的稀释因子最高,为4096,接着是3-甲硫基丙醛、4-羟基-5-乙基-2-甲基-3(2H)呋喃酮(或为4-羟基-2-乙基-5-甲基-3(2H)呋喃酮,简称为4-HEMF)、4-羟基-2,5-二甲基-3(2H)-呋喃酮(4-HDF)和3-羟基-4,5-二甲基-2(5H)呋喃酮(Sotolone,葫芦巴内酯),它们的香味稀释因子都是1024。

用稳定同位素稀释测定法,对13种气味物进行定量,它们的气味活性值(OVAs即Odor Activity Values)以其浓度与水中阈值的比计算。其中3-甲基丁醛(麦芽味)、3-甲硫基丙醛(煮土豆味)、葫芦巴内酯(调味品味)、4-HEMF(焦糖味)、2-甲基丁醛(麦芽味)、乙醇2-甲基丙酸乙酯(果香)具有最高的OVAs(>200)。在含有上述13种香味物的水质混合物(这13种香味物的浓度与酱油中的浓度一致)具有与整个酱油相类似的香气。加热酱油会使香味发生明显变化。选某几个香味物对其进行定量分析表明葫芦巴内酯含量明显下降,而2-乙酰基-1-吡咯啉、4-HDMF、4-HEMF浓度增加。

$\text{CH}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (3-甲硫基丙醛)



(葫芦巴内酯)

香精香料知识问答 (三)

问: 哪些香气适合在家庭使用?

答: 在室内释放香气的有液体、固体和气雾3种形式,特别是气雾可以在瞬间迅速给空气赋香,其香气是以轻松、清爽的鲜花香气与青草香为多,也有用森林中的木香。用于厨房掩盖油污气味的香精有柠檬香、橙橘香和青草香气等。在家庭环境中及厕所去除不良气息,保持清洁卫生的有茉莉香气、松树香气、兰花香气、薰衣草香气等,可消除刺激性的异臭。

P49~52: 孟加拉国芳香植物: 玉桃叶油和根油的组成 (Aromatic plants of Bangladesh: Constituents of the leaf and rhizome essential oil of *Alpinia nutans* (L.) Rosc.)

P54~56: 种植间隔和有机肥料对香紫苏生长、产量和质量的影响 (Effect of plant spacing and organic manures on growth, yield and quality of clary sage (*Salvia sclarea* L.))

P60~62: 以辛醇为基础的合成香料, 第三部分: 二氢茉莉酮的简单合成方法 (Octanol based aroma chemicals. Part 3. A simple synthesis of dihydrojasmane)

P65~68: 孟加拉国芳香植物: 克尼九里香和九里香叶油的组成 (Aromatic plants of Bangladesh: Constituents of leaf oil of *Murraya koenigii* and *M. paniculata*)

《日用化学工业》2008年8月, 第38卷第4期

P234~237: 香精为油相液晶乳液的相行为 (李学静等)

P238~241: 淀粉微球对玫瑰香精的吸附及缓释性能研究 (朱强等)

P242~244: 芳香醇的合成 (边延江等)

P245~248: 催化酯化-吸附脱水合成丁二酸二乙酯 (巩传志等)

香精香料知识问答 (四)

问: 酒中产生香气与香味的原理是什么?

答: 白酒的主要成分是乙醇和净水, 约占总质量的 99% 左右; 其次是酯类和芳香族化合物等组成的香气和香味的成分, 其含量仅占 1~2%。酯类是具有芳香型气味的挥发性化合物, 是白酒中的主要组成部分, 对形成各种酒的典型酒体风格起着决定性的作用。在用粮食酿酒的过程中产生的很多带有香气和香味的微生物, 它的纯净程度是直接影响着酿造酒的质量好坏。由于酒中香气成分是己酸乙酯、乳酸乙酯、乙酸乙酯等碳氢脂肪酸酯类, 所以人们会感觉到酒中有一种舒服的酯香酒味。酒中的己酸乙酯含量大约在 10~100 $\mu\text{g/g}$, 乳酸乙酯含量大约在 100~300 $\mu\text{g/g}$, 此外还含有一些具有香气与香味的其他成分。各种酿造工艺不同, 酒中产生的香气和香味也不同, 有些陈酿老酒由于陈化的时间长, 有利于微生物的净化, 使酒的香气与香味变得更加爽口。

白酒中的挥发性成分有数百种之多, 白酒有浓香型、酱香型、清香型、米香型等。现在的技术已能成功配制出典型香气与香味的白酒用香精, 其配方中的酯类成分如下。

仿五粮液型酒用香精: 十四酸乙酯、十二酸乙酯、癸酸乙酯、壬酸乙酯、辛酸乙酯、庚酸乙酯、己酸乙酯、丁酸乙酯、丙酸乙酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯等。

仿剑南春型酒用香精: 甲酸乙酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、辛酸乙酯、癸酸乙酯、乳酸乙酯等。

仿清香型白酒用香精: 乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、乳酸乙酯等。

此外, 仿酱香型白酒用香精, 除加上上述浓香型和清香型用的一些酯类外还添加适量醇、酸成分, 构成酱香型酒的主体香气和香味。

熏酒, 醇甜味浓、后味爽口, 其主要香气和香味的酯类成分是乙酸乙酯、乳酸乙酯、丁酸乙酯等。一般仿洋酒用的香精其主要酯类成分是丁二酸二乙酯、乙酸异戊酯、乙酸苯乙酯和微量精油类等。

各种白酒的典型风格及其所含的主体香气和香味成分是有着直接的关系, 如清香型白酒为代表的其主体香气和香味的成分是乙酸乙酯, 酒体清香纯正, 绵柔回甜, 适合北方人的口味; 浓香型白酒为代表的其主体香气和香味的成分是己酸乙酯和适量的丁酸乙酯, 酒体芳香浓郁, 清爽甘冽; 酱香型白酒为代表的主体香气和香味成分说法尚不统一, 但其酒体优雅具有特殊的口味而又味长回甜; 米香型白酒为代表的其主体香气和香味的成分是 β -苯乙醇和乙酸乙酯, 酒体蜜香清雅, 入口柔绵。

Candida antarctica lipase B in ionic liquids)

P323~332: 种植品种和种植方法对新鲜草莓和草莓酱感官性质的影响 (The effect of cultivar and cultivation on sensory profiles of fresh strawberries and their purees)

P340~347: 葡萄牙产薄荷的分泌腺结构的形态学研究及其精油组成 (Morphology of secretory structures and essential oil composition in *Mentha cervina* L. from Portugal)

P348~352: 印度南部产的姜黄根茎的可挥发成分 (Volatile constituents from the rhizomes of *Curcuma haritha* Mangaly and Sabu from southern India)

P353~356: 使用在空气喷雾器里的松油醇、芳樟醇、香芹酚、紫苏醛和 1,8-桉叶油素对空气中的微生物的抗微生物作用 (Antimicrobial effect of vapours of terpineol, (R)-(-)-linalool, carvacrol, (S)-(-)-perillaldehyde and 1,8-cineole on airborne microbes using a room diffuser)

《日用化学工业》2008年10月,第38卷第5期

P313~315: 壳聚糖硫酸盐催化合成丙二酸二乙酯 (邓斌等)

P316~318: $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化 Knoevenagel 反应合成 E-2-戊烯酸 (严群芳等)

P319~321: 温和条件下 DMF 催化苯乙烯空气环氧化的研究 (马雪涛等)

香精香料知识问答 (五)

问: 怎么鉴别香气的有效时间?

答: 香气是随着时间的长短而变化的, 通常把开始闻的那段时间称为先行; 经过 1h 左右称为中行; 香气快要消失的这段时间称为后行。当使用加香用品时的香气, 大约可以持续 5~6h 为正常标准, 但花露水之类只在 1~2h 之间, 若在温度高的地方香气有效时间还会缩短一些。因此使用加香产品时, 最好鉴别一下使用加香产品的有效时间, 以便在日常生活中适宜地使用。

问: 辛香料的香气和香味有什么调味作用?

答: 辛香料大都是具有辛暖气味, 常用于家庭和食堂调味使用, 它的提取物或配制的香精可用在洁齿用品中。

丁香酚用时溶于水醇溶液中, 如月桂、藿香、桂叶、桂皮、玫瑰、橙花、依兰等精油中都含有此成分。丁香酚的气味辛甜, 可用于皂用香精的配方中。

大茴香脑用时也溶于水醇溶液中, 它存在于天然的茴香油中。大茴香脑的香气泛甜, 香味近似甘草, 可做调味用的五香香料, 杀菌效果很好, 可在牙膏香精的配方中使用。

桂叶油中大量含有桂醛, 有辛香气息, 其桂皮香为调味用的五香香之一, 在东方型香精和食品、烟草用香精中可少量使用。

月桂油也是五香香之一, 嗅时先有清鲜香气后有果香, 可用于皂用香精的配方中。

姜油及其提取液, 味辣而香气独特, 除用于食用调味外, 皂用香精中也有少量使用。

此外, 可作为调味料的辛香料还有: 花椒、豆蔻、山奈、白芷、陈皮、小茴香、紫寇、荜拔、咖喱等。

所谓调味用的五香即是细砂仁、豆蔻、肉桂、山奈、丁香等 5 种辛香香料。

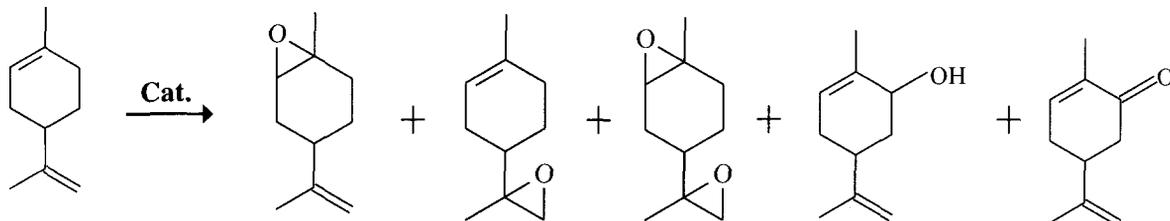
八角、丁香、陈皮、肉桂、白芷、姜、荜拔、花椒、小茴香等互配使用。性偏辛温, 香气宜人, 香味浓溢, 可除腥秽, 香气和香味持久。

国外报道有辛香料的精油如果剂量很大 (10~20mL) 可导致非致命毒性。毒性最大的精油 (以毒性含量下降的程度排列) 冬青、大茴香、柠檬、小茴香、丁香、肉桂等, 尤其是丁香, 孕妇和儿童必须禁用。

文章报道作者以分子氧和橙油为原料, 在无溶剂条件下来生产苧烯的含氧衍生物。

以负载在碳和水滑石样化合物上的钼-铜为催化剂, 加速苧烯的自动氧化反应产生不同氧化衍生物的混合物, 主要有 1,2- 环氧苧烯、8,9- 环氧苧烯、1,2/8,9- 二环氧苧烯、香芹醇和香芹酮。

实验表明, 以钼负载在 Cu-Mg-Al 水滑石上为



催化剂有最好的催化活性和催化剂寿命。而粒状催化剂有利于回收和重复使用。反应器的设计有再循环和鼓氧装置(氧气鼓入并通过粒状催化剂床), 这样能获得最高的反应速率。反应所得的混合产物经真空分馏容易将 1,2/8,9- 二环氧苧烯分开。其他所要的化合物(主要是香芹醇和香芹酮)不能完全分开, 与其他含氧产物(如双环氧苧烯)呆在一起。

13. 来自不同欧洲国家的欧蓍草精油的植物化学分析

爱沙尼亚Tallinn技术大学化学学院学者A.Orav 等人在“Natural Product Research, Part A: Structure and Synthesis” 2006, 20(12), 1082~1088 页(见 CA 147:2727166, 2007 年)上用英文发表的文章报道作者研究生长在爱沙尼亚和其他欧洲国家的欧蓍草(Achillea millefolium L.)精油组分的变化。

精油的得率为 0.9~9.5ml/kg。共检出 102 个成分。最重要的组分是桉烯、β-蒎烯、1,8-桉叶素、蒿酮(即 2,5,5-三甲基-2,6-庚二烯-4-酮)、芳樟醇、α-萜酮、β-萜酮、樟脑、龙脑、葑醇乙酸酯、乙酸龙脑酯、(E)-β-石竹烯、大根香叶烯 D、氧化石竹烯、β-红没药醇、δ-杜松醇、母菊萜等。

来自爱沙尼亚的样品含多量的单萜和母菊萜。来自匈牙利、希腊、摩尔多瓦、拉脱维亚、立陶宛和德国的产品也含有较多的单萜和母菊萜。来自法国、比利时、俄罗斯、亚美尼亚、西班牙和意大利的产品富含含氧单萜化合物, 而只含少量的母菊萜。来自希腊、爱沙尼亚、摩尔多瓦

和苏格兰的药物富含倍半萜。

在精油含量方面, 生长于爱沙尼亚的 Millefolii herba, 其精油含量符合欧洲药典标准。

14. 成熟期的茴芹果油的化学组成及其抗真菌作用

土耳其 Selcuk 大学农学院学者 Mehmet Musa Ozcan 等人在“Annals of Microbiology (Miano, Italy)”杂志 2006, 56(4), 353~358 页(见 CA 147:272726e)用英文发表的文章报道作者用 GC 和 GC/MS 分析茴芹果精油的化学组成。

精油由水蒸馏得到, 得率 1.91%。共鉴定出 10 个成分, 占精油总量的 98.3%。从干果中得到的精油主成分是反式茴脑(93.9%)和草蒿脑(2.4%)。含量高于 0.06%, 具有香气价值的成分还有丁香酚甲醚、α-花侧柏烯、α-雪松烯、β-红没药烯、对茴香醛和顺式茴脑。

不同浓度的茴芹油对于链格孢、黑曲霉和寄生曲霉具有不同的抑菌作用。结果表明, 最受茴芹油影响的是寄生曲霉, 然后是黑曲霉和链格孢。该精油对于食品达到适当的保质期会起作用。

香精香料知识问答 (六)

问: 有木香香气的单体香料是哪些?

