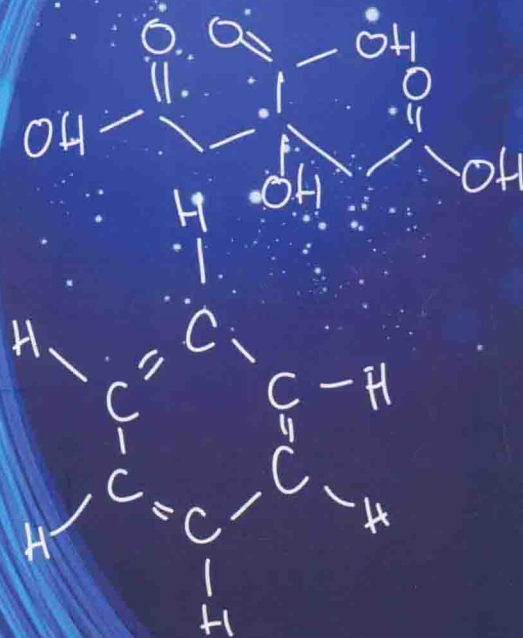


Flavor Chemistry

of Alcoholic Beverage

酒类 风味化学

范文来 徐岩 编著



酒类风味化学

范文来 徐岩 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

酒类风味化学/范文来, 徐岩编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2014. 1

ISBN 978-7-5019-9162-4

I. ①酒… II. ①范…②徐… III. ①酒—食品风味—研究 IV. ①TS972. 19

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 227306 号

责任编辑:江 娟 王 朗

策划编辑:江 娟

责任终审:唐是雯

封面设计:锋尚设计

版式设计:王超男

责任校对:燕 杰

责任监印:张 可

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街 6 号,邮编:100740)

印 刷:三河市万龙印装有限公司

经 销:各地新华书店

版 次:2014 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

开 本:720 × 1000 1/16 印张:23. 25

字 数:466 千字

书 号:ISBN 978-7-5019-9162-4 定价:48. 00 元

邮购电话:010-65241695 传真:65128352

发行电话:010-85119835 85119793 传真:85113293

网 址:<http://www.chlip.com.cn>

Email:club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

070361K1X101ZBW

前 言

20 世纪 50 年代初期，气相色谱技术开始出现，与此同时，我国饮料酒研究人员几乎同时开始了气相色谱技术在饮料酒成分分析中的应用研究。20 世纪 80 年代初期，这一技术首先在全国白酒厂推广应用。通过气相色谱技术，剖析了我国白酒几百种微量成分，形成了白酒主体香确认体系，在指导白酒的生产、勾兑以及产品质量控制等方面发挥了巨大作用。

1964 年出现的人 - 机互动的气相色谱 - 闻香技术 (GC - O) 在国外饮料酒风味研究中发挥了重大作用，但这一技术直到 2004 年才在我国白酒研究中得到应用。

近年来，随着传统饮料酒制造技术的不断进步，产品品质得到大幅度提升。然而，作为一种嗜好品，饮料酒的感官评价技术仍然占主导地位。如何将感官评价与风味物质结合起来提升饮料酒品质，改进饮料酒风味，稳定饮料酒质量，显得十分重要。

饮料酒风味化学日益得到更多科研人员的关注，从国外的葡萄酒、啤酒、威士忌、白兰地等酒种的研究，正逐渐应用到我国传统的白酒、黄酒、葡萄酒的研究中。特别是 21 世纪的前十年，微量及痕量成分分析检测技术的发展，给饮料酒的风味研究提供了极好的手段。

为进一步提高我国饮料酒品质，有必要总结与回顾国外研究成果以作借鉴。为此，作者查阅了大量国外文献，通过近十年的研究，整理编著成此书。

本书共分十章，系统详细地介绍了风味物质检测技术、不同化学分族化合物风味特点，重要风味物质在饮料酒中产生的生物学途径等。

本书可作为大专院校食品工程、酿酒工程专业本科生、研究生教材，亦可供从事酿酒生产、科学研究、品质控制等工程技术人员参考。

本书的出版得到“国家 863 计划项目课题‘酿酒原料高效安全制造技术研究’(2013AA102108) 和国家十二五科技支撑项目课题‘传统白酒、黄酒类制造安全预警技术研究与应用’(2012BAK17B11)”的资助，特此致谢。

