

Równowagi fazowe w układach (alkany lub alkohole lub ciecze jonowe z substancjami zapachowymi) (Artykuł przeglądowy)

Urszula DOMAŃSKA-ŻELAZNA* – Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2016, 70, 9, 463–470

Wprowadzenie

Związki zapachowe wykorzystywane są głównie w przemyśle spożywczym oraz kosmetycznym, i służą do nadawania zapachów wielu wyrobom. Historia zapachów sięga starożytnych cywilizacji – wiadomym jest, że już Egipcjanie używali pachnidła, m.in. innymi olejków roślinnych, kadzideł i mieszanin żywic. Wiedza na temat równowag fazowych jest niezbędna do projektowania technologii otrzymywania nowych substancji zapachowych. Badania japońskie wykazały obecność m.in. 3-metylobutanalu, heptanal oraz 2-undekanonu jako substancji w nadawaniu określonego aromatu rybnego produktom spożywczym [1]. Inne badania wykazały, że 2-heptanon jest feromonem o właściwościach hydrofobowych i wpływa niekorzystnie na pszczoły zbierające nektar z kwiatów [2]. Jeśli występuje on w wysokich stężeniach, wówczas ma charakter odpychający i zakłóca zbieranie nektaru przez pszczoły, natomiast, jeśli jego stężenie jest stosunkowo niskie, może mieć właściwości zwabiające [3 ÷ 7]. Układy dwuskładnikowe 1-alkoholi z monometylowym eterem glikolu etylenowego są używane w przemyśle chemicznym jako rozpuszczalniki do olejów i benzyny oraz w celu zwiększenia wartości liczby oktanowej [8]. Właściwości toksykologiczne i zastosowania octanu etylu, znanej substancji zapachowej, w produktach, takich jak: mydło toaletowe, żel pod prysznic, krem do twarzy czy mleczko do ciała, opisano w pracy [9]. Analiza fototoksyczności octanu amylocykloheksylu wykazała, że nie pochłania on promieniowania UV w zakresie 290–320 nm, a więc może być w małych ilościach stosowany jako dodatek do kosmetyków [10]. Popularnym ketonem, stosowanym w produkcji piwa i wina jest 2,3-pentanodion [11, 12]. Diketony są popularnymi, biodegradowalnymi rozpuszczalnikami, stosowanymi jako inhibitory w reakcjach polimeryzacji i jako substraty w przemyśle farmaceutycznym. Ważną i bardzo drogą substancją, powszechnie stosowaną w żywności, kosmetykach i przemyśle perfumeryjnym jest 2-fenyletanol, używany do produkcji napoi, cukierków, lodów, puddingów, gumy do żucia, ciasteczek i wielu innych [13 ÷ 15].

Instytut Badań Substancji Zapachowych (Research Institute for Fragrance Materials) bada oraz zbiera dostępne informacje, dotyczące różnego rodzaju związków zapachowych. Setki substancji, kwasów, estrów i alkoholi uznano jako czołowe dodatki do żywności, farmaceutyków i kosmetyków [16, 17]. Znane są listy perfum, substancji zapachowych, dodatków chemicznych i ocena ich toksyczności [18 ÷ 20].

W ostatnich latach w laboratorium Wydziału Chemicznego UW badano równowagi fazowe związków typu długołańcuchowe alkohole (C_8 , C_{10} , C_{12}), ketony typu 2-heptanon, 2-nonanon [21], pochodne cykloheksanu, takie jak: octan cykloheksylowy, kwas cykloheksylooctowy [22] i wreszcie 2-fenyletanol (PEA) [23 ÷ 25].

Badano rozpuszczalność tych związków w wodzie, alkoholach, długołańcuchowych węglowodorach, w cieczach jonowych (ILs) i mieszaninach eutektycznych typu (cholina + kwas szczawowy) [25]. Stosowano ILs o różnych kationach i anionach, takich jak: imidazolowe-, pirydyniowe-, izochinolinowe-, pirrolidyniowe-, piperidyniowe- i amoniowe- z anionami takimi jak: imidek bis{(trifluorometylo)sulfonylowy} ($[NTf_2]^-$), tiocyjanian ($[SCN]^-$), tosylat ($[TOS]^-$), tetracyjanoboran ($[TCB]^-$), tricyjanometanek ($[TCM]^-$), dicyjanoamid ($[DCA]^-$) i inne. Badano równowagi fazowe ciecz-ciało stałe oraz ciecz-ciecz w układach dwufazowych oraz równowagi ciecz-ciecz w układach trójskładnikowych (IL + PEA + woda). Rozpuszczalność tych związków, w zależności od anionu i podstawnika alkilowego w kationie, zależy od temperatury topnienia i entalpii topnienia oraz oddziaływań międzycząsteczkowych w roztworze. W układach dwuskładnikowych z rozpuszczalnikami organicznymi obserwuje się proste mieszaniny eutektyczne z pełną mieszalnością w fazie ciekłej lub z luką mieszalności z górną krytyczną temperaturą mieszalności. Można jednak zauważyć, że ciecze chinolinowe i amoniowe wykazują zwiększone efekty selektywności ekstrakcji PEA z wody [26, 27].

