

目 录

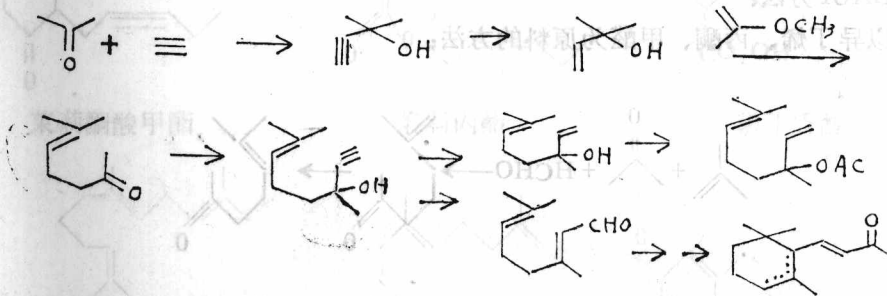
| | |
|---------------------------------|---------------|
| 新合成香料从何而来..... | 黄致喜 (1) |
| 国外香料、化妆品工业生产动向..... | 刘景华 (10) |
| 精油和花香成分的分析..... | 马娅萍、孙守威 (18) |
| 环状糊精及其在香料化妆品工业、食品工业等行业中的应用..... | 田家乐 (22) |
| 对发展我省日用化妆品的探讨..... | 马宝岐 (28) |
| 西北地区野生植物芳香油的研究..... | 魏明山 (30) |
| 陕西秦巴山地的芳香植物..... | 张振万 (35) |
| 雄性激素诱导林麝分泌麝香的作用..... | 汪建隆等 (38) |
| 家养林麝年产麝香和麝香酮含量..... | 汪建隆等 (42) |
| 白术化学成分的研究..... | 王燕生等 (45) |
| 关于天然香料基地发展意见..... | 渭南垦区管理处 (47) |
| 试谈秦巴山区野生芳香植物资源的开发利用..... | 周恒寅, 徐元康 (52) |
| 赴德考察天然香料生产技术和设备的报告..... | 周恒寅 (55) |
| △陕西省轻工协会香料学会科技咨询服务范围△ | |

新合成香料从何而来

黄致喜

合成香料是近一百多年来发展起来的，它与天然有机化合物的研究密切相关。在上世纪内，化学家们分别合成了苦杏仁中的苯甲醛、黑香豆中的香豆素、香荚兰豆中的香兰素等，以及本世纪二十年代对麝香酮结构的测定等，都是合成香料发展史中重要的篇章。随着有机化学的发展和对天然精油的深入研究，合成香料逐渐形成了一个重要的工业生产体系。长期以来，合成香料的生产极大程度上依赖于天然精油的生产，如重要萜类香料芳樟醇、香叶醇、香茅醛、柠檬醛、紫罗兰酮类、香茅醇、羟基香茅醛等均得自芳樟油、柠檬草油、香茅油、山苍子油等。但由于天然精油的生产、价格、质量等受自然条件的制约，迫使香料化学家们从资源充沛的廉价原料来合成上述各种香料，五十年代以来相继出现了：

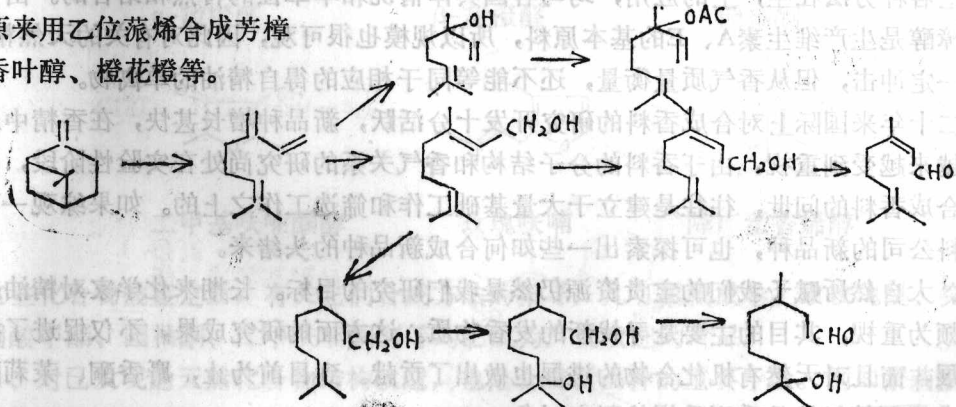
1、Hoffmann La Roche方法



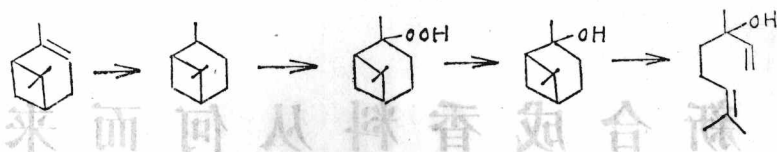
瑞士Givanfan公司属于这一财团，因此，它在生产上利用大量合成芳樟醇及有关衍生物。

2、Glidden方法：

原来用乙位蒎烯合成芳樟醇、香叶醇、橙花橙等。



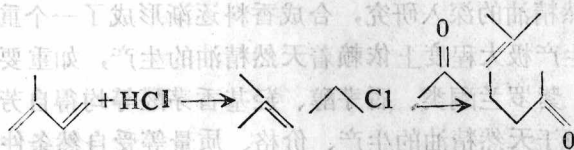
但是这一方法，目前已被下列方法所代替：



由于这工艺利用资源更为充沛的甲位蒎烯，而且三废减少，更有发展前途。据报导美国SCM公司在乔治亚州考隆那岛投资了2900万美元，建立了以此法生产芳樟醇为主产品的工厂。

3、Rhodia方法：

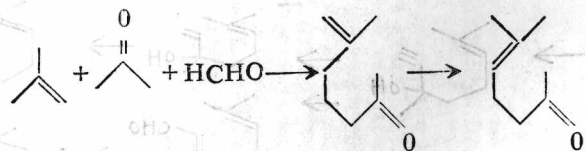
这是以异戊二烯为原料的工艺，制得中间体甲基庚烯酮后再合成其它萜类香料：



Rhodia厂在七十年代初曾发生过一次事故而停产。日本Korary公司目前也有用异戊二烯生产的萜类香料产品。

4、BASF方法：

这是以异丁烯、丙酮、甲醛为原料的方法：

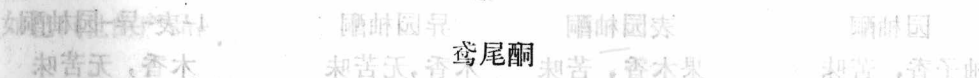
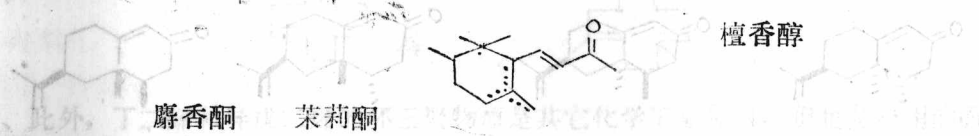
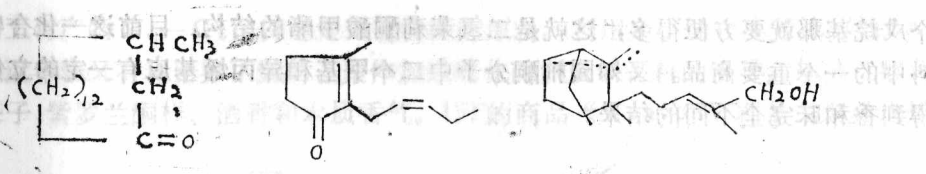