编 者

二〇一三年二月

目 录

1 引言	(1)
1.1 风味化学的发展历史	(1)
1.2 风味的概念及风味物质的特点	(10)
1.2.1 风味的概念	(10)
1.2.2 影响饮料酒风味的主要因素	(10)
1.2.3 风味物质	(10)
1.2.4 风味物质的特点	(11)
1.2.5 化合物阈值	(15)
1.2.6 气味强度	(20)
1.2.7 异嗅/味或污染的气味	(20)
1.2.8 饮料酒风味化学的概念	(21)
1.3 风味化学在饮料酒生产与技术管理上的作用	(22)
2 风味化合物的提取、分离与鉴定	(25)
2.1 风味化合物的提取与分离技术	(25)
2.1.1 溶剂萃取	(26)
2.1.2 固相萃取	(33)
2.1.3 固相微萃取	(35)
2.1.4 搅拌子吸附萃取技术	(37)
2.1.5 顶空进样技术	(40)
2.1.6 蒸汽蒸馏技术	(41)
2.1.7 分馏技术	(43)
2.1.8 直接热脱附技术	(48)
2.2 嗅觉闻香技术	(48)
2.2.1 概述	(48)
2.2.2 风味化合物研究的方法	(50)
2.3 风味化合物的鉴定技术	(52)
2.3.1 保留时间法和保留指数法	(52)
2.3.2 气相色谱-质谱技术	(52)
2.3.3 二维或多维气相色谱-质谱技术	(53)
2.3.4 核磁共振(NMR)鉴定化合物的结构	(53)
2.3.5 手性化合物鉴定技术	(54)

2.3.6	HPLC 或 LC - MS 鉴定技术	(55)
3	嗅觉、味觉及其生理学	(56)
3.1	嗅觉及其分类	(56)
3.1.1	嗅觉的概念	(56)
3.1.2	嗅感物质的分类	(56)
3.1.3	饮料酒风味轮	(60)
3.2	嗅觉的生理基础	(69)
3.2.1	嗅觉的一般生理学	(69)
3.2.2	嗅觉上皮中三叉神经的感觉	(70)
3.2.3	气味结合蛋白	(71)
3.2.4	气味感受器	(72)
3.3	化学嗅觉刺激——嗅觉理论	(77)
3.3.1	立体结构理论	(77)
3.3.2	气味振动理论	(77)
3.3.3	振动诱导电子隧道分光镜理论	(77)
3.4	味觉	(78)
3.4.1	味的概念	(78)
3.4.2	影响味感的主要因素	(81)
3.5	化学觉	(82)
3.5.1	麻刺感	(82)
3.5.2	凉爽感	(83)
3.5.3	热感或辣感	(83)
3.5.4	涩味	(83)
4	常见有机化合物风味	(85)
4.1	醇类化合物	(85)
4.1.1	饱和脂肪醇	(85)
4.1.2	不饱和脂肪醇	(88)
4.1.3	多元醇	(89)
4.1.4	复杂的醇	(90)
4.1.5	酒类生产过程中醇类的形成机理	(90)
4.2	羰基化合物	(94)
4.2.1	醛类化合物	(94)
4.2.2	缩醛类化合物	(98)
4.2.3	酮类化合物	(99)
4.2.4	羰基化合物生成机理	(103)
4.3	有机酸类化合物	(109)

4.3.1	饱和脂肪酸	(109)
4.3.2	不饱和脂肪酸	(114)
4.3.3	脂肪酸的产生与降解途径	(115)
4.4	酯类化合物	(117)
4.4.1	饱和酯类	(118)
4.4.2	不饱和酯类	(122)
4.4.3	重要酯类的生成机理	(124)
4.5	有机化合物的命名法	(126)
4.5.1	常见化合物的命名	(126)
4.5.2	手性化合物的命名	(129)
5	芳香族化合物风味	(131)
5.1	苯基类化合物	(131)
5.1.1	芳香醇类	(133)
5.1.2	芳香醛类	(134)
5.1.3	芳香酮类	(136)
5.1.4	芳香醚类	(138)
5.1.5	芳香酸类	(140)
5.1.6	芳香酯类	(140)
5.1.7	烷基苯类化合物	(143)
5.1.8	芳香族化合物的产生途径	(143)
5.2	萘及其衍生物	(146)
5.3	酚及酚醚类化合物	(146)
5.3.1	酚类化合物	(146)
5.3.2	酚醚类化合物	(151)
5.3.3	多酚类化合物	(157)
5.3.4	酚和酚醚类化合物形成的生物学途径	(162)
5.3.5	<i>p</i> -香豆酸和阿魏酸的热降解形成酚类化合物	(165)
5.3.6	香草醛微生物法生产	(166)
6	含氧杂环化合物风味	(168)
6.1	氧杂三环化合物	(168)
6.2	氧杂五环化合物	(169)
6.3	呋喃类化合物	(169)
6.4	吡喃类化合物	(177)
6.5	氧杂环七烷化合物	(179)
6.6	内酯类化合物	(180)
6.7	含氧杂环化合物形成机理	(183)

