解密香水家族

黄陈辰, 尹守春*

杭州师范大学材料与化学化工学院, 杭州 311121

摘要: 香水——一种散发怡人香气的物质, 丰富了人们的物质生活和精神文化生活。本文通过香水设计大赛, 结合化学知识, 以拟人的手法介绍了香水的发展历史、化学成分以及香气感觉中的个人差异。

关键词: 香水; 香料化学; 嗅觉

中图分类号: G64; O6

Deciphering the Perfume Family

Chenchen Huang, Shouchun Yin *

College of Material, Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China.

Abstract: Perfume, a pleasant smell, enriches people's material life and spiritual and cultural life. Through the perfume design competition and chemical knowledge, the development history, chemical composition and individual differences of perfume were introduced in the way of personification.

Key Words: Perfume; Chemistry of odorants; Smell

2021年第101届香水大赛轰轰烈烈地开始了, 谁是你心中的香水美人呢?

1 开幕式

在古埃及时期, 最为传奇的香水美人——克丽奥佩特拉。她举止优雅, 经常使用15种不同气味的香水和香精油来洗澡^[1]。因为在她那个时代, 在公共场所不涂香水是违法的。因此, 这块古老的沃土孕育出了人类文明史上最早的香水“Kyphi”(科菲), 这一滴醇浓的香精油亲启了“芬芳”的卷宗, 香水与美人便款款而来。

欧洲香水业实际上是从16世纪开始的, 这个时候的法国正如法国文学家伏尔泰在《美化巴黎》的小册子中写到的那样——“设在窄巷中的肮脏市场使人不敢驻足, 到处散发着恶臭……街道昏暗、狭窄、丑陋不堪, 似乎代表着一个最野蛮的时代。”没有美丽浪漫可言, 这时法国格拉斯的传统手工业还是使用橄榄油鞣制生皮来制作手套的。然而这种方法处理后的手套气味并不理想, 因此不少匠人开始尝试从鲜花中提取香精加入其中。加入香精制作的手套凭借其迷人的香味风靡一时, 甚至路易十三的皇后在临终时也要求在她死后用数百双香味手套陪葬^[1]。因此, 这个在过去以皮革为主的小镇也开始向养花转型, 花开之时便也是格拉斯最热闹的时候。

收稿: 2021-07-02; 录用: 2021-07-28; 网络发表: 2021-09-09

*通讯作者, Email: yinsc@hznu.edu.cn

基金资助: 第一批省级课程思政教学研究项目; 杭州师范大学“高分子化学——线上线下混合式一流本科课程”建设项目; 杭州师范大学“课程思政示范课堂”建设项目

2 比赛开始

16世纪人们对于“香”的执着成就了一个世纪的美谈，这不仅是化工技术的伟大成就，更是化学与人文情怀的浪漫碰撞。今日，我们再续这段香水前缘，走进香气的分子世界，赏评经典^[2]。

主持人：“如果说香水是气味的载体，那么香调就是对气味的分类。Michael Edwards Fragrance Wheel是目前在全球范围内应用比较普遍的香调分类表^[3]，该表对香水的大概内容物进行了较为准确的分类。其将香水大致分为4大类：花香调、东方香调、木质香调、清新香调。每个主调都可以进一步细分，产生一个相关的气味分类(图1)。例如，东方香调可以细分为以橙花、甜型香料为代表的东方花香调，以焚香、琥珀香为代表的柔和东方调和以檀香、广藿香为代表的木质东方调等。普通人凭借嗅觉最容易鉴别的香调则是花香调。花香调的香水占据了香水市场的大部分，其中有以清新的单一花香为主调配而成，也有以浓郁的复合香调调制而成。它们的花香能够让人想到百花盛放的美景。首先让我们一起来领略花香的美妙，有请花香调的代表出场！”

图1 迈克尔·爱德华兹香水轮

茉莉花香水：“我是花香调的代表，由来自法国格拉斯的茉莉花萃取而成。请大家想象一下：你们漫步在夏日的清晨，晨风晓露，茉莉盈盈轻绽，幽幽淡淡的清香飘浮在空气中，清婉柔淑，平和舒适，给你们带来这种细致而清新之感的就是我。南宋诗人刘克庄曾经这么称赞我：‘一卉能熏一室香，炎天犹觉玉肌凉’。我的香味不仅好闻，还能治病。《本草逢原》记载：‘茉莉花，古方罕用，近世白痢药中用之，取其芳香散陈气也。’这就是利用我的馥郁芬芳来达到理气解郁的功效^[3]。”

