

XIANGLIAO XIANGJING
SHENGCHAN JISHU JIQI YINGYONG

香料香精 生产技术及其应用

汪秋安◎编著

 中国纺织出版社

香料香精生产技术及其应用

汪秋安 编著



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书以香料香精的生产和产品开发应用为题材,系统地介绍了天然香料和合成香料的生产技术、香精的调配加工与应用、香料香精分析技术及微胶囊化技术与应用。同时,对香料香精研究及其开发技术的新进展作了扼要的介绍。

本书可供从事香料香精生产及研究开发、日用化学品制造、食品加工以及分析测试等方面的科技人员参阅,也可作为高等院校香料和精细化工专业师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

香料香精生产技术及其应用/汪秋安编著. —北京:中国纺织出版社,2008.4

ISBN 978-7-5064-4819-2

I. 香… II. 汪… III. ①香料—生产工艺②香精—生产工艺
IV. TQ65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 003598 号

策划编辑:朱萍萍 责任编辑:安茂华 特约编辑:秦 伟
责任校对:余静雯 责任设计:李 歆 责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街6号 邮政编码:100027

邮购电话:010—64168110 传真:010—64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail:faxing @ c-textilep.com

中国纺织出版社印刷厂印刷 三河市永成装订厂装订

各地新华书店经销

2008年4月第1版第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:17.5

字数:296千字 定价:39.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社市场营销部调换

前言

Foreword

香料是精细化学品的重要组成部分,它包括天然香料、合成香料和香精三个方面。随着人类社会文明程度的不断提高,人们也在不懈地追求衣、食、住、行、用及环境等方面的物质生活质量的提高。这些追求中包括人们对感官的刺激和满足。香料工业正是基于满足人们的口感和嗅觉需求而得以生存和不断发展的。香精作为一个原料配套性行业,在国民经济中占有重要地位。例如,2005 年我国香精香料产值约二百亿元人民币,相关加香产品的产值为一万多亿元人民币。香料不仅可以调制各种香精,还可直接用于制造食品和药品。香料生产的优点是生产周期短、见效快、生产规模可大可小。

本书以香料香精的生产和产品开发应用为题材,系统地介绍了天然香料和合成香料的生产技术、香精的调配加工与应用、香料香精的微胶囊化技术及应用,同时,扼要地介绍了香料香精研究及其开发技术的新进展。在编写内容的选择上,注重知识的系统性与实用性,并配合了大量的实例。在文字描述上,注重简明扼要、点面结合。在产品开发应用上,讲实用、求新颖、重系列。本书是在参考国内外有关香料香精科技书刊,并结合我们的科研课题工作基础上编写而成的。

本书对香料、香精、化妆品、香皂、牙膏、食品、饮料、烟草、酿酒、医药、纺织、印染等科研单位和生产厂家均具有参考价值。可供从事香料香精生产及研究开发、日用化学品制造、食品加工以及有机化学、分析测试等方面的科技人员使用,也可作为高等院校应用化学、化学工程与工艺、食品科学与工程等专业师生的教学参考书。

本书的编写还得到了单杨研究员、郭振楚教授、李高阳博士和廖头根博士等的热情鼓励与帮助,在此一并表示感谢!

由于作者学识水平有限,书中欠缺和不妥之处在所难免,恳请专家、读者批评指正。

作 者

2008 年 1 月

目录

Contents

第一章 绪论	001
第一节 香料发展简史 /	001
一、我国古代香料发展简史 /	001
二、近代香料发展简史 /	003
第二节 香与化学结构的关系 /	006
第三节 香料香精的分类 /	010
一、按来源及加工方法分类 /	010
二、按产品用途分类 /	011
第四节 香料工业的发展 /	011
第二章 天然香料生产技术	013
第一节 天然香料的种类及来源 /	013
第二节 天然香料的提取技术 /	015
一、水蒸气蒸馏法 /	016
二、浸提法 /	019
三、压榨法 /	022
四、吸收法 /	024
五、精馏法 /	026
六、超临界 CO ₂ 萃取法 /	027
七、化学纯化法 /	028
八、结晶分离技术 /	029
第三节 天然香料生产实例 /	032
一、玫瑰油的生产 /	032
二、樟脑的生产 /	032
三、墨红浸膏的生产 /	033
四、茉莉浸膏的生产 /	033
五、柑橘香精油的生产 /	034
六、薄荷醇的生产 /	035