6.7.1	糖的热降解	(183)
6.7.2	焦糊气味化合物形成机理	(187)
6.7.3	呋喃扭尔产生的生物学途径	(189)
6.7.4	索陀酮的形成机理	(190)
6.7.5	5-乙基-3-羟基-4-甲基-2(5H)-呋喃酮的形成机理	(191)
6.7.6	2-糠基乙基醚的形成途径	(192)
6.7.7	1,3-二氧杂环戊烷的形成途径	(192)
6.7.8	内酯类化合物的形成机理	(193)
6.8	杂环化合物的命名	(194)
6.8.1	定义与命名	(194)
6.8.2	非芳香族杂环化合物	(196)
7	含氮化合物风味	(197)
7.1	胺	(197)
7.1.1	千日菊素	(198)
7.1.2	山椒醇类化合物	(198)
7.1.3	异假向日葵酰胺	(199)
7.1.4	墙草碱	(200)
7.1.5	<i>N</i> -(2-甲基丁基)-反,顺,反-2,6,8-癸-三烯胺	(200)
7.1.6	<i>N</i> -异丁基-反,反-2,4-十一-二烯胺	(200)
7.1.7	辣椒素	(201)
7.1.8	其它的胺类化合物	(201)
7.2	氨基酸	(203)
7.2.1	单氨基酸	(203)
7.2.2	缩合氨基酸	(205)
7.3	芳香族的含氮杂环化合物	(206)
7.3.1	吡嗪类化合物	(206)
7.3.2	吡啶类化合物	(221)
7.3.3	喹啉类化合物	(222)
7.3.4	吲哚类化合物	(223)
7.3.5	苯并吡嗪类化合物	(223)
7.4	非芳香族含氮杂环化合物	(224)
7.5	杂环类化合物形成机理	(226)
7.5.1	吡嗪类化合物的形成机理	(226)
7.5.2	吡啶类及吡咯啉类化合物的形成机理	(230)
7.5.3	吲哚的产生机理	(233)

8 硫化物风味	(234)
8.1 硫醇和硫代酯类化合物	(236)
8.1.1 硫醇类化合物	(236)
8.1.2 硫代酯类化合物	(244)
8.2 非环状硫醚和多聚硫醚	(244)
8.2.1 含一个硫的化合物	(244)
8.2.2 二硫醚	(249)
8.2.3 三硫醚和多聚硫醚	(252)
8.3 饱和环状硫化物	(253)
8.4 不饱和含硫杂环化合物	(255)
8.4.1 噻吩类化合物	(255)
8.4.2 噻唑类化合物	(256)
8.5 异硫氰酸酯类化合物	(260)
8.6 硫化物的形成机理	(261)
8.6.1 硫化氢的形成机理	(261)
8.6.2 硫醇的形成机理	(263)
8.6.3 硫醚的形成机理	(268)
8.6.4 糠硫醇的形成机理	(270)
8.6.5 2-甲基咪喃-3-硫醇的形成机理	(274)
8.6.6 饱和环状硫化物的形成机理	(275)
8.6.7 2-乙酰基-2-噻唑啉的形成机理	(276)
8.6.8 蔬菜中硫化物的形成机理	(277)
9 萜烯类化合物风味	(279)
9.1 碳氢类化合物	(280)
9.2 萜烯醇类化合物	(287)
9.2.1 非环状萜烯醇类化合物	(287)
9.2.2 环状萜烯醇类化合物	(290)
9.2.3 结合态萜烯醇类化合物	(295)
9.3 萜烯醛类化合物	(295)
9.4 萜烯酮类化合物	(297)
9.5 萜烯酯类化合物	(302)
9.6 萜烯醚类化合物	(304)
9.7 萜烯类化合物的形成机理	(305)
9.7.1 从结合态萜烯类化合物生成	(305)
9.7.2 β -大马酮产生机理	(306)
9.7.3 β -紫罗兰酮的形成机理	(309)