台下观众b(粪便)自豪地说：“她和我可是一家人。”

台下观众a：“人家香气芬馥，你臭不可闻，怎么可能是一家呢？”

台下观众b：“那是你孤陋寡闻了吧，你觉得我臭，而我身上气味的主要来源是吲哚、粪臭素(3-甲基吲哚)，是由肠道微生物发酵色氨酸产生的物质，茉莉花的花香也是因为它哦^[4]。有香水师把吲哚除去后发现气味变得单调无趣^[5]，而把吲哚或者粪臭素大量稀释之后，就会呈现出类似茉莉的花香。可谓是‘臭至淡则香，香至浓则臭’。”

闻香师笑道：“此非谬论！茉莉花身上的吲哚成分恰到好处。多一分则臭，少一分又没有那么

浓郁的芳香。”

阿道夫·冯·拜尔(Adolf von Baeyer)说：“是啊，吲哚作为集恶臭与芳香于一身的化合物，在浓度极低时会有令人愉悦的花香；在浓度高时则会有令人厌恶的臭味^[6]。吲哚还是我命名的呢！经过我反复的摸索，用锌粉还原法得到了吲哚。研究发现吲哚是属于芳香杂环有机化合物，由一个六元苯环和一个五元含氮的吡咯并联而成，又称苯并吡咯。”

“除了茉莉花，荷花、水仙、栀子、白兰等花里也有微量的吲哚^[7]。吲哚还作为食品添加剂被用于乳制品、酒、冰淇淋、巧克力等食物中^[5]。”主持人忙着补充上自己的所见所识。

茉莉花香水：“确实如此，而且我所含有的吲哚及其衍生物还可以用于医药方面，如常用的降压药物利血平，亦可用作农药，如吲哚乙腈是高效的植物生长调节剂。除此之外，吲哚也能用于制作染料、色氨酸等物质。总之，吲哚的用途十分广泛^[8]。”

“吲哚的用途这么广泛，那这些都是从鲜花中提取的吗？”主持人携着底下观众的好奇与疑惑追问道。

茉莉花香水：“不是的，萃取鲜花是件非常繁重的工作，即使是采取现代高技术的蒸馏手段，提取能力也是相当有限的。因此，鲜花的萃取液相当昂贵。20世纪90年代以前，工业上生产吲哚主要是采用从煤焦油中分离提纯得到，这就难免有一些奇奇怪怪的人喜欢汽油味呢。不过，现在的吲哚除了用煤焦油提取法，还会使用化学合成法。”

Emil Fischer补充道：“是的。18世纪末我就探索出了吲哚合成的方法，直到如今都还是合成吲哚及其衍生物最常用的方法之一^[9]。这种合成方法的秘诀就是用醛、酮与苯胺类的衍生物进行环化生成吲哚及其衍生物(图2)，非常简单便捷。”

图2 Fischer法合成吲哚^[9]

“不过还是会有很多人追求‘纯天然’，他们更喜欢从大自然中提取香料。你知道哪些提取的技术吗？”这时，底下一位穿金戴银的富贵家太太晃着她的白手臂，在观众席上发出急切提问，像是个香水行家。

茉莉花香水：“大约在8-10世纪，就有人用蒸馏法来分离提纯香料了呢^[10]。随着科学技术的不断进步，出现了许多新的提取技术来提取天然物质中的香料成分(表1)。”

底下哗然。

茉莉花香水：“正如‘东家之子，增之一分则太长，减之一分则太短。’吲哚恰如其分的含量辅之卓越的萃取技术，共同成就了如今的雅香可贵！”

“感谢茉莉花香水的精彩表演，天然型香料主要分为动物性天然香料和植物性天然香料两种，动物性香料包括麝香、灵猫香、海狸香和龙涎香。接下来欢迎动物性天然香料的代表龙涎香出场。”主持人说道。

