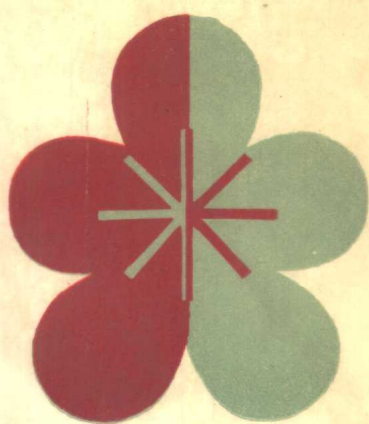
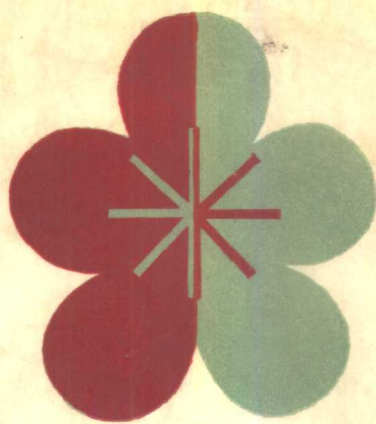
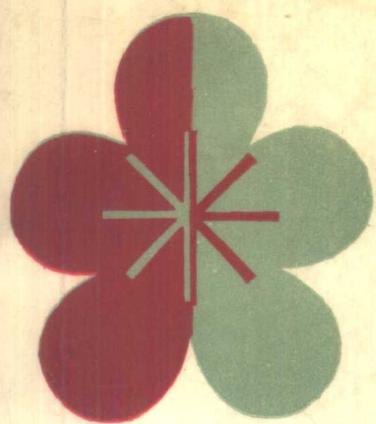
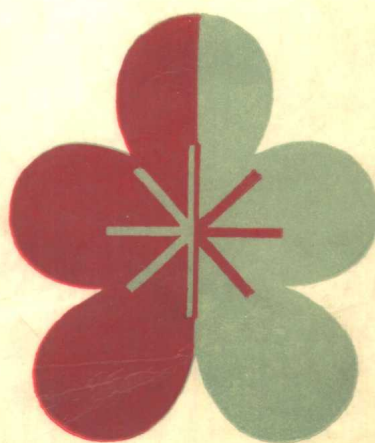
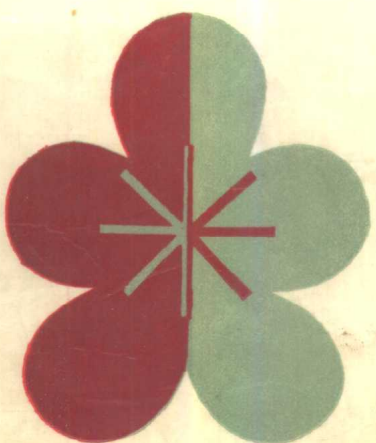
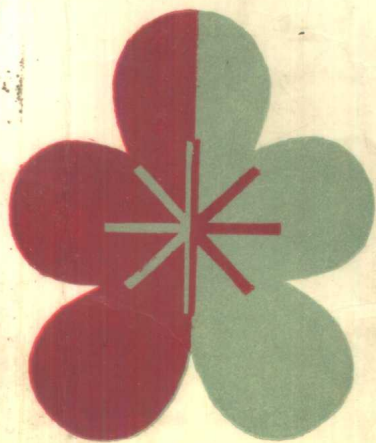




香料及其应用

范成有 编

化学工业出版社



香料及其应用

范成有 编

化学工业出版社

前 言

人们对香料似乎既熟悉又陌生，随着对香料的深入认识，其应用领域不断扩大，近年来已广泛应用于工业、农业、医药和公安等许多部门。随着我国物质文明和精神文明建设的迅速发展，人们对香的追求亦越来越高，香料在美容、保健、美化环境等方面起着重要作用，已经成为人们日常生活的必需品。

近年来，随着我国精细化学工业的发展，合成香料的研究开发和生产日益受到人们的重视。目前，国内有关香料的著作对合成香料的介绍甚少，希望本书的出版能填补这项空白。

本书第一章对香料发展史加以追溯，对香的本质、香学基本理论以及嗅香机理等亦作了介绍；第二章介绍香化学理论，揭示了香料的香气与化学结构之间的关系；第三章对香料化合物的命名问题作了探讨；第四章和第五章介绍各种合成香料的香气特征、物化性质、用途和制法等；第六章介绍调香的基本知识，同时介绍了香精与加香产品的关系，并列举了一些实用的香精配方；第七章探讨香料的分析检验技术，以及香料的安全性等问题。

作者在编写本书的过程中，曾得到日本花甲协会奥田治化学博士的许多具体指导和帮助，书中的部分章节分别请天津大学冯海凝教授、南开大学王积涛教授、上海香料科学研究所顾永康高级工程师、沈阳药学院徐效勉教授等作了审阅，全书由北京轻工业学院何坚教授通审，并提出了许多宝贵意见，作者在此一并致谢。

作 者

目 录

第一章 香料概说

1.1 香料与日常生活的关系	1
1.2 香的概念	2
1.2.1 香的本质	2
1.2.2 嗅觉生理	3
1.2.3 香的分类	4
1.3 香料的分类	5
1.3.1 动物性香料	6
1.3.2 植物性香料	12
1.3.3 合成香料	15
1.4 香料发展史和香料工业变迁	22
1.4.1 香料发展史	22
1.4.2 近代香料工业变迁	23
1.4.3 香料工业现状	25
1.5 我国香料工业	27
参考文献	28

