



GAODENG XUEXIAO ZHUANYE JIAOCAI

• 高等学校专业教材 •

天然香料加工工艺学

TIANRAN XIANGLIAO JIAGONG GONGYIXUE

毛海舫 李琼 主编



 中国轻工业出版社

ZHONGGUO QINGONGYE CHUBANSHE

高等学校专业教材

天然香料加工工艺学

毛海舫 李 琼 主编

傅冠民 俞根发 参编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

天然香料加工工艺学/毛海舫,李琼主编.—北京:中国轻工业出版社,2006.1

高等学校专业教材

ISBN 7-5019-5083-0

I.天... II.①毛...②李... III.天然香料-生产工艺-高等学校-教材 IV.TQ654

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第101194号

责任编辑:姚怀芝

策划编辑:白洁 责任终审:滕炎福 封面设计:刘鹏

版式设计:马金路 责任校对:李靖 责任监印:胡兵

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

印刷:三河市艺苑印刷厂

经销:各地新华书店

版次:2006年1月第1版第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:10.25

字数:236千字

书号:ISBN 7-5019-5083-0/TS·2934

定价:20.00元

读者服务部邮购热线电话:010-65241695 85111729 传真:85111730

发行电话:010-85119817 65128898

网址:<http://www.chlip.com.cn>

Email:club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

50128J4X101ZBW

前 言

我国香料工业是从天然香料加工为起点发展起来的,即使目前合成香料快速发展时期,天然香料工业也是我国香料工业的主要组成部分。我国天然香料加工工艺在上世纪从无到有,得到了较快的发展,从最原始的水汽蒸馏、浸提,到近几十年才发展起来的超临界萃取、分子蒸馏都已得到了应用。本书主要介绍目前在我国天然香料工业中已得到应用的加工方法,使从事香精香料行业的从业人员对天然香料加工方法的基本原理、加工设备及应用情况有所了解。在了解天然香料产品加工方法的同时也了解天然香料产品的香气特点,从而更好地使用天然香料产品。

本书是在刘景华、傅冠民二位老师编著的《天然香料加工工艺学》教材基础上编写。作为轻化工程专业本科生专业课教材,本书主要分四部分,第一部分是天然香料发展史,第二部分是精油化学,第三部分是天然香料加工预处理,第四部分是天然香料加工的具体方法及应用实例。在第四部分内容中,我们根据近 40 年来天然香料加工工艺的发展增加了超临界萃取与分子蒸馏两章内容。为了让大家了解我国天然香料的资源及利用情况,将我国天然香料分布及利用情况收录在附录中。

由于作者从事香料香精工作时间较短,编写此书的时间较紧,书中内容有不妥之处请读者批评指正,不胜感谢。

目 录

第一章 天然香料的发展历史和天然香料生产概况	(1)
第一节 天然香料的发展历史.....	(1)
第二节 中国天然香料发展概况.....	(5)
第二章 我国天然香料资源的主要品种及开发利用	(17)
第一节 动物性香料	(17)
第二节 我国主要植物天然香料品种及其制品	(18)
第三节 天然香料的开发及其利用	(21)
第三章 精油及精油化学	(23)
第一节 精油制品及涵义	(23)
第二节 精油的性质	(24)
第三节 精油成分化学	(25)
第四节 香料植物中的香气成分与香气的关系	(39)
第五节 配制精油和精油重组	(40)
第四章 精油理化性质的测定和成分分析	(41)
第一节 理化性质测定	(41)
第二节 成分分析	(52)
第五章 天然香料加工前准备	(58)
第一节 天然香料的特性及对采收的要求	(58)
第二节 香料植物原料加工前的预处理	(60)
第三节 辛香料及其加工前处理	(64)
第六章 水汽蒸馏法	(68)
第一节 水汽蒸馏法	(68)
第二节 水汽蒸馏设备	(74)
第三节 水汽蒸馏实例	(76)
第七章 浸提法	(88)
第一节 浸提法原理	(88)
第二节 浸提相关设备	(99)
第三节 浸提法实例.....	(104)

第八章 压榨及吸附法	(109)
第一节 压榨法	(109)
第二节 吸附法	(112)
第九章 超临界萃取法	(120)
第十章 分子蒸馏原理及其实际应用	(131)
第一节 分子蒸馏法原理	(131)
第二节 分子蒸馏系统流程及分子蒸馏设备	(133)
第三节 分子蒸馏的实际应用	(135)
附录	(137)
主要参考文献	(156)

