

基于感官分析的香水挥发模型

张翺辉, 江青茵*, 曹志凯, 师 佳

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 针对香水调配过程, 根据传质理论以及调香师的感官分析提出了香水中香气挥发过程的动态模型, 证明了香水中溶质浓度的减少近似服从一级动力学规律. 通过假设每一种香型是各种香料综合作用的结果, 既同时考虑了香水和人体两方面的影响因素, 又描述了各种香型随时间的动态变化情况. 利用该模型可以对香水中各香型香气的时变情况进行仿真, 这有助于制定调配配方. 仿真与试验结果的一致性证明了该模型的正确性.

关键词: 传质; 动力学模型; 感官分析; 香水; 香气

中图分类号: TQ 018; TQ 658.1

文献标识码: A

文章编号: 0438-0479(2008)06-0851-05

香料工业是精细化工中的第二大产业, 据美国《化工时报》预计, 2008 年该工业全球年产值将超过 200 亿美元, 亚太地区尤其是中国将是未来 10 年增长最迅速的地区^[1-2]. 在香料工业的产品中, 香水的附加值最高, 2004 年的零售额超过了 250 亿美元^[3]. 目前国内的香料工业已发展成为拥有近千家企业、年产值数百亿元的独立的工业体系, 成为了国民经济中的重要部门^[4]; 然而据有关报道, 与发达国家相比, 国内香料工业在技术和工艺上还存在较大的差距, 特别是调香技术仅处于国外上世纪 80 年代的水平^[4].

作为香料工业最重要的技术之一, 调香是一门艺术的同时也是一门科学, 国内外众多专家学者对其进行了深入而广泛的研究^[4-9]. 研究重点为香气性质描述和调香技巧两大领域, 二者互为补充, 相辅相成. 有关香气性质的研究集中在香气强度和香型两方面, 国内流行的关于香气强度的描述方法有 Poucher 的“阈值理论”^[5]和林翔云的“香比强值”理论^[6]. 另外, 文献[8]给出了 Weber、Fechner 和 Stevens 等人提出的不同的香气强度计算公式; 香型方面, Henning, Cerebelaud, Crocker, Henderson, Billot, Jellinek P, Poucher 和 Mata Vera G^[5], 汪清如^[6]、林翔云^[7]等提出了各自的香型分类方法与理论. 相比之下, 关于调香的理论研究则较少, 主要是经验的总结, 如汪清如提出了具有中国特色的“五气调香法”^[6]、林翔云提出了“三值理论”和“混沌调香法”^[7]. 以上研究对香料的气味特征做了静态描述, 没有反映香气变化的动态过程; 但香水调

配过程中的核心技术正在于通过合理选择与调配不同浓度与挥发性的香料使得香水随着时间的变化, 挥发出不同香型和强度的香气. 因此有必要通过传质与动力学计算并结合调香师的感官分析, 对香水的气味特征进行动态描述和仿真.

本文以林翔云最新出版的系统调香成果为基础^[6], 同时综合调香领域的其他研究成果, 建立了一个根据配方来描述香水挥发过程中香气变化的动态数学模型, 并进行了仿真和调香试验.

1 基于传质与动力学方程的香气散发模型

香水是由各种有机单体香料配制而成的液态溶液, 常以水、脱嗅乙醇等为溶剂, 溶剂质量分数通常在 50% 以上. 由于浓度和香料本身的沸点、分子结构、饱和蒸汽压及极性 etc 物理化学性质的差异, 通常香水中各香料的香气随着时间的挥发情况并不相同, 导致香水在不同阶段散发出来的香气特征有较大差异. Poucher 提出的头香(top notes)、体香(middle notes)和基香(base notes)的分类法应用最为广泛, 它们按时间先后顺序, 分别描述香水在空气中挥发过程的 3 个阶段香气的香型和强度^[9-10]. 本文研究的是以水为主要溶剂、溶质为水溶性香料的香水, 先从双膜传质模型出发解释香料挥发过程中的物质传递机理, 得出了各香料的传质通量随时间变化的函数; 再通过挥发速率方程式得出香气的挥发近似符合一级动力学规律的结论, 然后应用调香领域现有的研究成果对上述模型中引入的难以直接求解的相关参数进行转化使以得到经验解; 最后结合调香师的感官分析, 提出了预测香水的香气特征随时间变化的理论模型. 实验表明本文的模型

