

# 芳香物质

# 研究手册

〔荷〕 H·马斯 R·贝耳兹 编著

徐汝巽 林祖铭 译

FANG XIANG WU ZHI  
YAN JIU SHOU CE

• 轻工业出版社 •

# 芳香物质研究手册

〔荷〕H·马斯 R·贝耳兹 编著

徐汝巽 林祖铭 译

轻工业出版社

## 内 容 简 介

本书共分六章，前四章论述芳香研究中挥发性物质的提取、浓缩、分离和鉴定的各种新技术。第五章叙述感官分析和仪器分析的结合。第六章叙述芳香研究方法在其他领域里的应用。每章均附有大量的参考文献，便于读者进行深入研究。

本书为香料研究及生产部门的技术人员所必备，也适宜环境保护、医药卫生、昆虫信息素、气体分析等领域的工作人员使用，也可作为大专院校有关专业的教学参考书。

Handbuch der Aromaforschung

H. Maarse, R. Belz

Akademie-Verlag, Berlin, 1981

芳香物质研究手册

〔荷〕H·马塞 R·贝耳兹 编著

徐汝巽 林祖铭 译

•

轻工业出版社出版

(北京广安门内滨河路25号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

•

850×1168毫米 1/32 印张，11字数：276千字

1983年9月 第一版第一次印刷

印数：1—3,500 定价：8.05元

ISBN7-3019-0457-x/TS·0309

## 译者的话

我国香料工业在国民经济中所占的比重较小，不但品种较少，质量也不够理想。随着人民生活水平的提高，群众不仅对应用广泛的食品香料、化妆品香料等有了更高的要求，而且已把香料提到营养、保健的高度；国外也已开展用芳香物质治疗疾病方面的研究。我国地大物博，天然香料资源极其丰富，从西南到东北各有其特色，急待开发。同时，为了满足广大群众对香料日益增长的需求，已有愈来愈多的人投入芳香物质的研究和生产工作。

仪器分析的飞速发展，特别是气相色谱和色/质联用的应用，使得芳香研究工作近十年来取得了长足的进展。1976年世界所知的芳香化合物仅有750种，如今已超过3,000种，发展速度之快是惊人的。我国在这方面的的工作，由于过去的基础差，必须迎头赶上。

为此，我们选译了H·Maarse和R·Helz合著的芳香研究手册 (Handbuch der Aromaforschung) (1981年第一版)，以应读者的需要。本书一扫过去研究的旧方法，论述了崭新的技术。有原理、有具体研究方法，还收集了大量的文献资料，取材广泛，内容极其丰富。书中不仅介绍了物理方法，还结合使用了感官分析，使分析结果更为可靠，所以本书堪称香料研究大全。

书中介绍的技术方法，不仅对研究芳香物质适用，也可用于其他有关领域，如环境保护、昆虫信息素、烟草烟雾、临床检验等，国内尚无同类书籍。

为求统一，书中专有名词及术语的翻译，基本上与科学出版社出版的《英汉色谱技术词汇》和《英汉化学化工词汇》所列名

词及术语相一致；人名和地名保持了原文，以便读者能方便地查到原始文献；诸如气相色谱中使用的载体及固定相等，保留了其商品名称或缩写形式，便于查阅化学结构。

由于译者水平有限，时间匆促，译文中错误一定难免，望广大读者给予批评指正。

译 者

## 前 言

1973年, M Rothe 博士敦请C. Weurman博士——当时的荷兰全国应用自然科学研究总会中央食品研究所 (CIVO TNO)香料研究室主任——撰写关于香料研究技术的专著丛书, Weurman博士及其同事接受了这一建议。但撰写工作因 Weurman博士不幸于1975年1月去世而延宕。Weurman博士的同事在经过一番踌躇之后仍决定完成这一工作,并用了较多的时间。

中央食品研究所的芳香研究始于1956年,最初的目的是发展食品香气化学研究的分析方法和分析仪器,以及应工业生产的要求使用这些技术对复杂的香气进行剖析。虽然后来芳香研究的重点在某种程度上已转移到相反的一些方面。如恶臭、有毒物质和空气气味污染等,但严格说来,有关技术和用于食品芳香研究的技术没有什么主要差别。