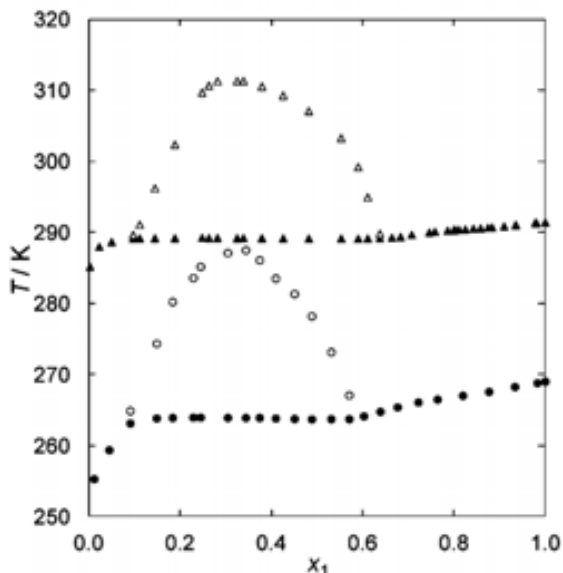
Ketony, alkohole, pochodne cykloheksanu

Badano równowagi fazowe w układach dwuskładnikowych związków zapachowych. Analizowano trzy długołańcuchowe alkohole: 1-oktanol, 1-dekanol, 1-dodekanol oraz pięć długołańcuchowych ketonów: 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon, 2-dodekanon i 2-tridekanon [21]. Odpowiednie mieszaniny tych związków tworzą zapachy kwiatowe, owocowe oraz ziołowe. Badania równowagi ciecz-ciało stałe prowadzono metodą dynamiczną, poprzez obserwację temperatury zaniku ostatniego kryształu. Stwierdzono występowanie prostych układów eutektycznych z pełną mieszalnością w fazie ciekłej. Zauważono, że rozpuszczalność ketonów w wybranym alkoholu maleje ze wzrostem długości łańcucha węglowego od heptanonu do tridekanonu, co jest związane z temperaturą topnienia tych związków. Ze wzrostem długości łańcucha węglowego alkoholu, punkt eutektyczny przesuwa się w kierunku większego ułamka molowego ketonu. Ze wzrostem długości łańcucha węglowego ketonu, punkt eutektyczny przesuwa się w stronę roztworu o dużym stężeniu alkoholu; temperatura eutektyku wzrasta wraz z wydłużaniem się łańcucha ketonu. Temperatura punktu eutektycznego rośnie ze wzrostem długości łańcucha węglowego alkoholu.

Badano również równowagi fazowe 2,3-pentanodionu w układach dwuskładnikowych z alkanami (tridekan, oktadekan, eikozan), z cykloheksanem oraz alkoholami (1-heksadekanol, 1-oktadekanol, 1-eikozanol) [28]. Stwierdzono występowanie prostych układów eutektycznych w układach z alkoholami i występowanie luki mieszalności w fazie ciekłej w układach z alkanami (Rys. 1). Wszystkie, przedstawione układy charakteryzowały się górną krytyczną temperaturą mieszalności (UCST).