收稿日期: 2008-04-16

基金项目: 2007 年国家大学生创新性实验计划项目, 2007 年福建省大学生创新性实验计划项目资助

* 通讯作者: xdc.edu@xmu.edu.cn

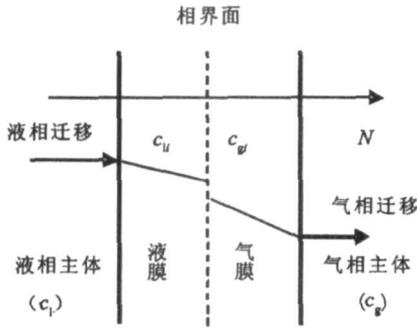


图1 气液界面双膜示意图

Fig.1 Two film model of a gas liquid interface

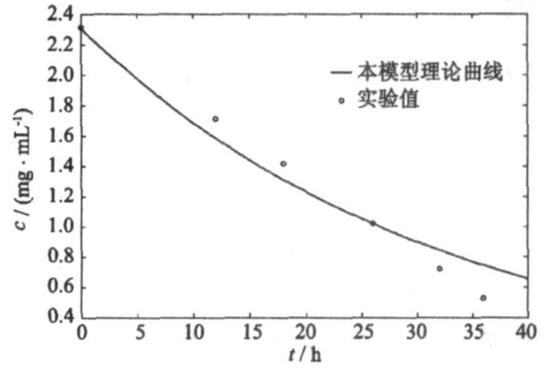


图2 式(8)理论曲线与文献[14]的实验值比较

Fig.2 Comparison between the calculated (Eq. (8)) and experimental results [14]

较为符合实际情况.

1.1 香水溶液中香料的双膜传质模型

这里参考文献[11]报道的挥发性有机物自水体向大气迁移的双膜传质模型, 本文将研究的香水看作是一种溶质浓度较低且以水为主要溶剂的理想溶液, 以Whiteman于1923年提出的“双膜模型”建立香水挥发的传质模型^[12]如图1:

本文传质模型对香水溶液的基本假设如下: (1) 系统始终处于常温常压状态; (2) 由于溶剂水的含量远大于任一溶质的含量, 水的挥发速率也明显小于有机溶质, 近似认为传质过程中水的质量和溶液体积都不变; (3) 香水与空气两相界面分别存在一层很薄的液膜和气膜, 构成了气液两项迁移的主要阻力. 由于盛装香水的容器为截面积不变的圆柱体, 两相界面面积相等且恒等于容器截面积, 且气液两项间的迁移始终处于平衡态.

根据Fick定律和质量守恒^[12], 当两相间达到稳态平衡时有:

$$N = k_l(c_l - c_{li}) = k_g(c_{gi} - c_g) \quad (1)$$

式中: N 为传质通量($g / (\min \cdot \text{cm}^2)$); k_l 为液膜传质系数(cm / min); c_{gi} 为相界面处气膜中溶质浓度(g / mL); k_g 为气膜传质系数(cm / min); c_l 为液相主体溶质浓度(g / mL); c_g 为气相主体溶质浓度(g / mL); c_i 为相界面处液膜中溶质浓度(g / mL).

定义该溶质的气液分配常数 $K_{gl} = \frac{c_{gi}}{c_i}$, 认为香水中香料挥发的传质阻力主要集中在气膜部分^[8, 13], 得 $k_l \gg k_g \approx 0$; 由于大气能很快地无限稀释挥发性的香料组分, $c_g \approx 0$. 则式(1)可以简化为

$$N = k_g K_{gl} c_l \quad (2)$$

式(2)的推导过程主要参考文献[11]. 对某一确定的香水体系中的任一溶质, 其气膜传质系数和气液分配常数均为定值. 可见双膜模型中的传质通量主要只取决于液相主体中溶质的浓度. 为表示简便, 以下直接用

香水中溶质浓度 c 表示液相主体浓度 c_l , 将式(2)改写为

$$N = k_g K_{gl} c \quad (3)$$

1.2 香气挥发的一级动力学模型

设某一时刻 t 某溶质的质量浓度为 c , 气液两相界面的面积恒为 A (容器的截面积), 而溶液体积恒为 V , 则其挥发速率为:

$$-Vdc/dt = AN = Ak_g K_{gl} c \quad (4)$$

式(4)表示挥发性组分在液相中质量浓度的减少服从一级动力学规律, 这与文献[14]的实验结果相符.