反应要求在较高的压力和温度下进行，笔者于1982年底访问该公司时，据告由于得率较低，此法已为乙烯丙酮法所代替。

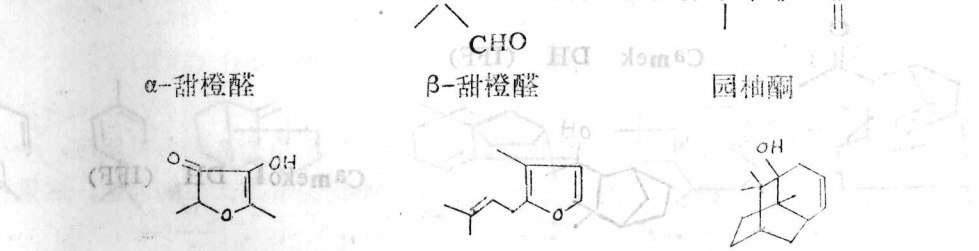
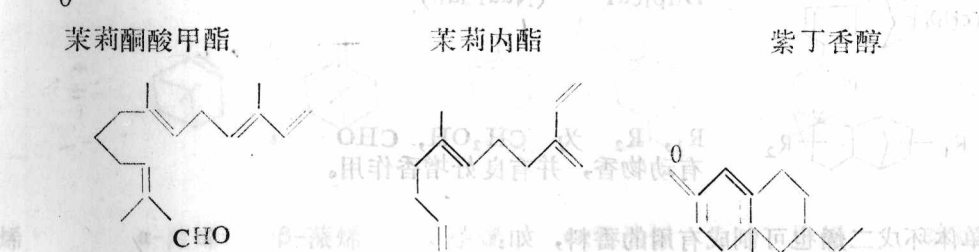
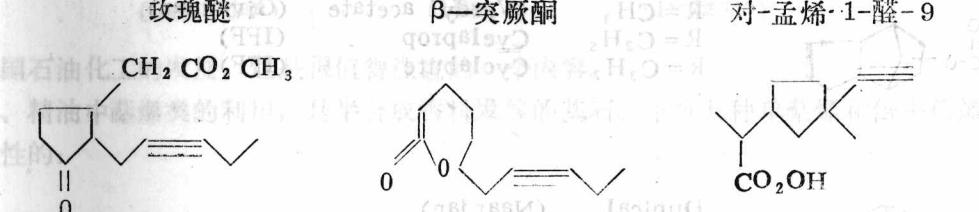
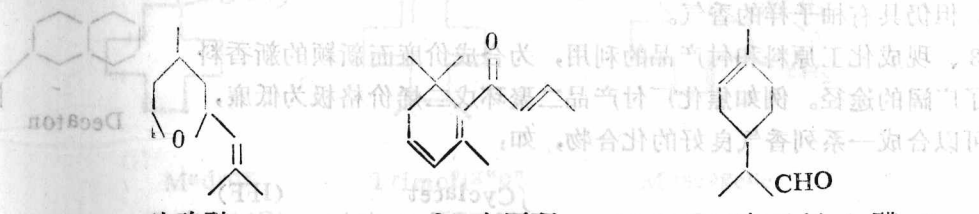
以上各种方法在生产上的应用，均与各国具体情况和本单位的特点相结合的。由于其主产品芳樟醇是生产维生素A、E的基本原料，所以规模也很可观，因此对有关的天然精油生产，有一定冲击，但从香气质量衡量，还不能等同于相应的得自精油的单离物。

近二十年来国际上对合成香料的研究开发十分活跃，新品种增长甚快，在香精中所起的作用也越来越受到重视。由于香料的分子结构和香气关系的研究尚处在实验性阶段，因此一个新的合成香料的问世，往往是建立于大量基础工作和筛选工作之上的。如果综观一下国外几大香料公司的新品种，也可探索出一些如何合成新品种的头绪来。

1、大自然所赋予我们的宝贵资源仍然是我们研究的目标。长期来化学家对精油成份的研究，颇为重视，其目的主要是寻找新的发香物质。这方面的研究成果，不仅促进了香料工业的发展，而且对天然有机化合物的进展也做出了贡献。到目前为止，麝香酮、茉莉酮、檀香醇、鸢尾酮等仍然是受到重视的研究对象。



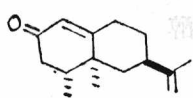
随着近代分析技术和四谱分析仪器的进步，许多精油中微量而有香气的成份已被检出并用不同方法合成，其中最令人发生兴趣的有：



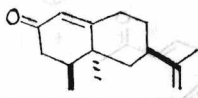
自从这些化合物被鉴定后，有关它们合成方法的报导，几可累积成卷，象玫瑰醚、突厥酮、茉莉酮酸甲酯、园柚酮、二甲呋喃酮醇等均已成为广受欢迎的产品。

2、对已发现的天然化合物结构改造，也是合成新品种的重要手段。例如茉莉酮酸甲酯分子中的侧链戊烯基要有一个顺式的碳—碳双键，这就给合成带来了困难和复杂性；如果换

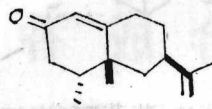
上一个戊烷基那就要方便得多，这就是二氢茉莉酮酸甲酯的结构。目前这一化合物已成为合成香料中的一个重要商品。又如园柚酮分子中二个甲基和异丙烯基应有一定的立体位置，否则就得到香和味完全不同的结果。



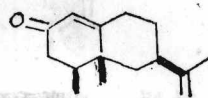
园柚酮
柚子香，苦味



表园柚酮
果木香，苦味



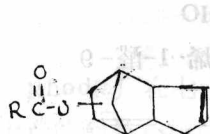
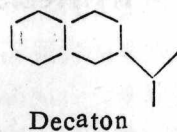
异园柚酮
木香，无苦味



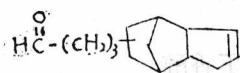
4-表-异-园柚酮
木香，无苦味

因此，奇华顿公司就出了名为 Decaton 的产品，它的结构显然是大为简化，但仍具有柚子样的香气。

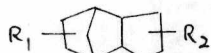
3、现成化工原料和付产品的利用，为合成价廉而新颖的新香料开辟了广阔的途径。例如焦化厂付产品二聚环戊二烯价格极为低廉，从它可以合成一系列香气良好的化合物，如：



R = CH₃ { Cyclacet (IFF)
R = C₂H₅ { Verdyl acetate (Givaudan)
R = C₃H₇ { Cyclaprop (IFF)
 Cyclabute (IFF)

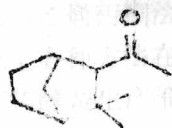


Dupical (Naardan)

