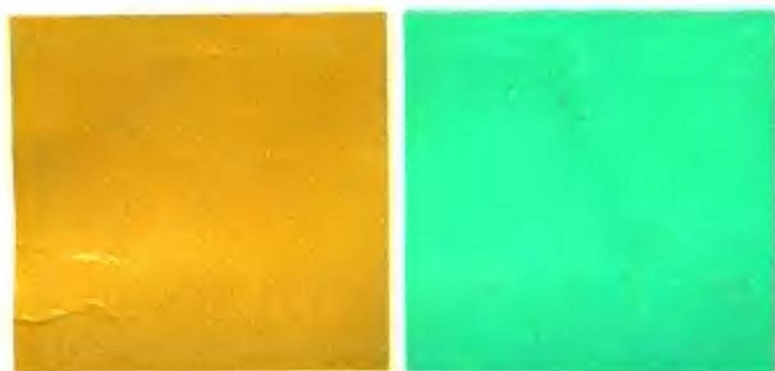


食品香料化学

—杂环香味化合物—



· 李和 · 李佩文 · 于振华 · 编译 ·
· 石煌 · 审校 ·

· 中国轻工业出版社 ·

82.093
2.2
C, 2

食品香料化学

——杂环香味化合物——

李和 李佩文 于振华 编译
石 煌 审校

中国轻工业出版社

(京) 新登字 034 号

内 容 提 要

本书详细介绍了食品香料的新领域——杂环香味化合物的化学。从这些化合物的存在、起源、感官特性到合成方法、分离提取方法和鉴定测定方法，作了全面的叙述。值得一提的是，书中还介绍了应用电子计算机进行合成研究和杂环化合物的质谱测定等先进技术。

本书可供食品调香人员、合成香料工作者和有关院校师生参考。

食品香料化学 ——杂环香味化合物—— 李和 李佩文 于振华 编译 石 煌 审校

中国轻工业出版社出版
(北京市东长安街6号)
人民交通印刷厂印刷
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: 12.25 字数: 309千字
1992年7月 第1版第1次印刷
印数: 4000 定价: 14.70元
ISBN7-5019-1155-X/TS·0775

编译者的话

香味化合物的研究是香料科学的基础，具有香味的化合物绝大多数是低分子有机化合物。常见的香味化合物有醛类、酮类、羧酸类、酯类、醇类、醚类等，在这些化合物中，有脂肪族化合物、脂环族化合物、芳香族化合物，也有杂环化合物。关于杂环香味化合物的研究是近年发展起来的新领域。本书是以G. Vernin主编的Chemistry of Heterocyclic Compounds in Flavours and Aromas一书为主要来源，并参考有关资料编译而成的。书中主要介绍杂环香味化合物的存在、起源、感官特性、合成方法、分离提取方法、鉴别测定方法和毒性与管理法规，并介绍了较新的合成技术和用计算机协助合成杂环化合物的研究，以及杂环化合物的质谱法研究，全面收集了杂环化合物的质谱数据。这不仅为香料和食品化学工作者带来极大的方便，对化学工作者也有重要的参考价值。

本书共分八章。第一、二章由于振华编译；第三、四、五章由李佩文编译；第六、七、八章由李和编译。为读者检索方便，书末附有英汉对照索引和化合物名称索引。全书由李和统稿，由石煌高级工程师审阅定稿。在编写过程中，得到严梅和教授、陆福臻教授、曹今予教授的指导，谨此表示衷心感谢。

目 录

第一章 食品中杂环香味化合物的存在和感官特性	1
第一节 引言.....	1
第二节 含一个、两个和多个杂原子的五元杂环体系.....	4
一、呋喃类和四氢呋喃类.....	4
二、呋喃酮类.....	16
三、噻吩类和噻吩酮类.....	23
四、吡咯类和四氢吡咯类.....	29
五、二氧戊环类、二硫戊环类、三硫戊环类、咪唑类 和吡唑类.....	34
六、噁唑类、噁唑啉类和噁唑烷类.....	35
七、噻唑类、噻唑啉类和噻唑烷类.....	39
第三节 六元或多元单杂环体系.....	46
一、吡喃类和噻喃类.....	46
二、吡啶类.....	51
三、噁烷类、噁噻烷类、二噻烷类、二噻英类、三噻 烷类、噁二噻烷类和二噁噻烷类.....	55
四、吡嗪类.....	57
五、环状多硫化合物和大环内酯.....	69
第四节 稠杂环化合物.....	70
一、由五元杂环衍生的稠杂环.....	71
二、由六元杂环衍生的稠杂环.....	74
三、多稠杂环化合物.....	79
第二章 杂环香味化合物的前体	80
第一节 引言.....	80
第二节 肉类食品中的香味前体.....	81