以 $t = 0$ 和 $c = c_0$ 为初始条件, 对式(4)变形并积分得:

$$c = c_0 \exp(-Ak_g K_{gl} t / V) \quad (5)$$

1.3 结合感官分析的香气挥发模型

对绝大部分香料, 式(5)中的两个参数 k_g 和 K_{gl} 均无法直接从文献查得, 本文结合调香师的实验数据并参考其经验以得到近似解. 当 $c = \frac{1}{2}c_0$ 时, 解得半衰期

$$t_{1/2} = \ln 2 / (Ak_g K_{gl} / V) \quad (6)$$

对任一水溶性香料, 文献[6]定义其留香值 $L = t_{1/2}$, 表示该香料常温常压下且与空气接触面积恒定时, 在溶剂质量恒定的水相中挥发掉一半质量时所需的时间. 故式(6)中:

$$Ak_g K_{gl} / V = \ln 2 / L \quad (7)$$

则可将式(5)化为:

$$c = c_0 \exp(-\ln 2 t / L) \quad (8)$$

以文献[14]25℃时丁香油在液相中的挥发情况的实验数据为例对式(8)进行验证. 对于文献[14]中检测的目标物质丁香酚, 由于通常丁香油中85%以上成分由丁香酚组成, 本文认为丁香酚的留香值与丁香油大致相等. 在文献[6]中查得其 $L = 22$, 跟文献[14]中初始浓度 c_0 一并代入式(8)计算得到的理论曲线与

实验值绘图如下:

从图 2 可以看出本模型比较符合实际情况. 由式 (7)、(8) 将式(3) 变形为:

$$N = \frac{\ln 2V}{AL} c_0 \exp\left(-\frac{\ln 2t}{L}\right) \quad (9)$$

式(9) 导出了香水表面溶质挥发过程中的传质通量随时间的变化公式. 假设香水中溶质向空气中的扩散传质是以球面形式进行的, 人体鼻腔最前端截面积为 s , 它距香水溶液(球心处) 的距离为 r , 每次吸气所吸入的空气量恒为 v , 吸气过程是匀速的且所用时间为 θ , 考虑到正常情况下人体吸入空气的流速较为缓慢, 跟大气对流速率相比拟, 近似忽略吸气过程中产生的局部空气流动对扩散传质的影响. 由质量守恒得到人体鼻腔处的溶质传质通量 N_r 为

$$N_r = NA / (4\pi r^2) \quad (10)$$

设一次吸气过程中经过时间 θ 后人体吸入鼻腔的空气中溶质的浓度为 c_r , 则有

$$c_r v = N_r s \theta \quad (11)$$

由式(9) ~ (11) 解得人体鼻腔吸入的空气中溶质的浓度为

$$c_r = \frac{\ln 2c_0 \exp(-\ln 2t/L)}{L} \cdot \frac{s \theta V}{4\pi r^2 v} \quad (12)$$

由此式可知人体鼻腔吸入的空气中溶质的浓度 c_r 取决于两方面: 一是香水本身的情况(包括溶液体积、溶质初始浓度 c_0 及其留香值 L) 和挥发时间 t ; 二是嗅闻者方面的因素, 包括单次吸气量 v 、鼻腔前端截面积 s 、吸气时间 θ 和鼻腔距香水表面的距离 r .