第四节 水果特征香气成分的形成与变化 / 036

一、一些重要水果的特征香气成分 / 037

二、水果香味的形成机制 / 038

三、水果在成熟与储藏过程中香气的变化 / 043

第五节 香辛调料及其开发技术 / 046

一、香辛调料的植物来源 / 046

二、香辛调料的性能 / 047

三、香辛调料的开发技术 / 048

第六节 反应香料 / 050

一、美拉德(Maillard)反应 / 050

二、影响美拉德反应的因素 / 052

三、反应香料的调制 / 056

第七节 蛋白水解物的生产及应用 / 058

一、蛋白质的酸水解 / 058

二、蛋白质的酶水解 / 060

三、用蛋白水解物制造食品香味料 / 062

第三章 合成香料生产技术 064

第一节 合成香料的主要生产原料 / 064

一、农林加工产品 / 064

二、煤炭化工产品 / 068

三、石油化工产品 / 069

第二节 合成香料生产的工艺设备 / 070

一、化学反应设备 / 071

二、分离纯化设备 / 072

第三节 合成香料的生产 / 075

一、醇类香料 / 075

二、醛及酮类香料 / 079

三、羧酸酯及内酯类香料 / 103

四、麝香类香料 / 122

五、檀香类香料 / 126

六、含氮、含硫及杂环类香料 / 129

七、异戊二烯合成萜类香料 / 136

八、具有一定旋光异构体的香料 / 141

第四章 香精的调配与应用 144

第一节 香料和香精 / 145

一、香气的分类 / 145

二、香料的分类 / 147

三、香精的分类 / 148

第二节 香精的调配加工 / 150

一、不加溶剂的液体香精生产工艺 / 152

二、油溶性和水溶性香精生产工艺 / 152

三、乳化香精生产工艺 / 152

四、粉末香精生产工艺 / 153

第三节 常用香精调香实例 / 153

一、素心兰香型的调制 / 153

二、水果香型的调制 / 155

三、食用柑橘香精的调制 / 159

四、食用奶类香精的调制 / 163

五、酒用香精的调制 / 166

六、香水类香精的调制 / 173

七、蜂花檀香皂香精的调制 / 175

八、清幽香型湿巾用香精的调制 / 177

九、卷烟用烟草香精的调制 / 179

十、熏香香精的调制 / 188

第四节 香精配方举例 / 189

一、食用香精 / 189

二、日用香精 / 197

三、工业用香精 / 209

第五章 香料香精的微胶囊化技术及应用 215

第一节 微胶囊及其特性 / 215

第二节 香料胶囊化囊壁材料 / 216

一、麦芽糊精与玉米糖浆 / 216

二、改性淀粉 / 217

三、环糊精 / 217

四、褐藻酸钠 / 219

五、明胶 / 220

六、阿拉伯树胶 /	220
七、蛋白质 /	220
第三节 香料微胶囊化的方法 /	221
一、凝聚法 /	221
二、分子包结法 /	227
三、喷雾干燥法 /	228
四、挤压法 /	231
五、锐孔—凝固浴法 /	233
六、其他方法 /	235
第四节 微胶囊化香料的应用 /	238
一、在食品工业中的应用 /	238
二、在纺织工业中的应用 /	239
三、在日化产品中的应用 /	244
四、在其他方面的应用 /	245

第六章 香料香精分析技术 246

第一节 香料香精成分分析一般步骤 /	246
第二节 香气成分的采集和浓缩 /	247
一、样品的选择和预处理 /	247
二、自样品相中采集和浓缩 /	247
三、自样品上部空气相的采集和浓缩 /	251
第三节 香料成分仪器分析 /	253
第四节 香气成分的分析与评价 /	255
一、食品中香气成分的分离与定性 /	255
二、食品中香气成分的定量分析方法 /	255
三、食品中重要挥发性成分的分析评价 /	256
第五节 GC 与 GC—MS 法在香料分析中的应用 /	257
第六节 香料的质量检验 /	264
一、香料检验试样的制备 /	264
二、香气、香味和色泽检验 /	265
三、香料理化常数的测定 /	266
四、香料毒理学检验 /	266

参考文献 269

第一章

绪 论

一般来讲,凡是能被嗅觉和味觉感觉出芳香气息或滋味的物质都属于香料。但在香料工业中,香料通常特指用以配制香精的各种中间产品。所谓香精亦称调和香料,是人工调配制成的香料混合物。单一的香料大多气味比较单调,不能单独地直接使用,采用专门的技术(称为调香)将各种香料按一定的比例调配成香精后,可以赋予香精一定的香型以适应加工对象的特定要求,所以在加香产品中直接使用是各种香精。