龙涎香香水：“‘五味杂陈’便可形容我！在我身上，你能嗅到甜甜的琥珀香，芳润的木质香，清新的果香……重香相融的味道，此乃‘天国之香’。在汉代，渔民在海里捞到一些灰白色的蜡状漂浮物，难掩腥臭之味，但是在干燥后却能发出持久的香气，点燃时更是香飘四溢。当地的一些官员收购后当作宝物献给皇上，在宫廷里用作香料，甚至还作为药物。当时宫中的炼丹术师(化学家)认为这是海里的龙睡觉时留下的口水，口水滴到海水里凝固起来，经过海浪的摩挲、阳光的曝晒，最后变得芳香扑鼻。”

表1 部分现代提取技术^[11]

方法	提取物质	原理	优点
榨磨法	柑桔类果实	用冷磨或机器冷榨的方法把芳香油较多的果皮中的芳香油分榨出来	可在常温进行, 使精油质量提高
蒸馏技术(水上蒸馏、水中蒸馏、直接蒸汽蒸馏)	植物	使水蒸气连续地流过容器中样品混合物来进行蒸馏	设备简单、操作方便, 可以避免原料在高温下直接发生破坏分解、水解或聚合, 提高精油质量和萃取率。但是操作温度较高、时间较长
溶剂浸提法	含精油的植物、树脂树胶、动物的分泌物质	有机溶剂对芳香原料做选择性萃取	操作简单, 可以有选择性地提取。但是生产周期长, 设备复杂, 操作成本高
超临界CO ₂ 萃取	含脂溶性挥发油的植物、树脂、热敏性物质	以超临界CO ₂ 作为溶剂进行萃取	过程简单, 损失少, 可以保留天然香气本香成分物质
微波辐射诱导萃取	含热敏性物质的植物	促使香料植物组织的维管束和腺胞系统的细胞破裂, 活性物质沿破裂的细胞自由流出, 被萃取剂捕获并溶解	快速、节能、污染小、不会破坏天然热敏性物质
超声波萃取	植物	利用超声波破碎细胞, 释放其内容物	浸取时间短, 有效提高成分; 选择合适的声学参数比较困难

海洋学家罗伯特·克拉克(Robert Clarke): “‘龙涎香’其实是来自于抹香鲸腹中的一团消化物^[12]。抹香鲸的肠胃非常强悍, 但少数鱿鱼喙状嘴、眼球、坚硬的内脏能逃过一劫, 它们堆积在抹香鲸的大肠里, 在微生物的作用下聚成硬块, 这种硬块会被自然排出, 经过海水的长期浸泡, 以及阳光、空气的作用, 最终成为一块‘灰色的石头’。”

主持人: “还好人们认为这种动物性香料只有自然排出的品质才会好, 这才让抹香鲸避免惨遭屠杀, 那么选手‘龙涎香’请准备, 接着进入‘自我成分大百科’!”

龙涎香香水: “龙涎香的主要成分是龙涎香醇^[13], 这个物质的本身不具有龙涎香香气, 但是龙涎香醇经过氧化或光降解可以产生具有龙涎香香气的物质(图3), 其中研究最多的就是降龙涎醚。”

图3 龙涎香醇及其反应后具有龙涎香香气的物质分子^[13]

主持人: “我们知道能够散发香气的物质其分子一定具有一定的发香基团, 单纯的由C、H组成的化合物很少有怡人的芬芳。发香基团包括含氧基团: 羟基、醛基、酮基、羧基、醚基等; 含氮基团: 氨基、硝基等; 含芳香基团: 芳香醇、芳香醛等; 还有含硫、磷、砷等原子的化合物。那么以

下含有羟基的化合物—— $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$ ，你能预测它们的香气吗？”

“在同系列的化合物中，所含官能团决定低级化合物的香气，而分子结构的形状和大小决定高级化合物的香气。像这种简单的醇，碳原子数较少时无香气，数量增加后出现香气，多于一定数量香气又会消失，而在这个范围内，随着碳链的增长，香气会由果实香逐渐变化为花香，再由花香变化为脂肪香。所以前者应该是微弱的果香，而后者则会有花香的味道，甚至可能带有油脂的香气^[14]。”龙涎香自信地回答。

“你说的非常对！像环酮的香气也是会随C原子数的增加而变化的(图4)。”专家A点了点头评价道。

n 的数值	香气
4~5	薄荷味香气
8	樟脑气味
9~11	不纯的麝香气味
14	纯的麝香气味
15~16	似灵猫香气味
20	无气味

图4 环酮类分子及其与香气类型

“那么当C原子数量相同时，如何判断其香气呢？”主持人顺势再次发问。

“双键能够增加气味的强度，三键更强，甚至能产生刺激性。比如丙烯醇($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$)的香味要比丙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)的浓。有支链的化合物比无支链的化合物香气要强而且更加悦人^[15]。”