9.7.4	葡萄螺烷的形成机理	(309)
9.7.5	雷司令缩醛等化合物的形成机理	(310)
9.7.6	微生物合成萜烯类化合物	(310)
10	与味觉有关的化合物	(313)
10.1	酸味	(313)
10.1.1	酸味的概念	(313)
10.1.2	酒中主要的酸味物质	(314)
10.2	甜味	(314)
10.2.1	甜味的概念	(314)
10.2.2	酒中主要的甜味物质	(316)
10.3	咸味	(319)
10.4	苦味	(319)
10.5	鲜味	(323)
参考文献	(325)

1 引言

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。这些化合物大部分浓度都很低。20 世纪 50 年代前，因为没有现代化的仪器进行香气研究，要鉴定这些化合物是十分困难的。50 年代到 60 年代中期，鉴定侧重于化合物的种类。此间，气相色谱以及其后的气相色谱 - 质谱 (GC - MS) 联用技术的发展，极大地加快了香气研究的速度。不幸的是，一些新鉴定出来的化合物，对于产品的气味来讲并不是很重要的。从 60 年代起，香气的研究鉴定工作开始系统化，并且由于正确使用了感官评价的作用，真正重要的化合物越来越多地被鉴定出来。到目前为止，已经鉴定出来的风味化合物超过 7000 种^[1]。

食品的风味总是让人们联想起香精与香料。可以毫不夸张地说，现代香精和香料工业起源于女性使用的化妆品。作为现代化学工业的一部分，香精香料工业无法与制药业和石油化学工业相比。到目前为止，香精香料工业年市场份额约为数 10 亿美元，已经成为一个全球性的工业，影响着我们每一个人的日常生活^[2]。

从图 1-1 可以看出，世界香精与香料的消费主要集中在北美、欧洲、亚洲和太平洋地区，分别占 32%、30% 和 26%。

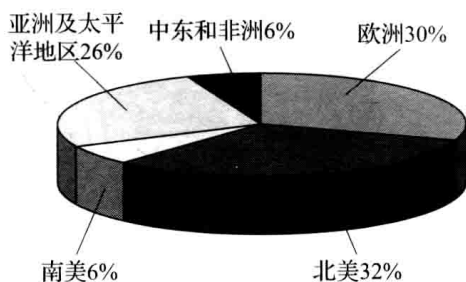


图 1-1 世界香精和香料消费区域图^[2]

1.1 风味化学的发展历史

应该说，风味化学起源于史前阶段。那时，古人可能发现一些花有愉快的香气，然后将它们与草药混合在一起，拌入食物中。于是开始了在烹调中使用这些物质。大约在公元前 7000 年，芳香植物和调味料被浸入橄榄油 (olive) 和芝麻油 (sesame) 中，作为药膏或油膏。公元前 3000 年，印度河流域 (现巴基斯坦) 出现了陶瓦的香料容器和原始的蒸馏器，而那时的埃及人正在学习写字和制砖，当然也一直进口大量的没药 (myrrh)。图 1-2 是埃及出土的 3000 年前的香料壶，在这个方解石的壶中，装有像乳香 (frankincense) 这样的香料。在出土时，仍散发出微弱的香气。

到公元前7世纪时，希腊首都雅典已经发展成了一个商业中心，在那里，成百上千的香料商开设了香料店。香草的贸易十分繁荣，如马郁兰（marjoram）、百合（lily）、百里香（thyme）、鼠尾草（sage）、茴香（anise）、玫瑰（rose）和鸢尾（iris）、杏仁（almond）、蓖麻（castor）和亚麻籽油（linseed oils）做成的厚厚的油膏。图1-3是古希腊的香料瓮。

大约在公元前400年，德谟克利特（Democritus）发明了蒸馏器（图1-4）。第一次出现文字记载的精油蒸馏是希罗多德（Erodotus）记录了公元前425年松节油（turpentine）的蒸馏方法。

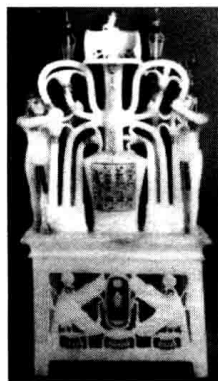


图1-2 埃及出土的3000年前的香料壶^[2]