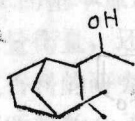


R₁, R₂ 为 CH₂OH, CHO
有动物香，并有良好增香作用。

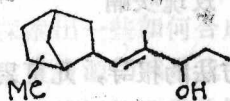
自其单体环戊二烯也可制成有用的香料，如：



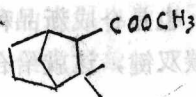
Camek DH (IFF)



Camekol DH (IFF)



檀香木香气(高砂)
(自甲基环戊二烯)

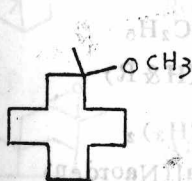


Cistculate (Naardan)

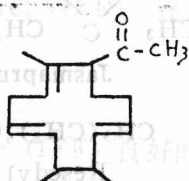
石油加工付产物C₄—C₅馏份也是很有价值的原料。利用异丁烯合成芳樟醇的BASF法已如前述。近年来又有利用异丁烯的三聚体加以酰化而制成新香料的报导，如其乙酰化物具有龙涎、果子、紫罗兰酮样、酒香和木质香气。IFF的商品“Koavon”则是二聚异戊烯的乙



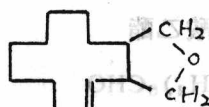
酰化物、此外，丁二烯和异戊二烯的环三聚物原是其它化学工业原料，但也是有用的香料中间体，如已问世的产品：



Madrox
(Givandan)



Trimofix "o"
(IFF)



Muscogene
(Dragoco)

随着我国石油化工的发展，这是很值得注意的一个内容。

4、精油中萜烯类的利用，是半合成香料发展的基石。下列几种单萜烯和倍半萜烯是最有代表性的：



月桂烯



α-蒎烯



β-蒎烯



苧烯



α-松油烯



皆烯



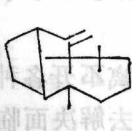
坎烯



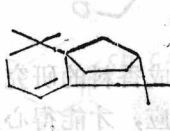
罗勒烯



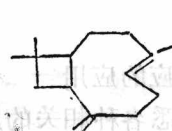
别罗勒烯



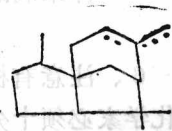
长叶烯



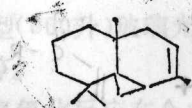
异长叶烯



石竹烯



柏木烯



罗汉柏烯

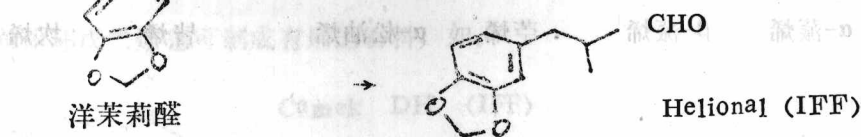
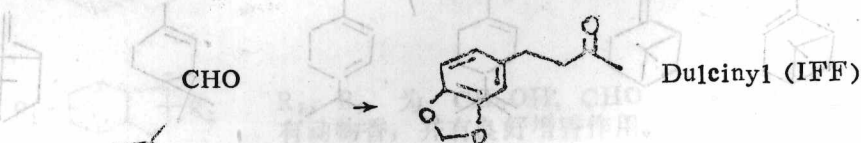
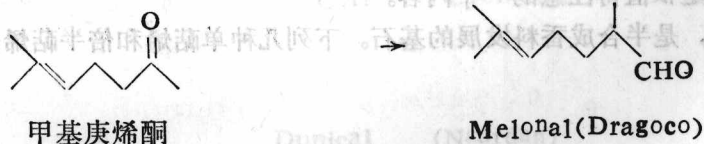
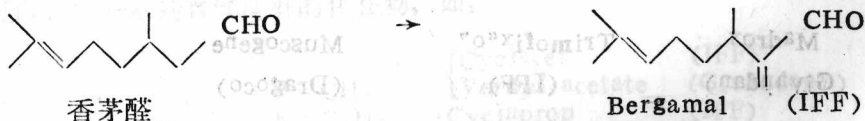
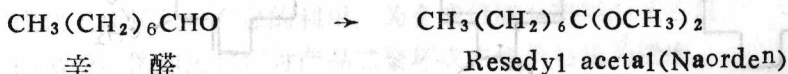
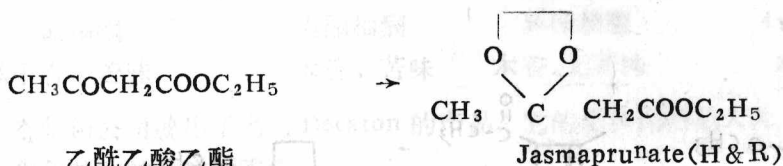
有关它们的制品已有较多的系统报导，这里不再赘述。

5、从传统的一些合成香料出发，在结构作一定改变后又获得一批新的品种，例如：



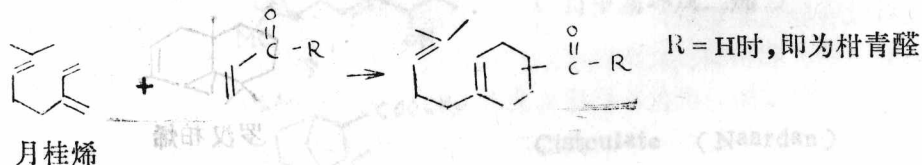
苯乙醛

Neofolial(Naardan)

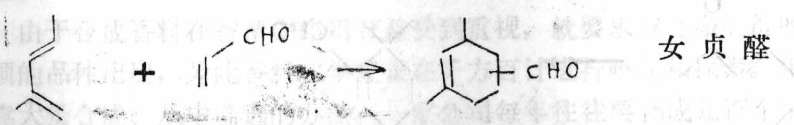


6、注意有机反应的应用 合成香料的研究和生产离不开各种有机反应，一个合成香料化学家必须十分熟悉各种相关的反应，才能得心应手地去解决面临的问题。这里仅指出若干近年来受到广泛应用或已被重视的反应。

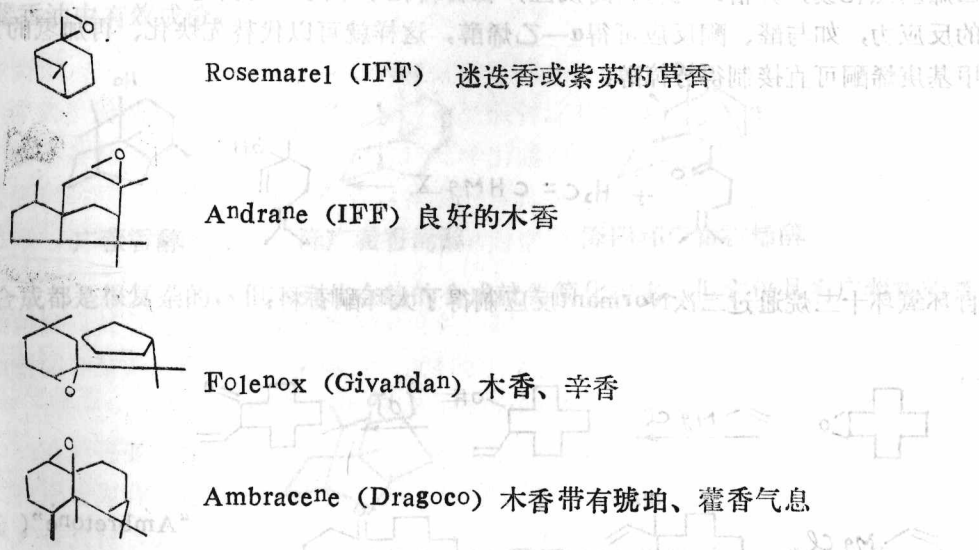
①Diels—Alder反应 这是个较老的反应，但目前已在一系列新品种的试制中受到重视。例如：