香精的用途非常广泛,而且与人民生活息息相关。在食品、烟酒制品、医药制品、化妆品、清洗用品等各种行业中,香精都有广泛的应用,香水的生产更是直接依赖于香精香料;此外,在塑料、橡胶、皮革、纸张、油墨以及饲料的生产中,都要使用香精。至于熏香、除臭剂更是广为人知的应用实例。近年来还出现了香疗保健用品,通过直接吸入飘逸的香气或与香料进行皮肤接触,使人产生有益的生理反应,从而达到防病、保健、振奋精神的作用。已有的香疗保健用品包括各种香疗袋、香塑料、香涂料、空气清洁剂和洗涤剂,这些产品具有兴奋、催眠、调节食欲、忌烟等多种疗效。

第一节 香料发展简史

香料是人类文明的见证。中国、印度、埃及和古希腊等文明古国都是使用香料最早的国家。香料最早用于宗教仪式,如寺院焚香,能使祀祭者沉浸于悦法境地。香料用于医药、美容、杀菌防腐的历史也很悠久。18世纪早期,随着精油的开发利用在欧洲的兴起,香料行业正式成为一门工业而发展起来。

一、我国古代香料发展简史

我国使用香料的历史,可追溯到5000年前。黄帝神农时代,人们就采集树皮草根作为医药用品来驱疫辟秽,当时人们对植物中挥发出来的香气已十分重视,又加以自然界花卉的芳香,对此产生了好感。因此,在上古时代人类就将这些芳香物质用于敬神拜佛,清净身心,同时还用于祭祀和丧葬,后来才逐渐用于饮食、装饰和美容。据明代周嘉胄《香乘》中记载:“香之为用从上古矣。秦汉已前,堪称兰蕙椒桂而已”。



在夏、商、周三代,人们就已使用化妆品,如香粉胭脂等。从出土的商朝以后的文物中,可发现一些用于调制加工香料的器具,如香炉、熏球等。汉代的《汉宫典职》就讲述了熏香用于衣服涂香的方法。在长沙马王堆一号古墓出土的西汉女尸的研究中,发现了香料用于防腐的重要功能。从昆明出土的文物中发现,在公元 954~959 年就有制造蔷薇水(一种花露水)的记载。在唐朝以前,人们就已将龙脑、郁金香等用于墨汁、金属箔、蜜汁等的赋香,香料还用作媚药。

汉代以后,随着宫廷用香的扩大,外国进贡的奇香珍品开始被使用。据周嘉胄《香乘》记述:“晋武时(公元 265 年),外国亦贡异香,适炀帝(公元 650 年),除夜火山烧沉香,甲香不计数,海南诸香皆至矣。唐明皇(公元 712 年)君臣多有用沉檀、脑麝亭阁,何多也。后周显德间(公元 954 年),昆明国又献蔷薇水矣。昔所未有。今皆有焉。然一也或出于草,或出于木,或花、或实、或节、或叶、或皮、或液、或又假人力煎和而成,有供焚者,有可佩者,又有充入菜者”。又如《天宝遗事》中记载:“杨国忠尝用沉香为阁,檀香为栏槛,以麝香乳香筛土为泥,饰阁壁,每于春时木芍药盛开之际,聚宾于此阁上赏花焉。”这就是有名的四香阁,说明隋唐时代香料的应用已十分广泛。

隋唐以后,南方海上贸易比较兴盛的时代是 12~14 世纪的南宋和元朝。与陆上丝绸之路相对应的,是经泉州的海上贸易之路,当时进口的商品主要是香料和药物。据宋神宗熙宁十年(公元 1077 年)的对外贸易统计,广州、杭州、明州三州市舶司所收购的乳香达 177224kg 之多。

由于我国香料品种独特,随着“丝绸之路”的开辟,有些香料如樟脑、麝香等也远运西方。13 世纪意大利人马可·波罗,在元世祖处做官二十余年,归国后所著东方见闻之事,多处述及我国天然香料。还有人认为探究东方的香料还是导致 15 世纪西班牙和葡萄牙进入航海黄金时代的重要原因之一。

我国古代文献从科技角度记载香料的非常多。最早用文字记载植物知识的书籍,春秋时代的《诗经》(公元前 770~公元前 476 年),内容包括周初到春秋中叶的诗歌 300 余篇,记载植物共有 132 种,其中很多是记载有关采集、利用和与香料有关的知识。东汉陶弘景编著的《神农本草经》(公元 500 年)中有植物药物 252 种,后来几乎所有的本草书目都有植物香料和动物香料的记载。比较有名的包括《新修本草》(唐本草)《(苏敬,659 年)》,《本草拾遗》(陈藏器,739 年),《开宝本草》(马志,973 年),《图经本草》(苏颂,1060 年),《证类本草》(唐慎微,1089~1093 年),《本草衍义》(寇宗奭,1116 年),《本草品汇精要》(刘文泰,1505 年),《本草纲目》(李时珍,1578 年)等。