“你说的很对，但是要注意同一化合物如存在异构体，异构体的香气尽管相似，但也会存在不同的哦(图5)。”专家A点评道。

图5 部分异构体对香型的影响实例

龙涎香：“我因神兽的典故而得名，更是自生命体细胞陨落的最后馈赠。我的闻名不仅得益于碳链增长变化的美妙规律，更是被赋予了神秘且伟大的生命价值。当我附着于人体，就好像一个掉落的生命细胞被另一个鲜活的生命体所激活延续了：万物皆长生，长生即敬畏自然与生命。”

“感谢各位专家的精彩点评。接下来出场的这位香水美人，大家都称赞她空灵飘渺，清新怡人。下面有请水生调香水的代表出场，大家掌声欢迎！”

“大家好，我是水生调的代表香水。我们水生调充满了浪漫、柔性、缥缈，我们汇集了空气、雨水、海洋的味道。”

这时候台下发出一阵喧哗声。“快来人，有人晕香啦！”

“‘晕香’是被香晕了的意思吗？”观众a发出了疑惑的声音。

“准确地说是熏晕了。晕香是一种生理反应，会出现头晕、昏沉，甚至胸闷、恶心、反胃等不适，就像是晕车一样恶心想吐的感受。”观众c答道。

“为什么他会晕香呢？”观众a还是疑惑不解。

“空气、雨水和海洋等本身就属于抽象的元素。这种香水的原料是不能够从大自然中提取的，需要靠人工合成，水生调的香水本质就是‘化工’，它使用的是人工香料——西瓜酮。这种添加了西瓜酮的水生调香水容易让人晕香。”观众c答道。

“西瓜酮？是清甜润口、甘甜多汁的西瓜味吗？”观众a继续问道。

“有点接近，是一种闻起来冰冰凉凉的气味。”观众c回答。

“为了凸显气味的清新，里面还添加了臭氧。”观众d补充说。

“臭氧是有味道的吗？”观众a继续问道。

“臭氧是有味的。当它浓度较低时是一种淡淡的清香，我们可以在下过雨的郊外和树林中闻到它，那是大自然清新的气味，但是浓度较高或纯净的臭氧是很臭的，类似鱼腥味。”观众d回答。

龙涎香：“我虽已浓香赛人，但也明白人工合成的伟大与创新，人工之物并非次品。调香师们也不再局限于自然界的标尺，他们可以充分发挥他们的想象，将抽象、无法捕捉却值得存在的感觉制造成香水，像是地中海沿岸的海风、雨后湿润的空气、阳光直射的树林等。人类收益于自然，也在自然的启蒙下，开拓另一片熏香净土，人工却‘宛若天成’，妙哉！”

“所谓调香离不开化学。随着化学的发展，现代香水也迎来了真正的春天。由于优质香料的稀有和提取成本的高昂，调香师开始从其他途径获取具有香气的物质。在18世纪末，化学家对植物提取液的化学成分和结构进行了分析研究，发现这些香料由一些特殊的化学成分组成，具有一定的化学结构。由此，调香师们可以用人工方法调制自己想要的味道^[12]。

如今，随着质谱、气相色谱、高效液相色谱、紫外分光光度计和红外分光光度计等在有机化学结构分析中的广泛应用^[16]，人工合成香料的数量在不断增加。有些人一味地追求‘纯天然’‘无添加’，认为纯天然的更显尊贵，人工显得廉价。大家怎么看呢？”主持人问道。

“在我看来人工香料不仅替代了昂贵难得的天然材料，而且也创造了自然界没有的，充满瑰丽想象的味道。更重要的是，人工香料的合成代表着一种生产力的进步^[17]，也为香水业发展带来了新的机遇。1834年，人们就人工合成了硝基苯，这是最早制造出的合成香料^[18]。1988年，艾伯特·鲍尔制造出了‘鲍尔麝香’——2-叔丁基-4-甲基-1, 3, 5-三硝基苯(图6)，使麝香的价格大幅降低^[14]。1894年后，鲍尔还合成了葵子麝香、麝香酮、二甲苯麝香等。许多有机合成学家的参与使得更多具有麝香味的衍生物被合成(图6)。原本获得麝香香料的过程充满血腥和暴力，而现在的人工合成则带来了环保和便利。合成香料的生产成本比天然香料低，而且可以在酸性、碱性甚至氧化性介质中稳定存在，从而拥有更加广泛的用途。”专家B回答道。