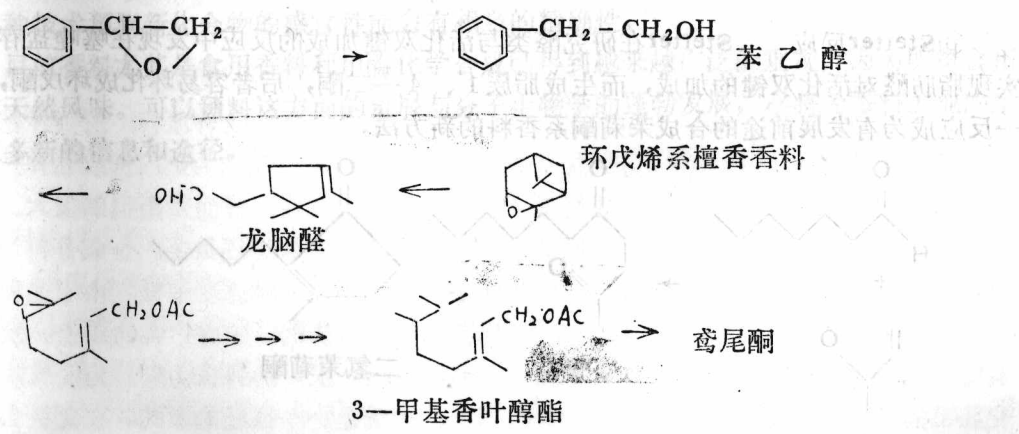
除上述外，像 W. H. G. 瓦氏 (W. H. G. Voss) 和 R. B. 罗宾逊 (R. B. Robinson) 等科学家，曾对许多香料化合物的合成进行了研究，得出了许多新的反应。



② 环氧化 由于近年来发现有不少香料是环氧化合物，有些是重要中间体，因此在工业上选用一种安全而有效的环氧化剂是一个很重要的问题。下列几个香料是环氧化合物的代表：



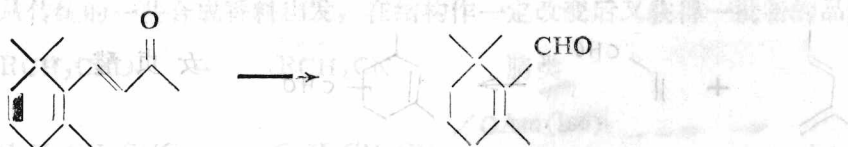
下列几个是重要中间体：



③ 光氧化 利用单线态氧的氧化反应已成为有机合成中的重要手段。利用染料作敏化剂的光氧化法操作简单、几无公害，其反应也非一般化学氧化法可相比，因此越来越受到香料工作者的重视。联邦德国 Dragoco 香料厂中即有大型(800升)玻璃光氧化反应器 10 台，用以生产玫瑰醚、桃金娘烯醇、孟烯-1-醇-4、橙花醚等。

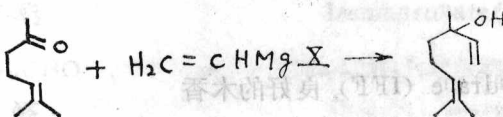
④ 臭氧化 由于工业用臭氧发生器的生产，使臭氧化反应在合成香料中的应用成为可能。日本高砂香料公司和上海香料二厂均已用于洋茉莉醛的生产。同样从乙位紫罗兰酮可以

获得乙位坏柠檬醛:

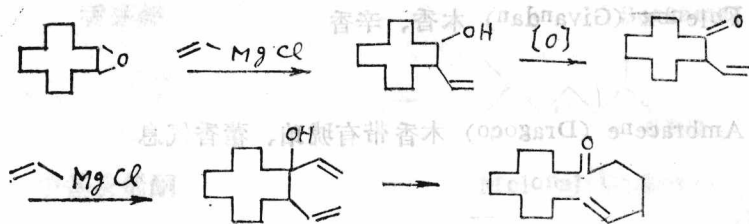


它是合成突厥酮的重要原料。

⑤Normant反应 Normant在五十年代用四氢呋喃、四氢吡喃等溶剂成功地制得了乙烯基氯化镁，并借此进行格氏反应，在香料化学中的应用引起了重视。这一试剂有相当强的反应力，如与醛、酮反应可得 α -乙烯醇，这样就可以代替先炔化、再加氢的方法。如自甲基庚烯酮可直接制得芳樟醇:



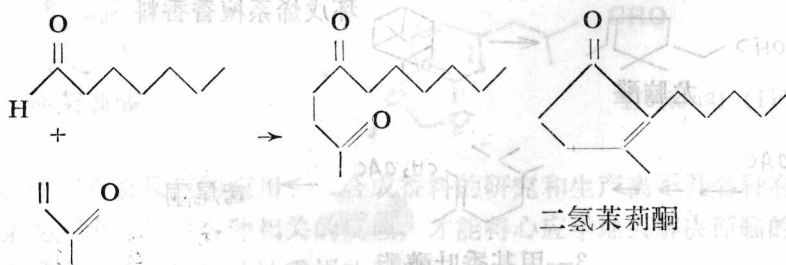
自环氧十二烷通过二次Normant反应制得了大环酮香料:



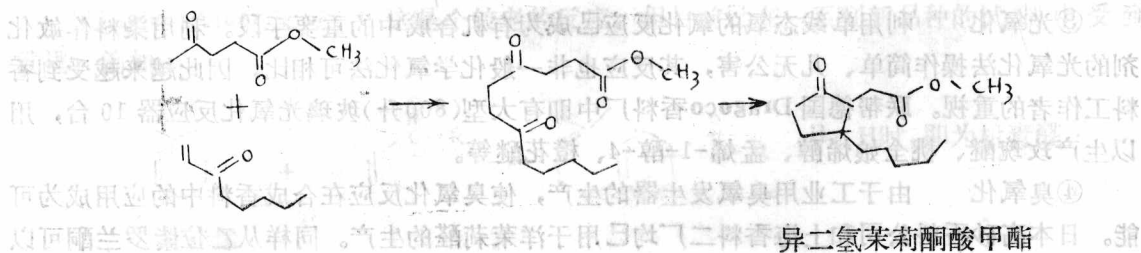
“Ambretone”(高砂)

“TM-Z”(曾田)

⑥Stetter反应 Stetter在研究醛类与活化双键加成的反应中发现在噻唑盐存在下可实现脂肪醛对活化双键的加成，而生成脂族1、4-二酮，后者容易环化成环戊酮，因此这一反应成为有发展前途的合成茉莉酮系香料的新方法。