*Autor do korespondencji:

Prof. zw. dr hab. inż. Urszula DOMAŃSKA-ŻELAZNA, e-mail: Ula@ch.pw.edu.pl



Rys. 1. Równowaga ciecz-ciało stałe/ciecz w układach {n-alkan (1) + 2,3-pentanodion (2)}: •, tridekan SLE i o, LLE; ▲, heksadekan SLE i Δ, LLE

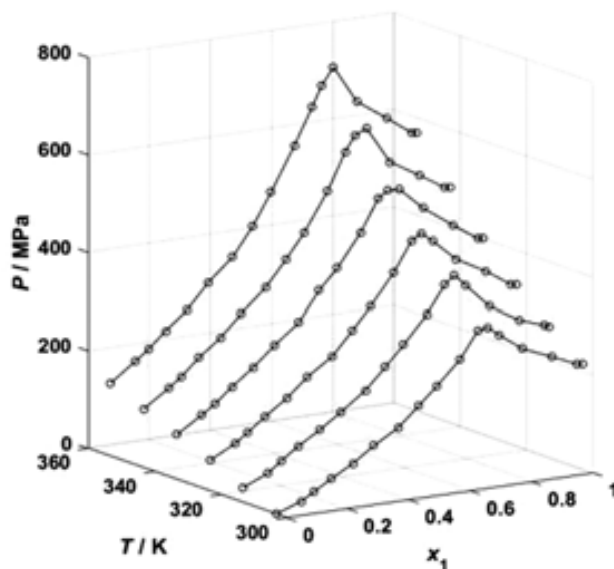
Dużą grupą związków badanych były pochodne cykloheksanu. Badano kwas cykloheksylokarboksylowy (CCA), kwas cykloheksylooctowy (CAA), octan cykloheksylu (CA), octan 2-cykloheksyloetylu (2CEA) oraz 2-cykloheksyloetanol (2CE). Naturalny CCA można znaleźć w przyrodzie w kawie i jako zapach lub smak, bądź jednocześnie: w jagodach, wiśniach, owocach tropikalnych, ananasach, rodzynkach i malinach. CAA jest używany jako zapach lub smak, lub też jednocześnie, w karmelu, kakao, czekoladzie, kawie, miodzie oraz syropie klonowym. Naturalny CA występuje w kapuście i jest używany jako zapach lub smak w jabłkach, bananach, czarnej porzeczce i rumie. 2CEA jest używany jako zapach lub smak do otrzymywania zapachu kwiatowego, malinowego i różanego. 2CE jest najbardziej znanym surowcem i jest używany jako zapach lub smak w ponad 100 różnych substancjach, z których najważniejszymi są: zielone jabłuszko, koniak, guawa, kiwi, magnolia, orzech i róża.

Badano równowagi fazowe w układach dwuskładnikowych pochodnych cykloheksanu z alkoholami (1-octanol, 1-dekanol, 1-dodekanol) i z wodą, pod ciśnieniem normalnym i w wysokich ciśnieniach do 1000 MPa [22, 29, 30].

Podstawowe substancje zapachowe wykazują silne oddziaływanie z rozpuszczalnikami, zarówno o charakterze donorowym jak i akceptorowym. Alkohole są związkami tworzącymi wiązania wodorowe. Rozpuszczalność CCA oraz CAA w alkoholach jest zależna od temperatury topnienia związku, która w tym przypadku jest zbliżona. Rozpuszczalność CAA w danych alkoholu jest minimalnie lepsza niż CCA. Wyniki przedstawiają proste układy eutektyczne z całkowitą mieszalnością w fazie ciekłej. Podobnie do poprzednich wyników, grupa karboksylowa cząsteczek CCA i CAA jest odpowiedzialna za silne oddziaływanie specyficzne z alkoholami. Temperatura eutektyczna zbadanych układów wzrastała wraz ze wzrostem masy molowej 1-alkoholi. Zmiana grupy karboksylowej w pierścieniu cykloheksanowym z $-\text{COOH}$ na $-\text{CH}_2\text{COOH}$ spowodowała przesunięcie punktu eutektycznego w stronę wyższych alkoholi. Rozpuszczalność pozostałych substancji zapachowych: CA i 2CEA, które są cieczami w temperaturze pokojowej, w 1-alkoholach jest do siebie zbliżona i zależy głównie od temperatury topnienia 1-alkoholu.

W technologii żywności coraz większą uwagę zwraca się ostatnio na procesy prowadzone pod wysokimi ciśnieniami (200–500 MPa). Najważniejszą zaletą stosowania wysokiego ciśnienia w technologii żywności jest to, iż niezależnie od wielkości, kształtu oraz

składu produktu, ciśnienie „przedostaje się przez całą masę substancji”. Wysokociśnieniowe aplikacje wraz z zastosowaniem czynników temperaturowych jest łączone razem w celu uzyskania pewnych właściwości żywności: żelujących, stabilności białka, migracji tłuszczu, mikrobiologicznej lub enzymatycznej aktywacji. Procesy wysokociśnieniowe mogą być również użyte przy sterylizacji produktów żywnościowych. Wpływ ciśnienia w badanych układach przedstawiono przykładowo na Rysunku 2.