Stevens 认为人体嗅觉感受到的某香料香气强度与其浓度的关系符合 Stevens 指数定律^[8]:

$$I = k c_g^n \quad (13)$$

该经验公式中, I 为人体嗅觉感受到的香气强度(Intensity), c_g 为该香料挥发至嗅闻者处空气中的浓度, k 为人体嗅觉对该香料香气的相对敏感度, n 为强度指数. I 和 k 都无量纲. 1974 年, Moskowitz 在大量实验后认为对大多数香料, Stevens 提出的经验式中的 n 可以取 0.6: 即香料浓度每增加 1 倍, 其香气强度约为原来的 1.5 倍^[8]. 本文将式(13) 中的 k 值用文献[6] 中的香比强度 B 来代替: 即定义最常用且物理化学性质稳定的香料苯乙醇的 B 值为 10, 将其它香料与苯乙醇放在一起比较二者的香气强度就得到了该香料的 B 值. 式(13) 中的 c_g 即为式(12) 中的 c_r . 因此, 代入 $k = B$, $n = 0.6$ 和 $c_g = c_r$, 根据式(12) 可将式(13) 化为

$$I = B \left[\frac{\ln 2}{L} c_0 \exp\left(-\frac{\ln 2t}{L}\right) \right]^{0.6} \cdot \left(\frac{s \theta V}{4\pi r^2 v} \right)^{0.6} \quad (14)$$

此式近似描述了调香师嗅觉感受到的某香气强度 I 随时间的变化与该香料在香水体系中的初始质量浓

度 c_0 和香料本身的性质——留香值 L 和香比强度 B 有关. 随体系挥发时间 t 单调递减, 同时也取决于香水溶液体积和嗅闻者本身的呼吸情况及其距香水表面的距离. 式中的两个常数项 B 和 L 都可以用简单易行、重复性较好的方式测得. 文献[6] 报道了目前常用的四千多种香料的 B 值和 L 值, 是结合仪器分析和感官分析而得到的. 考虑到式中 $\left(\frac{s \theta V}{4\pi r^2 v}\right)^{0.6}$ 这一项与时间 t 无关, 当嗅闻者与香水相对位置和呼吸状况不变时它可视为常数, 故令其为 w , 并对式(13) 中的强度计算公式进行修正. 为区别于 Stevens 指数定律中的香气强度, 本文定义香气修正强度 $i = I/w^{0.6}$, 于是由式(14) 可得

$$i = B \left[\frac{\ln 2}{L} c_0 \exp\left(-\frac{\ln 2t}{L}\right) \right]^{0.6} \quad (15)$$

1.4 各香型的香气强度随时间变化的模型

实际上, 香水的开发者与使用者并不关心香水体系中各组分浓度随时间的减小情况, 而关注其各时期的挥发出的香气特征, 即人体嗅觉感受到的各香型及其强度的变化. 林翔云综合并发展了前人的分类理论^[4,9], 认为任何单体香料都可以分解成为脂肪、冰、柑橘、乳酪等 32 种自然界基本气息, 分别用 a、b、c、d 一直到 z 这 26 个英文字母外加 ac、br、ca、fi、mo 和 ve 共计 32 个量来表示, 且任一香料中各香型的值总和为 100. 如对香茅醇 $r = 70$, $m = 20$, $c = 10$, 表示它挥发出的香气中有 70% 是玫瑰花香, 20% 为铃兰花香, 10% 为柑橘味.

假设对一个含 n 种香料的香水体系, 其中任一香型的强度等于该香型强度在各香料中强度的加和. 即对任一香型 x , 由式(15) 得到人体嗅觉感受到的它的修正强度随时间的变化函数为:

$$i_x = \sum_{k=1}^n \frac{x_k}{100} B_k \left[\frac{\ln 2}{L_k} c_{0k} \exp\left(-\frac{\ln 2t}{L_k}\right) \right]^{0.6} \quad (16)$$

此式中 B_k 、 L_k 、 c_{0k} 和 $x_k/100$ 分别表示第 k 种香料的香比强度、留香值、初始质量浓度以及香型 x 在该香料的香气中所占的比例.

2 应用实例

著名香水“香奈儿 5 号”的一个示范配方如表 1.

根据式(16), 利用 Matlab 编写程序^[15] 计算出各香型的香气修正强度随时间的变化情况并绘于图 3.