第二章 香化学概说

2.1 香化学理论的发展	29
2.2 香与分子化学结构	31
2.2.1 有香分子	31
2.2.2 官能团、取代基、局部结构和碳链结构	32
2.2.3 同系物中香的差异	36
2.2.4 官能团种类与分子大小	37
2.2.5 立体异构体	39
2.3 香型与分子结构特征	43
2.3.1 麝香	43
2.3.2 其它香型	48
参考文献	56

第三章 香料化合物的命名

3.1 香料化合物的命名概说	57
3.1.1 香料化合物名称的由来	57
3.1.2 香料化合物名称的统一和系统化	57
3.2 主要香料化合物的命名	58
3.2.1 有机化合物的命名	58
3.2.2 主要香料化合物的命名	62

参考文献	68
------	----

第四章 合成香料 (I)

4.1 香料的合成方法	69
4.1.1 全合成法	69
4.1.2 半合成法	73
4.1.3 生物合成法	73
参考文献	81
4.2 烃类	81
4.2.1 从烃类出发合成的香料化合物	81
4.2.2 萜烃类	87
4.2.3 芳香族烃类	91
参考文献	92
4.3 醇类	94
4.3.1 一般合成方法	94
4.3.2 脂肪族醇	95
4.3.3 萜醇	98
4.3.4 芳香族醇	118
参考文献	125
4.4 酚类和醚类	127
4.4.1 酚类和酚醚类	127
4.4.2 醚类	131
4.4.3 内醚类	137
参考文献	142
4.5 醛类	142
4.5.1 一般合成方法	142
4.5.2 脂肪族醛	143
4.5.3 萜类醛	148
4.5.4 芳香族醛	152
4.5.5 其它醛	164
4.5.6 缩醛	165
参考文献	167
4.6 酮类	169
4.6.1 一般合成方法	169
4.6.2 脂肪族酮	170
4.6.3 萜类酮	174
4.6.4 芳香族酮	179
4.6.5 脂环酮	183
参考文献	199
4.7 羧酸类和酯类	203
4.7.1 一般合成方法	203

4.7.2 羧酸类	203
4.7.3 脂肪酸酯类	205
4.7.4 芳香族羧酸酯	226
4.7.5 其它羧酸酯	236
参考文献	243
4.8 内酯类	245
4.8.1 一般合成方法	245
4.8.2 内酯类香料	245
参考文献	250
4.9 含氮、卤、硫类香料	251
4.9.1 含氮类香料	251
4.9.2 含卤类香料	256
4.9.3 含硫类香料	257
参考文献	258

第五章 合成香料 (I)

5.1 合成麝香概说	259
5.1.1 合成麝香简介	259
5.1.2 合成麝香的分类	261
5.2 硝基麝香	261
5.2.1 香气与结构之间的关系	261
5.2.2 硝基麝香的合成	263
5.3 多环麝香	272
5.3.1 香气与结构之间的关系	272
5.3.2 多环麝香的合成	275
5.4 大环麝香	282
5.4.1 香气与结构之间的关系	282
5.4.2 大环麝香的合成原料	283
5.4.3 大环麝香的合成方法	290
5.4.4 大环麝香的合成	301
参考文献	317

第六章 调 香

6.1 调香的概念	323
6.1.1 调香简介	323
6.1.2 调香要求	324
6.1.3 调香方法	324
6.2 香精简介	327
6.2.1 香精的香型	327
6.2.2 食用香精	327
6.2.3 日用香精	328
6.2.4 工业用香精	332

6.3 香精的基本组成	333
6.4 香精的调配	335
6.4.1 日用香精的调配	335
6.4.2 食用香精的调配	336
第七章 香料的分析、检验和安全性	
7.1 感官检验法	347
7.1.1 感官检验	347
7.1.2 香强度	348
7.1.3 香阈值	350
7.2 香料的分析	350
7.2.1 物化常数的测定	350
7.2.2 香料的蒸气成分	350
7.2.3 香料的蒸气压	354
7.2.4 化学分析	356
7.2.5 仪器分析	357
7.3 香料的安全性	358
参考文献	360
附表 1 植物精油一览表	361
附表 2 辛香料一览表	366
附表 3 主要有香物质的蒸气压和沸点	368
中文索引	371
英文索引	379

第一章 香料概说

1.1 香料与日常生活的关系

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,近代工业发达国家如美国、日本、英国、法国和瑞士等也都是使用香料最多的国家。古代,香料最早用于寺院焚香,使祀祭者沉浸于悦法境地。香料用于美容的历史也很悠久。近年来,随着世界美容科学的发展,人们对美容的追求越来越高,世界香料工业发达的国家都设有美容研究机构,而且备有各种测试仪器。

香料不仅丰富人类物质生活,同时也能美化人们的精神生活。音乐家用旋律表现生活,画家用色调描绘生活,而调香师则用香调表现生活中的美。成功的香作品也如同音乐,绘画一样具有很高的美学价值。人们凭借听觉和视觉来欣赏音乐和绘画,而欣赏香作品则是通过人们的嗅觉。总之,香作品亦同其它美学作品一样,需要有艺术的“眼光”和“嗅觉”才能欣赏。颜色可以美化生活是众所周知的,香也同颜色一样美化人们的生活。例如铃兰香赋予人们亲切的、真挚的、青春的感觉;果香赋予人们酸的、成熟的、强烈的感觉;膏香和动物香赋予人们安静的、甜蜜的、新鲜的感觉;柠檬香赋予人们清新的、海风的、阳光的感觉等等。其中有名的香作品如五月花香水,不仅酷似天然的花香,而且烘托出五月鲜花的生机,在艺术表现手法上体现了现实派与表现派巧妙的结合。打开香水瓶飘逸出的优美香气,使人宛如步入春色盎然、花香鸟鸣的境界。