图1-3 古希腊的香料瓮^[2]

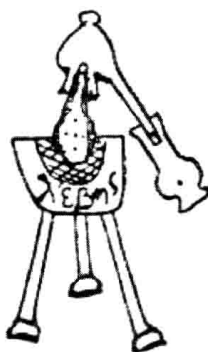


图1-4 德谟克利特发明的蒸馏器^[2]

公元前300年，风味化学的基础开始建立。那一年，苏格拉底（Socrates）的同学 Theophrastus 在到处游学时，发明了植物的插枝技术，并在雅典建立了一个植物园。他的论文《论气味（On odors）》全面阐述了与香味有关的理论与实践，如调香术、货架期、芳香物质应用于葡萄酒、香味的载体和香味对智力与体力的影响。

随着贸易通道的延伸，国际贸易开始出现。非洲、南阿拉伯半岛和印度开始向中东和地中海出口甘松香（spikenard）和姜。腓尼基商人开始经营中国的樟脑（camphor）和印度的桂皮（cinnamon）、胡椒（pepper）以及白檀（santalwood）。通过波斯商船，也门的没药和乳香也于公元前300年到达了地中海。人们对香料的需求开始上升，如玫瑰、水菖蒲（sweet flag）、鸢尾根（iris root）、水仙（narcissus）、藏红花（saffron）、乳香树胶（mastic）、橡木树苔（oak moss）、桂皮（cinnamon）、小豆蔻（cardamom）、胡椒、肉豆蔻（nutmeg）、姜、甘松香（spikenard）、沉香木（aloeswood）、香草（grasses）和橡胶对胶（gum resins）等。到公元1世纪时，罗马每年要使用2800t的进口乳香和150t的没药。

Mary Prophetissa (Prophetissima) aka Maria, 一个犹太妇女, 在公元 1 世纪发明了双层蒸锅 (图 1-5), 也是第一个真正的蒸馏器, 她称其为“tribokos”。该双层蒸馏器由铜管、陶器和金属架组成。当加热时, 蒸汽通过植物材料, 被壶旁边的冷凝器所冷却, 然后滴下来, 用瓶收集。她设计的双层蒸馏器以及后来改进的蒸馏器 (图 1-6) 一直被用于蒸馏精油, 也已经被证实用于酒精饮料的蒸馏。有了这个蒸馏器, 炼金术的时代就开始了。

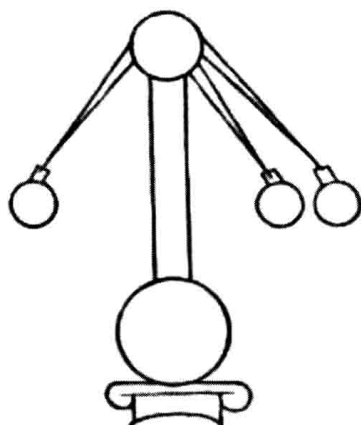


图 1-5 犹太妇女发明的双层蒸锅^[2]

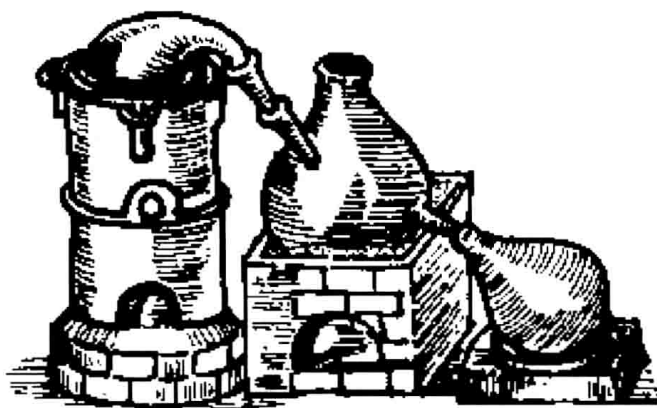


图 1-6 改进后的双层蒸馏器^[2]

在李时珍的《本草纲目》中曾经记载了中国蒸馏器。他在葡萄酒词条中写道：“有如烧酒者，有大毒……烧者取葡萄数十斤，同大曲酿榨，取入甑蒸之，以器承滴露，红色可爱，古者西域造之，唐时破高昌始得其法。”唐破高昌当在贞观 14 年（公元 640 年）。据此，约在公元 640 年，中国出现了葡萄酒的蒸馏器。图 1-7 是该蒸馏器的模型图。

