

铃薯样味道，并带有蔬菜香韵；建议应用——番茄、马铃薯、甜瓜，芒果的热带香韵，大黄、黄瓜、辣椒和其他蔬菜香韵。

Treatt;

www.treatt.com

(2381)天然浓缩黄瓜香精(#Cue-101)

Cucumber Essence Conc. Natural(#Cue-101)

来源——Sensus Flavors；香气特征——纯的：新鲜的，黄瓜青香，带有含脂肪气的蔬菜和鸡肉样香韵的甜瓜香；尝味特征——@0.50%：黄瓜鲜香味，青香味，多汁的西瓜样味道，带草样气息的青苹果样香韵；建议应用——仙人掌果、苹果、西瓜、黄瓜、青鲜蔬菜和果香香韵，黄瓜及其他色拉调味料。

Sensus Flavors;

www.sensusflavors.com

(2382)3-甲基-2-硫代丁酸异丙酯

Isopropyl 3-Methylthio-2-Butenoate

来源——Oxford(现Frutarom)/Charkit; FEMA#4260, CAS#34365-79-2; 天然等同物；香气特征——@0.10%：硫化物气息，洋葱样的，带有肉香底韵的橡胶轮胎气息；尝味特征——@1.5ppm：含硫化物气息的鸡蛋样味道，烤肉香和轻微果香韵；建议应用——葱属植物香韵，肉类风味如羔羊肉，榴莲、芒果、黑醋栗、樱桃和草莓。

Oxford(Frutarom)/Charkit;

www.charkit.com

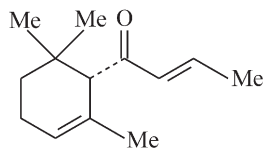
香精香料信息18则

1、对映选择性质子化在(S)- α -突厥酮合成中的应用

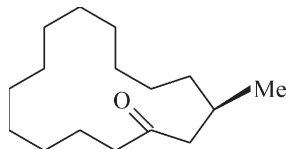
瑞士芬美意公司的C.Fehr等人在“Chemistry & Biodiversity”2008, 5(6), 942~957页上用英文发表的文章报道，在用对映选择性质子化(enantioselective protonation)法合成的日用香料化合物中，以(S)- α -突厥酮(I)，(R)-麝香酮(II)和(S,S)-Vulcanolide(III)最为著名。

(I)可以用四种不同的合成步骤制备：从烯醇化镁制备(magnesium enolate)；从烯醇化锂(Lithium enolate)制备；从烯醇(enol)制备；从其相应的硫醇酯(thiol ester)制备。

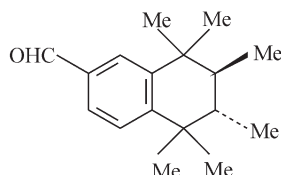
在本文中作者提出一种新的可以工业化使用的合成(I)的方法：利用Barbier反应将氯化烯丙基镁($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgCl}$)加成到环香叶基烯酮(Cyclogeranonketene)上，然后用由N-丙基麻黄素(IV)、异丙醇锂和乙酸形成的聚集体使生成的烯醇化镁发生质子化，这样便得到产物(I)，得率91%(71%ee)。



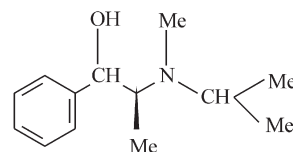
(I)



(II)



(III)



(IV)

2、用大孔树脂柱色谱法和高速逆流色谱法从枳壳中高回收率地大规模提取和纯化柚苷

中国大连医科大学学者Han Xu等人在“Chromatographia”2008, 68(5/6), 319~326页上用英文发表的文章报道作者首先研究几种树脂，然后选出D101大孔树脂用于提取(提纯)柚苷(naringin)，柚苷是来自枳壳(学名是Fructus aurantii)的一种主要的类黄酮糖苷(Flavonid glycoside)。

在柱层析中，先用10%乙醇水溶液除去不想要的成分，然后用70%乙醇水溶液洗脱目标产物。在这一过程中柚苷的含量为57.1%，回收率达到95.7%。

第二步，所得的粗产品直接用高速逆流色谱法来提纯，洗脱剂为二相溶剂体系：乙酸乙酯-正丁醇-水(体积比为2:0.8:3.2)，这要只走一次，从600mg粗产品中可得到331mg柚苷，纯度达98.3%。