第一章 天然香料的发展历史和天然香料生产概况

第一节 天然香料的发展历史

一、古代香料的启蒙阶段

古代人们开始应用香料是起源于天然香料。在公元前人们已广泛利用香料植物进行薰香,并在宗教祭祀活动中使用。英文的“Perfume”(香料),德文 Parfwm, 法文 Pafum, 俄文 Парфм, 都是来自拉丁语“Pev Fumum”, 相当于英文“Through Smoke”, 其意为通烟, 这可以说古代香料使用的主要方法是薰香。同样汉字中“香”为禾与日两字所构成, 说明“香”是来自稻谷植物的甜润气息。在人们实践中发现燃烧一些香料时会散发一股股悦人芬芳, 而且人们认为这一股股香烟会使天神赐福于人间。在长沙马王堆一号汉墓出土的文物中就发现了一件竹制的熏笼, 可见在 2 000 多年前的汉代, 我国普遍使用了薰香的形式以散发香气。

古代使用香料的一大特点, 往往是使用香料植物本身, 或将其制成粉末后使用。这种原始的使用方式一直延续至今。在《圣经》中所提到的古代香料品种, 有乳香、没药、肉桂、麝香、月桂等, 它们的使用方式虽然是以固体香料的形式为主, 但也懂得加工制成香油。

古代香料除用祭祀供奉之外, 也有作防腐驱邪之用。在防腐作用中, 古希腊人, 用乳香、没药涂于去除内藏的人体体腔中, 进行防腐保藏。

古代香料应用中另一个特点, 是把香料作为药物来使用。中国的麝香很早就被古代人们作为起死回生的药物而受到人们重视。中国古代使用草药医治疾病, 所用的草药很多都是香料。如桂皮、八角、生姜等。八角有镇痉、健胃、祛风、促进乳汁分泌以及利尿作用; 生姜根有增进食欲、健胃、祛风、杀菌、强壮、驱寒解热等功效。关于桂皮的使用中国古代有很多记载, 如东晋的医学家葛洪(284~341)所著的《朴子》提及桂枝的药用; “桂可以合葱, 涕合蒸作水, 亦可以竹涩合饵之, 亦可以龟脑合而服之”, 充分说明肉桂在医药中的使用。公元 100 年前后的后汉, 许慎所著的《说文解字》中, 有“桂江南木, 百药之长”的描述。肉桂逐渐被认为是长生不老之药。

古代人们用香料作熏香、防腐、药用之外, 还有将香料制成香酒的纪录。

二、近代香料贸易与生产的发展

古代人们视香料为至宝, 常常是和神话联系在一起。当时除宫廷、皇族、宗教上层人士

才能得到之外，一般市民百姓很少享用。很多地方都不产香料，视为长生不老的肉桂，产于中国的南方和西南；作为熏香用树脂类香料的乳香、没药、苏合香等产于非洲东海岸。上述香料的出产都局限于特定的地区，一般人很少获得。香料犹如黄金、珍宝，常常是战败国向战胜国作为进贡的礼品，为此它吸引了冒险家以及商人去追求、去寻觅。

自从古代希腊、罗马王公贵族对香料的酷爱、熏香的盛行、妇女对香水的喜爱、化妆品使用的普遍，促使香料的需求量激增。后来这种风气传到欧洲，更加使得香料的消耗增加，这就迫使人们去遥远的东方，香料资源丰富的中国、印度以及南亚等地寻求香料，这就客观上成为发展航海事业的动力。

开始时，从中国和印度运输香料到欧洲走陆路的丝绸之路，经过中亚、阿拉伯、埃及，沿途花费时间较长，运载的数量也极为有限。直到13世纪，马可波罗发现通过海路可以到达中国和印度。尤其他所著的《马可·波罗游记》震动了整个欧洲的商人和航海家。马可波罗的《马可·波罗游记》后来使意大利的哥伦布着了迷，哥伦布渴望到东方富庶的中国寻求黄金、宝石和香料。他相信地圆学说，他认为从欧洲往西航行就可以到达中国和印度，从而获得香料和珍宝。他为了寻找珍宝和香料，航海找到东方的中国和印度，曾三次举帆横渡大西洋。当他携带致中国皇帝的国书，从西班牙巴塞罗那港出航，横渡大西洋，到达巴哈马群岛和古巴、海地等岛，在三次西航（1493, 1498, 1502年）中到达中美、南美洲大陆的“新大陆”时，却错误地认为到达印度。