答: 具有森林及其木质香气的单体香料一般是有干甜、浓郁的重调香韵, 主要有以下几种:

- (1) 檀香醇, 在檀香油中含有, 具有香气淡甜的檀香香气, 仅用于高级(香水)香精中。
- (2) 柏木醇, 在柏木油中含有, 其香气淡薄而有清浄的木质香气, 可用于东方型的香精中。
- (3) 乙酸柏木酯, 香气淡甜, 可用于具有木香香气的东方型香精中。
- (4) 人造檀香, 香气较为淡甜, 略似檀香, 但其气势是远不如天然檀香, 可在香精配方中代替部

分天然檀香使用。

(5) 乙酸檀香酯, 香气甜中带酸, 添加香精配方中可以增加木香气息, 在东方型和较重型的香精中都可使用。

(6) 苯乙酸檀香酯, 香气甜中带酸, 优点是留香特别持久, 可用于玫瑰、麝香及有木香的东方型香水和化妆品中, 用在香皂中木香更为显著。

(7) 檀香油, 是采用 70~80 年的檀香树木蒸馏而得, 主要成分为檀香醇, 其含量约占 90% 以上。檀香油可广泛应用于化妆品和香皂中, 香气好、留香稳定持久, 具有色彩浓郁的东方型木香香气。

国际市场上有的檀香油是用部分柏木油、愈创木油、玷吧香膏等造假, 有的檀香油中混有香叶醇、苯甲醇、蓖麻油等掺假乱真。

(8) 柏木油, 其品种很多, 如扇柏油、刺柏油等。血柏木油的木香香气最佳, 微带有柏木脑的香气, 可在化妆品和皂用香精中广泛使用。

(9) 杉木油, 含有一些不愉快的木香, 难在调配香精上正规使用, 而其香气往往带有杉木原来的香气。

(10) 香苦木皮油, 有枯木的香气, 微带有辛香, 可用在雪茄烟的烟用香精中, 在熏香中也有使用。

各大期刊论文介绍(四十六)

编者按:

我们将陆续刊出一些香料香精有关杂志的文章目录或简单介绍, 可以方便您选择有益的文章进行阅读。若您需要它们的原文或中文稿, 可联系我们, 我们将为您提供帮助。

联系人: 王睿

联系电话: 021-64087272 × 3008/64750991

《精细化工》2008年10月 第25卷, 第10期

P985~988: 素心蜡梅和红心蜡梅鲜花挥发油成分分析(李正国等)

P993~998: 液-固发酵法沙棘果醋的风味研究(李秋等)

《化工文摘》2008年第5期

P36~38: 磷钨酸/硅胶催化合成丁酮 1,2-丙二醇缩酮(杨水金等)

《香料》(日文)2008年秋季, No.239

P27~33: 营养基因组学: 现状和未来展望(Nutrigenomics: present status and future outlook)

P35~41: 薯片的香气组成(Aroma components of potato chips)

P61~87: 国际食品香料协会与日本香料协会召开关于加香物质安全性的讨论会(IOFI-JFFMA symposium on the safety of flavoring substances)

P89~96: 山芥菜(日本芥末)中 ω -甲硫基烷基醇异硫氰酸酯的作用(Function of ω -methylthioalkyl isothiocyanates in wasabi (*Wasabia japonica* Matsumura))

P97~102: 染发剂用香精(The fragrance of hair color)

P105~112: 对芫荽和芹菜籽精油以及香气的化学组成的研究, NaNO_2 对精油提取的影响(Study on chemical composition of aroma and the essential oil of coriander and celery seeds and the NaNO_2 scavenging effect of the essential oil)

P113~122: 中国古代《香乘》第14章研究(The 14th volume of "Xiang Cheng")

P123~128: 日本烤鳗鱼的研究(A study of Japanese eel)

暗色叩头虫的急性毒性。

百里香酚、香茅醛、丁香酚和迷迭香油对暗色叩头虫的毒性包括接触毒性和蒸气毒性。这些化合物对植物的毒性以玉米的发芽和幼苗生长来评价。百里香酚有最大的接触毒性 ($LD_{50}=196.0\mu\text{g}/\text{幼虫}$)，而香茅醛和丁香酚的毒性较小 ($LD_{50}=404.9\mu\text{g}/\text{幼虫}$ 和 $516.5\mu\text{g}/\text{幼虫}$)。迷迭香精油没有任何明显的接触毒性，即使在 $1600\mu\text{g}/\text{幼虫}$ 的浓度下。从蒸气毒性来说，香茅醛对切根虫幼虫最毒 ($LD_{50}=6.3\mu\text{g}/\text{cm}^3$)，其次是迷迭香精油 ($LD_{50}=15.9\mu\text{g}/\text{cm}^3$)，百里香酚 ($LD_{50}=17.1\mu\text{g}/\text{cm}^3$) 和丁香酚 ($LD_{50}=20.9\mu\text{g}/\text{cm}^3$)。

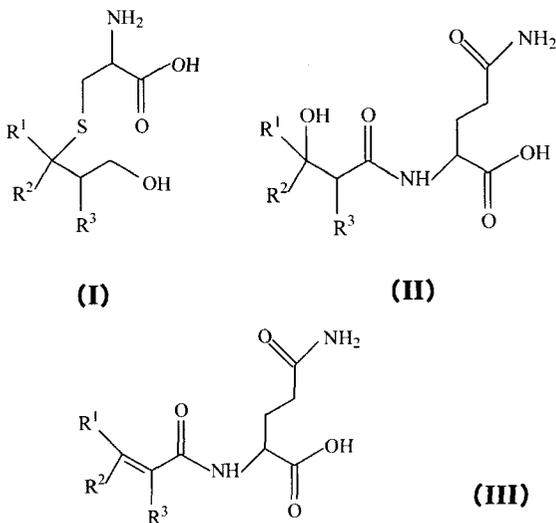
百里香酚、丁香酚和香茅醛明显抑制玉米种子发芽和幼苗的生长，而迷迭香油只有极小的植物毒性作用。

14. 评价腋下气味类型的方法

日本花王公司取得的日本专利 JP 2007 225,411 (2007.9.6) 介绍一种方法能客观准确地评价人类腋窝区域分泌物的气味类型。

该方法就是用腋窝分泌物样品中通式为 I 的化合物对通式为 II 的化合物和通式为 III 化合物的丰度比例来表示。同时此专利也提供腋下气味物分类的方法。在 I、II、III 中， $R^1=H$ 或甲基； $R^2=C_{1,5}$ 烷

基； $R^3=H$ 或甲基。



15. 凉味制剂

日本高砂国际公司取得的美国专利 US 2007 218,178 (2007.9.20) 介绍一种凉味制剂 (可用于加日用香料或食用香精的产品，如口香糖、牙膏等)。

它由凉味物质和 1,3,5,8- 十一碳四烯构成。例如，99.9% 的薄荷酮与 0.01% 的 (3E,5E,8Z)-1,3,5,8- 十一碳四烯形成混合物。该制剂扩散能力提高，有较高的香味冲击力，持续时间长，感官感觉优越，十分类似于天然产品。

香精香料知识问答 (七)

问：怎样选择皂用香精的香气？

答：香皂香气的选择，要求浓厚和润，而不带有酸味或油脂气味。优质香皂不仅在使用时香气四溢，香皂的皂气还要留香持久。香皂的质量除了与皂基的优劣有关外，更重要的是取决于怎样选择皂用香精的香气。

此外，如果香皂的皂基酸败，皂体成分的质量太次、制皂过程中皂化不完全和生产设备不干净或有杂质污染也会影响香精的香气。所以在生产香皂中除了选择香精的香气以外，还必须注意上述几个问题。

优质香皂的香气主要有以下几个方面：

馥奇香型是传统的非花香的香型之一，目前世界上仍有许多名牌香皂是馥奇香型的香气，其香气主要是以薰衣草样的新鲜清香。

兰草香型是一种复花香和药草香为主的香气，该香皂在欧洲市场很受欢迎。

百花香型是橙花香和古龙香以辛香配合而成，其香气较强，具有留香持久的特色。

紫貂香型主要是醛香、花香、木香和粉香的混合香气，这种香皂很受欢迎。

此外还有金合欢的香气、琥珀香气、柏木香气、素心兰香气、古龙香气、香水草香气、茉莉香气、薰衣草香气、麝香香气、玫瑰香气、檀香香气等。

过去在皂用香精的配方中，多数是用薰衣草油、香叶油、迷迭香油、岩兰草油、檀香油等的天

然香料，合成香料的用量极少使用。近年来，由于天然香料的来源有限，对应用量大的皂用香精中不可能大量使用天然香料，仅能在香皂配方中多用些合成香料代替。但是现在回归天然的潮流又把用天然精油制作香皂的风潮带了回来，价格也相应较高。

檀香香气的香皂在国际市场上颇为盛销，檀香香韵是以浓郁的东方型香气著称于世。

各大期刊论文介绍(四十七)

编者按：

我们将陆续刊出一些香料香精有关杂志的文章目录或简单介绍，可以方便您选择有益的文章进行阅读。若您需要它们的原文或中文稿，可联系我们，我们将为您提供帮助。

联系人：王睿

联系电话：021-64087272 × 3008/64750991

2008年“Perfumer & Flavorist”论文汇总

- 第1期：P26~36：藏红花在日化和食品香精中的应用(Saffron in perfumery and flavors)
P38~46：精油研究进展：家黑种草油、芫荽籽油和芫荽叶油(Progress in essential oil)
- 第3期：P40~46：精油研究进展：防臭木油、野生百里香油(Progress in essential oil)
- 第4期：P34~35：离子性液体在日化香精和家用清洁产品中的应用(Ionic liquids in consumer products)
P36~46：精油研究进展：美国产留兰香油、富含香芹酮的薄荷油(Progress in essential oil)
- 第5期：P52~56：芳樟醇的过敏性引起的接触性皮炎(Allergic contact dermatitis to linalool)
P58~64：精油研究进展：百里香油、西班牙百里香油(Progress in essential oil)
- 第6期：P48~53：详述液体食品香精生产中的两个加工过程(Melt extrusion and melt injection)
P58~71：精油研究进展：香紫苏油、薰衣草油、姜油(Progress in essential oil)
- 第7期：P40~43：寻找巴西玫瑰木的稳定替代品(Seeking a sustainable alternative to Brazilian rosewood)
P44~55：精油研究进展：新品檀香木油、春黄菊油、薰衣草油(Progress in essential oil)
- 第8期：P50~59：叶醇的制备(Leaf alcohol preparation)
P60~65：精油研究进展：刺柏子油(Progress in essential oil)
- 第10期：P56~65：精油研究进展：香根油 I(Progress in essential oil)
- 第11期：P46~51：生物体系与食品香料：科学、技术与应用(Biological systems and flavors: science, technology and applications)
P52~57：精油研究进展：香根油 II(Progress in essential oil)
- 第12期：P30~31：应用种植科学技术来进行新薄荷品种的开发(The application of plant science technologies for the development of new mint cultivars)
P47~51：依兰依兰：从种子到配方(Natural stories: Ylang-ylang)
P52~57：精油研究进展：海索草油和桂花提取物(Progress in essential oil)

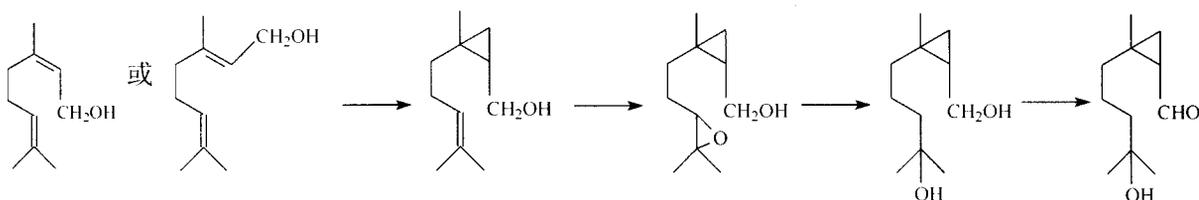
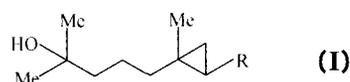
16. 环丙烷化香料

美国 Flexitral 公司取得的世界知识产权组织专利 PCT Int. Appl. WO 2007 117,462 (2007.10.18) 介绍来自单萜烯的环丙烷化合物, 如 I 的制备。I 中 $R=CHO$ 、 $CH(OH)(OR^1)$ 、 $CH(OR^1)_2$ 、 $CH:NR^2$; $R^1=$ 甲基、乙基、丁基; $R^2=C_6H_4-2-CO_2R^3$ 、 $(CH_2)_8CH:CH(CH_2)_7CH_3$; $R^3=H$ 、烷基、环烷基、杂环基、芳基等等。

这些化合物可作为日用和食用香料使用, 而加于香水、古龙水、香皂、浴用品、香波和其他

护发产品、除臭剂、抑汗剂、空气清新剂、织物洗涤剂和柔软剂、漂白产品、家用或工业用清洁剂。这些化合物也可用于食品, 如口香糖和饮料, 还可用于药物中。

例如 I ($R=CHO$) 可如此来制备: 香叶醇或橙花醇与 Br_2CH_2 发生丙烷化反应, 反应中用到 Zn 粉、 $CuCl$ 和 CH_3COCl (溶于乙醚中)。接着用间氯苯甲酸将生成的环丙烷甲醇环氧化, 再用 $LiAlH_4$ 将所得环氧化物切断, 最后用重铬酸吡啶鎓盐 (Pyridinium dichromate) 将所得二醇 I ($R=CH_2OH$) 氧化。



香精香料知识问答 (八)

问: 酯类的单体香料有哪些性质和用途, 以及合成方法?

答: 1、乙酸酯类

(1) 乙酸乙酯, 是无色透明的液体, 相对密度 0.90, 沸点 77°C , 具有愉快的水果香气, 主要用于香蕉、葡萄、菠萝、桃子、柠檬、梨、甜瓜等的水果香精。其合成方法是: 乙酸和乙醇为原料, 在硫酸的接触作用下, 加热反应制得乙酸乙酯; 或乙醛为原料, 用催化法也可合成制得乙酸乙酯。

(2) 乙酸异戊酯, 是无色透明的液体, 相对密度 0.875, 沸点 142°C , 具有很明显的苹果、香蕉和梨的香气, 主要用于菠萝、桃子、生梨、草莓、香蕉、苹果、樱桃和葡萄的水果香精。其合成方法是: 可利用糖厂副产品的杂醇油制得乙酸杂醇酯, 再经分馏可得到乙酸异戊酯; 或用戊醇与乙酸在共沸状态下直接进行酯化反应, 也可合成制得乙酸异戊酯。

(3) 乙酸正丁酯, 是无色透明的液体, 相对密度 0.8790~0.8817 ($2.7 \times 10^3\text{Pa}$), 沸点 $121\sim 126^\circ\text{C}$, 具有新鲜果实的香气, 主要用于水果香精中。其合成方法是: 根据费歇尔的酯化法合成乙酸正丁酯, 用乙酸与正丁醇反应制得乙酸正丁酯; 或用乙酸 60 份、杂醇油 (干燥) 74 份、硫酸 5 份, 加热回流 15h 进行酯化, $121\sim 126^\circ\text{C}$ 之间的酯化物为乙酸丁酯, 其他的是混合酯。

(4) 乙酸苜酯, 是无色透明的液体, 相对密度 1.06, 沸点 215°C , 具有茉莉花的香气, 主要用于花香型香精 (素馨、依兰依兰、茉莉等), 被广泛地应用在化妆品、香皂和果实香精方面。其合成方法是: 在催化剂的存在下, 用苜基氯与乙酸钠进行反应, 可制得乙酸苜酯。

乙酸苜酯由于天然物中提取不易, 故在香料工业皆以合成方法制得。在文献中也有报道用甲苜氯化, 再经碱处理后进行酯化制得乙酸苜酯。

(5) 乙酸香草酯, 是透明液体, 相对密度 0.895~0.901, 沸点 $119\sim 121^\circ\text{C}$ ($2.0 \times 10^3\text{Pa}$), 主要用于化妆品和香水中。在伪品中常含有乙酸香叶酯、乙酸松油酯等。其合成方法是: 以醋酸酐 5.5 份, 精制香草醇 (含醇 96% 以上) 9.0 份, 接触剂 (磷酸: 醋酐 = 1:9) 0.37 份, 进行酯化反应制得乙酸香草酯。

(6) 乙酸香叶酯(牻牛儿醇乙酸酯)是无色的液体,相对密度 0.92,沸点 245℃,具有玫瑰花和薰衣草的香气,主要用于玫瑰香型的化妆品或香皂中。其合成方法是:用香叶醇 8 份,醋酸酐 5.6 份,无水乙酸钠 1.2 份,进行酯化反应制得乙酸香叶酯;或将香叶醇与乙醇在共沸状态下直接酯化反应也可制得乙酸香叶酯。

(7) 乙酸芳樟酯(乙酸里哪酯)是无色透明的液体,相对密度 0.91,沸点 220℃,具有香柠檬和梨的水果香味,除了作为糖果等食品香精外,还能用在香水和香皂中。其合成方法是:由芳樟醇进行酯化反应可制得乙酸芳樟酯,也有从芳樟油中提取芳樟醇进行酯化,但此法得率低、质量差,还推行过冷法酯化,提高了产量和质量。

(8) 乙酸松油酯,是无色的透明液体,相对密度 0.96,沸点 220℃,具有香柠檬和薰衣草的香气,可用于科隆香水和皂用香精。其合成方法是:通常是将松油醇 100 份,乙酸 95 份,硫酸少许等的混合溶液,加热回流进行酯化反应即可制得乙酸松油酯;或在磷酸的存在下,松油醇和乙酸酐作用进行乙酰化反应,也可制得乙酸松油酯。