图 3 中每一条曲线均代表某个香型的香气修正强度随时间的变化情况, 而每种香型的修正强度是由配方中各单体香料挥发出的该香型香气的加和. 从该图可以看出, 本模型计算出来的各香型修正强度随时间

表 1 “香奈儿 5 号”的示范配方

Tab.1 The demonstration of the prescription of Chanel No.5

香料名称	质量浓度/ ($10^2 \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	香料名称	质量浓度/ ($10^2 \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)	香料名称	质量浓度/ ($10^2 \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)
甲基壬基乙醛	1.0	壬醛	1.0	安息香膏	42.0
10% 香荚兰豆酞	50.0	香柠檬油	10.0	十一醛	1.0
纯种芳樟叶油	15.0	玫瑰净油	5.0	依兰依兰油	20.0
甲基紫罗兰酮	30.0	橡苔净膏	7.5	茉莉净油	25.0
异丁香酚甲醚	10.0	3% 麝香酞	100.0	玳瑁花油	5.0
10% 鸢尾净膏	5.0	檀香 208	10.0	苏合香膏	5.0
10% 灵猫香酞	12.5	香豆素	25.0	香根油	5.0
羟基香茅醛	10.0	酮麝香	20.0	莎莉麝香	10.0
5% 龙涎香酞	75.0				

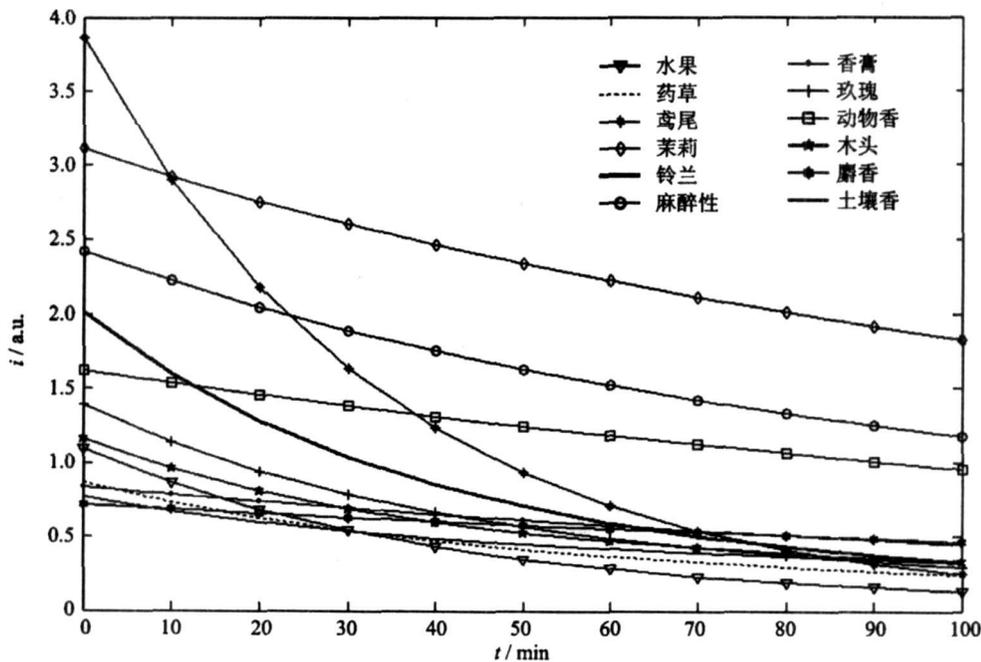


图 3 各香型修正强度 i 随时间 t 的变化
本图只绘出 i 值较大的 12 种香型

Fig.3 Time varying curves of each scent's modified intensity

的变化情况跟人们对“香奈儿 5 号”的描述是基本一致的: 醛香(“麻醉性”气味)贯穿始终; 各种花香不断变幻, 头香(第 0~20 min)是鸢尾花香, 体香(第 20~70 min)转为茉莉、铃兰和玫瑰的气息, 尾香(第 70 min 后)则以留香值 L 大、富有情韵的动物香和麝香结束; 同时还散发出较为温和收敛的水果味、木香、草香及土壤气息使整体气息比较和谐圆润. 作者按照该配方在厦门牡丹香料研究所调配香水, 经专业调香师和普通人群评价, 基本符合本模型作出的模拟结果.