一、原始前体及其水解产物·····	81
二、肉香味的中间前体·····	83
第三节 坚果产品的香味前体·····	85
一、花生·····	85
二、榛子·····	87
第四节 非酒精饮料中的香味前体·····	88
一、茶·····	88
二、可可·····	95
三、咖啡·····	97
第五节 水果和蔬菜的香味前体·····	102
一、番茄·····	102
二、芦笋·····	104
三、马铃薯·····	107
第六节 面包和面粉·····	110
一、面包加工·····	110
二、前体·····	112
第七节 牛奶和乳制品·····	115
一、成分·····	115
二、前体·····	116
第八节 葡萄酒的香味前体·····	121
第三章 Maillard 反应和热解反应中杂环化合物的形成	
机理·····	126
第一节 引言·····	126
第二节 食品中杂环化合物的母体及Maillard反应	
步骤·····	127
一、 <i>N</i> -葡萄糖基胺的形成·····	127
二、Amadori和Heyns中间体·····	128
三、Amadori和Heyns中间体的重排·····	129
四、重排Amadori和Heyns中间体的逆醇醛化·····	130

五、醛类的形成·····	131
六、硫化氢和硫代烷·····	135
第三节 在模式体系中杂环化合物的存在和生成·····	136
一、呋喃类和呋喃酮类·····	137
二、噻吩·····	148
三、吡咯·····	153
四、噁唑和噁唑啉·····	159
五、咪唑·····	160
六、噻唑·····	162
七、吡喃和吡喃酮·····	166
八、吡啶·····	168
九、吡嗪·····	172
十、环状硫化物、多硫化物·····	178
第四节 结论·····	181
第四章 用作调味香料的杂环化合物的通用合成方法·····	182
第一节 引言·····	182
第二节 五元环·····	182
一、具有一个杂原子的五元环：呋喃、噻吩、吡咯 和有关的还原物·····	182
二、在1,3-位置具有两个杂原子的五元环：噁唑类、 噻唑类和咪唑类·····	190
三、在1,2-和1,2,4-位置上分别具有两个或多个杂 原子的五元环·····	196
第三节 六元环·····	201
一、具有一个杂原子的六元环：吡喃、噻喃、吡啶和 有关的还原系列化合物·····	201
二、1,4-位置上具有两个杂原子的六元环·····	209
三、1,2-和1,3-位置有两个杂原子的六元环·····	215
四、具有多于两个杂原子的六元环·····	218

第四节 稠环系列·····	219
一、苯并呋喃、苯并噻吩和吲哚·····	219
二、苯并噁唑、苯并噻唑、苯并咪唑、吲唑和苯并 异噻唑·····	222
三、喹啉和异喹啉·····	224
四、苯并吡喃和衍生物·····	226
五、喹噁啉和五环稠吡嗪·····	227
六、其它·····	228
第五章 计算机在 (Maillard反应) 非交互程序模拟中的 应用: 新杂环化合物的展望 ·····	230
第一节 引言·····	230
第二节 方法原理·····	231
一、分子的表示法·····	231
二、反应的表示方法·····	231
三、程序工作情况·····	232
第三节 结果·····	234
一、由4-羟基-3(2H)-呋喃酮、羟基酮、葡萄糖、 麦芽酚、异麦芽酚合成杂环化合物·····	234
二、糠醛-氨-硫化氢模式体系的反应·····	239
第四节 结论·····	242
第六章 食品中杂环化合物分析的近代技术 ·····	244
第一节 引言·····	244
第二节 从复杂体系中分离杂环香味化合物·····	245
一、概述·····	245
二、分离与纯化·····	248
三、复杂混合物中杂环化合物的分离实例·····	253
第三节 鉴定、测定和结构确定·····	258
一、概述·····	258
二、鉴定与测定·····	259