二氢茉莉酮

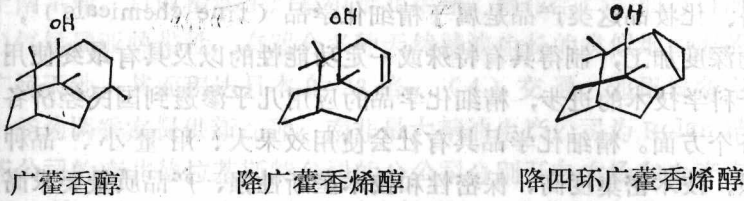


异二氢茉莉酮酸甲酯

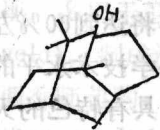
除上述外，象Wittig反应、Carroll反应、Robinson annelation等都是应用较多、值得注意的反应。

展望 由于合成香料在香精中作用日益受到重视，就要求有更多的价廉物美、工艺简便、香气新颖的品种出现，为此香料化学家正在千方百计进行研究和探索。但到目前为止，主要还是依靠大量合成、从中筛选的办法。一家公司每年往往要合成几百个结构不同的化合物，但真正能成为商品的只有少数几个。为了事半功倍地进行工作，他们正从下列几方面进行研究：

1 从某特定的香料分子结构，进行改造，观察香气的变化，以寻找较易合成的新化合物，例如广藿香油中有效成份：



它们的合成都是很复杂的，但下列化合物的合成就要简化得多，但它仍具有广藿香的香气：



2、电子计算机的应用将为香气和分子结构之间关系的研究提供有力的武器。美国 IFF 公司正在应用图象识别技术 (Pattern Recognition technigue) 研究麝香香型化合物，并认为利用这种技术预测新化合物的感官性能会有相当的精确性。

3、目前香料尤其是食用香料利用酶化学合成已得到越来越广泛的重视，因为所得食用香料具有天然风味。可以预料这方面的进展与分子生物学的蓬勃发展，必将为香料工业的生产提供更多新的信息和途径。

国外香料化妆品工业生产动向

刘景华

(一) 前言

我们香料、化妆品这类产品是属于精细化学品 (fine chemicals), 所谓精细化学品系指通过化工的深度加工, 制得具有特殊或一定功能性的以及具有最终使用性能的化学品而言。当前由于科学技术的进步, 精细化学品的应用几乎渗透到国民经济各个部门和人民物质文化生活的各个方面。精细化学品具有社会使用效果大、用量小、品种牌号多、花样翻新快、专业性强、技术密集度高、保密性和技术垄断性强、产品质量要求高、附加价值大、创造利润好等多许特点。

70年代“石油危机”以来, 发达国家的化学工业发展重点已先后转向到精细化工, 并把加强产品的国际竞争能力作为发展的主要目标。80年代初, 美国、西德等国精细化工品产值约占化工总产值的40%以上, 预测到2000年将达到60%左右。

发达国家对香料化妆品这类精细化工科学技术水平的发展, 主要表现在: (1) 充分发挥原料和技术上的优势, 较快的开发和生产具有特色的天然香料、合成香原料、香精以及加香产品; (2) 寻找廉价稳定的精细和化工原料, 加工深度较高, 讲究香气质量, 注意原料的综合利用, 降低成本, 提高竞争能力; (3) 极力使产品品种多样化、系列化, 十分重视产品加工应用技术, 扩大应用范围, 从而能较快地开辟和占领市场; (4) 注意三废治理, 污染问题缩小到最低限度, 做到基本解决。

香料工业包括天然香料、合成香料以及香精三个主要部分。无论天然香料还是合成香料都要求它们能提供香气好、价格实惠、质量稳定、能稳定供应的香原料, 使得香精生产具有特色, 有一定的竞争能力和良好的加香效果, 从而使加香产品成为热门货或名牌产品。

与国外香料工业相比, 我国香料工业虽然已有一定规模, 然而差距仍然很大。我国天然精油出口量虽然很大, 但销售价格偏低, 在国际市场上竞争力还很差。合成香料出口虽然在逐步扩大, 但新的单体合成香料仍然处于仿制阶段, 而且试制速度很慢。由于品种少, 影响香精的质量, 使得香精的出口少, 打不开局面, 同时也影响了加香产品的质量。陕西轻工协会香料学会的成立, 汇集省内外大专院校、科研单位、工厂的科技力量, 为发展陕西香料、化妆品的生产共聚一堂, 切磋琢磨, 共同探讨, 的确是一个很好的形式。在此机会, 除了向各位代表学习之外, 能向大会就国外香料生产发展动向作点滴介绍, 实感高兴。

(二) 天然香料的新动向

(甲) 天然香料基地发展的趋势

英国热带作物研究所工业开发部的 Robbins 对近几年的天然精油发展作了概括。他说: 从多方面来看, 世界天然精油的生产贸易形势处于从来未有的不利局面, 这是受到世界衰退的经济冲击的不景气的影响所致。自从七十年代石油危机以来, 带来生活指数的提高, 都是

由于农业生产费用的增加和物价上涨的缘故。在这种不景气的情况影响下，天然香料生产出现以下几种倾向。

- 1、国际精油价格上涨，供应不够稳定；
- 2、精油生产地区的重新布局；
- 3、精油生产设备逐步趋向于合作化和现代化、大型化；
- 4、联营、合办工厂控制天然香料基地的生产。

根据这一情况仅就非洲、印度天然香料发展情况略述如下：

(乙) 南非天然精油生产

近年来，欧洲和美国香料界对南非天然精油的生产发展极为重视，其原因：(1)从地理上南非大陆位于南半球，目前精油生产集中于北半球，南非生产精油与目前生产区提供不同的收获期；(2)气候属亚热带性，有适合多种天然精油生长的类似地中海的气候；(3)有适合发展农业的广阔天地，其面积达日本的33倍；(4)交通、通讯设备完全；(5)南非特产植物较多，能为调香家提供新品种。南非最大精油生产公司为Rolan精油公司。另外属于南非最大制药公司的南非德拉基斯特公司的分公司分别开办农场和生产精油工场，并通过法国格拉斯Cavallier Freves公司向世界市场出售。南非生产的品种有：(1)茉莉(Jasmin)，这在南非很重要；(2)金合欢(Cassie)，世界各地有减产，而南非在增加；(3)万寿菊(Tagete)，Rolan公司生产的万寿菊油占世界用量的主要部分。这一品种价格低廉，香气强烈，很受人们重视。多用于卫生用品、香波的加香，在食品香精中常在苹果香精中使用。(4)金盏花(Marigold)，制成油膏和净油使用；(5)橙叶(Pef, tgrain)南非橙叶油质量极好，全部给法国调香师包购；(6)鼠尾草(Salvia Stemophylla)，法国调香师认为有良好清香香气；(7)蜡菊(Helichrysum Thileneatum)又称为Kalea，用石油醚萃取制成的，富有果香，能用在所有香精配方中，如在茉莉配方中使用2~3%可赋予天然感；(8)River Plant是从B.uddleia salvifolia用溶剂萃取制得，系有欧洲人喜欢饮用的菩提树叶的茶香；(9)Vinca Rosea，它的花似茉莉呈五瓣，淡色红，香气出众，价格昂贵，有似法国风信子净油的香气，系野生品种；(10)罗勒Basilic(Ocimum Basilicum)，日本菜中使用较多，南非有仅用罗勒花水蒸汽蒸馏油的品种，和一般的罗勒油不同。