(9) 乙酸异龙脑酯,是透明液体,相对密度 0.991,沸点 225~226℃ ($1.6 \times 10^3 \text{Pa}$),具有类似松叶的新鲜香气,可用于香皂和气雾剂专用香精。其合成方法是:将樟脑烃 100 份,乙酸 250 份,硫酸少许等的混合液,搅拌,加温进行反应,可制得乙酸异龙脑酯;或将异龙脑和乙酸,在少许硫酸存在下,加温反应也可制得乙酸异龙脑酯。

(该问答未完待续)

各大期刊论文介绍(四十八)

编者按:

我们将陆续刊出一些香料香精有关杂志的文章目录或简单介绍,可以方便您选择有益的文章进行阅读。若您需要它们的原文或中文稿,可联系我们,我们将为您提供帮助。

联系人:王睿

联系电话:021-64087272 × 3008/64750991

《牙膏工业》2008 年第 2 期

P8~9: 牙膏清凉度的研究及清爽牙膏的研制(陈敏珊)

P10~11: 生姜提取物在牙膏中的应用(李江平)

《牙膏工业》2008 年第 3 期

P25~28: 中草药牙膏的研究方法(覃青云等)

P33~35: 高效清凉剂薄荷酰胺的合成(陈为民等)

P39~40: 糠醛的生产及应用(王瑞芬等)

P46~49: 牙膏香与味的缠绵及未来发展(刘静)

P54~56: 天然香料及生物质香料的研究动向(栾春刚)

《精细化工》2008 年第 11 期, 第 25 卷, 第 11 期

P1097~1100: 凉味剂 N-乙基-L-薄荷基甲酰胺的合成(田红玉等)

《化工文摘》2008 年第 6 期

P48~50, 53: $\text{SO}_4/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 催化合成环己酮 1,2-丙二醇缩酮(邓斌等)

《精细化工》2008 年第 12 期, 第 25 卷, 第 12 期

P1216~1219: 鱼香草挥发油成分的分析(刘明春等)

P10225~10236: 分析用搅拌棒搅拌 Pinotage 葡萄酒吸收提取物的挥发性成分以及化学统计特征 (Analysis of volatiles in Pinotage Wines by stir bar sorptive extraction and chemometric profiling)

P10237~10243: 有机种植的生的西非花生与在地上经过烘烤后的花生, 它们关键香气成分的比较 (Comparison of the key aroma compounds in organically grown, raw West-African peanuts and in ground, pan-roasted meal produced thereof)

P10244~10251: 克里奥罗可可豆在焙烘过程中关键香气化合物的变化 (Changes in key aroma compounds of Criollo Cocoa beans during roasting)

P10252~10260: 通过运用分子感官科学方法对胡萝卜中的苦味化合物进行重新调查 (Reinvestigation of the bitter compounds in carrots by using a molecular sensory science approach)

香精香料知识问答 (九)

问: 酯类的单体香料有哪些性质和用途, 以及合成方法?

答: (续接上期 P18)

(10) 乙酸 β -苯乙酯, 是透明的液体, 相对密度 1.06, 沸点 232℃, 具有类似梔子般的玫瑰香气, 除了可广泛地用于东方香型的化妆品、香皂、洗涤剂 and 室内用气雾剂、除臭剂等以外, 还能用在苹果、杏、桃、草莓、奶油、焦糖等食品香精中。其合成方法是: 苯乙醇与乙酸或乙酸酐反应, 直接进行酯化可制得。

(11) 乙酸大茴香酯, 是无色液体, 相对密度 1.10~1.11, 沸点 260~265℃, 具有优雅而带有甜味的香气, 可用于化妆品香精或作酒的赋香剂使用。其合成方法是: 由茴香醇与乙酸直接进行酯化反应制得。

(12) 乙酸苏合香酯, 是无色液体, 相对密度 1.03, 沸点 214℃, 具有梔子样的鲜花香气, 可用于晚香玉和铃兰香型的化妆品用香精, 也可作为水果型的食用香精使用。其合成方法是: 甲基苯基甲醇与乙酸在共沸状态下直接进行酯化反应制得。

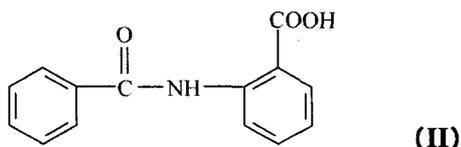
(13) 乙酸柏木酯, 是无色液体, 相对密度 0.975~0.995 (25/25), 沸点 213℃, 具有森林中的树木香气, 可用于木香型的香精。其合成方法是: 将柏木油进行减压分馏, 分出的柏木萜烯约占油的 50%。合成前先将乙酸 (加入少许硫酸) 配成接触剂, 然后可供合成乙酸柏木酯使用。

(14) 乙酸肉桂酯, 是无色透明的液体, 相对密度 1.05, 沸点 262℃, 具有近似风信子和铃兰的特有香气, 可用于化妆品香精或作定香剂使用, 在食品香精中也有少量使用。其合成方法是: 肉桂醇与乙酸或乙酸酐直接进行酯化反应可制得。

(15) 乙酸对甲苯酯, 是无色液体, 相对密度 1.05, 沸点 212℃, 具有很不愉快的气味, 但将它稀释后, 是有很好的百合、水仙花的香气, 适用于花香型香精, 在食品香精中也有少量使用。其合成方法是: 对甲苯酚的乙酰化反应是可以制得乙酸对甲苯酯。

此外, 乙酸酯类的单体香料, 还有以下品种, 其合成方法除有少数品种以外, 都为大同小异。乙酸香荆芥酯做皮革用香精; 乙酸环己酯用于调和香精; 乙酸癸酯用于果实型的香水; 乙酸金合欢酯用于玫瑰香精的定香剂; 二乙酸甘油酯用做香精的定香剂和增量剂使用; 乙酸庚酯用于果实香精, 其他香精中也有少量使用; 乙酸己酯用于果实香精, 其他香精中也有少量使用; 乙酸苯丙酯用于玫瑰和铃兰型的香精中; 乙酸薄荷酯可做人造薄荷油使用; 乙酸橙花酯用于多种花香型香精; 乙酸壬酯用于多种调和香精; 乙酸辛酯用于橙花、玫瑰、素馨等花香型香精; 乙酸辛酯用于橙花、玫瑰、素馨等花香型香精; 乙酸檀香酯专用于檀香型香精; 乙酸乙基戊基 (代) 甲酯可用于玫瑰型香精, 在果实香精中也有使用; 乙酸乙基正己基 (代) 甲酯在调和香精中少量使用, 可起到特殊的香气效果; 3-萜醇乙酸酯可广泛用于花香型、东方型和柑橘型的调和香精, 也有用在薄荷和留兰香等的香精方面。

(未完待续)

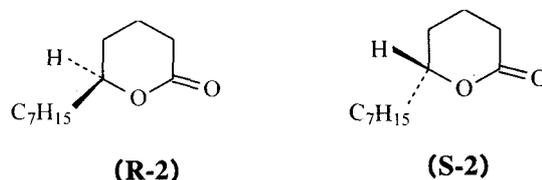


17. 用 CPF (见下) 进行手性拆分合成具有旋光活性的 δ -十二内酯

日本 Tokushima 大学研究生院 Hisao Nemoto 等人在“Synlett”2007(15), 2343~2346 页上用英文发表的文章报道(R)-6-庚基四氢吡喃-2-酮(R-2)及其S-对映异构体(S-2)的制备。

这是通过用(R)-3a-烯丙基-3,3a,4,5-四氢-2H-环戊基[b]呋喃(4, 简称 CPF)对(±)-1-十一烯-4-醇(7)的手性拆分而达到的。7用 CPF 醚化, 然后对对映异构进行色谱分离和 TsOH/MeOH 甲醇分解作用, 得到纯的(R)-7和(S)-7, 它们被用来合成(R)-2和(S)-2。用 TBS 保护的(S)-7(称为(S)-9)经臭氧化得到(3S)-3-TBSO-癸醛(S-10), 后者用

磷酰基乙酸三乙酯(tri-Et phosphonoacetate)进行烯炔化, 得到(5S)-5-TBSO-2-十二碳烯酸乙酯(S-11)。S-11经还原, 脱保护和皂化, 及酸催化环化, 最后得到(S)-2。(R)-2以相似方法制得。(RS)-2的手性拆分也可用公斤规模的内酯开环化(使用异丙醇)来实现, 得到5-羟基十二酸异丙酯。它用 CPF 制成衍生物, 将对映异构体用色谱法分离(在硅胶柱上进行), 再用酸催化环化, 以98%的得率得到(R)-2和(S)-2。CPF的回收率也为98%(以其甲醚的形式回收)。(R)-2具有优雅的强烈的果香香味而(S)-2具有温和的甜的类似苦的香味。



香精香料知识问答 (十)

问: 酯类的单体香料有哪些性质和用途, 以及合成方法?

答: (续接上期 P19)

2、甲酸酯类

(1) 甲酸香叶酯, 是无色的透明液体, 相对密度 0.92, 沸点 216℃, 具有新鲜的玫瑰和香柠檬样的香气, 可作为玫瑰、晚香玉和橙花等花精油中的顶香剂使用, 还能用于苹果、杏、桃和柑橘的食品香精。其合成方法是: 香叶醇和甲酸进行反应, 事先也可在混合物中添加适量乙酸酐促进反应可制得。

(2) 甲酸苜酯, 是无色液体, 相对密度 1.08, 沸点 202℃ (9.9 × 10⁴Pa), 具有茉莉花的香气, 可用于茉莉型香精, 在其他花香型的香精中也有少量使用。其合成方法是: 由苜醇和甲酸进行反应可制得。

(3) 甲酸乙酯, 是无色液体, 相对密度 0.9299, 沸点 54.05℃, 类似乙酸乙酯气味, 带有桃子的香气, 主要用于草莓和桃的水果型香精, 在朗姆酒和化妆品香精中也有极微量的使用。其合成方法是: 将甲酸和乙醇及少量硫酸进行酯化反应制得。

(4) 苯甲酸甲酯, 是无色液体, 相对密度 1.0937, 沸点 199.5℃, 微有依兰依兰香气, 一般用于皂用香精, 天然存在于水仙花油和月下香油中。其合成方法是: 苯甲酸、甲醇与少量硫酸进行酯化反应制得。

(5) 苯甲酸乙酯, 是无色液体, 相对密度 1.0511 (15/4), 沸点 212~213℃, 较苯甲酸甲酯稍有花香, 主要用于人造依兰依兰油的调和, 可用在化妆品和皂用香精中。其合成方法是: 苯甲酸、乙醇与少量硫酸进行酯化反应制得。

(6) 甲酸异戊酯, 是无色的油状液体, 相对密度 0.8773~0.8820 (20), 沸点 123.3~124.2℃, 具有果实香气, 可用于水果型香精和皮革香精中。其合成方法是: 在甲酸、异戊醇中加入少量硫酸进行酯化反应制得。

(7) 甲酸苯乙酯, 是无色液体, 相对密度 1.03, 沸点 226℃, 具有清香气草样玫瑰香气, 主要用于白玫瑰香精, 其他的兰花、菊花、百花香精中也有使用。其合成方法是: 由苯乙醇与甲酸反应制得。

(8) 甲酸甲酯, 是无色液体, 相对密度 0.9731, 沸点 31.75℃, 具有独特的芳香气味, 该品在香精中用途不大, 但需用时缺乏之不可。其合成方法是: 以甲醇和甲酸钠等反应后, 再经蒸馏制得甲酸甲酯。

此外, 甲酸酯类的单体香料还有以下品种, 其合成方法除少数品种之外, 都大同小异。

甲酸龙脑酯用于森林型香精, 具有松香样香气; 甲酸正丁酯可做调和果实香精使用; 甲酸桂酯可在素馨与月下香等香精中使用; 甲酸香草酯在玫瑰和铃兰型香精中都可使用; 甲酸正癸酯可用于橙花型香精中; 甲酸丁香酯可用于康乃馨香精中, 主要用于化妆品和香水; 甲酸庚酯可用于杏、桃、梅等的水果香精中; 甲酸己酯在水果香精中使用, 而在苹果香精中是主要成分; 甲酸丙酯可用于果实香精, 带有胡桃仁的香味; 甲酸芳樟酯用在带有香柠檬香气的化妆品和香水中; 甲酸薄荷酯可用于化妆品香精和气雾剂中; 邻苯二甲酸乙酯无气味, 主要用做调香时人造麝香的溶剂和香精挥发保留剂; 甲酸橙花酯用于玫瑰型的化妆品香精和梨、杏、桃香味的水果香精; 甲酸正辛酯在果实香精和化妆品香精中都能使用; 苯甲酸异丁酯具有类似百合的芳香气味, 常做香精的定香剂使用; 苯甲酸戊酯有类似龙涎香的香气, 可做调和香精的定香剂, 人造麝香的溶剂, 皂用香精的赋香剂等; 苯甲酸苄酯可广泛地用于多种香精的溶剂和定香剂, 是一种很好的人造麝香溶剂; 甲酸松油酯可用于橙花、玫瑰、铃兰型的化妆品香精中。

(未完待续)

各大期刊论文介绍(五十)

编者按:

我们将陆续刊出一些香料香精有关杂志的文章目录或简单介绍, 可以方便您选择有益的文章进行阅读。若您需要它们的原文或中文稿, 请联系我们, 我们将为您提供帮助。

联系人: 王睿

联系电话: 021-64087272 × 3008/64750991

《精细化工》2009年2月15日, 第26卷第2期

P136~141: 两相系统中生物转化茴脑生成茴香脑(粟桂娇等)

P153~156: AB8 大孔吸附树脂分离姜油树脂中的姜酚(谷成燕等)

《化学世界》2009年第50卷, 第2期

P104~106: 2-甲基-3-呋喃硫醇的合成(于军)

《食品科学》2009年第30卷, 第4期

P37~39: 薰衣草花 CO₂ 超临界萃取部位成分的研究(关建等)

P145~148: 大白菜风味物质的气相色谱-质谱分析(吴春燕等)

P169~173: 不同品种桑椹的蜂蜜发酵酒香气成分的 GC-MS 分析(陈娟等)

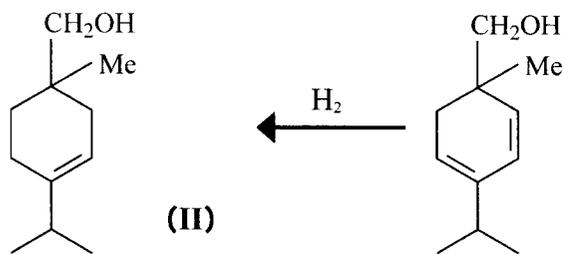
P224~229: 新疆阿勒泰百里香挥发油化学成分 GC-MS 分析及抗氧化活性测定(贾红丽等)

P230~232: 软枣猕猴桃果实香气成分分析(辛广等)

P257~259: 德氏乳杆菌保加利亚亚种发酵乳风味成分分析(李延华等)

“Journal of Agricultural and Food Chemistry” 2009年1月14日, Vol. 57 No.1

P239~244: 通过气相色谱-吸闻法(GC-O)、香气重组法以及删除测试对印尼橙皮油中香味化合物进行的评估(Evaluation of aroma-active compounds of Pontianak orange peel oil by gas chromatography-olfactometry, aroma reconstitution, and omission test)



(II)

17. 作为香料使用的 α -位置用烷基取代的醛类化合物

德国德之馨公司取得的欧洲专利Eur.Pat.Appl. EP 1,878,787 (2008.1.16) 介绍醛类化合物。其 α -位置有取代基： $R-C(R^1)-CHO$ 。该醛有13或15个碳原子。在13个碳原子情况下， R =非支链的 $C_6\sim C_9$ 烷基， $R^1=C_2\sim C_5$ 烷基；在15个碳原子情况下， R =非支链的 $C_8\sim C_{11}$ 烷基， $R^1=C_2\sim C_5$ 烷基。这些醛或其混合物用作香料。