苏颂的《图经本草》是记载香料、制香内容较多的一部,例如其中的“沉香条”约 2000 字,先阐明“沉香、青桂香、鸡骨香、马蹄香、棧香同是一本”,后论其区别。沉香条下还附有熏陆香、鸡舌香、苏合香、檀香、乳香、蜜香等。书中对龙脑香、甘松香、麝香的制取和使用有较详细的记载,还载有用多种植物香料如玄参、甘松香和白蜜等精细加工制成的香料成品熏香和熏衣香,以及用动物香料甲香、麝香和植物香料沉香、白蜜还有清酒加工制成的香料成品、面脂配方和生发药方等。

李时珍的《本草纲目》总结了我国历代本草的精华并有新的重大发现,《本草纲目》中专辟有“芳香篇”,它列入近 60 种药用香料植物的性质、用途和功能等。

从使用调制香料的角度记述香料的文献,有各种香谱、香录、香法、香事、香品等论著。比较著名的有宋朝进士洪刍撰写的《香谱》,陈敬的《香谱》,叶庭圭的《香录》(1195 年),明朝周嘉胄的《香乘》等。其中,洪刍对龙脑、麝香、白檀、苏合香、郁金香、丁香、兰香、迷迭香、芸香、甘松等 81 种香料的产地、性能、应用、典籍出处等,都有较详细的描述。在复方配料应用方面列出了 21 种日用化妆、食用香料的配方和简单的加工方法,这些都是生活实践经验的结晶。洪刍《香谱》中对所举的一些合香调配组成进行总结并示例,这些合香法对现在的调香术仍有一定的意义。

在以香料药品为中心的南海贸易的鼎盛期,南宋海外贸易监督官赵汝适,用他亲自体验,亲眼所见而撰写了《诸蕃志》(1225 年),此书分上、下两卷,其中上卷(志国)主要介绍当时各国的地理、风俗、物产等;下卷(志物)描述了从南方海上诸国进口的 47 种物质的性状、品质、用途,其中这 47 种物质中有 23 种香料和 8 种药物,它们包括樟脑、乳香、没药、血竭、金颜香、笃耨香、苏合香油、梔子花、蔷薇水、沉香、栈香、速暂香、黄熟香、生香、檀香、丁香、肉豆蔻、降真香、木香、白豆蔻、胡椒、荜澄茄、龙涎香、没食子、阿魏、芦荟、腊内脐、鸟满子、麝香木等。

此外,汪灏的《广群芳谱》(1708 年),贾思勰的《齐民要术》(533~544 年)也有有关香料知识的记载。

二、近代香料发展简史

随着远洋航海事业的发展,美洲新大陆的发现,世界上对香料的需求量骤然增加,草根、木皮等天然香料不便于处理和搬运,花卉也无法四季供应,于是有许多学者开始研究从天然物中采用蒸馏的方法提取芳香成分——精油。到 16~17 世纪精油已成为重要的商品,精油品种数量多达 170 种以上,闻名至今的古龙水就是在此时期问世的。至此,香料从固态(熏香树脂)发展成液态(精油),这是香料史上划时代的转变,其应用亦日益广泛。18 世纪,新科学和新技术的出现,促进了植物精油工业的发展和技术的进步,萃取、分馏、水蒸气蒸馏等分离技术和其他各种化学反应已被应用于香料的生产。如将松节油与氯化氢反应制得所谓的人造樟脑,通过蒽烯氢氯化物合成具有旋光性的各种异构体等。1874 年,近代合成香料的奠基人之一 Perkin 成功地合成了香豆素,1891 年,他又从丁香酚出发合成了香兰素。1870~1900 年间,问世的合成香料还有:水杨醛、大茴香醛、紫罗兰酮、洋茉莉醛、人造麝香、桂醛等重要香料。

20 世纪初是香料工业史上的一个重要转折时期,此期间,萜类化学和香料制造得到了迅速发展,特别是在立体化学结构研究领域取得了惊人的成就,如薄荷、龙脑等各种立体异构体的确定等。被人们誉为萜类化学“救世主”的德国人 O. Wallach 为现代萜类化学作出了不可磨灭的贡献,他提出的“异戊二烯规则”生源学说,为单离精油中的香成分制造单体香料,进而模仿天然精油调配人造精油奠定了基础。1841 年由龙脑氧化得到樟脑,到 20 世纪初,工业上已经采用 G. Kompass 合成方法生产樟脑。1926 年,瑞士化学家 L. Ruzicka 确定了麝香酮和灵猫酮的化