三、结构确定·····	278
四、结束语·····	280
第七章 杂环香味化合物的质谱测定法·····	281
第一节 引言·····	281
第二节 呋喃类、噻吩类和吡咯类·····	281
第三节 噁唑类、噻唑类、咪唑类、1,3-二噁茂类和 异噻唑类·····	289
第四节 内酯、内硫酯和内酰胺·····	295
第五节 吡喃类、噻喃类、吡啶类和吡嗪类·····	299
第六节 多硫环系·····	306
第七节 联杂环化合物和稠环化合物·····	307
第八节 质谱数据库, 杂环香味化合物鉴定必需 的工具·····	313
第八章 香料法规·····	316
英汉对照索引·····	333
化合物名称索引·····	348

第一章 食品中杂环香味化合物 的存在和感官特性

第一节 引言

新近发现,食品中的香味化合物,除了糖类、酯类、醇类、酚类、醛类和酮类外,还有多种杂环化合物。这些杂环化合物以极微量存在于香味混合物中,以致一般的分析方法不易将它们检出。在气-液色谱仪和气相色谱-质谱联用仪应用于食品检验以来,各种各样的杂环化合物从以下食品中检出:肉、脂肪和家禽产品;蔬菜与蘑菇;水果、坚果和种子;谷物和面粉制品;牛奶和乳制品;烟草;含酒精饮料和无酒精饮料;香精油;鱼类和其它海产品等。几乎所有的食品中都含有杂环香味化合物。

杂环化合物是以含有一个或多个杂原子(O、S或N)的五元或六元环系或稠环系为主的一类化合物。在香味杂环化合物中,最常见的有吡嗪类、呋喃类、吡咯类、噻唑类、吡啶类和嘧啶类,嘧啶类较少见,而异噻唑类和异嘧啶类尚未发现。在稠环体系中,环戊吡嗪类和苯并噻唑类是最常见的。有些杂环香味化合物具有极高的气味强度和极低的察觉阈值(可低至0.002ppb级),因此,它们可以做为特效化合物,在食品化学中是理想的配料成分。

本章列举了在食品中已发现的杂环香味化合物,介绍其来源和感官性质。这些化合物按环的大小、杂原子的数目及环系本身的氧化程度来分类。在本章的表格中,取代基按以下顺序排列:—H、—CH₃、—CH₂R、—CHR₂、—CR₃、—CH=、芳基、杂芳基、—C≡、—NH₂、—NHR、—NR₂、—N=、—OH、

—OR、—SH、—SR。为了避免重复,杂环香味化合物在食品中存在情况用数字标明,这些数字代表的食品分别是:

- | | |
|---------------|-------------|
| 2. 绞牛肉 | 3. 清炖牛肉 |
| 4. 罐头牛肉 | 5. 罐装炖牛肉 |
| 6. 熟牛肉 | 7. 炸牛肉 |
| 9. 烤牛肉 | 10. 牛脂 |
| 11. 猪脂和羊脂 | 12. 熟牛肝和熟猪肝 |
| 13. 羊肉 | 17. 鸡汤 |
| 18. 熟鸡和鸡脂肪 | 19. 烤火鸡 |
| 20. '蛋类'马脂 | 21. 圆白菜和花椰菜 |
| 22. 甜菜、胡萝卜 | 23. 青豌豆 |
| 25. 芦笋 | 26. 干红豆 |
| 28. 马铃薯 | 29. 烤马铃薯 |
| 30. 煮马铃薯 | 32. 脱水马铃薯 |
| 33-34. 冻干马铃薯皮 | 35. 蕃茄 |
| 36. 青椒、红椒 | 37. 蘑菇 |
| 38. 食用牛肝菌 | 43. 葱头 |
| 44. 葱韭 | 45. 冬葱 |
| 46. 美国蔓越桔 | 47. 北极莓果 |
| 48. 杏 | 50. 罐头芒果 |
| 53. 云莓 | 54. 葡萄 |
| 55. 槭糖浆 | 56. 橙汁 |
| 57. 西蕃莲果 | 58. 桃、梨 |
| 60. 菠萝 | 61. 李 |
| 62. 树莓 | 63. 草莓 |
| 64. 罗望子 | 65. 炒杏仁 |
| 66. 炒榛子 | 67. 炒花生 |
| 68. 炒山核桃 | 69. 夏威夷果 |
| 70. 炒芝麻 | 71. 菜籽蛋白质 |