从纯仪器设备建立的最初年代起,感官分析已成为芳香研究、恶臭和气味污染研究的一个组成部分了。

**荷兰中央食品研究所  
营养和食品研究室主任  
Ir. B. Krol教授**

## 原 序

本书是由荷兰中央食品研究所香料室和仪器分析室的研究人员所著。

本书的编辑和著者的任务是将有关的稿件组织在一起，并使之包括整个有关本主题内容，避免出现重复。著者及其同事仔细校阅了手稿，给予了真挚的协助，特别是埃德荷兰乳制品研究所的Ir. H. T. Badings博士。

也感谢香料室和仪器分析室的许多同事，他们在选配插图、编排参考文献等方面给予了帮助。荷兰全国应用自然科学研究总会（TNO）翻译室在检查手稿，正确使用外语方面起了积极的作用，在此一并表示感谢。

最后，应该提及的是Mrs. J. C. de Beauveser，她积极组织并督促了手稿的打字工作。

编 辑

H Maarse

R. Belz

# 目 录

|                   |        |
|-------------------|--------|
| 第一章 绪论            | ( 1 )  |
| 参考文献              | ( 4 )  |
| 第二章 食品挥发性物质的分离和浓缩 | ( 5 )  |
| 一、自产品相直接分离和浓缩     | ( 5 )  |
| (一) 导言            | ( 5 )  |
| (二) 样品的选择和预处理     | ( 7 )  |
| (三) 挥发性物质的分离      | ( 8 )  |
| 1. 概述             | ( 8 )  |
| 2. 方法的选择          | ( 9 )  |
| 3. 蒸馏             | ( 13 ) |
| 4. 提取             | ( 21 ) |
| 5. 蒸汽蒸馏/提取        | ( 26 ) |
| 6. 关于回收数据         | ( 29 ) |
| (四) 挥发性物质的浓缩      | ( 30 ) |
| 1. 稀水溶液           | ( 30 ) |
| 2. 稀有机溶液          | ( 36 ) |
| 3. 新化合物的形成        | ( 41 ) |
| (五) 挥发性物质的组分离     | ( 41 ) |
| (六) 分析步骤的感官评定     | ( 44 ) |
| 二、自蒸气相分离和浓缩       | ( 46 ) |
| (一) 导言            | ( 46 ) |
| (二) 取样            | ( 47 ) |
| 1. 产品上部取样         | ( 47 ) |
| 2. 通气法            | ( 49 ) |

|                     |         |
|---------------------|---------|
| (三) 收集 .....        | ( 51 )  |
| 1. 冷却 .....         | ( 51 )  |
| 2. 吸附 .....         | ( 53 )  |
| 3. 液体吸附 .....       | ( 56 )  |
| (四) 再生和浓缩 .....     | ( 57 )  |
| 1. 冷阱再生和浓缩 .....    | ( 57 )  |
| 2. 吸附阱再生和浓缩 .....   | ( 58 )  |
| 3. 液体吸附阱再生和浓缩 ..... | ( 60 )  |
| 参考文献 .....          | ( 61 )  |
| <b>第三章 分离</b> ..... | ( 71 )  |
| 一、色谱法原理 .....       | ( 71 )  |
| 二、气相色谱法 .....       | ( 73 )  |
| (一) 理论 .....        | ( 73 )  |
| 1. 保留时间 .....       | ( 73 )  |
| 2. 分离效率 .....       | ( 74 )  |
| 3. 分辨率 .....        | ( 76 )  |
| (二) 填充柱 .....       | ( 77 )  |
| (三) 毛细管柱 .....      | ( 81 )  |
| 1. 概述 .....         | ( 81 )  |
| 2. 金属毛细管柱 .....     | ( 82 )  |
| 3. 多孔层开管柱 .....     | ( 84 )  |
| 4. 玻璃毛细管柱 .....     | ( 84 )  |
| (四) 检测器 .....       | ( 89 )  |
| (五) 进样和衍生化 .....    | ( 93 )  |
| 1. 概述 .....         | ( 93 )  |
| 2. 蒸气进样和注射 .....    | ( 94 )  |
| 3. 液体的注射 .....      | ( 95 )  |
| 4. 固体和GC馏分的注射 ..... | ( 100 ) |
| 5. 衍生化 .....        | ( 103 ) |