(11)烟草，巴莱种用1/3，威几尼亚种用2/3，将这两种混合的烟叶用溶剂萃取制成烟草香料。

将来南非将成为世界一大天然香料供给地。

(丙) 印度的天然精油

印度自己宣称从喜马拉雅山麓的卡什米尔至南方的北纬八度的热带，从南到北是极为适合栽培香料之国。印度自古是盛产香辛料的主要地区，而且印度檀香油早已著名于世，香茅油、柠檬草油、亚洲薄荷产量每年都在300吨以上，但是，印度土壤为吸水性强的粘土，平原地区雨季之外雨量极少，从气候、土质、地理条件来看，对香料植物栽培未必理想。因此它们的精油与国际标准品相比有不少相差之处。但是由于印度拥有廉价劳力，而且政府推行奖励栽培香料政策，在最近十年印度香料获得较大发展。但是印度精油出口并不占主要地位，主要用于国内。他们生产的品种有：(1)亚洲薄荷，1965年仅有2—3吨，目前已达300—400吨；(2)椒样薄荷，主要栽培在北方喀什米尔地区的高地，产量10吨左右；(3)香茅；香茅有爪哇种和斯里兰卡种，印度主要栽培爪哇种，产量约300—350吨；(4)香叶

产量约5吨；(5) 广藿香，原产马来西亚、新加坡，在印度生产不很良好；(6) 香紫苏，原产地中海、法国、摩洛哥、英国、美国、苏联，最初印度栽培于喀什米尔，满足国内需要；(7) 胡荽子油，引进保加利亚种在孟加拉邦很适合栽培，出口达2900吨籽；(8) 玫瑰，大马士革品种，全国产量10余公斤；(9) 大花茉莉，最初由法国引进，从杜内尔厂进口一台萃取器，但经格拉斯香料厂评定认为香气略差。以上是印度从国外引进品种。印度固有品种：(1) 柠檬草油，产量300—400吨；(2) 玫瑰香草，又称印度香叶油，出口量60—70吨；(3) 桉叶油，印度桉叶油，有含香茅醛的柠檬桉叶油，产量约10余吨；生产比较多的是兰桉，原澳大利亚产，桉叶油素含量54—62%，出口量达60—100吨。(4) 岩兰草油，年产5—10吨。质量不如印度尼西亚好。(5) 柏木油，从喜马拉雅松而得的蒸馏油，得率2—4%；(6) 檀香油，这是印度特产，它是自然林，大约在30—60年后才能提油，目前有病害，繁殖很困难，要求适当的寄生树。年产约100吨，半数国内使用，得率2.4—6.9%。

举出这两个地区天然香料情况，只能说明这两个地区是有发展前途的天然栽培地区，值得我们学习其经验。主要是(1) 发展本地区原有品种；(2) 发掘野生品种；(3) 根据地理气候条件引入新品种。看来这三点我们应该尽力而为，为发展北方天然香料基地作出贡献。

(丁) 天然萃取物的开发

在发展植物性天然香料，国外采取萃取提取其有效成分比较受人们欢迎，而且其中有很多具有生药的疗效，如西德NOVAROM公司生产廿余种天然香料萃取物，代表品种有：(1) 洋甘菊(春黄菊)萃取物(Camomille)；(2) 金缕梅(Hamamelis)萃取物；(3) Cucumber萃取物；(4) 胡萝卜籽萃取物；(5) 芦荟(Aloe)萃取物；(6) 鼠尾草萃取物；(7) 桦木(Birch)萃取物；(8) 野百里香的萃取物；(9) Jwnioer萃取物；(10) 迷迭香萃取物；(11) 海草萃取物；(12) 山金丰花(Arnica Flower)油；(13) 金盏花油；(14) Balm Mint萃取物等等。与此相类似，最近日本高砂香料厂，为了从动植物组织中采用有机溶媒提取时，由于产生乳化常发生萃取进行困难的现象，但如将该动物或植物经干燥后再萃取，挥发性成份在干燥中有损失或变质这种情况不适宜于事先干燥。为了解决这一问题，在动植物粉碎物中加入一种多孔性的硅化合物，然后在这一混合物中，再加入溶媒，则能顺利进行萃取。

(戊) 天然柑桔类香料的开发

日本钟纺化妆品公司鉴于柑桔类香料比香柠檬油、柠檬油、白柠檬油等精油中含有香柠檬烯和前香豆素等有害物质，采取了化学处理法(加氢的还原作用)，对天然香料原来所有的新鲜香气既无损害，又能开发出一种安全、优质的柑桔类香料。天然柑桔类香料在天然香料中是极为重要的品种，不仅是香水、古龙水等芳香制品的良好加香原料，而且在很多化妆品(膏霜类、化妆水、男性化妆品)中应用量较大。目前国际上有所称之为清鲜古龙水(fresh Cologne)和light cologne的，具有轻快清鲜的香气，很受人们的欢迎。这类制品中作为不可缺的成分，则是天然柑桔香料。但是这种香料使用中受到强烈太阳光线照射，皮肤上将发生皮肤炎，人们称之为光毒性，即含有pro—香豆素物质，要求除去或限制使用。采用的方法是与过去一般方法不同，将柑桔油蒸馏残渣，即含有pro—香豆素部分用吸附法进行分离，然后将这部分再经化学处理，制成安全品后合并使用。这样制成的柑桔油，既保持原油的新

鲜气味,亦能保持颜色和成分含量的原有的平衡,而且是比较安全的。能够在化妆品中安全应用的柑桔油,受到毒物学权威奥布泰库博士及原法国调香师协会会长吉·楼贝尔氏高度赞赏。而且作为利用这一新技术的新制新鲜品古龙水的二个品种(售价900~2000元)已销售市场。这一技术将获得推广。此外又如对依兰依兰油的反应性,高砂香料厂渡边氏进行了研究,在依兰依兰油中选择20种成份,对58名志愿试验者观察其反应性,研究有无接触皮炎的发生。作为研究结果将其蒸馏残渣经柱层析分离,获得了强极性部份DCF-4和异丁香酚等部份,有强的阳性率,并发现它有抗原性,将依兰依兰油的蒸馏残渣经硅胶柱层析,然后经气相层析—质谱联用仪进行了研究,并在荷兰豚身上进行过敏试验,获得成功。

(己) 油树脂的开发和生产

油树脂系用有机溶剂从辛香料中提取出的既含有挥发性的芳香物质,也含有非挥发的调物质,还包括不易挥发的倍半萜类,所以油树脂的成分远较精油成分完全。使用的有机溶剂必须经过仔细选择,以保证调味目的的成分能够提取出来,而对那些不希望要的成分加以排出或减少。在萃取完全之后,要将残留溶剂充分脱出,而且要求达到联合国法规的要求,例如姜油的溶剂残留量应在30PPM以下。油树脂之所以受到食品制造者的欢迎,不仅是调物质均被提取出来,而且象生姜、辣椒类物质含有的辛辣物质,在油树脂中同时被提取出来。因此自从50多年以前,Fritz sche—Dodge & Olcott Inc.公司作为先驱者开发油树脂这一产品以来,近年来越来越引起了人们的重视,目前在国外油树脂在加工食品中的应用已经充分取代了辛香料它们本身的原始状态。说起来它的优点,还有很多方面,让我们简要概述如下:

油树脂特别适合于蒙受高温处理的食品加工。在油树脂中的树脂和脂肪油的存在,被视作天然挥发性精油的天然定香剂。如果精油没有这种天然定香剂的伴随存在,那么它就好比相应无油树脂的精油更易于挥发,在加工中也就更容易损失。除此之外,通过研究,Rogers和Eiserle曾证明,从油树脂中所得精油成份与从蒸馏法所得的并不相同。从油树脂中所得精油成分中高沸点含量比例远较水蒸汽法直接获得的为高。这些高沸点成分就使得它的产品更加稳定,难于挥发,而且在微波应用中能发挥同样效果。

从辛香料制成油树脂后,辛香料中原有的微生物已经被杀死,这样能延长加香食品的保藏期和维持加香品良好的外观。此外,制成油树脂后,体积缩小便于贮藏运输。如果将各种油树脂与其他辅助原料搭配制成所谓复方油树脂调味剂,经稀释剂的调整,流动性较好,使用方便,颇受人们欢迎。

(三) 关于辛香料及调味料

一般都说“糖的消费量可以作为标志一个民族的文化尺度”。实际上,从另一个角度,辛香料和调味料的使用量,也确能标志一个国家生活水平和文化的高低。西欧国家,尤其是北欧一些国家捕鱼业、牧畜业比较发展,食肉生活需要大量的辛香料和调味料,已经从历史上成为促进航海业的真正动力,美洲新大陆的发现据说就是由于寻找具有防腐调味卓效辛香料的缘故。在现代生活中无论饮料、点心、冷饮、乳制品,辛香料的应用有与糖同样的密切关系。从国际上来看,从1960年后半年到1970年这段时期,调味料(Flavor),发生了转折性的变化。即就是说,在国际上从甜味食品趋向已经转向到对咸味食品发生爱好的趋向。实际上,辛香料在各种加香食品中的应用研究正在不断的得到开发和研究。具体的原因:(1)在食品加工中有越来越多的植物蛋白为素材的食品;快餐食品需要的增加,要求各种多样化

和提高质量；调配烹调冷冻食品的发展；这些食品都需要加香调味。一般说，虽然说称为食品香料 (Flavor)，但食品中添加香料称之为加香，而盐味食品中的调料则称为调味。然而两者并无严格界限。香辛料可按加工方进行分类，采取溶剂萃取法或水蒸汽蒸馏法制得的油脂或精油，(1) 通过吸附在葡萄糖、食盐上的有吸附香辛料；(2) 溶解于乙醇或聚乙二醇中的则称为水混性辛香料；(3) 通过乳化的称为乳化香辛料；(4) 与树脂类的胶脂物质、糖质乳化混合，再经喷雾干燥，称为微胶囊或粉末辛香料，至于溶解于油质的香辛料，则称油性香辛料。但都要将天然香辛料中含有的微量有效成份集中成为高浓度，以便使用。通常香辛料加工制品的浓度将调整到一般香辛料粉末的3~10倍为宜。各种香辛料感官极限值，将是调整浓度的根据。

胡椒为0.8PPM，姜为0.5，肉豆蔻为2.0，洋葱为0.05，月桂为1.6，紫苏为0.2。

(甲) 香辛料在加工食品中的应用

香辛料应用于加工食品中，首先要对香辛料所具有的特点(优缺点)充分认识，要选择与赋香食品相符合的品种，关键不要使用过量。辛香料不经加工直接应用，除了本身具有的缺点之外，比较突出的问题，就是会给加工食品带来细菌污染，其污斑影响加工食品的外观，以及无法较长时期的保藏。此外比较重要的，就是天然香辛料的植物体中常含有脂肪分解酶，由于加入后使产品发生脂肪分解产生异味物质，就必要将这种脂肪酶灭活，如用于汤料中的，常与油脂吸附的情况较多。由脂肪酶的分解可产生脂肪酸放出异味。但是经过加工的辛香料脂肪酶已经灭活，有的没有萃取出来。作为香辛料加工，除了基剂之外还有(1) 溶剂(乙二醇、丙二醇、植物油)；(2) 赋形剂：玉米糖浆、糊粉糊精、大豆粉；(3) 品质改良剂：防湿防腐、抗氧化、防聚合剂；(4) 强化剂：维生素、矿物质、氨基酸等；(5) 呈味剂：盐、糖、有机酸、果汁；(6) 增效剂、麦芽酚、浓缩酒；(7) 公用香料：天然的人工食品香料，烟熏剂、奶油、蒸馏馏出物；(8) 人造调味料，酵母分解物、牛肉汁、鸡肉浸出物等等，经适当配合调制之。

(乙) 香辛料的种类在加工食品中的选用

要选与加工食品对口味的，香辛料可分为：(1) 甜味用香辛料：肉桂，小茴香，八角茴香，姜，迷迭香；(2) 酸味用香辛料：胡椒，月桂，芥子，肉桂；(3) 盐味用香辛料：胡椒、大蒜、肉豆蔻、莳萝、葛缕子；(4) 油脂用香辛料：大蒜辣椒、洋葱、罗勒、肉豆蔻衣。应用对象，有：水产加工品，畜肉加工品，调味料，如咖喱粉、液体调味料，麻姑豆腐调味料等，快餐食品、饮料、点心、西红柿汁、植物蛋白食品，各种罐头食品等等。

(四) 关于合成香料

(甲) 合成单体香料新品种

随着石油危机而来的化工原料上涨，大型企业香料行业的渗入，改进工艺，降低成本，转换原料路线等的竞争，在合成香料的生产中表现得非常激烈。世界各大香料公司都力求扩大自己的销售额。美国国际香料公司销售额占世界总销售额的10.7%，为世界的首位，其次是瑞士的奇华顿，占7.4%，第三位是荷兰的纳登，占4.9%。其后依次为德国的哈门—莱默，瑞士的非曼尼希公司以及英国的B.B.A，分别为4.3%，3.3%以及3.1%。各大香料公司的销售量占世界总销售量的61%。

根据日本东京化妆品工业会的统计报告，1983年日本化妆品香料使用比前一年减少8.2%，处于低潮。

为了打开局面,各公司竭力开发独特的新品种,特别是有竞争能力的合成单体香料。于1983年四月在英国伦敦召开一次第三届合成香料座谈会,有130名代表参加。每个工厂公司提出三个新的单体香料样品。(1) BBA: 具有檀香,岩蓝草香气的 Amboryl acetate, 具有龙涎,香紫苏的 Amborol—50 以及具有膏香的天然气息的 Guaiarome。(2) 龙厂(Dragoco): 具有檀香香气的 Brahmanol—F, 具有铃兰香气的铃兰醇以及具有新鲜头香效果的 Rholate, 后者 0.1~1% 用量有玫瑰气息, 1~2% 用量有花香, 3% 有木香、草香作用。(3) 奇华顿(Givaudan): 具有天然气息的,能产生自然印象的二甲基辛烯酮(Dimethyloctenone) Oxy octaline Formate 具有高级的木香香韵以及白柠檬氧化物(Lime Oxide), 后者具有稳定的柑桔增效剂作用。(4) 哈曼—拉默(Hoarmann & Rlimer): 具有龙涎柏木香的 Maderan; 属于醛类叶青香的 Vertosine 以及具有柑桔脂肪腊类的 Ozonil; (5) PFW, 具有强烈头香花香的 Phloralid, 含有吐纳麝香,粉檀麝香多成分的 Amtolide 以及是广木香香气的 Costausol; (6) Roure Bertad Dupont: 具有藏红花香气的藏红花醛,留香特别好,具有橡苔香的 Orcinyl—3 以及具有紫丁香花的新鲜青香香气的 Jacene。