Rys. 2. Układ eutektyczny prosty {1-oktanol (1) + CCA (2)} [31]

Różnica pomiędzy temperaturą topnienia pod ciśnieniem atmosferycznym i pod zwiększonym ciśnieniem jest znacznie większa w przypadku 1-oktanolu niż CCA. W przypadku 1-oktanolu zmiana ciśnienia o 950 MPa spowodowała zmianę temperatury topnienia o 90 K, natomiast zmiana ciśnienia o 150 MPa w przypadku CCA spowodowała zmianę temperatury topnienia o 50 K [30].

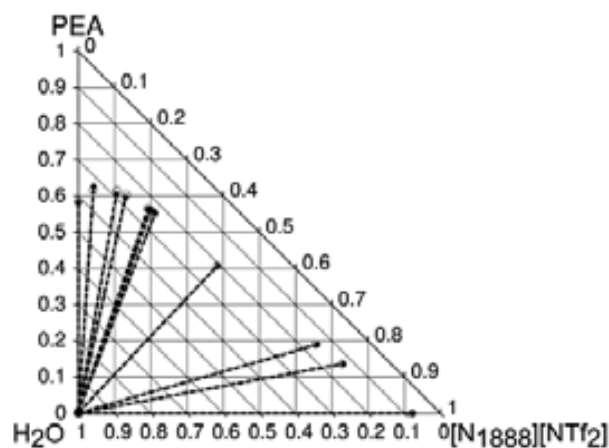
Prowadzono również obszernie badania rozpuszczalności w wodzie. Badano: kwas cykloheksylokarboksylowy, kwas cykloheksylooctowy, 2-cykloheksyloetanol, octan cykloheksyloetylu oraz octan cykloheksylu, 2-heptanon, 2-nonanon, 2-undekanon, 2-dodekanon, 2-tridekanon oraz długołańcuchowe alkohole, 1-dekanol i 1-dodekanol [22]. Uzyskane diagramy fazowe przedstawiały typ równowagi ciecz-ciecz oraz/lub ciecz-ciało stałe. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że w przypadku związków zapachowych o budowie cyklicznej, najmniejszą lukę mieszalności z wodą ma układ z 2-cykloheksyloetaniem, natomiast największą układ z octanem cykloheksylu. W przypadku ketonów, wpływ na właściwości fizykochemiczne ma zarówno długość łańcucha węglowego, jak i jego parzystość. Zarówno układy ze związkami zapachowymi o budowie bazującej na cykloheksanie, jak i układy z ketonami, charakteryzowały się górną krytyczną temperaturą mieszalności (UCST).

2-Fenyletanol

2-Fenyletanol (PEA), to aromatyczny alkohol o oleistej konsystencji, który charakteryzuje się przyjemnym różanym zapachem [31, 32]. W najwyższym stężeniu występuje naturalnie w płatkach róż, skąd może być pozyskiwany na drodze ekstrakcji. Jest to jeden z najpopularniejszych składników zapachowych obecnie stosowanych w przemyśle [33] oraz drugi w kolejności najpopularniejszy aromat, zaraz po wanilinie [34]. Dzięki swym właściwościom zapachowym znajduje on zastosowanie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym oraz perfumeryjnym [35]. Badania wskazują również potencjał PEA jako biopaliwo, z uwagi na wysokie wartości gęstości