香料大量用于日用化工产品和食品,此外,香料还广泛应用于其它各种工业产品,如杀虫剂、橡胶与塑料制品、工艺美术品、城市煤气等。目前,由于公害污染,城市空气中充满恶臭气息,消除公害也将成为香料的重要应用领域。

香料的功能不仅在于飘香、美容、香化生活,而且在防病、保健等方面也起着重要作用。香料用于医药,在我国具有悠久的历史。《本草纲目》将香料植物,即香药分成三类127种。香药属于中药的一部分,一般药性作用比较温和,但具有较强的香感,因此广泛作为香料和辛香料使用。于是人们对香药的药理作用认识逐渐淡薄。实际上香药具有极佳的治疗效果。

近年来,随着世界保健事业的发展,出现许多新的保健疗法^[1,2],例如香疗法、森林浴和各种体疗法等。香疗法的本质是通过香来达到治疗疾病的目的,临床实践表明对某些疾病,如治疗植物性神经紊乱等具有较高的疗效。过去主要将香料制成膏剂、煎剂、散剂、丸剂、片剂和针剂等用于内服和注射。香疗法主要是利用香料的外用药理作用。一般直接向鼻腔内喷雾,或者在特定的空间内喷雾。对于皮肤、毛发可以进行涂擦,温奄和撒布等,耳鼻喉眼一般适宜点滴,亦有采用咀嚼和含嗽等方法。

人的嗅香感度与某些动物相比极为迟钝,但对香气却很敏感。某些极微量的有香物质经口服或注射,其作用是微不足道的,但是飘逸出香气经嗅觉器官吸入或与皮肤接触,却能产生明显的生理反应。相形之下,外用比内服疗效要高,外用能够直接影响各种脏腑功能,改变气血运行状态,从而达到防病、保健的目的、主要香疗制剂和生理作用见表1-1。

表 1-1 香疗制剂及其主要功能

主要功能	香 疗 制 剂
兴奋用香料	精油 (薄荷、桉树、柠檬、马鞭草、香茅、白千层、鼠尾草、百里香酚、迷失香、牛膝草、罗勒等), 浸剂 (洋葱、大蒜), 甲酸、乙酸、甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸酯 (甲酯、丙酯、丁酯、庚酯、壬酯、薄荷酯、异薄荷酯), 亚硝酸戊酯、三甲基环己醇、烯丙基硫醚
催眠用香料	精油 (茉莉、春黄菊、橙花等)、壬醇、癸醇、苯乙醇、碳酸甲酯、碳酸乙酯
节制食欲用香料	艾蒿油、迷迭香油、桉树油、没药油、苯乙酸酯、愈疮木酚、吲哚、甲酚、苯硫酚、对二氯苯、对甲基噻啉、异噻啉、吡啶、有机胺类、樟脑、硫醇、氨、硫化氢
增进食欲用香料	精油 (紫苏、甘牛至、百里香酚、月桂、刺柏子、柠檬、肉豆蔻、姜、洋葱、大蒜等)、香芹酮、榄香脑、草蒿脑
抗偏头痛用香料	精油 (柑桔、柠檬、香柠檬、薰衣草、迷迭香、罗勒、薄荷、樟脑、桉树), 薄荷脑、桉叶油素
忌烟用香料	精油 (柑桔、柠檬、香柠檬、丁香、肉桂、肉豆蔻、肉豆蔻衣、姜)、丁香酚、柠檬醛、羟基香茅醛
止呕吐、抗昏迷用香料	薄荷油、苦艾油、桉树油 迷迭香油、薄荷、桉叶油素、柠檬醛、樟脑、乙酸、乙酸乙酯
抗抑郁用香料	精油 (薰衣草、香柠檬、柠檬、甘牛至、香紫苏、薄荷、玫瑰、茉莉、橙叶、肉豆蔻、肉桂、丁香、肉豆蔻衣、姜、罗勒等) 柠檬醛、香茅醛、龙脑、芳樟醇、香叶醇、橙花醇、玫瑰醇

1.2 香 的 概 念

1.2.1 香 的 本 质

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, 香味是由味觉、嗅觉共同产生的。具有快感的气味称为香味, 不快的气味称为臭味。

有气味的物质总称为有香物质或香物质, 目前发现的有香物质大约有40万种以上。与人们日常生活有关, 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。如排泄物型香料等。

研究香的科学称为香学, 许多学者从事香学研究, 期待着香也能采用物理量进行定性和定量地描述。有关嗅香机理先后出现二十多种学说, 但是归纳起来不外乎两类, 即微粒子学说和波动学说。

微粒子学说认为香是由物质的分子或粒子的物理、化学作用产生的, 该作用是由化学键或分子内部振动引起的。波动学说把香感觉的机理视同听觉和视觉, 所以该学说认为香是由香分子的电子振动产生的。上述各种学说按嗅香机理又可细分为振动学说、辐射学说、物理化学学说和化学学说等。化学学说的前提是香物质必须是挥发性物质。香物质的挥发微粒侵入鼻腔刺激嗅觉器官, 嗅觉受香体 (olfactory receptor, osmoceptor) 与香分子或发香团 osmophor, osmophorgroup, odoriphorgroup) 发生化学结合或产生吸附形成一种结合体, 该结合体溶于嗅觉器官中的水溶性类脂类物质中。化学学说认为香与香物质的分子结构, 发香团的种类和人的嗅觉生理构造等有关, 香感觉受人的三叉神经支配, 此外, 嗅觉也如同分泌唾液、胃液一样受条件反射影响。