这些物质可用于化妆品、蜡烛、洗涤剂、昆虫驱避剂、空气清新剂、家具上光剂等等。

专利中列举的一个日用香精含以下成分(ppm)：Agrumex LC 10.00；Amarocit(10%一缩

二丙二醇溶液) 10.00；Ambroxide 10.00；香基 10.00(该香基的组成是：罗勒油10.00+Calone 1951的10%一缩二丙二醇溶液10.00+柏木油10.00+柏木脑50.00+柠檬醛10%一缩二丙二醇溶液)；香茅醇 5.00；香豆素10.00；环格蓬酯(cyclogalbanat) 10%一缩二丙二醇溶液15.00；二氢月桂烯醇80.00；Farenal(10%一缩二丙二醇溶液) 5.00；Galbex(10% DPG溶液) 25.00；Globalide 80.00；Globanone 40.00；Hedione 90.00；Helional 20.00；Heliotropin 5.00；叶醇(10% DPG) 15.00；水杨酸叶醇酯 10.00； β -紫罗兰酮5.00；ISO E Super 180.00；Isodamascon(10% DPG) 10.00；Isomuscone(即环十六酮) 20.00；Isoraldein 70 20.00；Ketamber(10% TEC) 25.00；Lavamdinoel Grosso Nat. 15.00；Lilial 20.00；芳樟醇20.00；乙酸芳樟酯40.00；香兰素5.00；Veloutone(10% DPG) 20.00；Ysamberk 10.00(上述DPG即一缩二丙二醇，TEC即柠檬酸三乙酯)。

当上述日用香精中加入3%(重量百分) C_{13} 或 C_{15} 烷基取代醛时便产生很好的花香，铃兰香气。

香精香料知识问答(十一)

问：酯类的单体香料有哪些性质和用途，以及合成方法？

答：(续接上期P18) 3、丙酸酯类

(1) 丙酸异戊酯，是无色液体，相对密度0.87，沸点 161°C ，具有菠萝样的水果香味，可用于多种水果香精，如菠萝、草莓、苹果、香蕉、樱桃、葡萄、桃子等。其合成方法是：将异戊醇与丙酸直接进行酯化反应制得。

(2) 丙酸芳樟酯，是无色液体，相对密度0.9060~0.9150，沸点 212°C ，具有类似香柠檬与柑橘样的水果香气，在化妆品和水果香精中都可使用。其合成方法是：以脱氢芳樟醇和丙酸进行酯化反应，生成丙酸脱氢芳樟酯，再进行加氢反应制得。

(3) 丙酸苜酯，是无色液体，相对密度1.03，沸点 222°C ，微带有果香的茉莉香气，除可用于高级皂用香精外，还可作为玫瑰和茉莉型化妆品香精的矫香剂，在食品用水果香精中也有少量使用。其合成方法是：取丙酸加水后用碳酸钠中和，再加氯代甲苯，在回流冷凝装置下进行反应可制得；也可将苜醇与丙酸直接进行酯化反应制得。

(4) 丙酸甲酯，是无色液体，相对密度0.9151(20)，沸点 $79.5\sim 79.9^\circ\text{C}$ ，具有新鲜果实样香味，主要用于朗姆酒香精，在其他香精中也有少量使用。其合成方法是：用丙酸钾和甲醇在等量的水中稀释后，慢慢滴加适量硫酸，加温回流进行酯化反应，可以制得丙酸甲酯。

(5) 丙酸乙酯，是无色液体，相对密度0.89，沸点 99°C ，具有微带花香的果实和朗姆酒香气，可用于朗姆酒和水果型的苹果、香蕉、梨、菠萝、李子等香精中，在奶油香精中也有适量使用。其合成方法是：将乙醇、丙酸依次加入反应器中，慢慢加入适量硫酸，加温回流进行酯化反应，可制得；或适度加热乙醇蒸气与丙酸蒸气，使其通过催化剂，也可制得丙酸乙酯，但此法更需注意安全。

(6) 丙酸异丁酯，是无色透明的液体，相对密度0.8876~0.8926，沸点 $135.7\sim 137.3^\circ\text{C}$ ，具有新鲜果实的

香气，和乙酸异丁酯的香气相似，主要用于水果型香精。其合成方法是：将异丁醇和丙酸，及少量硫酸加热回流进行酯化反应后，洗涤中和、经常压蒸馏可制得。

(7) 丙酸香茅酯，是无色液体，相对密度0.88，沸点242℃，具有果香似的玫瑰香气，可用于玫瑰和铃兰型的化妆品用香精，在柠檬型的食品用香精中也能使用。其合成方法是：香茅醇与丙酸在共沸的情况下进行酯化反应可制得。

(8) 丙酸肉桂酯，是无色液体，相对密度1.033~1.038，沸点289℃，具有香脂般的玫瑰香气，可用在东方型的香精中作为矫香剂使用，在水果型的食品香精中也可使用。其合成方法是：可将丙酸与肉桂醇直接进行酯化反应制得。

(9) 丙酸松油酯，是无色透明的液体，相对密度0.953~0.959，沸点240℃，具有薰衣草样的香气，可用于古龙和馥奇型的香精，在其他香精中可作为薰衣草油的代用品。其合成方法是：将松油醇(萜品醇)与丙酸直接进行酯化反应制得。

(10) 丙酸香叶酯，是无色液体，相对密度0.9025(15/4)，沸点253℃，具有玫瑰葡萄样的香气，可用于玫瑰、薰衣草、香柠檬等的香精中，而在苹果、菠萝、梨的水果型食品香精中也可适量使用。其合成方法是：将香叶醇与丙酸在共沸的状态下进行酯化反应制得。

此外，丙酸酯类的单体香料，还有以下几点品种，其合成方法除少数品种外，都大同小异。

丙酸龙脑酯可用于家庭化学用品的香精中；丙酸癸酯可用于各种香精的保香和整香中；丙酸橙花酯可广泛地应用在铃兰、香堇、橙花、素馨、梅花等各种化妆品用香精中；丙酸辛酯主要用于康乃馨香精中，在其他香精中也有少量使用；丙酸丙酯可用于果实香精；丙酸香盖酯可用于玫瑰型和橙花型的化妆品香精中，也可用于柠檬型或其他食品香精。

(未完待续)

各大期刊论文介绍(五十一)

编者按：

以下刊出的一些香料香精有关杂志的文章，若您需要它们的原文或中文稿，可联系我们，我们将为您提供帮助。

联系人：王睿

联系电话：021-64087272×3008/64750991

《精细化工》2009年3月15日，第26卷，第3期

P279~283：一种新的萜基环己醇类化合物的合成及香气表征(李永宏等)

《精细与专用化学品》2009年3月21日，第17卷，第6期

P27~29：4-甲基-2-氧代戊酸的合成(宋丽凤等)

“Journal of Agricultural and Food Chemistry” 2009年2月11日，Vol. 57 No.3

P968~973：比较用生态化种植和传统方式种植的彼得斯门里滋葡萄来加工雪利酒中的香气活性化合物(Comparison of odor-active compounds in sherry wines processed from ecologically and conventionally grown pedro ximenez grapes)

P974~980：在冰箱存储过程中，对壳聚糖包装的草莓中某些挥发物的评估(Evolution of selected volatiles in chitosan-coated strawberries during refrigerated storage)

P981~984：通过乙醇扩大GC-O法标记(Amplification of gas chromatographic-olfactometric signal by ethanol)

P985~990：羟丙基玉米淀粉膜的香气渗透性(Aroma permeability of hydroxypropyl maize starch films)

P991~995：白苏维浓果汁中首次鉴定出4-S-谷氨酰基-4-甲基戊-2-酮，以及4-巯基-4-甲基戊-2-酮的潜在前体(First identification of 4-S-glutathionyl-4-methylpentan-2-one, a potential precursor of 4-mercapto-4-methylpentan-2-one, in sauvignon blanc juice)

P996~1005：用一种泰国传统加香蜡烛对泰国甜品进行熏制加香，鉴别其主要香气成分(Identification of predominant odorants in Thai desserts flavored by smoking with "Tian Op", a traditional Thai scented candle)

科技前沿

这18种真菌是从新切开后贮存的芒果、山竹果和菠萝中分离出来的。最低抑制浓度是5.0mM~15.8mM, 这表明, 所有被试真菌对香兰素都很敏感, 在新切开的芒果、山竹果和菠萝上喷上

40mM和80mM的香兰素, 然后包装和贮存在50℃和10℃下。结果发现, 用80mM香兰素能明显延迟真菌在切开水果中的生长。

香精香料知识问答(十三)

问: 酯类的单体香料有哪些性质和用途, 以及合成方法?

答: (续接上期P18) 5、戊酸酯类

(1) 异戊酸异戊酯, 是无色液体, 相对密度0.858, 沸点190℃, 具有成熟的苹果香气, 除可广泛在水果型香精中使用外, 还能用在酒用香精中。其合成方法是: 在异戊醇和异戊酸中加入少量硫酸, 直接进行酯化反应可制得。

(2) 异戊酸香叶酯, 是无色油状液体, 相对密度0.890, 沸点135~138℃(1.3×10³Pa), 具有带果香风味的玫瑰香气, 能广泛用于食品香精、化妆品香精和烟用香精。其合成方法是: 将香叶醇和异戊酸等直接进行酯化反应制得。

(3) 异戊酸乙酯, 是无色液体, 相对密度0.8808(20/4), 沸点134℃, 具有新鲜的果实香味, 可用于各种水果型香精。其合成方法是: 将异戊酸、无水乙醇及少量浓硫酸, 加温酯化反应, 在操作过程中需检查酯化是否完全, 然后水洗中和, 再用无水硫酸钠干燥后, 进行蒸馏制得。

(4) 异戊酸正丙酯, 是无色液体, 相对密度0.864(18), 沸点155.9℃, 具有苹果与菠萝样的水果香气, 可用于香蕉、苹果、桃子、菠萝、草莓、桑葚等食品香精中。其合成方法是: 正丙醇和异戊酸在回流状态下直接进行酯化反应制得。

(5) 戊酸苄酯, 是无色液体, 相对密度0.996, 沸点250℃, 具有缬草样香气, 一般在花香型香精中使用。其合成方法是: a.将氯代甲苯和异戊酸钠在回流冷却状态下加温进行反应, 反应完毕后放冷, 加水, 用溶剂萃取, 稀碱溶液洗涤, 再经分馏后制得; b.将苄醇和异戊酸及少量硫酸(或用氯化氢饱和后), 进行酯化反应制得戊酸苄酯。

(6) 异戊酸桂酯, 是无色液体, 相对密度1.00, 沸点313℃, 具有强烈的辛香而又带有果香的甜味香气, 可用于花香型香精和胡桃味的食品香精。其合成方法是: 将桂醇与异戊酸在共沸状态下进行酯化反应制得。

戊酸酯类的单体香料还有以下品种: 异戊酸龙脑酯一般在皂用香精中使用, 少量药用; 异戊酸丁酯可用于很多果实香精中; 戊酸庚酯在化妆品用香精中使用; 戊酸己酯在一些酒用香精中少量使用; 异戊酸异丁酯在花香型香精或果实香精中都可使用; 异戊酸薄荷酯可用于薄荷香精和医药用; 异戊酸甲酯可在果实香精中使用; 异戊酸橙花酯可用于烟用香精, 在果实香精中也能使用; 戊酸苯乙酯可用在玫瑰型香水中; 异戊酸正辛酯可用于果实香精, 在一些香水中也有使用。

6、其他酯类

(1) 肉桂酸甲酯, 是白色晶体, 具有新鲜草莓香气, 可用于东方型和古龙香型的调和香精中, 在水果型的食品香精中也可使用。其合成方法是: 将肉桂酸和甲醇直接进行酯化反应制得。

(2) 肉桂酸乙酯, 是无色液体, 带有甜蜜气味的鲜花香气, 可广泛用于玫瑰型、柑橘型及其东方型的许多配合香精中。其合成方法是: 将乙醇和肉桂酸直接进行酯化反应制得。

(3) 肉桂酸苄酯, 是白色晶体, 具有甜香的鲜花香气, 一般作为香精的定香剂使用, 在樱桃和菠萝型食品香精中也可使用。其合成方法是: a.将肉桂酸用稀碱溶液中和, 然后加入氯代甲苯, 在回流冷却的情况下不断搅拌, 加热进行反应可制得; b.乙酸苄酯与苯甲醛进行缩合反应也可制得。

(4) 肉桂酸肉桂酯, 是无色晶体, 具有香脂型的鲜花香气, 主要用做调和香精的定香剂。其合成方法

是：由肉桂醛与乙醇铝反应制得。

(5)水杨酸乙酯，是无色油状液体，近似黑醋栗酒的香气，可用于金合欢和甜瓜型香精中。其合成方法是：将水杨酸和无水乙醇在回流冷却的情况下，加热直接进行酯化反应制得。

(6)水杨酸异丁酯，是无色液体，具有三叶草与兰花香的香气，主要用于花香型香精。其合成方法是：将水杨酸和异丁醇在回流冷却的情况下，加热直接进行酯化反应制得。
(未完待续)

各大期刊论文介绍(五十三)

编者按：

以下刊出的一些香料香精有关杂志的文章，若您需要它们的原文或中文稿，可联系我们，我们将为您提供帮助。
联系人：王睿
联系电话：021-64087272×3008/64750991

《食品科学》2009年第30卷，第8期，总第357期

- P42~46: 微波辅助水蒸汽蒸馏法和无溶剂微波萃取法提取孜然精油工艺的研究(杨艳等)
P155~157: 利用顶空固相微萃取/气相色谱-质谱法检测脐橙汁中柠檬烯香气成分(潘见等)
P182~186: 东方美人茶和铁观音香气成分的比较研究(钟秋生等)
P201~203: 超临界CO₂分步萃取花椒香气和麻味物质的初步研究(莫彬彬等)
P212~214: 蒸馏法提取香根油成分的GC-MS分析(王飞生等)
P215~217: 动态顶空进样-气质联用法分析国产沉香化学成分(苗成林等)
P221~226: 热反应猪肉香精的制备及其气味活性化合物的鉴定(陈冠清等)
P231~234: 基于GC-MS和嗅闻仪联用的天然苹果香精关键香气成分分析(马永昆等)
P241~244: 白兰叶和荃挥发油化学成分研究(黄相中等)
P255~259: 香菇干燥过程中挥发性成分的研究(芮汉明等)

《食品科学》2009年第30卷，第9期，总第358期

- P59~61: 镇江香醋加工过程中理化指标分析及其与香气成分关系初探(孙宗保等)

《化工文摘》2009年第3期

- P40~41: 异戊酸丁酯的催化合成研究(周慧等)

“Journal of Agricultural and Food Chemistry” 2009年4月8日，Vol. 57 No.7

- P2875~2881: 成熟猕猴桃的脂氧合酶基因表达与乙烯和香味产生的关系(Lipoxygenase gene expression in ripening kiwifruit in relation to ethylene and aroma production)
P2882~2888: 通过香气再造实验和遗漏测试的方法鉴别番石榴的主要香气化合物(Characterization of the key aroma compounds in Pink Guava (Psidium guajava L.) by means of aroma re-engineering experiments and omission tests)
P2889~2895: 反应参数对从鼠李糖生产4-羟基-2,5-二甲基-3(2h)呋喃的影响: 实验设计方法(Generation of 4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2h)-furanone from rhamnose as affected by reaction parameters: experimental design approach)

“Journal of Agricultural and Food Chemistry” 2009年4月22日，Vol. 57 No.8

- P3279~3285: 应用优化顶空固相微萃取分析发泡葡萄酒糟表面挥发物(Analysis of sparkling wine lees surfaces volatiles by optimized headspace solid-phase microextraction)
P3286~3290: 良姜油中乙酸二氢良姜酯的鉴别(Identification of dihydrogalangal acetate in galangal [alpinia galangal (L.) swartz] extract)

香精香料知识问答(十四)