energii w porównaniu do innych alkoholowych biopaliw [36] oraz jego właściwości antybakteryjne [37]. PEA występuje naturalnie w olejkach eterycznych wielu roślin, takich jak: róże, hiacynty, jaśmin, narcyzy czy lilie [38]. W większości przypadków ilości PEA obecne w naturalnych olejkach są zbyt niskie, przez co pozyskiwanie PEA z roślin wydaje się nieekonomiczne i pracochłonne. Wyjątek stanowi olejek różany, który zawiera aż do 60% 2-feniloetanolu [39]. Pochodne PEA, takie jak niektóre estry kwasów tłuszczowych oraz etery, np. octan lub propionian feniloetylu, także charakteryzują się bardzo silną różaną wonią, w związku z czym PEA często wykorzystywany jest jako substrat do wytwarzania swoich zapachowych pochodnych [40]. Na skalę światową zużywa się ponad 10 000 t PEA na rok, z czego ok. 7000 t produkowane jest drogą syntetyczną [41]. PEA otrzymany syntetycznie jest tani, jednak konieczność użycia toksycznych i szkodliwych dla zdrowia substancji w procesie produkcji czyni tę metodę nieatrakcyjną pod względem ekologicznym. Niestety stosowanie pozyskanych drogą chemiczną syntezę dodatków zapachowych w napojach, produktach spożywczych i kosmetycznych zostało prawnie ograniczone na mocy ustawy obowiązującej w USA i Unii Europejskiej [42]. Najmniej ekonomiczne jest pozyskiwanie naturalnego PEA z roślin. Istnieje kilka technik wydobywania olejków eterycznych z roślin, np. ekstrakcja rozpuszczalnikiem, tłoczenie na zimno, ekstrakcja nadkrytyczna; najpopularniejsza jest destylacja z parą wodną [43]. Rozwiązaniem wydaje się biotechnologiczna produkcja, z najbardziej wydajną metodą biokonwersji L-feniloalaniny na czele, której produkt definiuje się jako naturalny. Produkcja z wykorzystaniem mikroorganizmów, takich jak drożdże, jest jednak ograniczona inhibitującym wpływem PEA na szybkość reakcji. Konieczne jest usuwanie produktu w celu polepszenia wydajności reakcji, np. na drodze ekstrakcji dwufazowej *in situ*. Do ekstrakcji stosuje się alkohole, kwas oleinowy, alkohol oleinowy, długołańcuchowe węglowodory oraz ILs [22, 31 ÷ 37]. Ekstrakcja PEA z roztworów wodnych, przy użyciu ILs takich jak: [MPPyr][NTf₂], [OMA][NTf₂] i [BMIM][NTf₂] wykazała nawet 3-5-krotny wzrost wydajności reakcji [38]. ILs z anionem [NTf₂]⁻ wykazują potencjał do zastosowań ekstrakcyjnych ze środowiska wodnego w produkcji PEA. Dotychczas ILs z kationem amoniowym okazały się być nietoksyczne, tanie i przyjazne środowisku, natomiast ciecz z anionem [NTf₂]⁻ zazwyczaj wykazują ograniczoną mieszalność z wodą. Badania obejmowały równowagi fazowe w układach dwuskładnikowych (IL + PEA lub woda) oraz w układach trójskładnikowych (IL + PEA + woda). Celem była ocena zdolności ekstrakcyjnych amoniowych cieczy jonowych z anionem [NTf₂]⁻ [44] oraz wielu innych cieczy jonowych [23, 25 ÷ 27].

Efektywny ekstrahent powinien charakteryzować się słabą rozpuszczalnością w wodzie, dużym powinowactwem do PEA, oraz nie powinien wykazywać toksycznego działania dla szczepów produkcyjnych. ILs stanowią atrakcyjną alternatywę dla tradycyjnych rozpuszczalników. Zależnie od dobranego kationu i anionu, możemy sterować np. takimi właściwościami ILs, jak: lepkość, gęstość, stabilność termiczna lub mieszalność z innymi substancjami. Stosowano ILs o różnych kationach i anionach, takich jak: imidazoliowe-, pirydyniowe-, izochinolinowe-, pirrolidyniowe-, piperydyniowe z anionami, takimi jak: imidek bis{(trifluorometylo)sulfonylowy} ([NTf₂]⁻), tiocyjanian ([SCN]⁻), tosylat ([TOS]⁻), trifluoroctan ([TFA]⁻), tetracyjanoboran ([TCB]⁻), trifluorotri(perfluoroetylo)fosforan ([FAP]⁻), dicyjanoamidek ([N(CN)₂]⁻), tricyjanometanek [C(CN)₃]⁻, 4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolid ([TDI]⁻) i inne [23, 25 ÷ 27]. W układach dwufazowych z wodą wykazują one lukę mieszalności [45]. Wszystkie, stosowane w badaniach cieczki jonowe, mają pełną mieszalność z PEA. Dla przykładu przedstawiono równowagę ciecz-ciecz w układzie trójskładnikowym (IL + PEA + woda) stosując ciecz amoniową, imidek bis{(trifluorometylo)sulfonylowy} *N*-metylo-*N*-trioktyloamoniowy, [N₁₈₈₈][NTf₂] (Rys. 3).