10~11 世纪，Ibn Sina，一个著名的阿拉伯医师和炼金术士，其著作超过 400 本，涉及医药、哲学、地理学、数学、天文学和逻辑学。他对蒸馏技术做了具有历史意义的改进，添加了一个带蛇管的冷却夹套（图 1-8）。

1163 年南宋吴误的《丹房须知》上也记载了多种类型完善的蒸馏器。同期张世南的《游宦纪闻》卷五也记载了蒸馏器在日常生活中应用的情况。1975 年河北承德出土了一套金代铜烧酒锅，其年代最迟不超过 1161 年（图 1-9）。敦煌壁画中的西夏酿酒蒸馏壁画也可证明（图 1-10），10 世纪以前，即北宋以前，我国已出现了蒸馏器。图 1-11 为元朝初期至中期的蒸馏器。

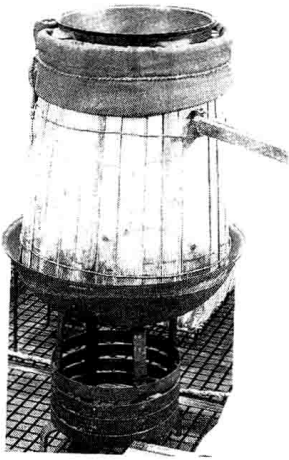


图 1-7 中国古代葡萄酒的蒸馏器

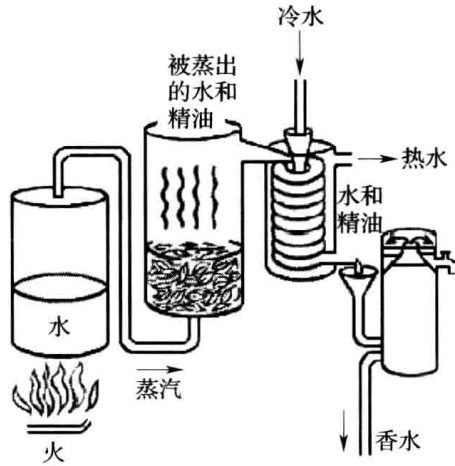


图 1-8 带冷却夹套的蒸馏器^[2]



图 1-9 金代铜烧酒锅

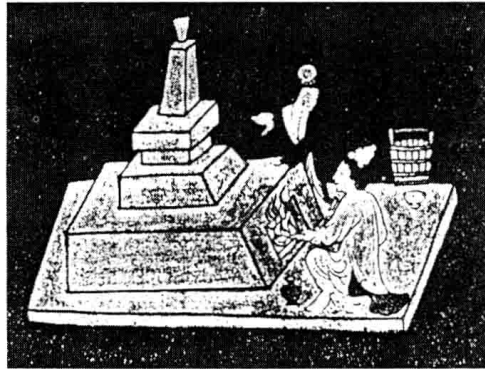


图 1-10 敦煌壁画中的蒸馏器

10~14 世纪，阿拉伯人用他们的新技术从糖发酵液中蒸馏出了酒精，这就提供了一种新的溶剂用来代替原来的脂肪油用于植物精油的提取，这一技术被使用了 1000 年。后来，蒸馏的知识通过贸易和十字军东征传到了欧洲，从此，精油就变成了中世纪制药业的特产。

1271 年，17 岁的马可·波罗 (Marco Polo) 从威尼斯出发，与他的父亲和叔叔一起，开始了长达 24 年的环球旅行。马可·波罗

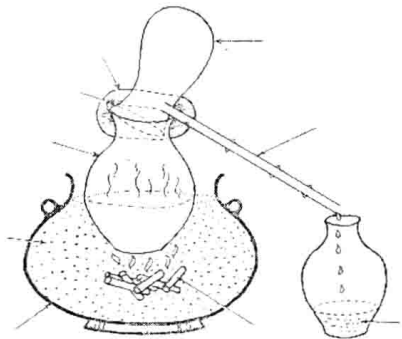


图 1-11 元朝初期至中期的蒸馏器

罗曾在中国生活了 16 年，并做了几年忽必烈的雇员。1292 年他离开了中国，于 1295 年回到了威尼斯。期间，他曾与热那亚人战斗，并被俘。在狱中，他将历险经历写成了《马可·波罗游记》(Travels of Marco Polo)。该书立即点燃了中世