振动学说的理论和化学学说是基本相同的,二者之间的不同点在于嗅觉刺激的方式不同,主要是由于香分子偶极性的存在,微粒子进入嗅觉器官溶解后,通过与受香体的振动形成共振现象,或者由于表面张力和其它物理量的变化产生活化能,该能转化为电脉冲,通过大脑传至嗅觉器官产生香感觉。

辐射学说是近几年提出的一种学说,该学说认为从受香组织中辐射出红外线,被香物质吸收后产生香气。此外,还有其它各种学说不再赘述^[3]。

1.2.2 嗅觉生理

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。其中视觉和听觉在医学中有比较科学的测试方法,广泛地应用于日常生活。目前医学上虽然有许多种嗅觉理论,但尚无定论。缺乏科学的嗅觉测试方法。

光线刺激视觉器官产生视觉,听觉和触觉是由于压力差的感应结果,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它感觉器官不同,是由于空气中或者醚类中某种波动产生的,味觉是和某种物质接触,嗅觉是和某种物质接近产生的,例如食盐、白糖玫瑰花等,这些有香物质与鼻、口腔中的感觉器官发生化学作用形成香感觉。所以嗅觉和味觉属于化学感觉。

人的嗅觉器官(见图1-1)嗅粘膜位于鼻腔的上部1/3处。鼻腔可分为鼻前庭和固有鼻腔,后者又可分为呼吸部和嗅觉部。固有鼻腔中有三个鼻甲,其作用是过滤和温暖吸入人体的空气。上部分是嗅觉部,是感受嗅觉刺激的部位。该部位有呈黄色的嗅粘膜,在嗅粘膜中含有感觉细胞和嗅神经末梢,细的神经末梢中长有数百嗅纤毛(如图1-2所示),这些嗅纤毛是嗅觉特殊受感器,整个嗅粘膜表面直接感受刺激,通过神经传到大脑嗅中枢。人的嗅脑是比较小的,人从嗅到有香物质到产生香感觉大约需要0.2~0.3秒的时间。

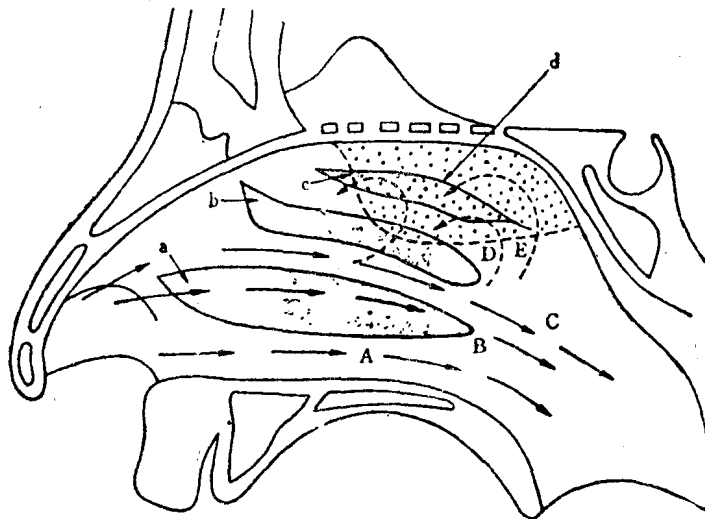


图 1-1 嗅觉器官解剖图

a—上鼻甲; b—中鼻甲; c—上鼻甲; d—嗅觉部

有香物质的微粒子首先通过鼻腔进入嗅粘膜,或者波动传至嗅粘膜后产生特殊的刺激,这种刺激通过神经传至大脑嗅中枢,即可形成香的认识。有关发香和受香等机理至今仍不十

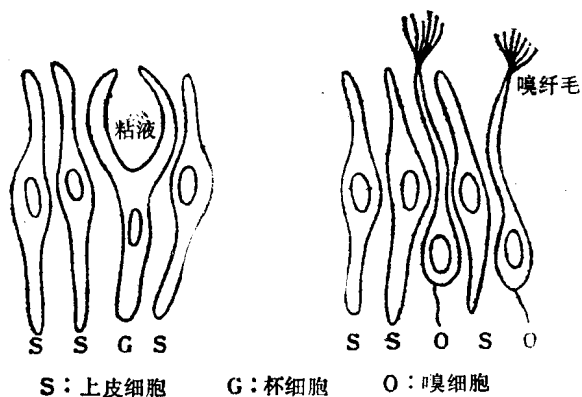


图 1-2 嗅细胞图

S—上皮细胞；G—杯细胞；O—嗅细胞

质。香物质在水溶性粘液中发生化学变化。

④ 神经末梢吸附的香物质浸透到附近的细胞中发生化学变化，产生化学性刺激，然后传至神经系统。

1.2.3 香 的 分 类

据文献报道，有机化合物大约有200万种，其中有香化合物约占1/5。这些有香物质中香气完全相同的化合物几乎是不存在的，分子结构不同香气也不同，对如此巨大数量的有香物质进行系统的香分类殊为难事。历来有许多学者进行香的分类研究，因此相继出现多种香的分类方法，但大多有一定局限性。下面介绍几种常用的香分类方法。