Rys. 3. Równowaga ciecz-ciecz w układzie trójskładnikowym {[N₁₈₈₈][NTf₂] (1) + PEA (2) + woda (3)} w temperaturze T = 308.15 K: ●, dane eksperymentalne; ○ dane obliczone równaniem NRTL, parametr α = 0.2

W ocenie doboru ekstrahenta oblicza się selektywność i współczynnik podziału, wg wzorów:

$$S = \frac{x_2^{\text{II}} \cdot x_3^{\text{I}}}{x_2^{\text{I}} \cdot x_3^{\text{II}}} \quad (1)$$

$$\beta = \frac{x_2^{\text{II}}}{x_2^{\text{I}}} \quad (2)$$

gdzie: x jest ułamkiem molowym; I i II odnosi się do fazy bogatej w wodę lub w ciecz jonową. Odnośniki 2 i 3 odpowiadają odpowiednio PEA i wodzie. Uzyskane średnie selektywności (S_{av}) dla cieczy amoniowych przedstawiały się następująco: [N_{1120H}][NTf₂] ($S_{av} = 130$) < [N₁₁₁₄][NTf₂] ($S_{av} = 294$) < [N_{2212OCH₃][NTf₂] ($S_{av} = 319$) < [N₂₂₂₈][NTf₂] ($S_{av} = 711$) < [N₁₈₈₈][NTf₂] ($S_{av} = 806$) [44]. Dla innych cieczy były następujące: [COC₂C₁PYR][NTf₂] ($S_{av} = 293$) < [C₆DBCO][NTf₂] ($S_{av} = 347$) < [COC₂C₁IM][NTf₂] ($S_{av} = 394$) < [C₆C₁PYR][NTf₂] ($S_{av} = 424$) [27]. Bardzo dużą selektywność uzyskano również dla imidku bis{(trifluorometylo)sulfonylowego} *N*-oktyloisochinolinowego ([C₈Quin][NTf₂]), ($S_{av} = 795$) [27]. Średnie współczynniki podziału ekstrahenta (β_{av}) zawierają się w granicach 18 do 350. Dla cieczy amoniowych (dla przykładu) są następujące: [N_{1120H}][NTf₂] ($\beta_{av} = 72$) < [N₁₁₁₄][NTf₂] ($\beta_{av} = 108$) < [N_{2212OCH₃][NTf₂] ($\beta_{av} = 126$) < [N₁₈₈₈][NTf₂] ($\beta_{av} = 185$) < [N₂₂₂₈][NTf₂] ($\beta_{av} = 209$) [44].}}

Podsumowanie i wnioski

Substancje zapachowe o budowie bazującej na cykloheksanie wykazują dobrą mieszalność z alkoholami. Tworzą proste układy eutektyczne. Z wodą wykazują lukę mieszalności. Najmniejszą luką mieszalności z wodą charakteryzuje się 2-cykloheksyloetanol, co jest związane ściśle z jego budową i tworzeniu wiązania wodorowego z wodą. Nieco gorszą rozpuszczalność ma kwas cykloheksylooctowy, co jest również spowodowane oddziaływaniem polarnej grupy karboksylowej z wodą. Można zauważyć, że wprowadzenie do cząsteczki kwasu karboksylowego grupy -CH₂- powoduje zwiększenie rozpuszczalności kwasu cykloheksylooctowego w wodzie. Z grupy związków o budowie bazującej na cykloheksanie, najgorszą rozpuszczalnością charakteryzował się octan cykloheksylo etanolu oraz octan 2-cykloheksyloetylu. Również w przypadku tych dwóch związków można zaobserwować, że wprowadzenie grupy etylowej powoduje wzrost rozpuszczalności.

Ketony tworzą układy z ograniczoną mieszalnością z wodą. Wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego w cząsteczce ketonu, luka mieszalności wzrasta. W związku z czym największą luką mieszalności charakteryzuje się 2-tridekanon, natomiast najmniejszą 2-heptanon. Zauważono, że rozpuszczalność ketonów zależy od liczby atomów węgla w cząsteczce i ich parzystości.