- | | |
|--|--|
| 72. 大豆水解蛋白 | 73. 大豆蛋白单离体 |
| 74. 油炸大豆 | 75. 发酵大豆 |
| 76. 大豆酱油 | 77. 大豆 |
| 78. 玉米油和冻玉米 | 79. 爆玉米花 |
| 80. 炒燕皮 | 81. 炒大麦 |
| 82. 米 | 83. 面包 |
| 84. 面包香味 | 85. 黑麦酥面包 |
| 86. 淡炼乳和奶油 | 87. 全脂奶粉 |
| 88. 浓缩牛奶 | 89. 无脂奶粉 |
| 90. 乳焦糖 | 91. 奶油 |
| 92. 乳清粉 | 93. 酪蛋白 |
| 94. 酪氨酸钠 | 96. 蓝干酪 |
| 97. Gruyere de comté | 101. ^a ·瑞士硬干酪 ^b ·埃曼塔
尔干酪 ^c ·切达干酪 |
| 102. 可可 | 103. 巧克力 |
| 104. 咖啡 | 105. 茶 |
| 106. 牙买加老姆酒 | 107. 苏格兰威士忌 |
| 108. ^a ·啤酒 ^b ·发酵产品 | 109. 葡萄酒 |
| 110. ^a ·谐丽酒 ^b ·清酒 | 111. 烟草 |
| 112. 烟草 | 113. 烟油 |
| 115. 波斯树油 | 116. 巴拉圭柠檬 |
| 117. 茉莉 | 120. ^a ·薰衣草油 ^b ·晚香玉精油 |
| 121. 金花鱼油 | 122. 忽布油 |
| 123. 蜜糖杂醇油 | 125. 薄荷油 |
| 127. 浓缩鱼汤 | 131. 初榨橄榄油 |
| 132. 椰子油 | 133. 葡萄叶 |
| 135. 甘草茎 | 136. 鳕鱼 |
| 138. 麦芽 | 139. 红花 |
| 140. 焦化糖 | 142. Glycyrrhiza glabra |

143. 木槿油

文中，化合物的结构式也用阿拉伯数字编号，采用正体数字，请注意与表中的斜体数字区别。

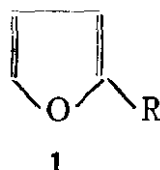
第二节 含一个、两个和多个杂原子的五元杂环体系

一、呋喃类和四氢呋喃类

1. 结构与存在

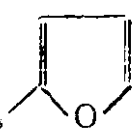
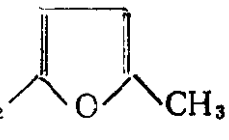
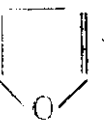
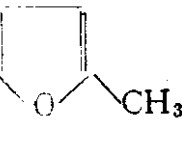
在食品加工过程中，呋喃类化合物可以由糖类和抗坏血酸受热分解形成，也可以由糖与氨基酸相互作用形成。呋喃类化合物几乎存在于所有的食品香味中。

表 1-1 呋喃和2-取代呋喃

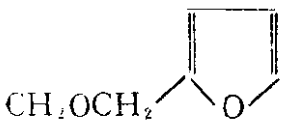
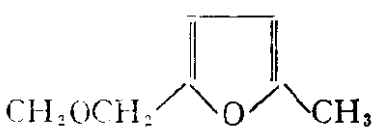
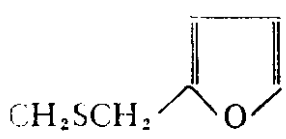
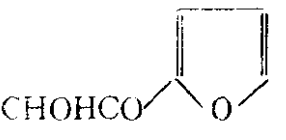