一、物理化学分类法

该法也称为Amoore法，是有名的现代立体结构分类法，此法与经典的香分类不同。Amoore认为香也同由三原色可以组成不同颜色一样，是由几种最基本的原臭(亦可称为原香)构成的，他以616种不同的有香物质中初步确定出7种原臭，并分别采用不同的香用语来表示。如樟脑香、刺激臭、醚香、花香、麝香、恶臭(腐败臭)等。不同的原臭物质具有不同的分子构型，属于相同香气的物质其分子外形结构具有相似性。图1-3按“键和键孔”学说，对受容7种原臭分子的受香部位的几何形状作简要描绘。在受香体的嗅细胞受容膜中存在形状不同的洼凹，这些洼凹分别与7种原臭分子的外形相吻合，Amoore分类法认为香的差异是由不同外形的原臭分子刺激不同受容部位造成的。上述的每一种原臭都不属于真正的香，所谓的香是指不同原臭分子同时刺激不同的受容部位所产生的综合香感，按照有香物质分子的外形进行香的分类是香分类研究中杰出的尝

分明确，下面从医学基本理论出发将嗅觉过程作简要介绍。

① 香物质具有挥发性，挥发的香分子通过呼吸同空气一起侵入嗅觉粘膜。

② 嗅觉粘膜的表面上存在粘液，水溶性香物质被粘液溶解后，吸附于嗅纤毛上，同时也被粘膜表面的裸露的神经末梢所吸附，一般这种脂类物质的可溶性越强，相应的吸附效果也越好。

③ 粘液中含有各种酶类物质和具有光学活性的卵磷脂等有色脂类物

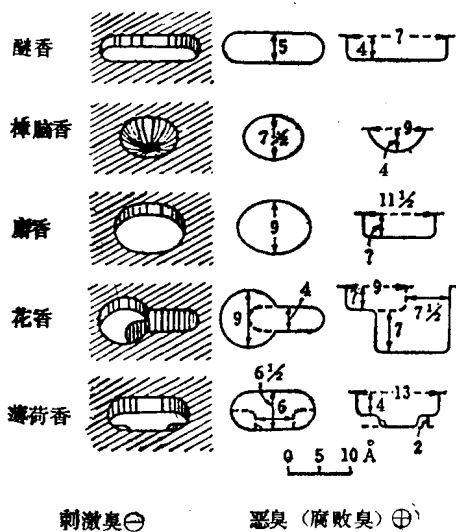


图 1-3 七种原臭受容部位

试,某些方面还有待深入研究。

二、心理学分类法

香的分类法中,应用最普遍的还是按心理学和化学生理学进行香的分类。

Crocker和Henderson认为香是由四种原臭构成的,这四种原臭为:

1. 芳香 (Fragrant或Sweet)
2. 酸 (Acid或Sour)
3. 焦臭 (Burnt或empyreumatic)
4. 油脂臭 (Caprylic或Oenanthic)

每种有香物质都是由四种原臭组成的,并用0~8等九个数字分别表示有香物质中每种原臭的香强度。芳香性原臭主要是麝香和紫罗兰酮等花香,此外水杨酸和桂酸等酯类化合物也属于芳香性原臭。甲酸没有芳香性原臭感,所以其芳香性原臭的香强度为0,异丙醇含有中度的芳香性原臭,指定值为6,水杨酸异戊酯和水杨酸异丁酯指定值为7。动物性麝香和一些类似紫罗兰酮有强烈的芳香性原臭,指定值为8。酸性原臭是指乙酸、甲酸、二氧化硫等一类有香物质。一般中性物质,如柠檬醛、樟脑、丙酮等也有轻微的酸性。焦臭的原臭较特殊,容易鉴别,如柠檬醛、乙酸龙脑酯和吡啶等,其指定值分别为4、5和7等。油脂臭原臭强时使人不快,但微弱的油脂臭却能使人怀念。高档香精中常含有少量油脂臭,杂油醇中含有大量油脂臭物质。下面举例说明如何运用四种原臭数字编码进行香的分类。

法国著名调香师Piesse认为香感和音乐感相似,香调宛如音调也可分为A、B、C等七种,摹仿音阶将香分为八度香阶,如杏仁、葵花、香荚兰豆和铁线莲(clematis)等给人们的香感是一样的,所以皆为D型,只是香强度不同而已,因此其精油可以相互调配,构橐油、柠檬油、橘皮油、马鞭草油相互调配后可获得较高的香阶。尤其是引入半香阶后使该分类法进一步完善。

芳香性香物质	酸性香物质
7343 黄樟油素	5636 乙酸甲基苯酯
8445 乙酸苄酯	5726 桉醚
焦臭性香物质	油脂性香物质
4376 乙酸对甲苯酯	2424 甲苯
7584 邻甲氧基酚	2377 茴香醚

此外, Rimmel在调香实践中,摹仿天然香型将香分为18类,该分类法对调香比较有意义,但也有很大的片面性,如对食品类的分类不充分,而且出现重复。

有关香的分类方法很多,如Hennig的三棱形和加福[日]的六面体分类法等等不再赘述。

1.3 香料的分类

香料按原料或制法可分为天然香料和合成香料。天然香料又可分为植物香料和动物香料两类。动物性香料如麝香、灵猫香等只不过少数几种,但香质名贵,古往今来一直被人们珍视。天然香料中绝大多数是植物性香料,主要是指从植物的枝、叶、花等部位采集的植物精油、油树脂、香树脂和树胶等物质。其中大部分是精油,因此人们习惯将植物性香料通称为植物精油。精油的性质不同于一般油脂类物质,精油是通过水蒸气蒸馏得到的挥发性馏分,其主要成分是 $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$ 等萜类化合物及其衍生物。香料植物约有60科1500个品种,比较重要的约150个品种。