Podjęto próby znalezienia nowego ekstrahenta PEA z fazy wodnej do procesu bioprodukcji. Uzyskano bardzo dobre selektywności i wydajności dla dwu cieczy amoniowych i jednej izochinolinowej. Wyniki są odzwierciedleniem struktury i polarności rozpuszczalników i ILs oraz ich wzajemnych oddziaływań. Dobór ILs polega na wprowadzeniu polarnych grup funkcyjnych do kationu lub anionu, co umożliwi silne oddziaływania z innymi molekułami w roztworze za pomocą wiązania wodorowego, oddziaływań typu π - π lub n - π , oddziaływań typu jonowego lub charge-transfer, lub też oddziaływań van der Waalsa, dyspersyjnych oraz niespecyficznych. W roztworze występuje wiele wiązań jednocześnie, a wśród nich ważne są oddziaływania ekstrahenta z substancją ekstrahowaną.

Przeprowadzone badania pozwolą projektować nowe składy mieszanin w sposób przemyślny i bardziej precyzyjny, niż miało to miejsce dotychczas, uwzględniając substancje zapachowe, którym dodaje się w celu nadania określonego aromatu kosmetykom, bądź produktom spożywczym, lub też – w przypadku produktów bezzapachowych – w celu zamaskowania niepożądanego zapachu. Badania termodynamiczne nad cieczami jonowymi jako ekstrahentami trwają, a lepsze poznanie ich właściwości może dostarczyć niezbędnych informacji dla nowych technologii. Ważne jest, aby do zastosowań technologicznych proponować ILs, które mają małą gęstość i lepkość, niską cenę, możliwość recykulacji, są nietoksyczne i niepalne.