这一步的回收率是95.0%。这样经过两步提纯, 柚苷的总回收率是90.9%。

所建立的方法可大规模地从枳壳中分离和提纯柚苷, 所得产品纯度高。此方法简便、有效, 适合医药工业和商业使用。

3、麻纹叶的叶子中含有的游离的和以糖苷键结合的挥发性物质

印度学者K.P.Padmakumari在“Journal of Essential Oil Research”2008, 20(6), 479~481页上用英文发表的文章报道, 作者用Amberlite XAD-Z柱分离出麻纹叶(*Murraya koenigii* (L.) spreng)的叶子中存在的香气化合物(游离的和以糖苷键结合的)。用戊烷:乙醚(1:1)溶剂洗脱, 得到游离的芳香化合物。用 β -葡萄糖酶水解法可得到糖苷中的芳香化合物。

样品用GC和GC/MS分析。在键合的部分可得到67个成分, 其中芳樟醇是主成分。从游离的部分可得到78个成分, 其中乙酸辛酯为主成分。以水蒸馏法所得的精油中共检出56个成分, 其中 β -石竹烯是主成分。

4、五种精油对地中海粉斑螟和印度谷螟卵的熏杀毒性

土耳其Erciyes大学生物系学者A.Ayvaz等人在“Asian Journal of Chemistry”2009, 21(1), 596~604页上用英文发表的文章报道作者测试了五种精油蒸气对两种产品贮存害虫, 即地中海粉斑螟(*Ephestia kuehniella* zeller)和印度谷螟(*Plodia interpunctella* Hubner)的熏杀毒性。

这5种精油包括: 香草(*Satureja thymbra* L.)、月桂(*Laurus nobilis* L.)、香桃木(*Myrtus communis* L.)、柠檬(*Citrus limon* L.)和甘牛至(*Origanum majorana* L.)。

在五种被试的精油中, 香草精油能100%杀死上述两种害虫的卵。香桃木油、月桂油、甘牛至油和柠檬油对地中海粉斑螟卵的最高杀死率分别为57.50%、45.83%、42.50%和27.50%。对印度谷螟卵的最高杀死率分别为41.66%、50.83%、57.50%和26.66%。在中等剂量下(50 μ L/L空气)最有效的精油, 即香草精油对地中海粉斑螟卵和印度谷螟卵的LT₉₉分别是158.50小时和81.88小时。

5、从天然和合成资源中用光谱法分析香兰素

巴基斯坦Sindh大学学者F.M.A.Rind等人在“Asian Journal of Chemistry”2009, 21(4), 2849~2856页上用英文发表的文章报道作者研究一种新的光谱分析方法用于测定食品香料化合物香兰素, 就是将香兰素转变为1-氨基萘的衍生物, 再进行光谱分析。

该衍生物在372nm处的摩尔吸收率为5 540L/mol·cm且在浓度范围5~25 μ g/mL内遵循Beer定律。其颜色反应高度稳定, 在24小时内吸光度没有什么变化。这一方法可用来测定乙醇溶液中的香兰素含量[从市场上购得的药物粗品、精油和同种疗法制剂(homeopathic preparations)用乙醇提取后, 可用本法测定其中香兰素的含量]。结果发现上述物品中香兰素的含量分别为: 0.02%~1.26%、0.01%~1.05%和0.26%~1.39%, 相对标准偏差分别是0.01~0.3、0.01~0.05及0.01~0.05%(n=3)。

6、山苍子精油对玉米象和赤拟谷盗的驱避作用、熏杀毒性和触杀毒性

缅甸农业部植物保护处学者Ko Ko等人在“Kasetsart Journal: Natural Science”2009, 43(1), 56~63页上用英文发表的文章报道, 山苍子发现于泰国的许多地方, 具有药物性质。成熟的山苍子果实于2007年6月收集于泰国Doi Ang-Khang地区。其精油用水蒸馏法得到。作者在实验室条件下评价山苍子的杀虫性能。

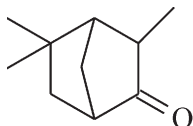
结果表明, 山苍子精油, 即使在低浓度下, 对玉米象(*Sitophilus zeamais*)和赤拟谷盗(*Tribolium castaneum*)有强烈的驱避作用, 对赤拟谷盗的作用更为明显。在五小时的实验过程中, 山苍子精油对赤拟谷盗的驱避作用相当稳定。此外, 此精油对上述两种昆虫都有触杀和熏杀作用。概率分析表明, 在触杀和熏杀试验中玉米象比赤拟谷盗更为敏感。