|                                                        |         |
|--------------------------------------------------------|---------|
| (六) 定性分析 .....                                         | ( 106 ) |
| 1. 概述 .....                                            | ( 106 ) |
| 2. 保留数据 .....                                          | ( 106 ) |
| 3. 附录 .....                                            | ( 109 ) |
| (七) 定量分析 .....                                         | ( 112 ) |
| 1. 概述 .....                                            | ( 112 ) |
| 2. 取样 .....                                            | ( 112 ) |
| 3. 回收率测定 .....                                         | ( 112 ) |
| 4. 计算方法 .....                                          | ( 113 ) |
| 三、液相色谱法 .....                                          | ( 115 ) |
| (一) 导言 .....                                           | ( 115 ) |
| (二) 装置 .....                                           | ( 116 ) |
| (三) 应用 .....                                           | ( 119 ) |
| 1. 食品及概况 .....                                         | ( 119 ) |
| 2. 芳香物质研究 .....                                        | ( 120 ) |
| 四、薄层色谱法 .....                                          | ( 122 ) |
| (一) 导言 .....                                           | ( 122 ) |
| (二) $R_F$ 、 $^nR_F$ 和 $R_M$ 的定义以及 $R_F$<br>值的标准化 ..... | ( 123 ) |
| (三) 色谱板的制备方法 .....                                     | ( 127 ) |
| 1. 非浸渍板的制备 .....                                       | ( 127 ) |
| 2. 浸渍板的制备及银离子浸渍薄层板 .....                               | ( 127 ) |
| 3. 以乙酰纤维素为固定相的薄层板 .....                                | ( 131 ) |
| 4. 反相色谱 .....                                          | ( 135 ) |
| (四) 精油分析 .....                                         | ( 139 ) |
| (五) 衍生物的分析 .....                                       | ( 143 ) |
| 1. 蒸汽蒸馏分离法 .....                                       | ( 144 ) |
| 2. 衍生化过程 .....                                         | ( 147 ) |
| 3. 酸、胺、醇衍生物的分 离 .....                                  | ( 151 ) |

|                              |                |
|------------------------------|----------------|
| 4. 羰基化合物衍生物分离 .....          | ( 157 )        |
| (六) 鉴定和定量测定 .....            | ( 171 )        |
| 1. 鉴定 .....                  | ( 171 )        |
| 2. 定量测定 .....                | ( 171 )        |
| 参考文献 .....                   | ( 174 )        |
| <b>第四章 鉴定</b> .....          | <b>( 188 )</b> |
| 一、引言 .....                   | ( 188 )        |
| 二、质谱法 .....                  | ( 191 )        |
| (一) 导言 .....                 | ( 191 )        |
| (二) 气相色谱法和质谱法(GC/MS)联用 ..... | ( 193 )        |
| 1. 概述 .....                  | ( 193 )        |
| 2. GC/MS连接器 .....            | ( 195 )        |
| 3. 质谱信号的检测和记录 .....          | ( 200 )        |
| (三) 方法和应用 .....              | ( 202 )        |
| 三、红外光谱法 .....                | ( 215 )        |
| (一) 原理 .....                 | ( 215 )        |
| (二) 微量取样 .....               | ( 218 )        |
| (三) GC-IR直接联用 .....          | ( 221 )        |
| 四、其他波谱法 .....                | ( 222 )        |
| 1. 拉曼光谱 .....                | ( 222 )        |
| 2. 核磁共振谱 .....               | ( 223 )        |
| 3. 紫外光谱 .....                | ( 225 )        |
| 五、反应气相色谱法 .....              | ( 225 )        |
| (一) 导言 .....                 | ( 225 )        |
| (二) 扣除色谱 .....               | ( 226 )        |
| 1. 羰基化合物 .....               | ( 227 )        |
| 2. 醇 .....                   | ( 230 )        |
| 3. 羧酸和酯 .....                | ( 230 )        |
| 4. 含硫化合物 .....               | ( 231 )        |