广义的合成香料也称为单体香料,分为单离香料和合成香料。单离香料取自成分复杂的天然复体香料,其工业使用价值较高,大量应用于调配香精。狭义的合成香料系指以石油化工产品、煤焦油、萜类等廉价原料,通过各种化学反应而合成的香料。目前,全世界的合成

香料(包括单离香料)已达4000~5000种。

代表性的单离香料有玫瑰香型的香叶醇、香茅醇(蒸馏香茅油)和天然薄荷脑等。合成香料按化学结构分为两类

1.天然结构 通过分析天然香料的成分,确定其香成分的化学结构,然后采用其它原料合成出化学结构与之完全一致的香料化合物。如合成L-薄荷醇、樟脑、香豆素等等。该类香料占合成香料中的绝大部分。

2.人造结构 这类香料化合物在天然香料成分中还尚未被发现,其香气与某些天然品相似。这一类香料应用于调香使作品具有新颖的风格和较强的个性。属于人造结构的合成香料有各种合成麝香,洋茉莉醛和茉莉醛等等。

天然香料和合成香料都属于香原料,一般场合不能单独使用,调配成香精后才能被应用。香精是香料成品。香精按用途分为日用香精和食用香精两类。香精亦可称为调合香料。天然香料、合成香料和调合香料三者关系概述如下:



1.3.1 动物性香料

动物性香料只有少数几种^[4~6],如麝香、灵猫香、龙涎香、海狸香和麝香鼠香等,但在香料中占有重要地位,是天然香料中最好的定香剂。名贵的香精配方中几乎都含有动物性香料。我国是使用动物性香料最早的国家之一,自古以来人们对动物香料特别是麝香有种种神秘的传说,有的国家称麝香为长生不老神仙药,也有的国家指灵猫香为液体宝石等。动物香料一直被世界各国所珍视。由于价格昂贵,在使用上受到很大限制。近年来随着合成代用品的出现,在调香中的应用也越来越广泛了。

一、麝香

麝香由来源于麝鹿。此外还有20多种动、植物中也含有麝香型香成分。一般商业所指的麝香只是麝香、灵猫香和麝香鼠三种。

麝鹿一般栖息于喜马拉雅山脉的山岳地带,如我国的西藏、云南、四川,以及印度和尼泊尔等地。在雄麝鹿的腹部生殖器附近长有小蜜柑大小的圆锥形香囊,亦称为麝香腺,切开麝香腺从中取出红褐色或暗褐色的胶状颗粒,干燥后即得成品,呈圆锥形,直径约4~5cm,重约30g,有时有白色结晶析出,一般商品通常含有部分假麝香,麝香随产地不同质量亦各异,其中越南东京产的质量最优,其次是尼泊尔和西藏等,其它各地产的则更次之。粗麝香具有不快气息,稀释后的麝香香感极佳。麝香成分大部分属于动物性树脂类和色素等,其中香成分含量约2%。在香料市场上带香囊的麝香粗品、纯品与高档麝香的价格相差甚远。目前世界麝香年产量为350kg(含纯品70%)。

麝鹿是鹿中的一种,该鹿体形大小如同山羊、但性情非常胆怯,因此人工饲养很困难。由于世界各国不加保护地乱捕杀,使麝鹿濒于灭绝的边缘。麝鹿的交尾期在12月~1月,妊娠期190天,4~6月产仔,一般每次1~2个;三年后性成熟。随年限的增长麝香腺中的麝香量

也逐渐增加,交尾时其含量为最多,一般十年开始采香。我国二十多年前已经成功地进行了人工饲养,并通过手术切开麝香腺,从中取出生殖腺分泌物(麝香),淘汰了“杀鹿取麝”的灭绝性的古老方法

麝香本身属于高沸点难挥发物质,在调香中被用作定香剂,使各种香成分挥发匀称,提高香精的稳定性。同时也赋予诱人的动物性香韵,是不可多得的调香原料。

1926年瑞士化学家Ruzicka发现麝香的主要香成分是麝香酮,并首次合成成功,同时Ruzicka还确定了灵猫香的化学结构,从此揭开香料化学崭新的一页。

麝香酮的化学结构为3-甲基环十五酮,随着这一发现,许多化学家又开始其它大环化合物的研究。目前,世界各国都在争先恐后地从事麝香的开发和工业生产。其中大环酮化合物的合成是最引人注目的开发方向,各国主要香料厂家和科研机构都在这方面进行研究。

麝香不仅对雌鹿具有性生理作用,而且对人特别是女性的性反应也相当敏感,与性周期有密切关系。有的学者认为其药理作用是麝香酮产生的,麝香酮的化学结构与胆固醇的母核很相似,性荷尔蒙的六员环间的桥键拆出后也与麝香酮的化学结构相似,如图1-4所示。据推断,麝香酮作用于动物的脑下垂体,产生不同的性荷尔蒙分泌物激素。最近日本学者在偏僻的尼泊尔某地,通过含有麝香酮的各种麝香为饵引诱麝鹿但没有如愿以偿,这说明在生麝香中还有其它活性物质,比人们想象的要复杂得多,麝香的药理作用还是有待探求的新领域。