取代基 R	名 称	存 在
H	呋喃	18, 66, 71, 72, 73, 83, 94, 104, 113, 127, 137
CH ₃	2-甲基呋喃	3, 4, 9, 12, 18, 66, 69, 71, 73, 83, 94, 104, 106, 127, 137
C ₂ H ₅	2-乙基呋喃	3, 4, 12, 18, 25, 66, 71, 73, 94, 104, 127
n-C ₃ H ₇	2-正丙基呋喃	4, 18, 66, 71, 73, 104, 127, 131, 136
n-C ₄ H ₉	2-正丁基呋喃	4, 12, 18, 46, 71, 73, 82, 94, 104
n-C ₅ H ₁₁	2-正戊基呋喃	3, 4, 9, 12, 17, 19, 21, 25, 28, 46, 54, 66, 67, 69, 71, 73, 77, 78, 79, 82, 83, 85, 94, 104, 105, 121

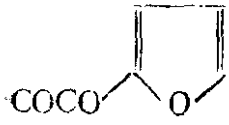
续表

取代基: R	名 称	存 在
C_6H_{13}	甲基戊基呋喃	19
$n-C_6H_{13}$	2-正己基呋喃	4, 9, 18, 66, 73, 94, 121, 127
$n-C_7H_{15}$	2-正庚基呋喃	9, 18, 19, 66
C_8H_{17}	甲基庚基呋喃	19, 121
$n-C_8H_{17}$	2-正辛基呋喃	9, 19, 66
	2,2'-二糠基甲烷	104
$(CH_2)_5$		
$i-C_5H_{11}$	2-异戊基呋喃	105
	(5'-甲基-2'-呋喃基)-2-糠基甲烷	104
$(CH_2)_2$		
CH_2CH_2CHO	3-(2'-呋喃基)-丙醛	104
$CH_2CH_2COCH_3$	4-(2'-呋喃基)-丁-2-酮	104
$CH_2CH(CH_3)_2$	2-异丁基呋喃	104
CH_2COCH_3	糠基甲基酮(2-丙酮基呋喃)	12, 67, 72, 74, 83, 85, 92, 104, 133
$CH_2COC_2H_5$	糠基乙基酮[1-(2'-呋喃)-丁-2-酮]	44, 104
	2,2'-二呋喃基甲烷	12, 92, 104
CH_2		
	(5'-甲基-2'-呋喃基)-2-呋喃甲烷	12, 79, 92, 104
CH_2		
	1-糠基吡咯	66, 67, 79, 83, 104
CH_2		
	1-糠基-2-甲酰基-吡咯	79, 83, 85
CHO		

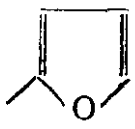
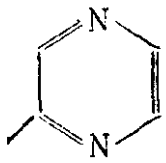
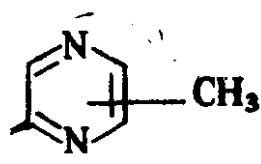
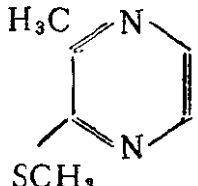
续表

取代基: R	名 称	存 在
CH_2OH	糠醇	4, 10, 12, 25, 33, 44, 56, 66, 67, 74, 76, 79, 81, 83, 85, 102, 104, 105, 108, 113
CH_2OCH_3	糠基甲基醚	104
$\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	糠基乙基醚	12, 83, 109
	二糠基醚	12, 83, 85, 92, 104
	(5'-甲基-2'-糠基)-糠基醚	92, 104
$\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{H}$	糠基甲酸酯	12, 83, 85, 92, 104
$\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$	糠基乙酸酯	12, 66, 67, 76, 83, 85, 91, 92, 104
$\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$	糠基丙酸酯	12, 92, 104
$\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}_3\text{H}_7-n$	糠基丁酸酯	12, 89, 92, 104
$\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	糠基-2'-甲基丁酸酯	104
$\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}_4\text{H}_9-n$	糠基戊酸酯	12, 89
$\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}_5\text{H}_{11}-n$	糠基己酸酯	12
CH_2SH	糠基硫醇	104
CH_2SCH_3	糠基甲基硫醚	12, 83, 104
	二糠基硫醚	104
$\text{CH}_2\text{S-SCH}_3$	糠基甲基二硫化物	12, 83
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2-异丙基呋喃	104
	联糠醛	104
$\text{CH}=\text{CH}_2$	2-乙烯基呋喃	66, 71, 104