|                             |         |
|-----------------------------|---------|
| 5. 其他形式的扣除气相色谱 .....        | ( 231 ) |
| (三) 氢反应 .....               | ( 232 ) |
| 1. 概述 .....                 | ( 232 ) |
| 2. 氢化反应 .....               | ( 233 ) |
| 3. 微量脱氢反应 (芳构化) .....       | ( 234 ) |
| 4. 氢解 (碳架色谱) .....          | ( 236 ) |
| (四) 臭氧分解 .....              | ( 240 ) |
| (五) 其他形式的反应色谱 .....         | ( 242 ) |
| (六) 结论 .....                | ( 244 ) |
| 六 选择检测 .....                | ( 244 ) |
| (一) 导言 .....                | ( 244 ) |
| (二) 芳香物质研究所用的选择性检测器 .....   | ( 247 ) |
| 1. 氮特定检测器 .....             | ( 247 ) |
| 2. 硫特定检测器 .....             | ( 255 ) |
| 3. 其他化合物的选择检测器 .....        | ( 261 ) |
| (三) 芳香物质研究中选择检测的应用 .....    | ( 262 ) |
| 1. 含氮化合物 .....              | ( 262 ) |
| 2. 含硫化合物 .....              | ( 264 ) |
| 3. 含氮和含硫化合物 .....           | ( 269 ) |
| 4. 其他化合物 .....              | ( 270 ) |
| (四) 芳香物质研究中选择检测重要性的评定 ..... | ( 277 ) |
| 参考文献 .....                  | ( 282 ) |
| 第五章 感官分析和仪器分析的配合 .....      | ( 300 ) |
| 一、引言 .....                  | ( 300 ) |
| 二、对仪器分析的指导 .....            | ( 301 ) |
| (一) 样品 .....                | ( 301 ) |
| (二) 分离物和浓缩物 .....           | ( 302 ) |
| (三) 色谱流出物 .....             | ( 303 ) |
| (四) 色谱馏分 .....              | ( 305 ) |

|                           |              |
|---------------------------|--------------|
| (五) 鉴定的化合物和合成混合物.....     | (305)        |
| 三、气味测定.....               | (306)        |
| (一) 导言.....               | (306)        |
| (二) 检测性.....              | (306)        |
| 1. 概述.....                | (306)        |
| 2. 阈值测定.....              | (307)        |
| (三) 强度.....               | (309)        |
| (四) 质量.....               | (310)        |
| 1. 概述.....                | (310)        |
| 2 描述分析.....               | (310)        |
| (五) 可接受性.....             | (313)        |
| 四 结尾语.....                | (314)        |
| 参考文献.....                 | (315)        |
| <b>第六章 其他研究领域的应用.....</b> | <b>(322)</b> |
| 一、引言.....                 | (322)        |
| 二、气味污染研究.....             | (322)        |
| 三、昆虫信息素研究.....            | (328)        |
| 四、烟草烟雾.....               | (329)        |
| 五、挥发性亚硝胺.....             | (332)        |
| 六、医药上的应用.....             | (333)        |
| 参考文献.....                 | (335)        |
| 本书缩写附录.....               | (337)        |

# 第一章 绪 论

香气研究，其目的之一就是鉴定食品香气中起作用的化合物。这些化合物大多数浓度很低，20多年前，没有现代化仪器来进行香气研究，鉴定这些化合物是比较困难的。50年代中期至60年代中期，鉴定化合物侧重于数量，此间气相色谱的发展以及其后的色谱/质谱联用 (GC/MS)，极大地加快了香气研究的速度 (图1-1)。但是，非常遗憾，一些新近鉴定出的化合物，对于产品的气味来说，都是不很重要的。

从60年代末期起，鉴定工作开始系统化，并且由于正确使用感官评价的作用，真正重要的化合物愈来愈多地被鉴定出来。如果概括一下已研究过的所有食品挥发性物质，将会看到已经取得的令人满意的结果。图1-1所示，表明近年来已鉴定的化合物数目有了明显的增加。

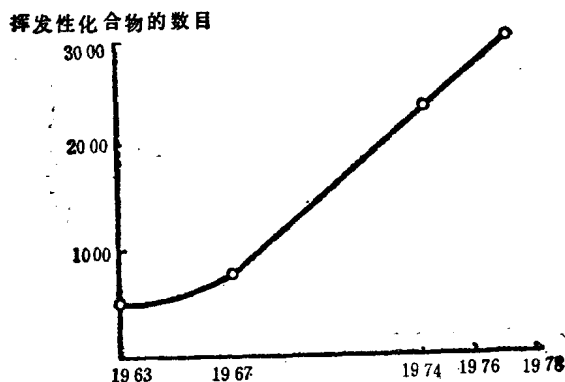


图 1-1 已报道的食品挥发性化合物的数目<sup>(1)</sup>

本书所述的许多技术和方法，是专门为食品气味成分研究而特别设计的，从以下几点可以明显看到这个应用领域的特性：

- 食品中的挥发性物质数目很多。
- 挥发性物质的物理性质、化学性质、存在浓度（皮克~毫克/公斤产品）各不相同。
- 对于气味起决定因素的成分常处于低浓度范围。
- 香气组分的定量比例常较个别成分的作用更为重要。
- 许多成分从原有的环境中单离出来后常不稳定。某些食物需被视为活体系，其气味化合物的定性和定量组成由生物化学过程来调节，如过程受到干扰（如用脂肪浸渍的分离过程）一般会導致比例改变。
- 对比于其他分析领域，产品散发出的蒸气中的浓度是最重要的，而不是产品内的浓度。
- 挥发性化合物的鉴定和测定，可使用仪器；但评价其对产品气味的真正作用，只有使用人类的鼻子。