问：醛类合成香料的香气特征是什么？

答：醛类香料是香精组分中的主要香原料之一，化学性质非常活泼，很易发生反应，在香精组分中虽用量不大，但起到其他香原料都不能代替的独特作用。

醛类香料最适宜在香水和花露水中使用，这是由于形成了半缩醛，而醛在游离状态更为稳定。所以在贮存不稳定的醛类香料时，需在其中加入少量乙醇。

醛类香料的香气通常是与相应的醇类香气类似，脂肪族的低级醛具有强烈的不愉快刺激气味。随着醛的相对分子质量增加，它的臭气刺激程度随之减弱或消失，而令人感到愉快的香气开始出现。含有8~12个碳原子的脂肪族饱和醛类的合成香料，经过高倍稀释后就会变成一种使人喜爱的愉快香气，用于调配香精中可赋予花香的香气，但其用量不宜过大，在组分中微量为好，例如十一醛(作花香型香精的变调剂)在香精组分中的用量不应超过0.05%~0.1%。

在碳链上有支链存在时，其香气是有明显的改变，有支链的醛要比直链的醛的香气更加浓厚，如甲基壬醛的香气要比十二醛浓。

萜烯类醛的化合物，如柠檬醛具有强烈而愉快的鲜柠檬香气，虽然在调和香精中应用很大，但更大部分的柠檬醛是用来合成价值更高的单体香料——紫罗兰酮和羟基香草醛等。可直接用于调和香精，又可作为合成香料原料的醛类化合物还有如下几种：

(1)庚醛：具有油脂气味略带果香特征，可生产的合成香料是 α -戊基桂醛、椰子醛等。

(2)香草醛：具有柠檬和玫瑰样的香气特征，存在于香茅油和柠檬油中。香草醛在调和香精中用量不大，主要是用作合成香料——香草醇、羟基香草醛、四氢香叶醇等的原料。

(3)苯甲醛：它的香气特征是有明显的苦杏仁香味，苯甲醛直接用于调和香精中用量不是很大，主要用在制药工业。用在食品香精中的苯甲醛必须是无氯的。

(4)苯乙醛：具有很强的风信子香气特征，故可作为风信子香型香精的主要原料，缺点是它的化学性质非常活泼，若在浓度高时很易聚合，因此在配制香精时要先将苯乙醛的聚合减低至最小限度。常将苯乙醛保存在乙醇或苯甲醇中，即可保持苯乙醛的化学性质稳定，其原理是因苯乙醛能与醇或苯甲醇形成半缩醛所致。

(5)洋茉莉醛：有甜葵花香气，其香气特征是晶体越白、花香越大，可用于许多花香型香精。

(6)大茴香醛：有特殊的山楂香气，芬芳明显而持久，可与其他香原料调配而成多种花香型香精，如紫罗兰、紫丁香、葵花和所谓的幻想型香精等。还可用于制药工业。

(7)桂醛：具有很强的肉桂香气特征，是东方型香精的主要香原料之一，此外在制药工业上也可用于制造抗麻风药的原料。

还有一些重要的醛类香料，如：3-甲氧基-4-羟基苯甲醛(香兰素)、3-乙氧基-4-羟基苯甲醛(乙基香兰素)、洋芹子醛、细辛醛、苏子醛、水杨醛、甲位苯丙醛等。

各大期刊论文介绍(五十四)

编者按：

以下刊出的一些香料香精有关杂志的文章，若您需要它们的原文或中文稿，请联系我们，我们将为您提供帮助。

联系人：王睿

联系电话：021-64087272×3008/64750991

《日用化学工业》2009年6月，第39卷，第3期

P183~186：催化酯化-吸附脱水联合工艺合成特戊酸乙酯及动力学(丁斌等)

P187~190：水合硫酸铁催化合成 α -呋喃丙烯酸酯(石蔚云等)

香精香料知识问答(十五)

问: 怎样合成醛类香料?

答: 醛类的特点是在于它的分子中有羰基存在, 很多珍贵的合成香料都属于这类有机化合物。它对碱不太稳定, 所以最好不要在皂用香精中使用。市场上作为醛类香料的, 除在化学结构上确有醛基的化合物以外, 还有商品名为C₁₄醛、C₁₆醛、C₁₈醛等所谓的醛类香料, 但它们实际上是没有醛基的。

举例说明几种常用醛类香料的合成方法:

(1) 洋茉莉醛

第一步是先将黄樟油素与氢氧化钾乙醇溶液共热, 或在压力下与烷氧化物共热而使之变换为异黄樟油素。

先在100份乙醇中加入60份氢氧化钾, 不断搅拌并加热至回流以使氢氧化钾溶解。然后在此碱溶液中再加入60份的黄樟油素, 慢慢加热混合物使之回流以使基转化, 约需10~20h在反应过程中需不断取样测定反应物的转化程度。再将制得的粗品异黄樟油素用真空分馏除去其中的杂质, 进行氧化反应, 即得洋茉莉醛。

(2) 羟基香草醛

其合成方法是取22份亚硫酸氢钠加冰水配成相对密度1.18的亚硫酸氢钠溶液, 其次将25份的香草醛与8份乙醇配成溶液。然后将上述两种溶液先后很快地倒入陶瓷缸内, 在不断的搅拌下约2~3min即可制成香草醛亚硫酸氢钠的加成物, 反应的温度应控制在0~5℃。

水化反应 将30%的盐酸加入上述的反应混合物中, 开始的温度掌握在6~7℃, 待白色结晶物全部溶解约需4h左右, 最后温度不得超过14℃(夏天操作需加冰冷却)。当溶液澄清时即说明反应已经完成, 此时可以停止搅拌, 去掉浮在水面上的杂质后在搅拌的状态下加入纯碱中和, 调节pH>8, 使羟基香草醛游离出来。然后将游离的粗羟基香草醛用溶剂进行提取。

精制 先用饱和食盐水溶液进行洗涤, 除去碱性后, 在水浴上进行减压蒸馏回收溶剂, 收集90℃/1.6×10³Pa馏分, 而剩余的液体是含酸量在84%的羟基香草醛, 再在减压下快速蒸馏收集100~120℃/0.5×10³Pa之间的馏分为正品羟基香草醛, 其含醛量为95%。减压蒸馏及反应操作时需做好个人防护。

(3) 桃醛(俗称十四醛)

将十一烯酸缓慢地用水稀释过而又冷却了的等量硫酸混合, 用间接蒸汽加热, 控制反应物的液内温度80℃, 持续14h即可停止加温, 为环化物。

将环化物静置少时, 在加温反应器中提取后放入耐酸洗涤罐内, 在搅拌的状态下加入温热的饱和食盐水, 洗涤后静置并等待分层为油相和水相二层。进行分液, 将油层重用温热的饱和食盐水搅拌洗涤, 经过盐液洗后的环化物再用碳酸氢钠饱和溶液中和。然后用少量的清水洗涤至液体清澈为止。再将洗过的反应物加热蒸发水分至水分完全脱净为止, 即可制得粗品桃醛。进行减压蒸馏后为正品桃醛。

(4) 苯丙烯醛

苯丙烯醛最早是有人从天然精油中提取, 简易的人工合成方法是用苯甲醛10份、乙醛15份、水900份、10%的氢氧化钠溶液10份。充分搅拌混合均匀后, 将混合液置于清洁的容器内在室温(常温)下放置10天左右, 并需搅拌几次。然后用溶剂萃取其油状物质, 再进行减压分馏(130℃/2.7×10³Pa)制得苯丙烯醛纯品。

(5) 柠檬醛

常用制造柠檬醛的原料是山苍子油, 其制取方法如下: 山苍子油(含醛量约68%)45份, 中性亚硫酸钠(95%)53份, 碳酸氢钠40份, 水300份(水溶液中等于是含有中性亚硫酸钠约14.4%), 反应温度不得超过10℃, 不断搅拌混合液6h, 其柠檬醛全部形成不稳定性的二磺酸块, 溶解于水, 将全部杂质分离洗去, 水溶液为无臭液体。

第二步是分解再生柠檬醛。柠檬醛在氢氧化钠溶液中非常容易重合酯化, 因其醛的性质与酮相似,

即使它是一种极稀薄的溶液也是如此。

(6) 大茴香醛

先将茴香油放入氧化器中，加水15份，充分搅拌，慢慢加入氧化混合液52份，放冷，搅拌，在3~4h内加完。然后需小心因由于反应热的发生而使温度渐渐上升的现象，自反应开始后2h内温度渐呈回降趋势，测定有无剩余的氧化力存在即可决定其停止反应时间(一般约为6h)，若是已氧化完毕在反应器内没有茴香脑的香气，水液呈现褐绿色。待温度下降至40℃时加入溶剂萃取后分离茴香醛和残液，将溶剂油状液用水洗去，附在油面上的硫酸铬加碳酸钠或碳酸氢钠的温水溶液中和，将粗品进行精馏后制得大茴香醛。

(未完待续)

各大期刊论文介绍(五十五)

编者按：

以下刊出的一些香料香精有关杂志的文章，若您需要它们的原文或中文稿，可联系我们，我们将为您提供帮助。

联系人：王睿

联系电话：021-64087272×3008/64750991

《食品科学》2009年第10期，第30卷，总第359期

- P29~32: 玫瑰精油 β -环糊精包合物的制备与表征(文震等)
 P111~113: 番石榴籽油提取工艺优化(郭守军等)
 P159~161: 气相色谱外标法测定环十五内酯(赖芳等)
 P199~202: 同时蒸馏萃取箬竹叶挥发油的气相色谱-质谱分析(周熠等)
 P248~251: 东魁杨梅树叶和果实精油成分的比较与分析(许玲玲等)
 P252~256: 普洱茶后发酵中的香气成分变化分析(吕才有等)
 P257~260: 河西走廊地区赤霞珠干葡萄酒中的香气成分分析(宋慧丽等)

《食品科学》2009年第12期，第30卷，总第361期

- P40~42: 水解猪肉蛋白制备食用香精的工艺研究(赵妍嫣等)
 P168~171: 山葡萄及其种间杂种结冰果实香气成分的GC-MS分析(南海龙等)
 P215~218: 自动化静态顶空/气相色谱-质谱对胶州大白菜中风味物质的快速分析(吴澎等)

《牙膏工业》2009年第1期

- P38~39: 合成氯代薄荷烷新方法研究(郑伟等)
 P53~55: 几种新型凉味剂的合成及应用(沈萼芮等)
 P57~58: 天然植物香料的提取方法(马宗魁)

《化工文摘》2009年第4期

- P30~32: 微波辅助乙醇提取刺槐花浸膏及其在烟草中的作用评价(周富臣等)

《精细化工》2009年第26卷，第7期

- P680~684: 八角茴香油的提取工艺和香气性能(易封萍等)
 P685~690: 生姜精油、浸膏和油树脂的提取及成分分析(战琨友等)

《食品添加剂市场》2009年第8期，总第80期

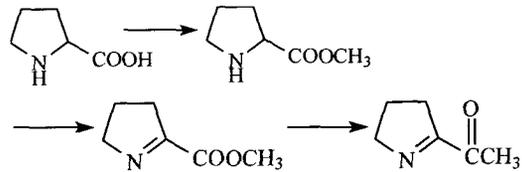
- P18~21: 葡萄酒的香气分类及其影响因素分析(李华)
 P22: 分述低劣葡萄酒的香气缺陷(李华)
 P44~45: 麻辣膨化食品调配味配方及其新技术(成都乐客食品技术开发有限公司 技术部)

试验中具有镇静、放松精神的作用。专利中列出了含有该精油的日用香精在体用香波、护发调理产品中使用的情况。

20、制备2-乙酰基-1-吡咯啉的一种改进方法

印度科学和工业研究院取得的印度专利 Indian Pat. Appl. IN 2003 DE 495 (2007.7.13, 见CA 148:494539f) 介绍具有新煮米饭香气的2-乙酰基-1-吡咯啉的合成。

L-脯氨酸在SOCl₂存在下发生酯化反应, 所得2-甲酯基吡咯啉与次氯酸叔丁基反应。最后用格氏反应(用CH₃MgI)将2-甲酯基-1-吡咯啉转化为2-乙酰基-1-吡咯啉。



香精香料知识问答(十六)

问: 怎样合成醛类香料? (续)

答: (接上期P19) 7、苯甲醛

苯甲醛的合成方法主要有3种: (1) 二氯苯甲烷的水解; (2) 苯甲醇催化脱氢; (3) 甲苯经催化氧化。以上第1、2种合成方法制得的苯甲醛常含有微量的氯, 而第3种方法不含氯, 适合于在食用香精中使用。

(1) 二氯苯甲烷水解合成苯甲醛

二氯苯甲烷由甲苯在光催化下通入氯气, 使甲苯溶液的相对密度d²⁰达1.270~1.275时即可。然后在碱性溶液中水解, 可合成苯甲醛。其水解的操作过程如下:

取二氯苯甲烷80份投入反应器中, 加入22.6%的碳酸钠水溶液(d²⁰1.230~1.240, 80份碳酸钠溶于274份30~40℃的水中)。然后加热升温至82~83℃时停止加热, 让其自然升温至85~90℃, 约需30min, 在85~90℃时保温4h。需特别注意的是, 虽然这时温度仍有上升的趋势, 但不可超过90℃, 主要是为防止反应激烈或跑料。然后再回流数小时, 在回流结束后开始进行水蒸气蒸馏, 温度不超过115℃, 直到馏出的液体中所含的苯甲醛约1/200时, 即可停止加热蒸馏, 取油层约可制得31~32份的粗品苯甲醛。再将粗品进行减压蒸馏, 制得成品苯甲醛。

(2) 苯甲醇催化脱氢法制取苯甲醛

在气化锅中先放入苯甲醇至锅的3/5处, 在两只高位槽内均装有苯甲醇。然后开始加热升温气化锅, 当内温达164~170℃时, 气相温度在150~155℃之间, 开始通电源进行加热升温催化。当脱氢柱(柱内装有银丝网)温度<340℃时, 立即关闭电源, 并开真空泵至减压表为400mm±10mm处, 此时空气亦入气化锅内的液体中, 空气流量根据PC5型的转子流量计为40格左右, 空气与苯甲醇的蒸汽一起流经催化脱氢柱。

当催化脱氢柱的温度上升到380~400℃时说明反应已经开始, 在视杯中观察到有馏出液时, 立即开启高位槽下面的阀门, 其加入的速度必须与流出液的速度相等, 而使气化锅中的液温尽可能经常维持在164~170℃之间。

将所馏出的粗品苯甲醛经减压分馏提纯, 未作用的苯甲醇仍可在下次投料时使用。

(3) 甲苯经催化氧化法制取无氯苯甲醛

甲苯的直接氧化制取苯甲醛有两种方法——在液相或气相反应中进行。

a. 甲苯的液相氧化, 又称为湿法氧化。制取方法是混合30份甲苯和65%的硫酸70份, 在不断的搅拌下渐渐地加入7份细粉末状的二氧化锰, 保持反应温度在40, 然后使其反应完全后, 将生成物经水蒸气蒸馏, 馏出液主要是苯甲醛。

在上述氧化反应中如加入某种催化剂, 可以提高苯甲醛的得率。

举例: 混合9.2份甲苯, 85%的二氧化锰10份, 15份硫酸, 45份水和0.5份催化剂(硫酸铁或硫酸酮或硫酸铈)使其加热至沸腾回流之后进行蒸馏, 其馏出液含有苯甲醛和未反应的甲苯。

b. 甲苯的气相氧化, 将甲苯的蒸气与空气(或氧气)通过适当的催化剂在高温下反应, 甲苯被氧化后制得苯甲醛。此氧化反应中的催化剂最为适宜的是钼、铈等的氧化物。

8. 香兰素

(1)以木质素为原料：是早期推广的一种合成方法，用稀硫酸使糖苷——松柏苷水解，生成松柏醇，使其氧化制得香兰素。目前，从纸浆工业废弃物中的亚硫酸纸浆废液也可以制得香兰素。

(2)以愈创木酚为原料：在碱的存在下，愈创木酚与氯仿或三氯乙醛进行缩合反应后制得香兰素。

(3)以丁子香酚为原料：先将丁子香酚进行异构化，得到异丁子香酚，将其乙酰化后生成的乙酰异丁子香酚，再进行氧化、水解，即可制得香兰素。

(4)以黄樟素为原料：先将黄樟素进行异构化反应，生成异黄樟素后，再进行合成香兰素。 **(未完待续)**

各大期刊论文介绍(五十六)

编者按：

以下刊出的一些香料香精有关杂志的文章，若您需要它们的原文或中文稿，可联系我们，我们将为您提供帮助。

联系人：王睿

联系电话：021-64087272×3008/64750991

“Indian Perfumer” 2009年, Vol.53 No.1

P19~20: 藿香蓟精油的化学分析 (Chemical analysis of the essential oil of *Ageratum conyzoides*)

P27~28: 2个萎叶栽培品种精油的抗氧化活性 (Antioxidant activity of essential oils of two cultivars of *piper betle* (L.))