续表

取代基: R	名 称	存 在
$\text{CH}=\text{CHCH}_3$	2-丙烯基呋喃	73, 94, 104, 127
$\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3$	2-异丁基呋喃	4, 104
$\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	2-丁基呋喃	71
$\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	3-(2'-呋喃基)-丙烯醛	104
$\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CHO}$	α -'甲基呋喃丙烯醛	67
$\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$	4-(2'-呋喃基)-3-丁烯-2-酮	104
CHO	糠醛	3, 4, 12, 25, 33, 46, 47, 50, 53, 55, 56, 62, 64, 66, 67, 68, 69, 72, 74, 76, 79, 81, 83, 84, 85, 87, 89, 91, 92, 93, 102, 104, 105, 106, 108, 109, 113, 133, 136
COCH_3	呋喃基甲基酮(2-乙酰基呋喃)	3, 4, 12, 38, 50, 56, 64, 66, 67, 76, 79, 81, 82, 83, 89, 92, 102, 104, 105, 106, 107, 113
COC_2H_5	呋喃基乙基酮(2-丙酰基呋喃)	12, 25, 83, 85, 92, 102, 104
COCH_2OH	2-羟基乙酰基呋喃	56, 92
COCOCH_3	1-(2'-呋喃基)-丙-1, 2-二酮	83, 85, 92, 104
COCOC_2H_5	1-(2'-呋喃基)-丁-1, 2-二酮	85, 104
	联糠酰	104
COOH	糠酸(2-呋喃羧酸)	25, 72, 83, 106
COOCH_3	糠酸甲酯	66, 67, 102, 104
COOC_2H_5	糠酸乙酯	12, 67, 102, 104, 109
$\text{COOC}_3\text{H}_7-n$	糠酸正丙酯	104
$\text{COOC}_4\text{H}_9-i$	糠酸异丁酯	104
$\text{COOC}_5\text{H}_{11}-i$	糠酸异戊酯	104
$\text{COCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	糠酸-2-甲基-丁酯	104
$\text{C}(=\text{O})\text{SCH}_3$	糠酸硫赶甲酯	104
$\text{C}(=\text{O})\text{SC}_2\text{H}_5$	糠酸硫赶乙酯	104

续表

取代基: R	名 称	存 在
	2,2'-双呋喃基	92
	2'-(2'-呋喃基)-吡嗪	12, 65, 66, 70, 83, 102, 104, 105, 113b
	2-(2'-呋喃基)-5-(或6-) 甲基吡嗪	12, 83, 102, 105
	2-(2'-呋喃基)-3-甲基-吡嗪	65, 70
	2-呋喃基甲基硫醚	3

在熟鸡、炒榛子、菜籽蛋白质、大豆蛋白质、面包、酪氨酸钠、咖啡、鱼蛋白浓缩物、焦糖等十多类食品中检出了母体化合物呋喃。2-甲基呋喃是炒咖啡和咖啡粉的香味成分。分布广泛的2-正戊基呋喃具有类似豆腥味、草味、甘草味、生味、辣味、甜味和果香味等特色，在罐头牛肉中发现的2-烷基呋喃，常使人联想到某些感官术语，例如象麦芽汁味，象干草味，发霉的熟肉味以及杀菌釜散出的气味。一些糠基酮类在咖啡、韭葱和炒花生香味中被发现。糖醇不仅存在于发酵乳制品的热处理过程中，也存在于多种香味中，糠硫醇已被鉴定为咖啡香味的特性组分。2-[(甲基二硫代)-甲基]呋喃在咖啡和新鲜白面包中析出，而且糠基二硫化物已被说成是面包的特有化合物。在大量的食品香味及香精油中存在有糠醛，它也存在于肉、甜菜、芦笋、洋葱、蘑菇、桃、橙汁、栗浆、炒绿茶、老姆酒及蓝干酪中。糠醛在蕃茄汁贮