学结构。

随着有机化学学科在欧洲的兴起和发展,不少厂商用有机化学方法制造合成香料,再运用调香技术配成混合香精向外倾销,20 世纪初期,上海已有不少香料香精化妆品代办商。当时我国已有数十年以至百余年以天然香料为主的香品店,如苏州的月中桂,杭州的孔凤春、扬州的谢馥春、上海的妙香室等受到外来倾销的影响。一些爱国之士抱着实业救国的热忱,开始创建民族香料工业,特别是李润田从家庭手工业入手,生产几种日用品香精,后来逐步发展,创建了鉴臣香料厂,开创了我国香料工业的先河,为奠定我国现代香料工业的基础作出了一定贡献。

吴蕴初、方液仙、李润田三人被誉为近代我国化学工业界的三名“状元”。李润田于 1920 年毕业于广方言馆后,进入一家瑞士商人开设的隆兴洋行香料部工作,后又在瑞商慎余洋行工作,专营瑞士奇华顿香料厂的产品。1929 年,李氏脱离慎余洋行,开始研制与推销自创的鹰牌香料。到 20 世纪 30 年代国产的鹰牌香精无论在数量还是质量方面都已具备了相当高的水平,具有一定的竞争能力和信誉度。

1932 年,李润田出资买下了原鉴臣洋行的牌号,专门经营香精、香料。他还以重金聘请波兰人那格尔为技师,他们相互合作,使鹰牌香精的质量进一步提高,还陆续配制出不同香型和不同用途的混合香精,花色品种逐渐齐全,还培养了汪清如、戴子莹、汪清源、吴敬德、汪清华、林蕃荣等调香专家,同时扩大了鉴臣香料制造厂的规模。1943 年李润田将独资经营的鉴臣洋行改组为鉴臣香精原料股份有限公司,后又买下嘉福香料厂,抗战胜利后又把日商开设的高砂香料厂上海分厂标购下来(高砂总厂目前仍然是日本最大的香料厂家之一)。

当时上海香料行业的阵营已经有所扩展,除鉴臣厂外,还有叶心农三兄弟开设的百里香料厂,李祖勋、郑廷荣等开设的嘉福香料厂,俞国良等开设的生丰香料厂,许仁卿、戴子莹等开设的综合香料厂,汪巨川等开设的隆利达香料厂,王修荫、陶用中等开设的溢芬香料厂,孙葆麟等开设的美生香料厂,周泰澜、汪清华等开设的开隆香料厂,吴敬德开设的正利香料厂以及大公、友宁、企华等香料厂,当时我国香料香精耗用量的 90% 以上要靠上海供应。

在天然香原料方面,随着科学的进步,特别是在国外产品和技术的影响下,有些重要品种如薄荷、樟脑、八角茴香、肉桂等开始大面积栽培,并进行加工提油生产。据称我国薄荷的生产,在 1940 年栽培面积已达 8000 公顷(12 万亩);薄荷油产量达 400 余吨,出口薄荷油 150 吨,薄荷脑为 200 吨。八角茴香在新中国成立前几年,栽培面积约 2667 公顷(4 万余亩),年产八角果 5 000 吨,茴香油 500 吨,其他如樟脑的生产 1936~1937 年约 50 吨。新中国成立前我国香料加工方法非常落后,仅采用简单的或土法的水蒸气蒸馏法,而且能出口的香料品种也极少,仅有麝香、大茴香、肉桂和薄荷。

新中国成立后,我国的香料香精工业体系才逐步形成。随着国民经济的发展,人民生活水平的提高,尤其是轻工加香产品范围的扩大,促使我国的香料香精工业迈入了新的发展阶段,香料工业,特别是合成香料工业,最近十几年来品种和销售额均以比较快的速度增长。