P30~32: 种植于曼尼普尔区的商业性广藿香的可挥发性叶精油 (Volatile leaf essential oil of commercial *pogostemon cablin* benth. Cultivated in Manipur)

P35~37: 冷磨法保持姜油中的新鲜香味成分 (Cold grinding for retention of fresh flavour components in ginger oil)

P38~43: 印度东北部山苍子油的组成 (Constituents of essential oil of *litsea cubeba* from North East Indian germplasm)

P46~50: 芳香疗法——补充替代医学 (Aromatherapy – complimentary alternate medicine (CAM))

《日用化学工业》2009年8月, Vol.39 No.4

P253~256: L-乳酸薄荷酯的合成及其在个人护理用品中的应用研究 (谢维跃等)

《精细化工》2009年第8期

P781~784: 葡萄果渣发酵烟用香料的制备及挥发性成分分析 (段继铭等)

P785~786, 823: 4-甲基辛酸的简易合成 (苏安琪等)

P787~792: MAE-SPME联合提取GC-MS检测草莓果实中的香气成分 (张晋芬等)

《食品添加剂市场》2009年第9期, 总第81期

P20~22: 巧克力香气分析与调配 (刘华等)

《精细与专用化学品》2009年, 第17卷 第14期

P18~20: 超临界萃取分离技术及其在精细化工领域的应用 (王菊等)

《精细与专用化学品》2009年, 第17卷 第17期

P21~24: 全球吡啶类化合物的市场现状及前景分析 (张瑞和等)

香精香料知识问答(十七)

问: 怎样合成醛类香料? (续)

答: (接上期P19) 9. 乙基香兰素

- (1) 将乙基溴对原儿茶醛进行乙基化反应后可制得。
- (2) 在氢氧化钠存在下, 儿茶酚单乙基醚与氯仿反应可制得。
- (3) 在碱的存在下, 邻乙氧基苯酚及三氯乙醛进行缩合反应可制得。

10. n-壬醛

n-壬酸与2倍量的甲酸之蒸汽通过300~360℃的反应, 一氧化锰做催化剂可制得。也可先将油酸制成臭氧化物, 然后进行分解也可制得。

11. 甲基壬基乙醛

甲基壬基乙醛的合成, 在反应过程中必须保持绝对干燥, 注意安全。

(1) 达成斯反应

在三口瓶上, 中间装有电动搅拌器, 一口装有温度计, 另一口装干燥的乙醇钠加粉管(此口与试管口用橡胶管连接, 试管内装有乙醇钠的干粉, 在需要加乙醇钠时, 只需将试管底部略向上提, 乙醇钠即可投入三口瓶中), 在三口瓶内先加入10份甲基壬基酮及7.1份一氯醋酸乙酯, 瓶外用冰水浴冷却。当内温降至10℃左右时, 在搅拌下可慢慢地加入乙醇钠, 温度即开始上升, 此时要注意控制加料速度, 使温度维持在10~12℃, 共需1~2h。当乙醇钠加完后继续搅拌50min, 任其在室温下静置15~20h。然后在水浴内加热至内温达60~70℃时再搅拌2h, 反应混合物逐渐出现稠厚, 最后形成淡黄色的浆糊状产物。

(2) 皂化

将以上所制得的浆糊状产物在冷水的冷却下, 滴加23.5份25%的苛性钠水溶液, 使其内温维持在35℃左右, 加完后在45~50℃下快速搅拌2h。然后静置冷却, 分去下层碱液, 将皂化液移入水蒸气蒸馏器中, 进行水蒸气蒸馏, 将未反应的甲基壬基酮蒸出, 约可回收5.4份。

(3) 酸化

将烧瓶内的剩余物倒入大烧杯中, 用25%~30%的硫酸在搅拌下进行酸化。至刚果红显酸性为止, 即有深棕色的环氧羧酸呈油状析出, 分去水层, 油状物用清水洗涤几次, 除去硫酸再分去水层, 油状物加无水硫酸钠或无水硫酸镁进行脱水干燥后约可制得粗品酸6.9份。

(4) 脱羧基及精制

将上述干燥的油状物放入克氏烧瓶内, 在 2.0×10^3 Pa余压下加热蒸馏, 即可自行脱去羧基而生成甲基壬基乙醛。

然后, 再以4%的碳酸钠溶液处理, 除去游离酸, 将粗品甲基壬基乙醛再进行减压分馏, 取 $103 \sim 104^\circ\text{C} / 0.8 \times 10^3 \sim 0.9 \times 10^3$ Pa的馏分即可制得正品甲基壬基乙醛。

12. 苯乙醛

(1) 达成斯合成方法: 此反应的副产物为2,3-二羟基苯丙酸, 是在苯基环氧丙酸水化时所形成的, 其得率为40%~50%。

(2) 苯乙醇的催化脱氢氧化法

苯乙醇的脱氢是一种吸热反应, 而其脱下的是氢气与空气中的氧结合而成为水, 是一个典型的放热反应。所以在操作过程中需注意安全, 尚有未反应的苯乙醇, 是与苯乙醛混合在一起的, 可以采用硼酸酯化法提纯, 制得苯乙醛。

(3) 以苯乙烯为原料的合成路线

以苯乙烯为原料制取苯乙醛的方法是香料工业发展的方向,可降低成本,原料供应也较充沛。

目前合成香料工业主要是采用苯乙醇催化脱氢氧化法制取苯乙醛,其条件比较简单,催化剂为银丝网。此外,国外也有过报道:由苯乙酸钙和甲酸钙的混合物经干馏制得,其棕色蒸出液经过亚硫酸氢钠的作用可制得纯品。

苯乙酸的蒸汽与甲酸作用,通过一氧化锰或二氧化钛的催化剂,温度为300~360℃,可制得苯乙醛。

以二乙酰胺与氯化苄镁作用或甲酸乙酯与氯化苄镁作用也可制得苯乙醛。

由丙烯酸甲酯合成苯乙醛的方法是:丙烯酸甲酯16份,溶于甲醇20份中,用溴20份进行处理。温度维持在40℃左右,作用2h后用稀硫酸中和,分出油层经过水蒸气蒸馏即得苯乙醛粗品。

各大期刊论文介绍(五十七)

编者按:

以下刊出的一些香料香精有关杂志的文章,若您需要它们的原文或中文稿,可联系我们,我们将为您提供帮助。

联系人:王睿

联系电话:021-64087272×3008/64750991

《食品科学》2009年8月1日, Vol.30 No.15

P257~260: 气相色谱保留指数及其在香味研究中的应用研究进展(杨婷旭等)

《食品科学》2009年8月15日, Vol.30 No.16

P247~250: 香果挥发油化学成分GC-MS分析(张先俊等)

P275~277: 牛至精油挥发性成分的GC-MS与GC-O分析(张玉玉等)

“Indian Perfumer” 2009年, Vol.53 No.2

P16~19: 对小万寿菊地上部分精油的GC-MS分析(GC-MS analysis of essential oil from aerial parts of *Tagetes minuta*)

P21~23: 来自印度的甜橙皮油和柠檬皮油的可挥发成分(Volatile constituents of *Citrus sinensis* L. and *Citrus limon* L. peels oil of Indian origin)

P25~27: 莪毛蒿精油的组成(Essential oil constituents of *Artemisia velutina* Pamp.)

P47~48: 香白珠树叶、花、嫩枝和茎精油的主要成分——水杨酸甲酯(Methyl salicylate: A major constituent of the leaves, flowering twigs and stems of *Gaultheria fragrantissima* Wall. oils)

《日用化学品科学》2009年9月, 第32卷第9期

P8~11, 18: 2009年洗涤用品行业经济运行分析及发展趋势预测(李双双)

P12~13: 金融危机下的化妆品市场(班尼特)

P42~46: 祛汗剂/去体味剂产品市场(李莉)

《精细与专用化学品》2009年10月6日, 第17卷第19期

P18~20, 26: 6-叔丁基间甲酚的研究进展和应用(朱永国等)

《精细化工》2009年9月15日, 第26卷第9期

P882~884, 899: 迷迭香化学成分研究(陈四利等)

P885~888, 918: 乙酰丙酸反应分离一体化制 α -当归内酯(陈铁牛等)

P897~899: 内折香茶菜叶挥发油的化学成分(杨东娟等)

香精香料知识问答(十八)

问：酮类香料怎样合成、其特性和用途是什么？

答：酮类香料主要是具有环状结构的酮类化合物，低级的脂肪族酮类不直接用作香料，仅用于作为生产其他合成香料的原料。如：丙酮可用于生产合成香料苯乙基二甲基原醇、紫罗兰酮、苜基丙酮等。丁酮可用于生产合成香料丁二酮、甲基紫罗兰酮、异甲基紫罗兰酮及其他多种合成香料。

在脂肪族酮类的分子结构中，含有 $C_7\sim C_{12}$ 不对称的酮中，有一些代表性的物质具有很强烈而又令人愉快的香气，其中香精中用量较大的是甲基壬基酮，其他的酮用量不是太大。

许多芳香族酮与芳香族和脂肪族的混合酮都具有令人愉快的香气，可作为合成香料，如：苯乙酮、对甲基苯乙酮、对-甲氧基苯乙酮、苜基丙酮、二苯甲酮、多烷基萘蒲酮(万山麝香)、多甲基茛蒲酮(芬檀麝香)等。

属于环己烯类衍生物的酮类合成香料，有鸢尾酮等。

此外，还有一种巨环酮类的麝香，其中的碳原子为 $C_{15}\sim C_{18}$ ，在调香中非常重要，如环十五酮等。

常用的酮类合成香料用途如下：

2-庚酮，可用于水果香型的香蕉、橙子、桃子、椰子和奶油、干酪等食品香精中。

3-辛酮，可用于干酪、咖啡和水果香型的桃子、柑橘等食品香精中。

2-辛酮，可用于薰衣草型的调和香精，还可用于苹果、桃子等水果香精和干酪香精中。

2-十一烷酮，可用于鸢尾草和薰衣草型的调和香精和水果型的桃子、柠檬、橙子、椰子等食品香精中。

甲基庚烯酮，可用于玫瑰型的调和香精、古龙香水和东方型的调和香精，在水果型的苹果、香蕉、柑橘、甜瓜、桃子、梨、菠萝等的食品香精中也可使用。

薄荷酮，除可用于薄荷香型之类的食品香精外，还可用在薰衣草和玫瑰型的调和香精中。

胡椒酮，可用于果香型香精中，还能当作掩蔽剂使用。

苯乙酮，可用于皂用香精和工业用香精中，在烟用香精和水果型的香精中也可使用。

对甲基苯乙酮，具有药草的香气，可用于多种花香型的调和香精，在食品香精中也有使用。

二苯酮，可用于皂用香精和东方型的化妆用香精，还可作为香精的定香剂使用。

亚苜基丙酮，可当作橙花和风信子香精的香基，还能用于巧克力和可可香精。

甲基紫罗兰酮，可用于东方型、紫罗兰、金合欢、素心兰等调和香精，皂用和食品香精中也有使用。

鸢尾酮，是最佳的香料品种之一，可用于各种高级的调和香精。

橙花酮，可用于东方型香精和皂用、古龙水香精。

茴香基丙酮，可用于樱桃和覆盆子香味的食品香精，也很适宜使用在口红用的香精中。

顺式茉莉酮，可用作茉莉型的香基，还可使用在薄荷香精中。

二氢化茉莉酮，可用于茉莉、木兰、晚香玉等的花香型香精，在香蕉、桃子、杏、梨等的水果型食品香精中也可使用。

诺卡酮，可适量使用于柑橘与柠檬型的香精中。

乙位萘乙酮，可用于橙花香精和科隆香水用的香精中，也可作定香剂使用。

环癸酮，可用于化妆品用香精中。

环十三烷酮、环十四烷酮、环十六烷酮，都可用于麝香类的香精中。

丁二酮，专用于人造白脱香精，在水果型香精中也可使用。

二氢化香堇酮，可用于化妆品用香精中。

二氢化素馨酮，可用于素馨香精中。

乙基香堇酮，主要用于香水香精中。

苏合香烯丙酮, 可用于皂用香精和化妆品用香精的定香剂。
 环十五烷酮, 专用于高级香水香精中可代替麝香和作定香剂使用。
 甲基环己烯基甲酮, 专用于优雅的玫瑰型香精中。
 2-壬酮, 可用于水果型香精。
 麝香酮, 可做高级香水香精的定香剂使用。
 苯基异丁酮, 可用于调和香精。
 萘苯甲酮, 可用做香精的定香剂。
 万寿菊酮, 可用于各种调和香精。

(未完待续)

各大期刊论文介绍(五十八)

编者按:

以下刊出的一些香料香精有关杂志的文章, 若您需要它们的原文或中文稿, 请联系我们, 我们将为您提供帮助。 联系人: 王睿 联系电话: 021-64087272×3008/64750991

《精细化工》2009年10月, 第26卷第10期

P982~987: 固相微萃取法萃取液态奶味香精挥发性香成分条件的优化(李宁等)

《化工文摘》2009年第5期

P39~41: 固体酸催化合成肉桂酸正丙酯研究进展(俞善信等)

《食品科学》2009年9月1日, 第30卷 第17期

P349~354: 热分析在食用香料香精分析中的应用(刘红霞等)

《食品科学》2009年9月15日, 第30卷 第18期

P63~66: 梔子饮料加工过程中浸提及风味调配工艺的优化(郭香凤)

P88~91: 大蒜挥发油提取工艺的优化研究(吕慧等)

P163~167: 姜油树脂的超临界CO₂萃取及其抗氧化性研究(郑君成等)

P270~273: 固相微萃取-气相色谱-质谱联用法测定腌制金丝鱼挥发性成分(吴海燕等)

P335~339: 电子鼻对牛奶、奶油、奶味香精检测参数的研究(李宁等)

P347~349: 同时蒸馏萃取-气质联用分析绍兴霉干菜中挥发性香气成分(刘玉平等)

“Flavour and Fragrance Journal” 2009年7~8月, Vol.24 No.4

P170~176: 巴基斯坦产小茴香油和提取物的抗氧化性和抗菌性(Antioxidant and antimicrobial activities of essential oil and extracts of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) seed from Pakistan)

P186~191: 北京烤鸭的香气活性化合物(Aroma-active compounds of Beijing roast duck)

“Flavour and Fragrance Journal” 2009年9~10月, Vol.24 No.5

P219~225: 发酵对橙汁中游离和键合的可挥发性化合物的影响(Effect of fermentation on free and bound volatile compounds of orange juice)

P234~237: 5-乙基-3-羟基-4-甲基-2(5H)呋喃酮的直接合成方法(A straight forward synthesis of 5-ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanone)

P245~250: 储藏条件对干燥迷迭香叶中可挥发性成分的影响(Effect of storage conditions on volatile composition of dried rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) leaves)