纪欧洲人的想象力，刺激了欧洲国家之间的竞争，这种竞争一直持续了 500 年。在 13 ~ 14 世纪，意大利人垄断了欧洲的香料贸易。马可·波罗的旅程就是要绕过穆斯林的中间商，消除他们涨价 300% 的因素，使东方人相信他们可以直接到威尼斯去从事贸易活动。

1492 年，当哥伦布（Columbus）寻找东方香料岛的时候，发现了美洲大陆。在那个时候，这样一个巨大的失败令他非常失望。然而，很快地，他们发现了新的宝藏，大量的黄金、白银以及新的调味品可可。这些新的香料，如香草（Vanilla）、秘鲁的香胶树（balsam of Peru）、刺柏（juniper）、美洲的雪松（American cedar）和檫木（sassafras），很快在欧洲变成了有价值的东西。1497 年，Vasco da Gama 从葡萄牙的里斯本出发，发现了东印度的香料贸易路线。1498 年，Gama 绕过非洲的好望角到达印度，从此葡萄牙统治印度达 150 年之久。

1602 年，殖民地时代开始。荷兰的东印度公司（Dutch East India Company）获得在东印度的贸易专营权。其目的是垄断东印度的香料贸易，如肉豆蔻（nutmeg）、丁香（cloves）、桂皮和胡椒，以及茶、丝绸和瓷器，以阻止其它欧洲国家进入到东印度从事贸易活动。在 17 世纪中期，荷兰人将英国人和葡萄牙人赶出了印度尼西亚、马里兰和斯里兰卡，控制了整个区域的香料贸易。

1732 年，意大利人 Giovanni Maria Farina 接管了他叔叔在科隆的贸易，他生产了一种液体状的香料，将橙花油（neroli）、橘味薄荷（bergamot）、薰衣草（lavender）和迷迭香（rosemary）调和在葡萄的精馏液中，可以点在皮肤上，也可以用来治疗牙痛和消化不良。后来，驻扎在那儿的法国士兵给它起了一个绰号叫“科隆香水（eau de Cologne）”。

16 ~ 17 世纪，法国南部的 Grasse 成为种植、提取和蒸馏香精油生产和研究的中心。从此法国成为世界香料的中心，大规模地种植和加工有价值的植物以制作精油，来自世界各地的原料也源源不断地进口到这儿，提取和蒸馏技术日益完善。当时的花香提取方法是鲜花如茉莉花放置在脂肪的托盘中，来吸收花香，然后脂肪用乙醇来萃取，萃取液浓缩即可。

从 19 世纪中期开始，进入了化学家的时代，终结了“炼金术”。这些化学家们用科学的方法拆分化学物质，从煤、石油和其它材料中分离出一些物质。表 1-1 是工业革命以来与风味化学有关的重要发现。

表 1-1 工业革命以来与风味化学有关的重要发现^[2,3]