在研究香料工业发展的历史时,可以看出许多著名学者所作出的杰出贡献,在此仅以年表

的形式作为香料历史的回顾,见下表。

香料发展年表	
年份	主 要 进 展
1825	Boulet 发现了香豆素
1834	Mitscherlich 制成了硝基苯,它被视为廉价的合成香料使用在某些工业产品中
1840	Gerhardt,Cahours 发现天然冬青油中的主要化学成分为水杨酸甲酯
1843	Cahours 用合成方法制造了水杨酸甲酯,用以配制食用香精
1853	Cannizzaro 创造了以他的名字命名的反应,即用苯甲醛与碱反应得到苯甲醇
1856	Perkin 用苯甲醛与乙酐缩合制成桂酸
1858	Berthelot 用蒎烷氧化得到合成樟脑
1860	Kolbe 发现将酚钠与二氧化碳反应制成得率较高的水杨酸,并且开始大规模的工业制造
1868	Perkin 合成香豆素
1875	Tieman 与 Reimer 用氯仿和愈创木酚而合成了香兰素,次年合成了水杨醛
1877	Tieman 与 Herzberg 用对羟基苯甲醛合成了大茴香醛
1888	Baur 1888 年合成三硝基叔丁基甲苯,即保尔麝香;1889 年合成了二甲苯麝香;1892 年合成了葵子麝香;1984 年合成酮麝香
1893	Tieman 进行了紫罗兰酮的合成实验,同年 Berdt 确定了樟脑的结构式
1894	Schering 合成乙基香兰素
1899	Hesse 发现茉莉油中的茉莉酮
1901	Bischler 合成香草醛
1904	Darzens 合成杨梅醛
1906	Wolbaum 从天然麝香中鉴定出麝香酮
1915	Sack 分离出灵猫香的主要香气成分灵猫酮
1919	Ruzicka 与 Fornasir 成功地合成了芳樟醇
1923	Ruzicka 合成了橙花醇和金合欢花醇
1926	Ruzicka 确定了麝香酮和灵猫酮的结构
1928	Ruzicka 完成环十五内酯的合成
1933	Ruzicka,Pfeiffer 确定了茉莉酮的结构
1934	Treff,Werher 合成麝香酮
1935	Kostel 分离了甲基紫罗兰酮的异构体,同年 Treff 合成了茉莉酮
1942	Schinz,Seidel 从薰衣草油中发现薰衣草醇,同年 Hunsdiecker 合成灵猫酮
1948	Stoll 建立了合成麝香酮和灵猫酮的新方法
1955	Hweber 合成了粉檀麝香



续表

年份	主 要 进 展
1956	Onishi 等合成檀香醇
1959	Eschenazi 用 α -蒎烯合成鸢尾酮
1961	Stoll 等确定玫瑰醚的结构
1964	Eschinasi 等合成玫瑰醚
1974	Naarden 由戊醛与 2-甲基戊二醇合成具有薄荷和薰衣草香的缩醛
1979	Harris 等合成昆仑麝香
1984	Scharter 等合成 3-乙酰氧基紫罗兰酮

第二节 香与化学结构的关系

刺激嗅觉神经(或味觉神经)产生的感觉广义上称为气味,简称为香。香包括香气和香味,香气是由嗅觉产生的,香味则由味觉、嗅觉共同产生。具有快感的气味称为香味。至今,人们已发现有香物质大约 40 万种以上。气味有益的香物质称为香料,香料不仅包括香味物质,有时为了调香的需要往往也采用臭味物质,因此,某些臭味物质也属于香料范畴。

人和一般动物都具有五种感觉器官:视觉、听觉、触觉、味觉和嗅觉。光线刺激视觉器官产生视觉,听觉和触觉是对压力差的感应结果。因此,视觉、听觉和触觉都属于物理感觉。但是嗅觉和味觉与其他感觉器官不同,味觉是与某种物质接触产生的,而嗅觉是与某种物质接近产生的。例如,白糖和桂花与口腔、鼻腔中的感觉器官发生化学作用,属于化学感觉,即形成香感觉。这种香感觉受人的三叉神经支配,所以当你因感冒而鼻塞时,食物就变得淡而无味。这是因为通过咀嚼,食物中易挥发的化学物质由于鼻孔中的通道被阻塞,而不能触及嗅觉细胞的缘故。

化学学说认为香与香物质的分子结构、发香团的种类及人的嗅觉生理构造等有关。人的嗅觉器官——嗅黏膜位于鼻腔上部的 1/3 处,嗅黏膜呈黄色,其中含有感觉细胞和嗅神经末梢,神经末梢中长有许多嗅纤毛,这些嗅纤毛是嗅觉特殊受感器,整个嗅黏膜表面与香物质直接发生化学变化产生化学感应,然后传至神经系统到大脑嗅中枢。人从嗅到有香物质到产生香感觉大约需要 0.2~0.3s 的时间。