15. 对从麝香鼠中得到的麝香质量的测定方法, 包括用GC-MS测定降麝香酮、灵猫酮和二氢灵猫酮的含量

韩国Pusan国立大学和工业大学合作基金会取得的专利PCT Int. Appl. WO 2008, 75,864(2008.6.26)介绍测定麝香鼠麝香质量的方法, 就是用GC-MS手段测定麝香中降麝香酮、灵猫酮及二氢灵猫酮的含量。

按照本发明麝香鼠麝香的质量和真实性可以通过测定上述三个化合物的含量而加以方便、准确地确定, 因为这些化合物在麝香鼠麝香中的含量有特定的范围。

作为对此麝香的质量监督, 取1g麝香放入50ml烧瓶中, 加入45ml乙醇, 超声提取20分钟后, 将最终的体积精确地调整到50ml。过滤提取液(通过一张0.45 μ m的滤膜), 得到测试液。然后用GC-MS测定测试液中上述三个特征化合物的含量, 以此可判别麝香鼠麝香的真伪。

16. 用多循环压力降工艺从印尼卡南加花中分离卡南加油

法国Rochelle大学学者M.Kristiawan等人在“Journal of Chromatography” A 2008, 1192(2), 306~318页上用英文发表的文章报道作者用一种新工艺, 即瞬时控制的压力降方法(简称DIC), 从卡南加干花中提取精油。

DIC是基于高温短时加热, 随后突然将压力下降到真空。花中的一部分挥发性化合物以蒸气的形式从花中释出, 这是在突然发生压力降的情况下产生的。这部分油称为DIC直接油。其他部分挥发物仍保留在经DIC处理的花中(称为DIC残留油)。

在本研究中作者在三个水蒸气压力水平上(0.28、0.4和0.6MPa)探讨DIC循环数目(1至9次)和加热时间(4.3至15.7分钟)对获得精油化合物的作用。可获得性被定义为直接油或残留油中某一化

合物的量。这一化合物在参考油(作为标准用)中的量(所谓参考油是指未经处理的花用氯仿提取2小时所得的油)。总的可获得性和直接油中挥发物的得率随压力和循环次数的增加而提高。在较高压力下, 加热时间的影响不明显。残花中含氧单萜物和其他轻度氧化的化合物(即主要为外源性化合物)的量低于直接油, 这一量随循环数增加而降低。另一方面, 残花中含氧倍半萜和其他高度氧化的化合物(即主要为内源性化合物)的量在5次循环时达最大值, 此时它们的数量三倍于直接油。在0.6MPa时每个化合物的总体可获得性要高于1。快速DIC工艺(0.6MPa, 8次循环, 6分钟)比水蒸汽蒸馏法(蒸16个小时)得到更好的效果, 此时直接油的得率为2.8%(水汽蒸馏得率为2.5%), 含氧物的含量为72.5%(水汽蒸馏法中含61.7%含氧物)。

17. 牛至、甘牛至、鼠尾草和甘草的水提取物的化学特性和抗菌特性及其在牛奶和浓缩型酸乳酪中的应用

沙特阿拉伯Qassim大学学者A.I.Al-Turki等人在“Journal of Food, Agricultural & Environment” 2008, 6(1), 39~44页上用英文发表的文章报道作者研究牛至、甘牛至、鼠尾草和甘草1%(v/v)浓度和5%(wt/wt)浓度的水提取物的抗微生物活性。

被研究的微生物是埃希氏大肠菌和枯草杆菌。试验为体外试验(细菌生长于胰酶大豆酵母提取物中, 35 $^{\circ}$ C)作用的底物为牛奶和浓缩型酸乳酪。上述所有提取物对两种微生物均有抑制作用。牛至、甘牛至、鼠尾草和甘草提取物对枯草杆菌的抑制作用要大于对埃希氏大肠菌的抑制作用。此外, 与其他提取物相比, 牛至提取物的抗菌活性最强。

GC-MS分析表明, 上述提取物中含有范围广泛的有机和挥发性化合物。作者对其中某些成分的抑菌行为也进行了讨论。

香精香料知识问答(十九)

(续接上期P17)

问: 酮类香料怎样合成, 其特性和用途是什么?(续)

几种主要酮类香料的合成方法如下:

1、苯乙酮的合成方法

(1)投料与反应: 纯苯10份, 三氯化铝10份, 醋酸酐2.8份。先将纯苯投入反应器内, 再将三氯化铝逐渐投入, 不断搅拌至无阻碍为止, 将投料口封严, 再用下口瓶滴加醋酸酐, 继续进行搅拌, 此时反应器内的温度达20 $^{\circ}$ C~40 $^{\circ}$ C之间, 需注意其气管中是否有盐酸气逸出, 约在8h内可将醋酸酐全部滴加完毕, 再

继续加温至80℃，反应8h，用氢氧化铵在气管口测试至无盐酸气时为反应完毕，如盐酸气尚未出完可再延长反应时间。

(2)分解：在容器中放入2/3的冷水和冰，再将上述的反应物慢慢地倾入冰水容器中，随倾随搅拌，此时尚有一些剩余的盐酸气出现，取其上面的油层。

(3)水洗：用水将反应物洗涤3~4次后，用分液漏斗将油层分出。

(4)水蒸气蒸馏：将以上水洗后分出的油层进行水蒸气蒸馏。

(5)减压分馏：再将水蒸气蒸馏后得到的粗品进行减压分馏，90℃/6.7×10³Pa，馏出物为苯乙酮成品。

说明：(1)使用的原料中以无水者为佳，最好是在用以前预先处理。如：纯苯的凝结，用水蒸气溶解时，必须注意不得混入水分。

(2)投料前必须全面检查生产设备和仪器。如：出料口的截门(开关)，投料口的封闭情况，油封是否漏气，冷凝器是否完整，胶皮管是否畅通，反应容器是否漏气或有下漏等现象。

(3)在开动搅拌之前，需先用手扳动一下，无阻碍时再开始搅拌。

(4)滴加醋酸酐时需视气管出气的缓急情况，要掌握好下口瓶截门滴加速度的快慢，不可滴加过快，若是8h滴加不完可以再延长滴加时间。

(5)在分解时将料倾入容器中注意不可过快，因过快会发生剧热，使料冲出容器外边，很易发生烫伤事故。

(6)水蒸气蒸馏时，要以防蒸馏管道的堵塞。减压分馏时，要及时检查冷凝器出料口及胶皮管等处是否堵塞。

按照一般有机化学的实验方法制取苯乙酮：使用苯甲酸钙和乙酸钙的混合物经干馏而得苯乙酮。乙基苯在适宜的催化剂存在时，在高温下遇空气发生氧化作用，碳原子可产生苯乙酮和甲基苯甲醇。

催化剂的制取是用硝酸铜溶液和30%的氢氧化钠溶液混合后加热到90℃~100℃，倾去水溶液过滤、洗涤，在100℃中进行干燥即得。

乙基苯50份与上述的催化剂充分混合，于120℃通过大的空气气流约30h，再经分馏后，可得30份尚未反应的乙基苯外，其余的部分(沸点为210℃~215℃)是含有80%的苯乙酮和20%的甲基苯甲醇。这些甲基苯甲醇可用硫酸或其他氧化剂使它转变成苯乙酮。

以试验为例：氯乙酰放入干燥的烧瓶中，装有回流冷却器、冷却器的顶塞是二孔塞，一孔装上分液漏斗、另外一孔接上导管(连接倒转漏斗)，置于在烧杯中的水面上。放置4份无水的氯化铝粉末(无水程度要求干燥瓶子不超过100g装，开瓶时需用干毛巾裹上瓶子以防万一爆炸)及8.8份已干燥的纯苯于烧瓶中，该苯应预先在冷水中浸冷(不能用冰水，防止纯苯结晶)。从冷凝管上的分液漏斗中加入2.9份的再蒸馏过的氯乙酰，缓慢地在半小时内加完，小心摇动一下烧瓶，使内容物充分混合均匀。当氯乙酰加完后将瓶置于50℃的水浴中加温1h使其反应完全，当放出的氯化氢气体被水所吸收，再将反应液倾注于有碎冰的水中，要做好个人防护因当时要出现散热分解现象，水面析出的黑色油层是苯乙酮的苯溶液。如有不溶解的固状物可加少量的浓盐酸助溶，再将此混合的反应液缓慢地倒入分液漏斗中，待其分层去除下层的废液后，再进一步提纯制得苯乙酮成品。

2、紫罗兰酮的合成方法

(1)缩合：山苍子油10份，丙酮21份，碱水(29%~30%)17份。先将山苍子油和丙酮加入反应器中，开始搅拌加入碱水，温度控制在18℃~20℃，反应15~16h，测其折射率±20℃为1.515以上，为深黄色液体(因其色泽是受山苍子油的质量影响)。反应结束后，将其分层，放掉下层的丙酮。用清水洗涤，再用适量冰醋酸中和至弱酸性后进行水蒸气蒸馏，蒸出丙酮，放出油分(残留物即是反应物)，再用水洗涤至中性后进行真空蒸馏，蒸出物的要求折射率为1.52~1.53，是假性紫罗兰酮。

(2)环化：硫酸(62%)9.9份，苯8.2份，蓖麻油0.5份，假性紫罗兰酮6.6份。将H₂SO₄、C₆H₆及蓖麻油加

入反应器中, 开动搅拌。然后将6.6份假性紫罗兰酮约在1h内慢慢加完, 保持温度在30℃以下, 加完料后维持温度为28℃~30℃, 再搅拌1h。

在反应器中出料后, 进行分层和去除酸水, 用热水洗涤, 再用碳酸钠水溶液中和至弱碱性后再加乙酸中和至弱酸性。分去水层后, 用水洗涤1次。进行水蒸气蒸馏, 回收苯, 将其油层用热水洗涤后即可进行真空蒸馏, 蒸出物的要求折射率为1.50~1.51, 是为混合型紫罗兰酮。

(3)处理: 若有时半成品出现偏酸性或蒸馏的成品易变色, 可在蒸馏前加入千分之几的碳酸氢钠。

紫罗兰酮分为 α -紫罗兰酮、 β -紫罗兰酮、甲基紫罗兰酮、6-甲基紫罗兰酮(鸢尾酮)等。

α -紫罗兰酮的合成路线有: (1)柠檬醛与丙酮缩合, 生成假性紫罗兰酮, 再进行闭环反应等可以制得; (2)由乙酰乙酸乙酯与脱氢芳樟醇为原料, 可以制得。

β -紫罗兰酮的合成路线有: 与 α -紫罗兰酮的方法相同, 就是在假性紫罗兰酮的闭环反应中, 用的酸类不同而已。

甲基紫罗兰酮的合成路线: 柠檬醛与甲基乙基甲酮进行缩合反应等可制得。

6-甲基紫罗兰酮(鸢尾酮)的合成路线: 由2,3-二甲基-2-庚烯-6-酮与乙炔为原料可制得。

此外, 从鸢尾根精油中分离, 也可以得到鸢尾酮。

(未完待续)

各大期刊论文介绍(五十九)

编者按:

以下刊出的一些香料香精有关杂志的文章, 若您需要它们的原文或中文稿, 请联系我们, 我们将为您提供帮助。

联系人: 王睿

联系电话: 021-64087272×3008/64750991

《日用化学工业》2009年10月, 第39卷第5期

P325~327: 硫酸氢钠催化合成水杨酸异辛酯(杜彩云等)

《精细化工》2009年11月15日, 第26卷 第11期

P1111~1115: 氧气部分替代硝酸氧化脱羧合成洋茉莉醛(郗宏娟等)

P1116~1119: 异长叶烯酮的绿色合成(武法文等)

《香料》2009年春季, No.241(日文)

P33~42: 柚子的香味成分(Flavor components of Dangyooja (citrus grandis osbeck))

P43~49: 金盏花中的化学成分——3-甲基-5-(2-甲基丙基)-2-呋喃甲醛的香气(The odor of marigold chemistry of 3-methyl-5-(2-methylpropyl)-2-furancarbaldehyde)

P71~78: 日本精油——薰衣草油、香叶油和日本玫瑰净油的生产(Production of essential oil in Japan-lavender oil, geranium oil, and hamanasu absolute)

P79~85: 创新的香料香精原料(Novel flavor and fragrance materials)

P105~111: 植物中香气香味的产生(Aroma and flavor factory in plants)

《食品科学》2009年总第368期, Vol.30 No.19

P61~64: 柚子皮精油挥发性成分的保留相关性研究(堵锡华等)

《上海应用技术学院学报》2009年9月, 第9卷 第3期

P193~195: 从柠檬烯一步合成1-甲基-4-乙酰基-1-环己烯(杨始刚等)

P229~234: 生姜及其提取物研究进展(崔俭杰等)

分有 β -石竹烯(1.7%)、 α -蒎烯(1.5%)、 α -松油醇(1.1%)及 α -依兰烯(α -ylangene, 1.0%)。其他46个成分也已得到鉴定, 这些成分未曾从叶油中报导过。

17. 对紫罗勒一个新栽培品种的研究

伊朗德黑兰Tarbiat Modarres大学农学院学者R.Omidbaigi等人在“Journal of Essential Oil-Bearing Plants”2007, 10(3), 209~214页上用英文发表

的文章报道作者用水蒸馏法从紫罗勒(*Ocimum basilicum* cv. Opal)的一个新栽培种的开花部分得到精油(用Clevenger型全玻璃仪器)。

精油为淡黄色液体, 得率为0.53%(w/w, 以干物质计)。作者从此精油中共检出21个化合物。主成分是芳樟醇(49.41%)、甲基黑胡椒酚(又称龙蒿脑, 19.41%)、1,8-桉叶素(13.70%)、表- α -杜松醇(epi- α -cadinol, 2.60%)和丁香酚(2.20%)。

香精香料知识问答(十二)

问: 酯类的单体香料有哪些性质和用途, 以及合成方法?