3 闭幕式

主持人：“奇香难得千万种，爱香之癖亦不同。选手们有其千姿百媚，难分伯仲。倘若我问哪一种香是最高等的，这是没有标准答案的。2004年诺贝尔生理学奖和医学奖获得者阿克塞尔和巴

图6 鲍尔麝香的合成与有麝香的衍生物^[19]

克曾发现了嗅觉的奥秘：气味进入鼻子，嗅上皮的粘液会将其吸收，扩散到嗅细胞的纤毛并与其表面膜上的特异性受体结合，嗅觉受体细胞把电信号通过神经突触送到嗅球，通过嗅球气味就直接被大脑感受到^[20]。因此，不同的个人经历和身体体质会影响香味给人带来的感受，最终所选之香自然不同。比如，男士们中经常出现的皮革味是汽车中经常会出现的味道，而会晕车的人极易把这种香味和晕车时的感觉联系在一起，就会产生想吐的感觉；在吃下一些伴随高浓度气味的变质食物引起不适后，身体也会自然地将这种气味与痛苦的感受联系起来。倘若此刻你正经历晕船晕车之苦，回家时又为何将新做的皮鞋展露于外自我折磨呢？

所以，爱香之人择的是过往的情怀、自我的品性爱好，每一种香都有存在的价值，每一种香都值得被尊重，因为其背后既有自然的馈赠，又有化工生产力的浪漫造詣。香水的诞生不仅满足了社会的人文优雅，也成就了化工届的新机遇。

不同人对各种气味的感受都不一样^[21]，所以你心中的最棒香水美人是哪一位呢？”

参 考 文 献

- [1] 陈雅璐. 世界文化, **2011**, No. 4, 45.
- [2] 编者. 大学化学, **1990**, No. 1, 52.
- [3] Gambacorta, G.; Sharley, J. S.; Baxendale, I. R. *Beilstein J. Org. Chem.* **2021**, *17*, 1181.
- [4] 张卓旻, 朱丽, 李政科. 大学化学, **2011**, 26, 1.
- [5] 吴大真. 茉莉花——理气开郁的花茶至尊//2010年全国中医药科普高层论坛论文集. 2010年全国中医药科普高层论坛, 武义, 2010年11月1-3日. 武义, 2010: 241-246.
- [6] 俞根发, 朱广用. 大学化学, **2021**, 36, 211.
- [7] 柳云. 现代班组, **2019**, No. 2, 17.
- [8] 吴祺. 化学通报, **2001**, No. 8, 527.
- [9] 梁诚. 精细与专用化学品, **2002**, No. 9, 6.
- [10] 汪钢强, 孙绍发, 吴鸣虎, 汪秋安. 合成化学, **2016**, No. 24, 1005.
- [11] 高献礼, 李超. 中国食品添加剂, **2006**, No. 6, 134.
- [12] 张唯诚. 知识就是力量, **2013**, No. 12, 48.
- [13] 王文军, 陈莎, 戴乾圆. 有机化学, **2001**, No. 3, 167.
- [14] 吴金中. 安徽大学学报(自然科学版), **1990**, No. 4, 70.
- [15] 柏固山. 科学之友, **2010**, No. 7, 28.
- [16] 吕家根, 张成孝, 杜建修, 漆红兰, 高强, 岳宣峰, 张静, 刘伟, 汤薇, 段新瑞, 等. 大学化学, **2021**, 36, 91.
- [17] 刘志莲, 崔玉, 刘思全, 杨小凤, 王守峰. 大学化学, **2020**, 35, 31.
- [18] 张昕. 国企管理, **2017**, No. 12, 70.
- [19] 朱晓华. 化学教学, **2010**, No. 4, 50.
- [20] 张田勤. 今日科苑, **2005**, No. 9, 15.
- [21] 劳拉·斯平尼. 环球科学, **2011**, No. 3, 14.