香与化学结构之间的关系非常密切。有香分子中相对分子质量最低的可以说是氨(NH_3 , 相对分子质量 17),而一般认为相对分子质量的上限与官能基、嗅阈值(通过嗅觉能感受到的有香物质浓度,称为香物质的嗅阈值,或阈限值)有关,通常相对分子质量在 300 以内。经典的香

化学理论认为有香物质的分子中必须含有 $-\text{OH}$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{O}-$ 、 $-\text{SH}$ 、



—NH₂等基团,称它们为发香团或发香基。这些原子团使嗅觉产生不同的刺激而赋予人们不同的香感觉。

1957年,Beets提出了分子结构外形—官能基假说,简称PFG假说(profile-functional group)。他认为嗅觉受客体与香分子相互作用的过程中,分子的结构外形和分子中官能基的位置决定其香型和香强度。随后(1959年),日本学者小幡弥太郎提出有香物质必须具备下列条件:

- (1)具有挥发性;
- (2)在类脂类、水等物质中具有一定的溶解度;
- (3)相对分子质量为26~300的有机化合物;
- (4)分子中具有某些原子(称为发香原子)或原子团(称为发香团),发香原子在周期表中处于ⅣA~ⅦA族中,其中P、As、Sb、S、Te属于恶臭原子;
- (5)折射率大多数在1.5左右;
- (6)Raman光谱测定吸收波长,大多数为1400~3500cm⁻¹。

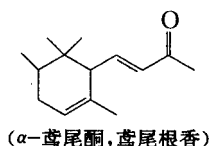
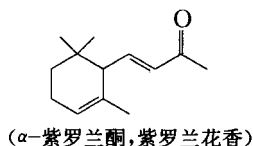
香化学理论比较复杂。近年来,虽有许多学者在这方面进行了研究,提出了各种理论假说,但皆有一定局限性,都试图从不同角度阐述香与分子结构的关系,尚未发展成完整的理论体系。此处不作详述。

经过长期的实验、观察和分析,人们发现,烃类化合物中,脂肪族烃类化合物一般具有石油气息,其中C₈和C₉烃类的香强度最大,随着相对分子质量的增加香气变弱,C₁₆以上的脂肪族烃类属于无香物质。链状烃比环状烃的香气要强,随着不饱和性的增加,其香气相应变强。例如,乙烷是无臭的,乙烯具有醚的气味,而炔则具有清香气。

醇类化合物中,羟基属于强发香团,但当分子间以及分子内形成氢键时,香气减弱(这一点对调香者来说是比较重要的)。丁醇和戊醇类化合物具有杂醇油的香气,辛醇香气最强,碳数再增加时,出现花香香气,C₁₄醇几乎无香。另外,—OH数量增加时,香气变弱,如果引入双键、叁键时,香气增强,不饱和键位置接近—OH的物质,其香气显著增强。

醛类化合物中,脂肪族低级醛具有强烈的刺鼻气味,丁醛和戊醛具有黄油型香气,辛醛、十二醛等醛类化合物则有花香香气和油脂气味,其中癸醛香气最强,十六醛无臭味。在芳香族醛类及萜烯醛类中,大多具有香草、花香等香气。

酮类化合物中,C₁₁脂肪族酮香气强,并且有蕞菜的香气。十六酮是无臭的,含有C₁₁~C₁₃的大环酮类有樟脑气味,C₁₄的大环酮,具有柏木香气,C₁₅~C₁₈大环酮则具有细腻而温和的天然麝香香气。官能团相同而取代基不同也会导致香气有很大差异。例如,α-紫罗兰酮和α-鸢尾酮的香气有很大区别,而它们的分子结构只是差了一个取代基:

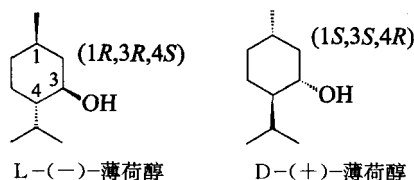




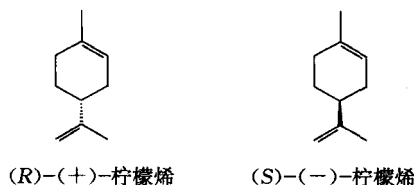
脂肪族羧酸化合物中,丁酸和戊酸具有酸败的黄油香气,辛酸和癸酸有不愉快的汗臭气息,十四酸无臭味。酯类化合物的香气介于醇和酸之间,但均比原来的醇、酸的香气要好。由脂肪酸和脂族醇所生成的酯,一般具有花、果、草香。辛酸乙酯香气最强,十七酸酯是无臭的。内酯化合物的香气接近于化学结构类似的酯类化合物,但由于取代基的位置不同,其香气有显著的变化。随着内酯环的增大,香气随之增强,而尖刺的气味相应减弱。大环化合物中环十五内酯有麝香香气,一般大环为 $C_{14} \sim C_{19}$ 时,有较强的麝香香气。诸如这种含有不同碳数、不同官能团、有不同香气特征的例子还能列举很多。