答: (续接上期P18) 4、丁酸酯类

(1) 丁酸乙酯, 是无色液体, 相对密度0.87, 沸点110℃, 具有菠萝、梨和香蕉样的香气, 主要用于杏、桃、梨、香蕉、甜瓜等的水果型食品香精中, 在酒用香精中也可使用。其合成方法: 将乙醇与丁酸进行回流酯化反应, 再经蒸馏后制得。

(2) 丁酸异戊酯, 是无色液体, 相对密度0.87, 沸点179℃, 具有杏、香蕉和菠萝样的香气, 可用于果实香精, 在花香型香精中也有少量使用。其合成方法: 酯化过程是将异戊醇及丁酸先后加入烧瓶中, 再加入适量浓硫酸混合均匀, 放在恒温容器内(或砂浴上)加热, 并装置分馏柱和冷凝器, 回流分水设备等, 加热后大约100℃左右开始沸腾出水, 不断分出酯化水, 使其异戊醇等良好回流, 待酯化水接近完了时, 再继续酯化反应2~3h, 当冷却至40℃左右可放出反应物, 加水洗涤分去下层的水分, 再加纯碱液中中和, 即可进行分馏制得。

(3) 丁酸香叶酯, 是无色透明的液体, 相对密度0.9008(17/4), 沸点142~143℃(1.73×10³Pa), 具有苹果香味的玫瑰香气, 主要用于各种花香型的化妆品用香精, 在皂用香精和水果型的食品香精中也有使用。其合成方法: 将香叶醇与丁酸在共沸的状态下, 直接进行反应, 待酯化完毕后即可制得。

(4) 丁酸芳樟酯, 是无色液体, 相对密度0.90, 沸点238℃, 具有香柠檬和梨样的香味, 在花香型香精中赋予果香时使用, 在水果型的食品香精中也可使用。其合成方法: 将脱氢芳樟醇经酯化反应后, 生成丁酸脱氢芳樟酯, 再进行加氢反应, 可制得丁酸芳樟酯。

(5) 丁酸苜酯, 是无色液体, 相对密度1.01, 沸点240℃, 具有轻度的茉莉香气, 可用于茉莉、铃兰、素馨兰型的化妆品用香精, 在果实香精中也可适量使用。其合成方法: 将苜醇与丁酸直接进行酯化反应, 再经分馏后制得。

(6) 丁酸异丁酯, 是无色液体, 相对密度0.8634(4/4), 沸点156.9℃, 具有凤梨样的水果香气, 可用于水果型的香精和朗姆酒用香精。其合成方法: 在丁酸、异丁醇中加入少量硫酸, 于回流冷却情况下进行酯化反应后, 洗涤中和, 再经分馏制得。

(7) 丁酸甲酯, 是无色液体, 相对密度0.8982(20/4), 沸点102.3℃, 具有一种果香气味, 可用于果实香精、朗姆酒用香精和水果型的化妆品用香精等。其合成方法: 由丁酸和甲醇直接进行酯化反应后, 用稀碱溶液洗涤中和, 再用硫酸钠干燥, 进行常压蒸馏制得。

此外, 丁酸酯类的单体香料还有以下品种: 丁酸龙脑酯可调制树香气的香精; 异丁酸桂酯可用于玫瑰和百合型香精中; 丁酸香草酯可在玫瑰型香精中少量使用; 丁酸环己酯用于调配化妆品用香精; 丁酸正癸酯有浓馥的果实香气, 在水果型香精和香水中都可使用; 丁酸己酯在水果型香精和花香型香精中都可使用; 丁酸橙花酯可用于玫瑰香精和可可、巧克力香精; 异丁酸正辛酯可用于水果型的食品香精和某些香水香精; 丁酸苯乙酯用在上等的玫瑰和素馨兰型化妆品香精中; 丁酸正丙酯主要用于果实香精, 也适用在果香型的香水香精中; 丁酸玫瑰酯专用于调配玫瑰香精。

(未完待续)

香精香料知识问答(二十一)

问：醚类香料有哪些用途，特性是什么？

答：脂肪族醚类在低碳原子数时有些香气，当高碳原子数时，它的气味比其相应的脂肪族醇弱。但由苯酚所形成的醚，其香气则较母体更为强烈而愉快。

在调配香精中可使用的醚类香料为数不多，其中常用的有二苯醚和 β -萘酚醚等。醚的化学性质一般来说不活泼，只有极少试剂能和醚类发生作用。它也不与碱起作用，因此醚类合成香料很适宜用于皂用香精。由于其特性使它能在各种香精中与任何单体成分混合，而不易发生化学反应，有利于稳定香精的质量。

醚类合成香料的一般合成方法是：

(1) 卤代烷和碱金属的醇或相应的酚盐作用，可以合成对称的或不对称的醚类香料；

(2) 醚类香料也可直接从卤代烃和氧化银作用制得；

(3) 由醇类脱水制取醚类香料(2分子醇脱去1分子水)通常是将相应的醇和脱水剂(硫酸)在加热下进行反应。

除了上述的脱水剂硫酸外，还有使用苯磺酸或甲基苯磺酸。后两种脱水剂的优点是能较少地被还原，可专用于制取高级醇和芳香族醇的醚类香料及其中间体等。

由苯酚和萘酚生成的醚类，其香气比相应的羟基化合物(苯酚和萘酚)更为强烈而愉快。对于调配香精而言，二苯醚和 β -萘醚最令人感兴趣。

醚类在贮藏过程中，如有空气存在很易生成过氧化物，因此在蒸馏醚时，必须慎重小心。若有少量过氧化物存在，就会引起爆炸危险。但在各种皂用香精中和任何单体成分混合，在正常情况下不易发生化学反应。

一般说来，在香皂的皂基中较为稳定的是醚类化合物，而醛类在皂基中不稳定，萜类会自行氧化，酸类会中和游离碱，酯类容易水解反应。

不太常用的醚类合成香料在香精中的用途如下：

(1) 大茴香醚，在调和香精中少量使用。

(2) 邻位二甲苯醚，在调和香精的配方中可作二苯醚的代用品，主要用于皂用香精中。

(3) 乙位萘丁醚，用于橙花型香水中，在草莓香型的食用香精中也可使用，还可作香精定香剂。

(4) 乙位萘乙醚，主要用于橙花型皂用香精和一般化妆品香精中，在草莓型食用香精中也可使用。

(5) 乙位萘甲醚，可用于一般化妆品香精中。

(6) 乙位萘苯醚，专用于皂用香精。

(7) 苯乙醚，少量用于调配香精。

(8) 百里香甲醚，在个别化妆品香精中使用。

(9) 百里香氢化苯醌二甲醚，可用于配制酒用香精中。

(10) 对位甲苯乙醚，可用于优雅的花香型香精中。

(11) 对位甲苯甲醚，可广泛用于依兰依兰、卡南加、紫罗兰、水仙、金雀花等花香型香精中及皂用香精中。

(12) 间位甲苯甲醚，除了可用于依兰依兰、卡南加、紫罗兰、水仙、金雀花等花香型香精外，还可用于草莓型香精中。

(13) 邻位甲苯苯醚，可用于香叶型化妆品香精和草莓型食用香精中。

(14) 间位甲苯苯醚，可用于香叶和玫瑰型香精，及草莓型食用香精中。

(15) 对苯二酚二甲醚，可用于东方型调和香精及烟用香精中。

(16) 对甲酚甲醚，可用于茉莉、丁香等花香型香精中。

(17) 丁子香基甲基醚, 除了可用于依兰依兰、香石竹、丁香等调和香精, 辛香料的调和香精外, 还能做矫香剂使用。

(18) 异丁子香基甲基醚, 可用于东方型调和香精, 在食用香精中也有使用。

(19) 异丁子香基苄基醚, 可广泛用于花香型调和香精, 也可作香精的定香剂使用。

(20) 对位甲苯苯醚, 可用于百合、橙花、玫瑰等花香型香精中, 也适合于皂用香精。

各大期刊论文介绍(六十一)

编者按:

以下刊出的一些香料香精有关杂志的文章, 若您需要它们的原文或中文稿, 可联系我们, 我们将为您提供帮助。

联系人: 王睿

联系电话: 021-64087272×3008/64750991

《精细化工》2009年12月15日, 第26卷 第12期

P1167~1169, 1214: 生物质化学转化制备香料——乳酸的利用(贾卫民等)

P1196~1199: 微波固相法制备OMS-2基固体酸及其催化合成乙酸异戊酯(孙明等)

P1200~1205: 酱油香精和焦糖中挥发性成分分析(肖昭竞等)

P1206~1210: 新型双环内酯的合成研究(王晓科等)

P1211~1214: 新型香料花冠醇及其乙酸酯的合成(阮礼波等)

“Journal of Agricultural and Food Chemistry” 2009年7月8日, Vol.57 No.13

P5884~5890: 植物甜蛋白与人类甜味感觉受体上的溶解酵素之间的相互作用(Interactions of the sweet-tasting proteins thaumatin and lysozyme with the human sweet-taste receptor)

P5891~5898: 薄荷味碳酸饮料中的CO₂和糖对香味的释放和感受的影响(Influence of Composition (CO₂ and sugar) on aroma release and perception of mint-flavored carbonated beverages)

P5899~5902: 采用HRGC-C/P-IRMS联用法分析茶叶和南非博士茶中的(±)-二氢猕猴桃内酯(Online gas chromatography combustion/pyrolysis-isotope ratio mass spectrometry (HRGC-C/P-IRMS) of (±)-dihydroactinidiolide from tea (camellia sinensis) and rooibos tea (Aspalathus linearis))

P5903~5909: 土豆的植物香气分析: 危地马拉蛾对土豆地上和地下部分挥发物的反应(Plant odor analysis of potato: response of guatemalan moth to above- and belowground potato volatiles)

《食品科学》2009年总第369期, Vol.30 No.20

P101~104: 新鲜香葱油的提取工艺研究(潘东丽等)

P138~142: 姜辣素的超声波提取及其抗氧化性研究(唐仕荣等)

P255~259: 八角籽壳挥发油的微波提取及油脂的食用性分析(陆建平等)

P277~282: 顶空固相微萃取-气质联用法分析稻谷挥发性成分(林家永等)

P285~287: 海红果香气成分的气相色谱-质谱分析(杨春等)

P308~311: 中华绒螯蟹蟹肉挥发性风味成分分析(陈舜胜等)

P316~319: 发酵牛肉中香味活性化合物的分析(张松山等)

P327~330: 同时蒸馏萃取与顶空固相微萃取法分析豆豉挥发性成分(陈清婵等)

P367~370: 电子鼻传感器筛选的组合优化法研究(赵镭等)

P379~382: 气相色谱-质谱分析熏制罗非鱼片的风味成分(陈胜军等)

P391~393: 固相微萃与GC-MS联用分析水蜜桃挥发性成分(张红梅等)

P394~397: 气相-嗅闻法分析传统豆酱风味活性物质(赵建新等)

香精香料知识问答(二十二)

问：醇类的单体香料有哪些？醇类化合物的特性和在香精香料中的作用原理是什么？

答：醇类化合物，尤其是环单萜类醇和芳香族醇化合物是调配香精的主要成分。有些醇类化合物可直接用于香精生产中，还有许多醇类化合物可以作为合成香料的中间体使用。

根据被羟基取代的数目不同，可分为单元醇、二元醇、三元醇。但在香料工业上应用的只有单元醇一种。若醇类分子中具有两个或两个以上的羟基会减弱化合物的香气，甚至令香气全部消失，在香精中毫无用处。

脂肪族醇的香气强度随着碳原子的增加而增强。如C₆~C₇的醇类具有生果-青叶-青草的香气，增到C₈~C₁₂的醇类就能感觉到有愉快的花果香气，当碳原子再继续增加时，则会出现油脂的气味，到C₁₅以上基本上没有香气，所以不能直接当作香料使用。

萜烯类的醇在香精香料中占据了特别重要的地位。有许多芳香油的成分经适当加工处理可将其分离出来，如香叶醇、芳樟醇、香草醇等。虽然有些醇类已在天然植物中发现，可采用萃取、水蒸气蒸馏或真空分馏等方法将其分离出来，但有些醇类在天然植物中含量极少，甚至不存在于大自然中，因此必须经过化学合成的方法制得醇类的各种单体香料。在香精配方中常用的醇类化合物有以下几种：

(1) 顺式-3-己烯醇，可用于丁香、香叶天竺葵、薰衣草、薄荷等的花香型香精中，也可作香精的顶香剂。

(2) 芳樟醇，广泛用于百合、丁香、橙花等花香型、东方型香精和水果型食用香精中，还可用做合成香料乙酸芳樟酯的原料。

(3) 香叶醇，可用于玫瑰、木兰等化妆品和皂用香精中，还可用于室内清新剂和水果型食用香精中，也可作合成香料乙酸香叶酯等的原料。

(4) 橙花醇，可广泛用于金合欢花、木兰、丁香、橙花、紫罗兰、茉莉、铃兰、兰花等花香型香精中，在草莓食用香精中也有使用。

(5) 香茅醇，可作为玫瑰系列香精用的香基，在室内清新剂和香皂、化妆品香精中都有使用。

(6) 玫瑰醇，可用于玫瑰和铃兰系列高档化妆品用香精中。

(7) 二甲基辛醇，可用于玫瑰型香精的香基和果香型的香精中。

(8) 羟基香茅醇，可用于花香型香精和柠檬、樱桃等水果型食用香精中，还可作为羟基香茅醛的稳定剂使用。

(9) 四氢芳樟醇，可广泛用于铃兰、百合、丁香、金合欢、玫瑰、茉莉、薰衣草等花香型香精中，还可用于柑橘食品香精和酒心巧克力香精中。

(10) 薰衣草醇，可用于薰衣草和香柠檬的人造精油中。

(11) 己醇，可用于香水香精和果实香精中。

(12) 庚醇，可用于花香型的香水用香精。

(13) 辛醇，可在玫瑰和百合香型的香精中使用。

(14) 壬醇，在调配玫瑰和柠檬型香精中使用。

(15) 癸醇，在橙花、玫瑰、香堇香型的香水用香精中少量使用。

(16) 十一醇，可用于花香型香精中。

(17) 十二醇，可用于月下香、香堇、百合、水仙香型的香水用香精，作定香剂使用。

(18) 苜醇，在花香型香精中做定香剂使用，特别是能作麝香的溶剂。

(19) 柏木醇，可用于皂用香精。

(20) 桂醇，可在花香型化妆品和皂用香精中作定香剂。

(21) α -松油醇，可广泛应用在丁香、森林型的香精中，使用在室内清新剂、肥皂、洗涤剂和水果型食用香精、辛香料等方面，还能当作矿产用的浮选剂。

(22) L-薄荷醇, 可用于玫瑰、香叶天竺葵、薰衣草型等香精中, 广泛使用在化妆品、牙膏、香烟、口香糖、糕点、饮料方面, 此外, 还可用在医药工业中。

(23) 2-茨醇, 可用于薰衣草、柑橘、古龙香型的香精中, 主要用于沐浴液、室内清新剂、口腔制剂、墨、熏香和药品等。

(24) 诺卜醇, 具有良好的木香香韵, 可用于化妆品和香皂用香精中。

(25) 金合欢醇, 具有新鲜的清香香韵, 除了可在多种花香型和东方型香精中使用之外, 还可用在杏、香蕉、苹果、樱桃、甜瓜、桃子、草莓等水果型食用香精中。

(26) 檀香醇, 能与香叶天竺葵、紫罗兰酮、岩兰草等配合多种高档香精, 还可作为有效的定香剂用于东方香型中。

(27) 雪松醇, 可用于东方香精, 在肥皂、室内清新剂中使用。

(28) β -苯乙醇, 主要用于玫瑰、茉莉、丁香和橙花型香精中, 广泛用在香皂、化妆品中, 还能用于水果型多种食用香精中。

(29) 氢化肉桂醇, 主要作调和剂和矫香剂, 也可用于杏和桃子食用香精中。

(30) 茴香醇, 可用于丁香、茉莉型香精中, 除一般使用在皂用香精中外, 还可用于可可、巧克力和奶油的食用香精中。

(31) 二甲基苯甲醇, 可用于玫瑰、铃兰、丁香等香型的皂用香精中。

(32) 环香叶醇, 常用于铃兰香精中。

(33) 甲基苯基代甲醇, 可用于花香型香精中。

(34) 四氢化香叶醇, 可作香水和皂用香精的赋香剂使用。

(35) 苯基乙基二甲基甲醇, 可用于素馨香精。

(36) 四氢化芳樟醇, 可用于铃兰型香精中。

(37) 甲基乙酰基代甲醇, 作为赋香剂专用于白脱香精中。

(38) 苯氧基乙醇, 可作为化妆品用香精的定香剂使用。

(39) 苯基乙二醇, 可用于百合、丁香、风信子等花香型香精中。

(40) 对叔丁基环己醇, 可用于皂用香精。

各大期刊论文介绍(六十二)

编者按:

以下刊出的一些香料香精有关杂志的文章, 若您需要它们的原文或中文稿, 可联系我们, 我们将为您提供帮助。

联系人: 王睿

联系电话: 021-64087272×3008/64750991

“Journal of Agricultural and Food Chemistry” 2009年7月22日, Vol.57 No.14

P6383~6391: 经红酒浸软的西班牙、美国和法国橡木塞的可挥发性化合物(Volatile compounds of red wines macerated with Spanish, American, and French oak chips)

P6392~6395: 生长调节剂对百里香体外植株生物量生产和可挥发性能的影响(Influence of growth regulators in biomass production and volatile profile of in vitro plantlets of thymus vulgaris L.)

P6396~6401: 乙酸钠和键合态可挥发物对无香收割高飞燕草可挥发化合物释放的协同作用(Synergy effect on sodium acetate and glycosidically bound volatiles on the release of volatile compounds from the unscented cut flower(delphinium elatum L. “Blue Bird”)

《化学世界》2009年9月, 第50卷, 第9期

P564~567, 576: 香料前体的研究进展(嵇金丽等)