3 讨论

(1) 本文从理论推导出发并结合调香师的感官分析, 得出了人体嗅觉感受到的香水中各香型的修正强度随时间变化的动态模型. 仿真结果初步证明本文的模型具有一定精度, 对解释香水香气散发机理、辅助调香决策和缩短香水开发周期具有一定意义; 在此基础上开发的仿真程序可帮助调香师处理利用大量文献数据以更好地选择配方.

(2) 考虑到缺少调香和人体嗅觉方面的基础研究和足够的实验数据, 本文进行了适当的假设与近似处理, 同时引入调香界流行的香比强值 B 和留香值 L 这

两个可以通过查表得到的参数以近似取代传质与嗅觉模型中的其他参数。人体嗅觉对香气的感知过程与机理十分复杂^[16-17],在人们尚未得出系统有效的理论模型之前,本文结合调香师感官分析的研究方法具有一定的可取性与实用性。

(3) 由于香水的挥发过程中各组分之间还会不断发生缓慢的、十分复杂的化学反应^[16],杂质的存在也使得各单体香料无法保证数学模型中所要求的纯度,环境温度与气压的变化也会带来一定影响,这客观上造成了本模型的误差,也是其优化与改进的主要研究方向。

参考文献:

- [1] 张殿义. 国内外香料香精工业概况与市场分析[J]. 日用化学品科学, 2004, 27(10): 1-51.
- [2] 李文, 姜先荣, 姚建铭. 香料生产的研究进展与展望[J]. 生物学杂志, 2007, 24(2): 44-46.
- [3] 李宏. 香水市场繁荣依旧[J]. 中国化妆品: 专业版, 2006, 7: 38-42.
- [4] 刘树荃. 试述中国香料工业五十年发展[J]. 香料香精化妆品, 2000, 1: 29-35.
- [5] 王德峰, 王小平. 日用香精调配手[M]. 北京: 中国轻工出版社, 2002: 7-17.
- [6] 林翔云. 调香术[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [7] 张承曾, 汪清如. 日用调香术[M]. 北京: 轻工业出版社, 1989.
- [8] Theimer E T. Fragrance chemistry—the science of the

sense of smell [M]. New York: Academic Press, 1982: 30-44.

- [9] Poucher W A. Poucher's perfumes, cosmetics and soaps: the raw materials of perfumery [M]. London: Chapman & Hall, 1991.
- [10] Schwarzenbach R, Bertschi L. Models to assess perfume diffusion from skin [J]. International Journal of Cosmetic Science, 2001, 23: 85-98.
- [11] 王永华, 武京波, 傅德黔, 等. 挥发性有机物气液分配常数与分子结构的关系 [J]. 应用基础与科学工程学报, 1996, 3: 260-265.
- [12] Diran Basmadjian. Mass transfer principles and applications [M]. Boca Raton: CRC Press, 2003: 24-33.
- [13] Gary Reineccius. Flavor chemistry and technology [M]. 2nd ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005: 35-43.
- [14] 黄晓华, 前德门, 王青虎. 气相色谱法对蒙成药嘎咕拉-4汤中挥发油散失的动力学研究 [J]. 甘肃中医, 2007, 20(3): 17-18.
- [15] Kenneth J Beers. Numerical methods for chemical engineering—application in MATLAB [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [16] Gary Reineccius. Flavor chemistry and technology [M]. 2nd ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.
- [17] Thomas Hofmann, Chi Tang Ho, Wilhelm Pickenhagen. Challenges in taste chemistry and biology [M]. Washington DC: American Chemical Society, 2003.

Model of the Volatilization Process of Perfume Based on the Sensory Analysis

ZHANG Hehui, JIANG Qingyin*, CAO Zhikai, SHI Jia
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: For the perfumery process, the dynamic model of the volatilization of scents was deduced according to the mass transfer and the sensory analysis of the perfumers. The proposed model proved that the decrease of the solute in the perfume approximately accords with the first class kinetics law. Under the assumption that each scent was the interaction of all the flavors of the perfume, not only the influence of both the perfume and human beings was considered, but also the time varying of each scent was described. On the basis of the proposed model, the time varying curves of scents of the perfume could be estimated, which was helpful for the decision making of the perfumery prescription. The conformity of the simulation and the experimental results indicated the validity of the proposed model.

Key words: mass transfer; kinetic model; sensory analysis; perfume; scent