在香料化合物中,它们许多含有一个或多个不对称碳原子,因此表现出光学活性,这些具有不对称中心(也称手性中心)的香味化合物在植物体内以某种特殊的比例均匀分布着,且受到生物体内生化反应的控制。研究显示,具有光学活性的香料化合物的旋光异构体,不仅在生理活性上有差异,在气味、口感和阈值上也大不相同。一般而言,具有较高光学纯度的旋光异构体,其气味的阈值远较消旋混合物低,且某些化合物不同旋光异构体的香味也不尽相同。

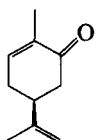
薄荷的主要成分是薄荷醇,它具有三个不对称碳原子,形成四种异构体(薄荷醇、新薄荷醇、异薄荷醇、新异薄荷醇),它们的香气都有所不同。具有最强薄荷样香气的物质是有(1R, 3R, 4S)绝对构型的(-)薄荷醇,而其对应映体(+)薄荷醇则有霉样的气味。



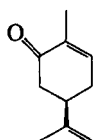
占柑橘果皮油中的大部分的柠檬烯,是一种具有旋光性的(R)-(+)-异构体。显示出毫不例外的柑橘香。另一方面从桉树、薄荷、松树的精油中得到的是(S)-(-)-柠檬烯,它的气味为柠檬香味中夹杂着松脂气味。



又如香芹酮,利用立体选择性反应,分别合成出具有旋光性的两种对映异构体。在此过程中,排除了天然物中的杂质和合成中间体等微量成分的混入效果。(S)-(+)-香芹酮呈沉香香气,而(R)-(-)-香芹酮呈薄荷香气,香气明显不同。

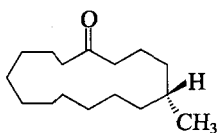


(S)-(+)-香芹酮

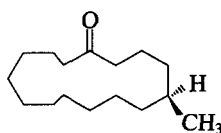


(R)-(-)-香芹酮

再如麝香酮,其(R)-(-)-异构体具有强烈浓郁的麝香味,而(S)-(+)-异构体的麝香气味很微弱。

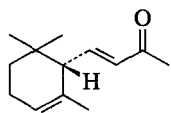
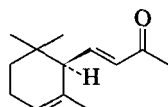


(R)-(-)-麝香酮

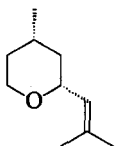


(S)-(+)-麝香酮

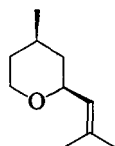
α -紫罗兰酮的两种旋光异构体中,(S)-(-)-异构体具有柏木木质香气,而(R)-(+)-异构体则具有覆盆子果实香气。

(S)-(-)- α -紫罗兰酮(R)-(+)- α -紫罗兰酮

顺-玫瑰醚的两种旋光异构体中,(+)-顺-玫瑰醚为果香味,(-)-顺-玫瑰醚具花香甜气味。



(+)—顺-玫瑰醚



(-)—顺-玫瑰醚

曾有人以各种改良的环糊精作为固定相,成功地以气相色谱仪分离了在植物精油或水果中的旋光性香味化合物,它在自然界通常以一定比例的光学纯度存在。如芳樟醇在 Davana 精油中(R)-(-)-异构体占 97.7%,但在茉莉花中(S)-(+)-异构体高达 99.8%;在水果方面,柑橘中的芳樟醇主要以(S)-(+)-异构体存在(为 94.4%),而在黄色百香果中(S)-(+)-异构体和(R)-(-)-异构体各占 50%。芳樟醇的消旋体香味的描述为淡清的花香味。(S)-(-)-芳樟醇味道类似于谷壳精油味,(R)-(+)-芳樟醇则展现出木香和典型的薰衣草香气。

γ -茉莉内酯被认为是桃子的特征化合物,许多水果同时也含有 γ -茉莉内酯(如芒果、黄色百香果等)却无桃子的特征香味,究其原因在于桃子中的 γ -(-)-茉莉内酯占 γ -(±)茉莉内酯的 20.9%,油桃中占 26.4%,所以 γ -(-)-茉莉内酯才是桃子真正的特征香味成分。芒果中