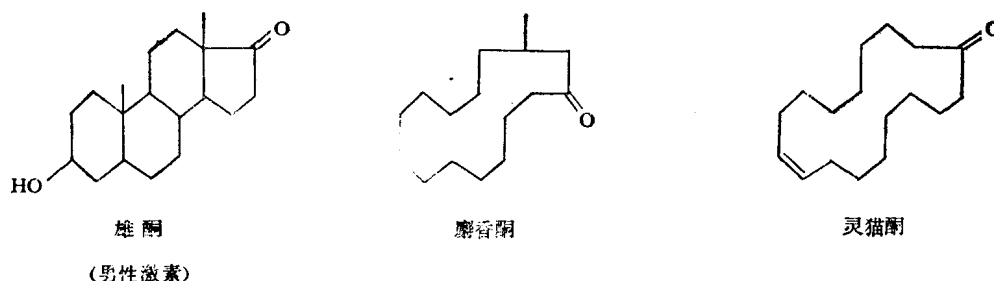


图 1-4 酮类化合物

Mookherjee等人于1970年对天然麝香的香成分进行了研究,其结果表明天然麝香是主要由麝香酮、麝香吡啶以及其它13个大环化合物组成的,该研究报告于1982年正式发表。现将这些大环化合物列于表1-2。

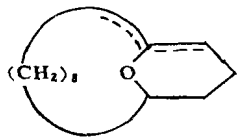
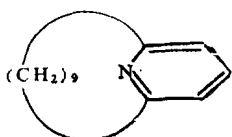
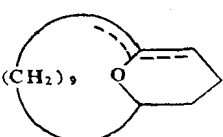
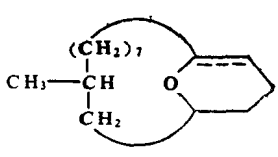
二、灵猫香

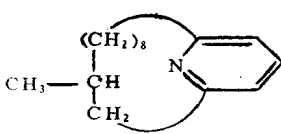
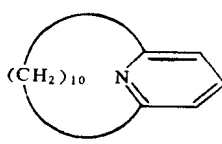
灵猫的生殖分泌物称为灵猫香,灵猫属于猫科,生息于非洲、南美洲、东南亚等地,但采香主要局限于埃塞俄比亚灵猫,采香部位位于肛门附近,与麝香不同,雄性和雌性灵猫都具有香腺,而雄性的质量较优。古老的采香方法是将灵猫杀死,从香腺中取出所谓“死香”装入牛角中保存。目前普遍采用自然取香新方法。灵猫香为褐色的半流动状态、埃塞俄比亚产的质量为最佳。灵猫的采香周期为9天,每只灵猫平均每月可采香约20~30g,一年的采香量约300~360g。灵猫性情凶暴,亦难于进行人工饲养,我国已经开始了人工饲养试验。

灵猫香大部分作为香料使用,在调香中用作定香剂。由于价格昂贵、在香料市场常出现冒牌货。为此,埃塞俄比亚设有国际灵猫香鉴定机构。该组织确认出口销售两种基本规格:

- 一级品 50~60%
- 二级品 40~50%

表 1-2 天然麝香的主要香成分

环碳原子数	名 称	结 构 式	发现者和时间	备 注
十三	3-甲基-环十三-1-酮	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_{10}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	Mookherjee 1970	
十四	环十四-1-酮	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_{11}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	ditto	麝香香气
	5-顺式-环十四烯-1-酮	$\begin{array}{c} \text{CH}-(\text{CH}_2)_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{C}=\text{O} \end{array}$	ditto	
	2,6-亚辛烯基-二氢吡喃		ditto	
	2,6-亚壬基吡啶		ditto	
十五	麝香酮 (3-甲基-环十五-1-酮)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_{12}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	Walbaum 1906 Ruzicka 1926	强麝香香气
	5-顺式-环十五烯-1-酮	$\begin{array}{c} \text{CH}-(\text{CH}_2)_9 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}=\text{O} \end{array}$	Mookherjee 1970	
	5-顺式-15-甲基 环十五烯-1-酮	$\begin{array}{c} \text{CH}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}=\text{O} \end{array}$	ditto	
	3-甲基环十五-1-醇	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-(\text{CH}_2)_{12} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \end{array}$	Ruzicka 1926	(麝香醇)非麝香 香气
	2,6-亚壬烯基-二氢吡喃		Mookherjee 1970	
	麝香吡喃		ditto	

环碳原子数	名 称	结 构 式	发现者和时间	备 注
十六	麝香吡啶		shinz 1946 Biemann Biichi 1957	麝香香气
	2,6-亚癸基-吡啶		Mookherjee 1970	

此外,还有色泽、香气和物化常数等其它辅助检验项目。

灵猫香膏长期与空气接触后,颜色逐渐变黑,粘度增高。所以一般将灵猫香膏用乙醇溶解后制成酊剂,或者采用有机溶剂萃取制成易溶于乙醇的灵猫净油。制成酊剂后使用较为方便,而且加工也比较简单。灵猫香膏本身具有令人厌恶的排泄物气息,但稀释后香气极为华贵,在香精中具有很强的定香作用,同时赋予温和的动物香香韵,使香作品更加生辉。