(乙) 世界生物工程学的现状

最近,国际上对生物工程学(Biotechnology)仍然保持较高的兴趣。确实;癌的控制,老化之谜的解除,作物新种的培育等生物工程学给人们带来的好处还是不少。人类面对医疗保健、食粮、能源等很多重大问题,生物工程学具有解答能力。因此,不仅工业部门,作为国家科学技术政策的支柱,提倡生物工程学的振兴,不是没有道理的。作为先进技术国家的日本、美国、欧洲等国都普遍予以重视。目前国际上处于慢性的经济不景气,为了打破这一局面,生物工程学与微电子学一起,都是赖以解决的武器。

世界各国,尤其是美国、欧洲,关于生物工程学的发展,是可以注意到的。在美国取得显著成绩的 Venture Business (通过专门技术和知识的创建振兴,开发创造性新事业的中小企业)一马当先,其他欧洲各国紧跟,即美国在制药行业中制造新药为主要目标取得进展,而欧洲则在食粮、农业领域倾注力量,虽然还不很显眼,但共同点都是政府支持。并通过极力培养人材,进行各种基础的准备工作。

美国,是生物工程学发祥起源地,通过遗传因子的改编成功地开始胰岛素工业化生产;通过同样的改编遗传因子,日本正在进行人体生长激素的工业生产的准备工作,法国不甘落后,政府极为重视,成立了研究中心,以便尽快地获得工业生产上的应用。西德不仅政府研究所开展生物工程方面研究工作,产业界 BASF 拜尔 Hoecht 等公司亦积极活动,而且采取大学与企业联合开发的途径。瑞士 Hoffman la Roche 进行维生素合成与发酵法混合制造。与香料有关,采用生物工程进行研究的有 BASF (Badische Auillin wnt Soda Fabrik)。在香料方面的研究,据 S. Takara Agr. Biol. Chem, 36(1972), 利用 Sporobomyces odorous 产生桃子香气,小泉利用酵母生成甜瓜样香气。利用 *Geotrichum Candidum* 菌株,能生成玫瑰样香气。但是要到达产品化,生成量要大。从这一观点出发, J. Schinaler 报告,用 *C. Variospora* 来生成单萜,并研究了单萜如何蓄积,发现单萜物质的存在对微生物生长有阻害作用,加入一种亲油性吸着剂,结果香叶醇蓄积量大幅度增加。化妆用香精广泛使用的广藿香油中,广藿香醇 Patchoulol 含量占 35~40%,但其主要的芳香成分是降广藿香烯醇 (norpachoulenol), 要由藿香醇精变成 10-羟基藿香醇—2 之后才行。但从化学上,由 10 位进行选择羟基化较为困难,而由 10-羟基藿香醇转变为降广藿香烯醇则比较容易。经过 350 种微生物的筛选,得出

Pitomyces 属细菌有氧化能力,能将广藿香醇以40%的得率转变成10-羟基藿香醇-2。在麝香的合而成中,如十三烷二羧酸环乙撑酯(麝香 T)合成中,长链羧酸的有机合成法制造困难,然而以石油为原料利用微生物发酵则很容易制成。在食品香料的制造中,利用 *Candida Cy-lidracea* 菌株,通过微生物的脂肪分解酶作奶油,水解率可达到66.6%,解得53%的游离脂肪酸,用以制造乳品的食品香料,在加工食品中仅加0.2~0.5%,就有赋香效果。

在化妆品制造中,利用生物工程技术合成化妆品原料的Hyalaronic acid (玻璃糖醛酸)。该酸在人类皮肤真皮层中,使肌肤保持滋润丰泽,既起到保湿作用,又起保温作用,但它随着人们年龄的增加而减少,使皮肤老化。自然界虽然大量存在,但是入手比较困难,5—6年前从动物(鸡、牛)的结缔组织作原料制成生体萃取物,因含有蛋白质、粘液多糖质形成络合物,因此精制比较困难。日本资生堂研究所,研究了细菌发酵法,成批的生产高得率的 Hyalaronic acid,1升培养液中获得纯品白色粉末5—6克,为乳酸菌的生成量的5—6倍。目前这种酸既是化妆品中的良好的添加剂,而且也是眼药和关节治剂的良好药剂。

(五) 世界化妆品生产动向

1982年世界上化妆品生产销售额为204亿美元(20,424,414),其中最大的国家是美国95亿4128万美元,占全世界销售量的46.7%。第二位为日本,总销售额为43亿4666万美元,为美国的半数,占全世界销售额21.3%。第三位为西德,总销售额为21亿5847万美元,占全世界销售额的10.6%。其他国家顺序为法国、英国、加拿大、南朝鲜以及瑞士。并根据基础化妆品、头发用化妆品、男性用化妆品、香水、古龙水、皂用、浴用制品、牙膏、口腔清凉剂以及药用化妆品等九种产品,各国产量作了报导。

兹将1983年世界化妆品新产品的倾向介绍如下:

(1) 酒精性化妆品(男性用,女性用)

美国市场化妆品的变动较大。作为男性用化妆品的剃须后的护肤剂新制品已投入市场。是由曾经受到女性欢迎的 Richardson Vicks 出售的,商品叫“Saxon”,根据该公司的调查,男性中有53%皮肤属于干燥型,因此酒精高浓度的剃须剂是引起皮肤刺激的主要原因。其他公司出售的有 Nivea Moisturizing After—Share (Beiersdorf 公司) 和 After—Shave Skin Conditioner (Mennen 公司)。

Psince Mtchabellichesebrough Pond's 公司利用原有“Cachest Noir”夜总会用的产品进行改进,销售产品为Avianc Night Musk。

(2) 头发用品 从美容室进入群众市场

这种产品对发型有处理作用,自从1983年德国 Henkel, Dralle, L, Oreal, Wella 以及 Blandax等都是生产一流头发用品的厂。1983年下半年 Wella 出售的 New Wave, 就是属于头发保护制品,使发型保持一个自然美,这类产品的广告名称为 L' Oreal, 在市场上受到重视。

目前,市场上流行洗发后能留香一天的香波,如日本钟纺、花王两公司都有出售。防止头发受伤的日本资生堂的“不老林”,使人注目。

作为香波一个比较重要的趋向,是随着人们洗发次数的增加,流行一种温和质地的洗发香波。这样,即使每年洗发也不会带来将头发油脂洗去的缺点。这种温和香波最受到运动员和运动爱好者以及艺术家文艺工作者的欢迎。

(3) 个人卫生用品