因此作者认为可以用山苍子油来保护贮存的粮食, 但在商业化应用前还得做进一步的研究。

7、土耳其神香草精油的组成受收获期影响

土耳其Dicle大学农学院大田作物系学者S.Kizil等人在“Acta Agriculture Scandinavica, Section B: Soil & Plant Science”2008, 58(3), 273~279页上用英文发表的文章报道, 神香草(学名*Hyssopus*

officinalis), 又称海索草, 原生于高加索、伊朗西北部、土耳其东北黑海地区和安纳托利亚南部地区, 是一种有高度药用价值的植物。本研究是要找到在不同开花期收获的植物对精油得率和组成的影响(还包括干鲜植物量、干叶得率等)。作者用GC/MS分析神香草油, 共发现29种组分, 其中以异松蒎酮(isopinocampnone)含量最高(47.9%~51.4%)。结果清楚地表明精油含量受到环境条件及开花期的严重影响, 精油的最高得率处于开花期后。



异松蒎酮(即2,6,6-三甲基-双环[2.2.1]庚酮-3)

8、用GC-MS分析白兰花精油的化学组成

重庆大学生物工程学院王新裕等人在《重庆大学学报(自然科学版)》2008, 31(1), 97~100页上用中文发表的文章报道作者前后以乙醚和二氯甲烷为溶剂用同时蒸馏萃取法(即SDE法)从白兰(*Michelia alba* Dc)花中提取挥发性化合物, 然后用GC-MS分析提取物。

从两种溶剂提取物中分别检出84个和81个成分, 占总量的97.47%和97.31%。发现的共同成分为69个。主要成分有芳樟醇(65.10%、65.27%)、2-甲基丁酸甲酯(4.96%、6.62%)、2-甲基丁酸(1.98%、3.14%)、丁香酚甲醚(2.22%、2.43%)、 α -甲基- α -[4-甲基-3-戊烯基]-环氧乙烷甲醇(2.52%、1.67%)。

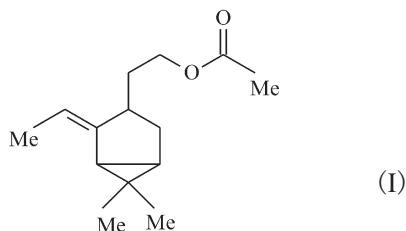
9、2-(2-乙叉基-6,6-二甲基双环[3.1.0]己基-3-基)乙醇乙酸酯的制备

据波兰专利Pol.PL 198,271(2008.6.30)介绍, 标题所示的化合物(I)是一种潜在有用的食用香料, 其制备如下:

(+)-2-(1-羟乙基)-6,6-二甲基双环[3.1.0]己-2-烯在丙酸存在下用原乙酸三乙酯发生Claisen重排, 然后所得的酯用 LiAlH_4 还原, 最后用乙酰氯或醋酐进行酯化反应。整个制备过程的总得率为63%。

(I)具有果香-蔬菜香气, 特别象新鲜去皮的胡萝卜味道。

(其结构见右上)

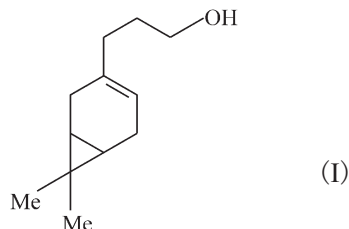


10、(1S)-3-(7,7-二甲基双环[4.1.0]庚-3-烯-3-基)丙醇的制备

据波兰专利Pol.PL 198,270(2008.6.30)介绍, 标题所示化合物(I), 可能被用作日用香料或食用香料, 其制备方法如下:

(-)-(1S)-3-(10)-萜烯-反式-4-醇与原乙酸三乙酯反应, 所得的产物(+)-(1S)-3-(7,7-二甲基双环[4.1.0]庚-3-烯-3-基)丙酸乙酯用 LiAlH_4 还原。总得率77%。

(I)具有愉快的果香-花香香气, 还具有显著葡萄香味。

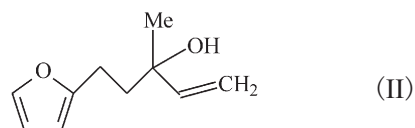
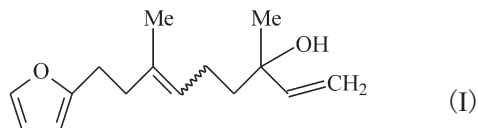


11、新化合物橙花叔醇呋喃基类似物的制备

据波兰专利Pol.PL 198,495(2008.6.30)介绍, 标题所示化合物(I), 可能可用作日用香料。其制备方法是:

5-(呋喃-2-基)-3-甲基戊-1-烯-3-醇(II)与乙酰乙酸乙酯反应, 所得中间体再与溴化乙烯基镁($\text{CH}_2=\text{CHMgBr}$)反应。总得率65%。

(I)具有愉快的微妙的花香, 类似于橙花叔醇。

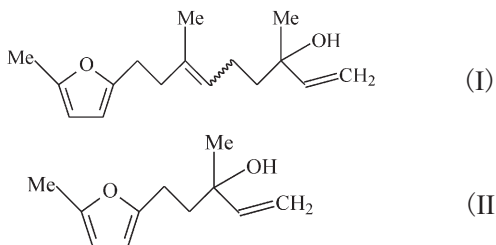


12、新化合物橙花叔醇甲基呋喃基类似物的制备

据波兰专利Pol.PL 198,497(2008.6.30)介绍,标题所示化合物(I),可能可用作日用香料。其制备方法是:

3-甲基-5-(5-甲基呋喃-2-基)戊-1-烯-3-醇(II)与乙酰乙酸乙酯反应,所得中间体再与溴化乙烯基镁反应。总得率60%。

(I)具有愉快的微妙的花香香气,类似于橙花叔醇。

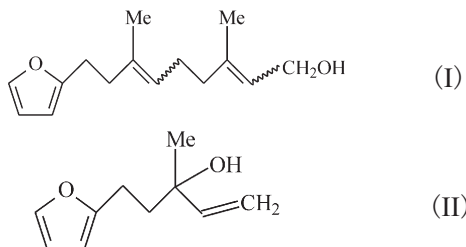


13、新化合物金合欢醇呋喃基类似物的制备

据波兰专利Pol.PL 198,498(2008.6.30)介绍,标题所示化合物(I),可能可用作日用香料。其制备方法是:

(四个异构体的混合物总得率85%)5-(呋喃-2-基)-3-甲基-戊-1-烯-3-醇(II)与乙酰乙酸乙酯反应,所得中间体再与溴化乙烯基镁反应,用 PBr_3 处理,所得的溴化衍生物与醋酸钾作用,碱性水解所得的乙酸酯。

(I)具有愉快的香气,类似于羽扇豆的花香。

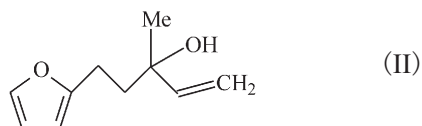
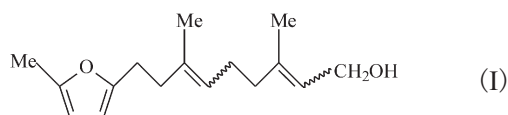


14、新化合物金合欢醇甲基呋喃基类似物的制备

据波兰专利Pol.PL 198,496(2008.6.30)介绍,标题所示化合物(I),可能可用作日用香料。

其制备方法是:3-甲基-5-(5-甲基呋喃-2-基)-戊-1-烯-3-醇(II)与乙酰乙酸乙酯反应,所得中间体与溴化乙烯基镁反应,再用 PBr_3 处理,溴代衍生物与醋酸钾作用,最后碱性水解所得的酯。产物为4个物质的混合物,总得率85%。

(I)具有愉快的花香,类似于金合欢醇。



15、不同国家缬草根精油化学组成的变化

爱沙尼亚Tartu大学学者A.Raal等人在“Journal of Essential Oil Research”2008,20(6),524~529页上用英文发表的文章报道作者用GC和GC/MS分析缬草根挥发性成分的变化情况。缬草(Valerianae radix)根样品得自不同欧洲国家的零售药店。

15种缬草根精油的得率范围为0.19%~1.16%(以干重计)。共检出86个成分,其基本成分是:乙酸龙脑酯(2.9%~33.7%)、 α -葑烯(0~28.3%)、缬草醇(Valerianol, 0.2%~18.2%)、缬草烯醛(Valerenal, 痕量~15.6%)、异戊酸(0~13.1%)、茨烯(0~11.1%)及缬草酮(Valeranone, 0.5%~10.9%)。

15种样品中有9个属于乙酸龙脑酯/缬草烯醛化学类型。某些样品不含 α -葑烯和茨烯(德国、捷克),某些样品不含异戊酸(法国、摩尔多瓦、俄罗斯),某些样品不含缬草酸(爱沙尼亚、乌克兰、苏格兰、摩尔多瓦、俄罗斯)。来自爱沙尼亚的缬草根富含精油,其中以乙酸龙脑酯(33.7%)、缬草醇(16.8%)及缬草酮(9.5%)含量为主。