香气研究方法论的手册，于1971年出版<sup>[2]</sup>。著者在序言中特别提到：“气味研究是一个有生命力并在迅速起变化的领域。无疑，在本书与读者见面时，又有许多新的进展”。时隔七年，确实可以说，其后的发展从未间断。在这段时期里，工作集中于①气味化合物形成的机理；②食品中化合物的浓度与其上部气相化合物浓度的关系；③建立新方法估价产品质量时，感官对仪器分析的关系。在色谱技术方面，用玻璃毛细管柱代替了不锈钢柱；香气研究开始使用高效液相色谱、色谱/质谱联用，进一步扩展到与计算机联合使用。

本书将相继叙述下列内容：

- 挥发性化合物的分离和浓缩；
- 各种分离方法；
- 挥发性组成的鉴定方法；
- 感官分析逐步控制仪器分析过程。

本书虽致力于挥发性化合物的分析，但应提醒读者注意的是，除香气外，食品的味对于食品的质量也是同等重要的。

本书将主要集中在讨论近期的发展和应用；理论方面仅作了归纳性的说明。对于基础知识，读者可参考各种手册、例证材料，一般引自气味化合物的分析，仅在无恰当的例子可举时，才引用其他研究领域的材料。

本书对薄层色谱的论述，比其他方法广泛，因而也用了著者研究室中未发表的材料。

关于感官分析，将出版专论，因而本书感官分析一章，仅限于与仪器分析的逐步控制有关的各方面，从进样直到纯化化合物的最后鉴定。用感官指导仪器分析是十分重要的，下面的例子可以说明：能被感官察觉的成分，经气相色谱法分离出来后，常被浓度高得多的其他成分重迭，因而不能被检测出来。

最后一章涉及研究方法的应用。本书所述的方法可用于与香气研究本身多少有关的其它研究领域，即臭味、环境恶气、信息素、烟草烟雾的香气及毒物、挥发性有毒化学品以及临床化学等。

感官领域的术语，如气 (ordour)、味 (flavour) 和芳香 (aroma)，过去曾为香气化学家所误用，因而常常引起混乱。因为起初他们的兴趣是在物质的物理性质和化学性质方面，常不注意仔细选择术语去描述被分离的成分或馏分的感官性质。使用共同“语言”将有益于仪器分析者和感官分析者之间的合作。近年来也曾试图给这些术语以明确的定义，并放弃使用某些术语。英国标准化协会 (B. S. I.) 已发表了一术语的综合列表<sup>[4]</sup>，期待国际商议的结果（同时产生了两个国际标准和—个国际标准草案<sup>[5]</sup>），其中一些术语如下：

嗅——使用嗅觉器官的感觉试验

气 (味) ——1) 通过嗅觉器官察觉挥发性物质的感觉

2) 上述挥发性物质引起的特殊感觉的质量

香气——使人心旷神怡的气味

味觉——1)由于某些可溶性物质的存在，通过味蕾而察觉到的感觉

2)由于这些物质而引起的特殊感觉的质量

(香)味——味和气的结合，可受痛、热、冷（例如佐料、薄荷醇）等感觉以及触觉的影响

臭味——非典型的风味，通常与腐败有关

腐臭——与产品不相干的气或味

以后各章将沿用这些定义。

### 参考文献

1. STRATEN, S. VAN, FL. DE VRIJER and J. C. DE BEAUVESSE, *Volatile Compounds in Food*, 4th ed., Central Institute for Nutrition and Food Research TNO, Zeist, The Netherlands 1977, pp. 325 and first supplement to this 4th edition.
2. TERANISHI, R., S. HORNSTEIN, PH. ISSENBERG and E. L. WICK, *Flavor Research, Principles and Techniques*, Marcel Dekker, Inc., New York 1971, pp. 315.
3. —, Sensory analysis, Vocabulary, Part I, International Standard ISO 5492/I-1977, Part II, International Standard ISO 5492/II-1978, Part III, Draft International Standard ISO/DIS 5492/III-1978
4. —, Glossary of terms relating to sensory analysis of food BS 5098: 1975