Podziękowania

Praca była finansowana przez Narodowe Centrum Nauki, projekt 2014/15/B/ST5/00136

Literatura

- Giri A., Osako K., Ohshima T.: Food Chemistry 2010, 120, 621–631.
- Shearer D.A., Boch R.: 2-Heptanone in the mandibular gland secretion of the honey-bee. Nature 1965, 206, 530–532.
- Crew R.M., Hasting H.: J. Apicult. Res. 1976, 6, 17–28.
- Balerrama N., Nunze J., Giurfa M., Torreaba J., Alboznos G.M., Almeida O.L.: J. Insect Physiol. 1996, 42, 463–470.
- Gawleta N., Zimmermann Y., Eltz T.: Apidologie 2005, 36, 325–330.
- Koeniger N., Weiss J., Maschwitz U.: J. Insect Physiol. 1979, 25, 467–476.
- Vallet A., Cassier P., Lensky Y.: J. Insect Physiol. 1991, 37, 789–840.
- Dubey G.P., Kumar K.: J. Chem. Eng. Data 2010, 5, 1700–1703.
- Bhatia S.P., Letizia C.S., Api A.M.: Food Chem. Toxicology 2008, 46, 52–55.
- Bhatia S.P., Jones L., Letizia C.S., Api A.M.: Food Chem. Toxicology 2008, 46, S30–S33.
- Zeitsch K.J.: Elsevier 2000, ISBN:0-444-50351-X.
- Application of a GC/MS Method Using SPE Columns for Quantitative Determination of Diacetyl and 2,3-Pentanedione During Beer Fermentation. Proceedings of the Brewing Congress, San Diego, CA, USA, 24–28 July, 2004.
- Serp D., von Stockar U., Marison I.W.: Biotechn. Bioeng. 2003, 82, 103–110.
- Stark D., Kornmann H., Münch T., Sonnleitner B., Marison I.W., von Stockar U.: Biotechn. Bioeng. 2003, 83, 376–385.
- Wang H., Dong Q., Meng Ch., Shi X., Guo Y.: Enzyme Microb. Technol. 2011, 48, 404–407.
- CRC Handbook of Food Additives, 2-nd ed.; Furia, T.E.; CRC Press: Cleveland, OH, 1072.
- Luck E.: Food Addit. Contam. 1990, 7, 711–715.
- Hathaway G.J., Proctor N.H., Hughes J.P., Fischman M.L.: Proctor and Hughes' Chemical Hazards of the Workplace, 3-rd ed.; VanNostrand Reinhold; New York 1991.
- Brickers D.R., Calow P., Greim H.A., Hanifin J.M., Rogers A.E., Saurat J.-H., Sipes I.G., Smith R.L., Tagami H.: Regul. Toxicol. Pharmacol. 2003, 37, 218–273.
- Information online: The Good Scents Company. www.thegoodscentscompany.com.
- Domańska U., Padaszyński K., Dąbska J.: J. Chem. Eng. Data 2011, 56, 881–888.
- Domańska U., Padaszyński K., Niszczota Ż.K.: J. Chem. Thermodyn. 2011, 43, 28–33.
- Okuniewska P., Ramjugernath D., Naidoo P., Domańska U.: Fluid Phase Equilib. 2014, 376, 55–63.
- Domańska U., Okuniewski M., Okuniewska P., Padaszyński K., Turowski T.: Eur. Food Res. Technol. 2015, 240, 1177–1186.
- Domańska U., Okuniewska P., Markowska A.: Fluid Phase Equilib. 2016, 423, 109–119.
- Domańska U., Zawadzki M., Królikowski M., Lewandowska A.: Chem. Eng. J. 2012, 181–182, 63–71.
- Domańska U., Padaszyński K., Królikowski M., Wróblewska A.: Ind. Eng. Chem. Res. 2016, 55, 5736–5747.
- Domańska U., Morawski P., Wierzbicki R.: Fluid Phase Equilib. 2006, 242, 154–163.
- Domańska U., Morawski P., Piekarska M.: J. Chem. Eng. Data 2009, 54, 1271–1276.
- Domańska U., Morawski P., Piekarska M.: J. Chem. Thermodyn. 2008, 40, 710–717.
- Jablonska-Trypuć A., Farbiszewski R.: Sensoryka i podstawy perfumerii. MedPh Wrocław (2008) p. 121.
- Scognamiglio J., Jones L., Letizia C.S., Api A.M.: Food and Chemical Toxicology 2012, 50, 224–239.
- Chung-Jr H., Shiow-Ling L., Cheng-Chun C.: Food Res. Intern. 2001, 34, 277–282.
- Tian X., Ye R., Wang J., Chen Y., Cai B., Guan S., Rong S., Li Q.: Electronic J. Biotechn. 2015, DOI: 10.1016/j.ejbt.2015.05.003.
- Fabre C.E., Blanc P.J., Goma G.: Parfum. Flavor, 1998, 23, 43–45.
- Atsumi S., Hanai T., Liao J.C.: Nature 2008, 451, 86–89.
- Corre J., Lucchini J.J., Mercier G.M., Cremieux A.: Res. Microbiol. 1990, 141, 483–497.
- Sendowski M., Nir N., Fishman A.: J. Agric. Food Chem. 2010, 58, 2260–2265.
- Handbook of Food Science. Technology and Engineering, CRC Press (2005) p. 87–92.
- Perfumes, Cosmetics and Soaps: Vol. II, Chapman & Hall (1992).
- Etschmann M.M.W., Sell D., Schrader J.: Biotechn. Lett. 2003, 25, 531–536.
- Hua D., Xu P.: Biotechnol. Advan. 2011, 29, 654–660.
- Masango P.: J. Cleaner Prod. 2005, 13, 833–839.
- Domańska U., Okuniewska P., Królikowski M.: Fluid Phase Equilib. 2016, 423, 109–119.
- Kurnia K.A., Quental M.V., Santos L.M.N.F., Freire M.G., Coutinho J.A.P.: Phys. Chem. Chem. Phys. 2015, 17, 4569–4577.

Prof. zw. dr hab. inż. Urszula DOMAŃSKA-ŻELAZNA ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej w Warszawie (1968). Od 1968 r. pracuje w Zakładzie Chemii Fizycznej tego Wydziału. Od 1991 r. do 1995 r. oraz od 1 września 2000 r. do chwili obecnej pełni funkcję Kierownika Zakładu Chemii Fizycznej. Uczy chemii fizycznej i termodynamiki równowag fazowych. Naukowo zajmuje się termodynamiką równowag fazowych, równowagą ciecz-ciało stałe, kalorymetrią, korelacjami i przewidywaniem właściwości fizykochemicznych, cieczami jonowymi, farmaceutykami i substancjami zapachowymi. Jest autorką ponad 350 publikacji naukowych w czasopiśmie zagranicznych, 267 prezentacji konferencyjnych oraz 5 monografii lub rozdziałów w książkach naukowych. Za działalność naukową otrzymała dwie nagrody Ministra Edukacji, nagrodę Naukową Politechniki Warszawskiej oraz 25 nagród Rektora Politechniki Warszawskiej.

e-mail: Ula@ch.pw.edu.pl, tel./fax: (22) 6213115/(22) 6282741