年份	发 现
1834 年	分离出肉桂醛（cinnamaldehyde）
1837 年	分离出苯甲醛
1855 年	合成了肉桂醛

续表

年份	发 现
1858 年	用 <i>Penicilin glaucum</i> 从外消旋的酒石酸中拆分出 (-) - 酒石酸
1859 年	合成了水杨酸甲酯
1859 年	纯化香草醛 (vanillin)
1868 年	合成香豆素 (coumarin), 这是第一个合成的香料
1871 年	香草醛结构的测定
1872 年	香草醛的合成
1876 年	人工合成的香草醛开始生产
1878 年	肉桂酸的合成
1879 年	发现糖精 (saccharin)
1880 年	首次发现工业化生产的乳酸是一个光学活性物质
1883 年	合成苯乙醛
1886 年	生产醋的 <i>Bacterium zylinum</i> 被鉴定
1886 年	发现含硝基的麝香化合物 (nitromusks)
1887 年	发现天门冬素 (asparagine) 的对映异构体有不同的口感
1888 年	第一次测定香味阈值。由 Fischer & Penzoldt 检测了乙硫醇 (ethyl mercaptan) 的阈值
1891 年	合成紫罗兰酮 (ionone)
1892 年	在大蒜中鉴定出烯丙基二硫
1900 年	糖精第一次被用作甜味剂
1908 年	谷氨酸单钠 (monosodium glutamate, MSG) 被鉴定出来
1910 年	Otto Wallach 获得诺贝尔化学奖
1912 年	美拉德 (Maillard) 反应被描述
1926 年	糠硫醇 (furfuryl mercaptan) 在咖啡中被鉴定出来
1931 年	在美拉德反应中发现阿马多利 (Amadori) 化合物
1937 年	发现非营养型甜味剂
1939 年	Leopold Ruzicka 获得诺贝尔化学奖
1946 年	Pauling 提出了分子形状与大小对香气的影响
1950 年	聚环状麝香类 (polycyclic musks) 化合物被认识
1952 年	首次发表了气相色谱 (GC) 的理论 (James 和 Martin)
1952 年	Hodge 绘出了美拉德反应的流程图
1952 年	Bloch 和 Purcell 因发明核磁共振 (NMR) 被授予诺贝尔奖
1955 年	第一台商业化的 GC 出现
1955 年	发现 δ -内酯是黄油 (butter) 的主要风味物质
1956 年	第一台示范性的气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 出现
1958 年	M. Golay 开发了毛细管柱
1959 年	火焰离子化检测器 (flame ionization detector, FID) 出现
1960 年	FEMA 出版了第一部临时性的 GRAS 食用香料表
1964 年	气相色谱-闻香法 (GC-olfactometry, GC-O) 被应用

续表

年份	发 现
1968 年	Amoore 提出了基于分子基础的香气理论
1969 年	新糖精 (cyclamate) 被 FDA 从 GRAS 中删除
1969 年	从煮牛肉中鉴定出羟基二甲基呋喃酮
1970 年	新糖精在美国被禁用
1970 年	二氢大马酮被鉴定存在于玫瑰油中
1972 年	糖精 (saccharin) 被 FDA 从 GRAS 中删除
1981 年	天 (门) 冬氨酸苯丙氨酸甲酯 (aspartame) 获得 FDA 的授权
1982 年	柚子硫醇被鉴定
1984 年	HP 公司开发 GC5890, 历史上卖得最好的 GC
1988 年	NIST MS 数据库建立
1989 年	固相微萃取 (SPME) 的使用
1991 年	Wiley MS 数据库建立
1994 年	HP 公司发布了 ChemStation software 工作站
1998 年	Sucralose 获得 FDA 的授权
2001 年	Ryoji Noyori 获得诺贝尔化学奖
2004 年	Richard Axel 和 Linda Buck 荣膺诺贝尔生理和医学奖
2004 年	FEMA 的 GRAS 表中含有 2066 个条款

注: FDA: Food and Drug Administration, (美国) 食品及药物管理局。

GRAS: generally recognized as safe, (饮料等) 一般认为安全 (美国食品及药物管理局用语)。

FEMA: Federal Emergency Management Agency, (美国) 联邦应急管理局。

Otto Wallach (图 1-12), 1910 年获得诺贝尔化学奖。他使用常规的像氯化氢和溴化氢那样的试剂, 研究了存在于精油中的 $C_{10}H_{16}$ 类即萜烯类 (terpene) 化合物, 并阐明了这些化合物的结构。1909 年, 出版了他的研究成果——《萜烯和樟脑 (Terpene and Campher)》。

1926 年, Reichstein 和 Staudinger 申请了专利, 使用呋喃硫醇和其它的咖啡分离物——一系列的烷基吡嗪类化合物用于人工咖啡的调香。但直至 20 世纪 50 年代, 在可可中再次发现吡嗪的重要作用后, 吡嗪作为调香剂才受到重视。后来, 成百上千的出版物发表了吡嗪类化合物的香味特征。在咖啡、可可和茶中, 有 100 个单环的吡嗪类化合物 (monocyclic pyrazines)、15 个双环的吡嗪类化合物 (bicyclic pyrazines) 和 12 个喹啉 (quinoxalines) 已经被鉴定出来。到目前为止, 大约有 60 个吡嗪类化合物用于食品的调香中。

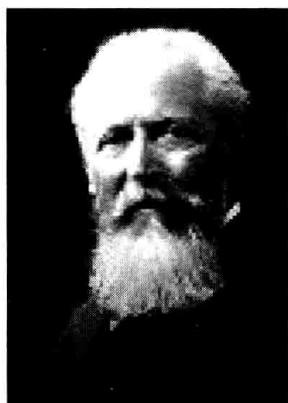


图 1-12 Otto Wallach