16、含有绿叶精油成分的体重抑制剂

日本Sun Aroma公司取得的专利PCT Int.Appl. WO 2009 48,128(2009.4.16)介绍一种体重抑制剂,当保持通常饮食习惯的条件下,这种体重抑制剂能防止体重的增加。

这种体重抑制剂含有如下活性成分:得自绿叶的精油成分,这些芳香成分有(3Z)-己烯醇、(3E)-己烯醇、(3E)-己烯醛、(2E)-己烯醇、(2E)-己烯醛及正己醛等等。食品、饮料等含上述体重抑制剂0.003%~1%便能抑制体重增加。

17、用 ^{13}C -EA-IRMS法分析从冰淇淋和酸奶中分离出的香兰素是否来自于香荚兰豆

奥地利Vienna大学分析化学和食品化学研究所学者G.Lamprecht等人在“Food Chemistry”2009,

114(3), 1130~1134页上用英文发表的文章报道一种分析方法,即以稳定同位素比例分析冰淇淋和酸奶中的香兰素。

牛奶蛋白用沉淀法除去,然后用液-液萃取法提取出香兰素。作者试了几种溶剂以尽可能提高香兰素的回收率。用半制备HPLC法从其他成分中分出香兰素。在色谱之后,作者试验了几种样品分离技术(用于离线转移香兰素),使香兰素在转移过程中损失最小。最后用 ^{13}C -EA-IRMS(同位素比例质谱)法测定 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比例。该方法用来分析从当地食品市场上买的样品。分析表明大多数食品样品所含的香兰素是真正的天然香兰素,即来自香荚兰豆。

18、几种精油的蒸气对食源性细菌的作用

捷克Czech大学学者L.Nedorostova等人在“Food Control”2009, 20(2), 157~160页上用英

文发表的文章报道本研究的目的是鉴别精油在蒸气状态下的抗微生物活性。

被研究的5种食源性细菌是埃希氏大肠杆菌、单核细胞增生李斯特菌(*Listeria monocytogenes*)、铜绿假单胞菌、肠炎沙门氏菌和金黄色葡萄球菌。评价方法是平皿挥发法(disk volatilization),其结果表达为最小抑菌浓度(MIC, $\mu\text{l}/\text{cm}^3$ 空气)。

试验结果:27种精油中有13种至少能抑制一种细菌, MIC范围 $0.0083\sim 0.53\mu\text{l}/\text{cm}^3$ 。效果最好的是辣根(*Armoracia rusticana*), MIC为 $0.0083\mu\text{l}/\text{cm}^3$ 。对所有上述5种菌都有效。其次有大蒜>牛至>百里香>冬香草>*Thymus pulegioides*>*Thymus serpyllum*>甘牛至>神香草(海索草)。

结论:某些精油蒸气对食源性病菌高度有效,能用来控制这些菌的生长。

香精香料知识问答(三十三)

问:提取后的天然香料应怎样正确储存?

答:天然香料的芳香油很易挥发,而且易变质失去调香中的实用价值。芳香油的品种约有数百种之多,而其变质的原因不同,相当复杂。常见变质的原因有氧化、树脂化、环化、聚合、分解等,这些不良反应是由于储存中管理不善,如库中过热过潮、在空气或阳光中曝晒、与金属容器(铁桶等)及其铁的器具接触等都易发生上述不良现象,会直接影响天然香料,而出现不同程度的变质。此外,还有些含酯量高的芳香油如薰衣草油、柠檬油等是在储存期间非常容易变质成酸;含醛量高的芳香油也很易出现氧化作用;含有醇成分的香叶油之类的芳香油都是比较稳定的,容易储存、久不变质,特别是岩兰草油可以存放数年,保持香气稳定不变质。由于上述原因,为此提取后的天然香料在储存时必须注意防光、防热、防潮和不接触铁器、防火安全等。

各大期刊论文介绍(七十三)

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

“Perfumer & Flavorist”2010年第5期(vol.35 no.5)

P16~17: 食品香料浅谈: 吲哚(Flavor bites: indole)

P18~21: 新鲜海洋香调: 甲基柑青醛及其二氢衍生物(Fresh marine notes: 1-Methyl-4-(4-methyl-3-pentenyl)cyclohex-3-ene-1-carbaldehyde and its dihydro derivatives)

P34~42: 应用气液色谱法对精油进行分析(Application of gas-liquid chromatography to the analysis of essential oil)

P48~57: 精油研究新进展: 黑和白胡椒油、西伯利亚冷杉叶油(Progress in essential oils: black and white pepper oil and Siberian fir needle oil)