目前国际市场灵猫香膏的价格有上升的倾向。现在世界灵猫香每年的产量约340kg。

灵猫香的主要香成分是灵猫酮。该化合物由E·Sack从其它物质中单离出来,1926年,瑞士化学家Ruzicka发现了灵猫香的化学结构,与麝香酮非常相似。

天然灵猫香除含有大环系列化合物香成分外,还含有少量的其它化合物。如3-甲基吡啶、吡啶、乙酸苄酯、四氢对甲基喹啉等。若想再现天然灵猫香的香气,必须添加少量上述化合物。合成的灵猫香与天然品相比,在香气上差距较大,纯合成品虽然不具有天然品那种排泄物的不快感,但缺乏天然品的圆熟半润香感。即天然香韵不足。虽然如此,合成灵猫香仍广泛应用于调香。

天然灵猫香中主要的大环化合物见表1-3。

三、龙涎香

龙涎香是存在于抹香鲸的胃和肠等内脏器官中的一种病态分泌结石,目前主要来自捕鲸业。最大的龙涎香膏重达400kg以上,一般为1~2kg,外观呈灰白色的质量最高,青色或黄色的质量次之,而黑色的质量最差。麝香、灵猫香和海狸香均属于生殖腺的分泌物,因而人们长期对龙涎香的出处进行饶有兴趣的研究,近来基本上认为是抹鲸吞食如章鱼、乌贼等的嘴一类硬食物后,形成的不消化结石。也有人认为这种类似大理石的奇异蜡状物也是由分泌所致,但该说法对某些细节还缺乏足够的论据。

虽然人们很早就知晓龙涎香的存在,但其香料价值还是在六、七世纪时由阿拉伯人发现的。从此以后,阿拉伯人在印度洋沿岸广泛采集加以利用,阿拉伯人将其商品命名为琥珀(Amber),所以龙涎是琥珀的意思,兹后传至东欧各国。唐朝末期又由阿拉伯传至中国,中国人对这种不伦不类的称之为琥珀的奇妙商品赋予更加神秘的色彩,称之为龙的涎沫,从此以后该香料则得名龙涎香,龙涎香无论是芳香性还是稳定性、调和性、维妙性(具有一种维

表 1-3 天然灵猫香的主要香成分

环碳原子数	名称(含量%)	结 构 式	发现者和时间	备 注
十六	烷十六(烷)酮(1%)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_2)_{13} - \text{C}=\text{O} \end{array}$	Mookherjee 1970	麝香香气
十七	环十七(烷)酮 (10%)(二氢灵猫酮)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_2)_{14} - \text{C}=\text{O} \end{array}$	Mookherjee 1970	麝香香气
	6-顺式-环十七烯-1-酮 (3%)	$\begin{array}{c} \text{CH} - (\text{CH}_2)_4 \\ \quad \quad \\ \text{CH} - (\text{CH}_2)_{10} - \text{C}=\text{O} \end{array}$	Van Dorp 1973	
	9-顺式-环十七烯-1-酮 (灵猫酮)(50%)	$\begin{array}{c} \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 \\ \quad \quad \\ \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{C}=\text{O} \end{array}$	Sack 1915 Ruzicka 1926	强麝香香气
十八	环十八(烷)酮	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_2)_{15} - \text{C}=\text{O} \end{array}$	Mookherjee 1970	弱麝香香气
	9-顺式-环十八烯-1-酮	$\begin{array}{c} \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 \\ \quad \quad \\ \text{CH} - (\text{CH}_2)_8 - \text{C}=\text{O} \end{array}$	Mookherjee 1970	
十九	环十九(烷)酮	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ (\text{CH}_2)_{16} - \text{C}=\text{O} \end{array}$	Mookherjee 1970	弱麝香香气
	9-顺式-环十九烯-1-酮 (6%)	$\begin{array}{c} \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 \\ \quad \quad \\ \text{CH} - (\text{CH}_2)_9 - \text{C}=\text{O} \end{array}$	Mookherjee 1970	

妙维肖的莫测感)等诸方面均居于香料之首,故有香料药品王之称。是调配焚香用品、化妆用品和调味用品不可多得的宝贵香料。其留香性和持久性在任何香料无以伦比的,作为固体香料可保持长达几百年,据有关资料记载,三百多年后香气仍然存在,历史上流传有龙涎香与日月共存的佳话。作成各种织物后久洗不衰,如同雕塑一般,英国著名的旧王宫中一室涂有龙涎香,虽历经百年风云,但至今仍在飘香。

龙涎香具有一种特异的药理作用,对神经系统和心脏等药效非常显著,常用于补药。尤其以激素作用称著。此外古代还用于尸体除臭。

现代的龙涎香几乎都制成酊剂,一般经过1~3年熟成后再使用,这样其特征香气才能得以充分发挥,高档的名牌香精大多含有龙涎香。采用龙涎香调配的东方型香精富有古色苍然的神秘风采。下面略举一例仅供参考。

茉莉香精配方

茉莉香基 NO103	90g	灵猫净油	1g
茉莉香基 NO103g	45g	酮麝香	2g
茉莉净油	6g	龙涎香酊剂 (3%)	20g
橙花净油	3g	麝香酊剂 (3%)	30g
玫瑰净油	2g	乙醇	800g
癸醛 (10%)	1g	合计	1,000g

龙涎主要由两种成分构成,即三萜醇类龙涎醇和胆甾醇类甾醇(主要为粪甾烷-3 α -醇-2)。其化学结构如图1-5所示。成分中的萜醇和胆甾醇相对含量左右龙涎的质量,最佳品龙涎醇的含量80%以上,被称为灰色龙涎,当甾醇含量增至46%左右时,质量变差,一般称为黑龙涎。最近的质量标准为平均可溶物含量为83%,其中龙涎醇约含30%。含量为95%左右的固态