同样，一位葡萄牙国王为了寻找出一条前往中国和印度的海路捷径，取得更多的东方香料、珠宝和黄金，1497年派航海家达伽马从里斯本出发，绕过非洲好望角，次年初抵莫桑比克，后由阿拉伯航海者马古德领航，于1498年5月到达印度，从而找到了一条前往印度、中国的海路航道。

中国自古以来盛产各种香料，如麝香、龙脑、肉桂、沉香等。自秦汉以来，宫廷贵族香料耗用之巨难以想像。尤其以隋唐年代香料的用量大，熏香盛行，香囊、香球等比比皆是。唐宋以后，佛教更为兴盛，兴建寺庙焚香敬神，日趋普遍，所以每年香料的需求更为庞大。其后在食品中添加胡椒、茴香、桂花、生姜之类香料也开始普遍。这样，国内所产香料不够使用，就出现专门从国外运输香料的船只，称为香舶。我国考古学者于1974年在福建泉州湾发掘一艘大型的宋代装满香料的香舶沉船。说明运载香料，经泉州、广州运往印度连接欧亚两洲，以泉州为枢纽构成兴极一时的泉州海运的香料之路，与古代丝绸之路的陆路遥相呼应。

香料的对外贸易从盛唐得到发展之后，15世纪我国的明代明成祖朱棣更重视发展远洋贸易，以满足王公贵族对海外物品、香料日益增加的需求，曾派遣了宦官出身的航海家郑和率领庞大船队先后7次下西洋，进行海外贸易。郑和的船队到达盛产胡椒的印度西南地区，又穿过霍尔木兹海峡到达波斯湾畔的龙涎香产地，以及乳香、没药原产地索马里半岛和也门哈德拉毛海岸。用中国的陶瓷器换取了大量的香料，为发展香料的国际贸易作出了贡献。

从 14 世纪末到 16 世纪,从意大利兴起席卷欧洲的文艺复兴,使得文化的各个领域获得惊人的发展。随着世界范围的航运事业的发达,使香料的生意和消费达到前所未有的发展,为近世香料的发展打下了良好的基础。例如香水的制造就是在文艺复兴和科学进步的影响下,被开发出来的。卡德里特·豆·梅跌娣是现代法国流行香水制造技术的前驱者,卡德里特·豆·梅跌娣在 1533 年新婚后来到格拉斯,指导了香水制造。古隆香水产于德国的科隆,又称为 *Eau de toilette*,译成为卫生水,也是在这一时期被调制出来的。古隆水是一种稀释的香水,相当于我国的花露水,在酒精中的香精和赋香率仅为 2%~7%,而香水中香精的赋香率多数在 10%以上,高者可达 25%。

随着香料作为调味料,医药品开始深入人们生活,需要量剧烈增加之后,香料的需求更为紧迫。在 8~9 世纪,波斯(现在的伊朗)曾生产玫瑰水一类蒸馏水,并用作医治眼睛的不适。在 10 世纪,阿拉伯一位医生,名叫 Avicenna(阿维森纳)采用蒸馏法从玫瑰花中提取香料,后来这一方法获得了推广。当时的芳香水用作医药和香料之用。最后热法生产含香蒸馏水发展成为从植物提取精油的方法,是现代水汽蒸馏法提取精油的先驱。当时提取的精油有:苦扁桃油、桂皮油、白檀油等。

直到中世纪,香料制造仍然处于原始阶段。随着科学技术的发展,由于蒸馏法的发明,促进了香料的工业生产。具有实际意义的蒸馏方法,Arnold de Villanova(1235—1311)所发明的。该蒸馏器能将桂油的挥发性成分与不挥发性成分进行分离,是精油生产制造中的一大进步。14~15 世纪是科学进步发展较快的时代,香料和医药的制造技术,在药剂师的努力下获得了较大进步。以制药业为中心的精油制造法的形成促进了精油的生产,1500~1600 年间约有 170 种精油通过蒸馏进行了生产,香料的生产获得了空前的发展。

三、现代香料工业的发展

现代香料工业的发展是随着有机化学的进展而进行的。现代香料工业发展的特点就是香料化学的发展,可分为两个方面:其一就是分析化学发展加速了精油成分的确定,其二是精油中某些重要成分的人工合成。这两方面也是现代香料工业的发展核心所在。当然这一阶段也包括调和香料的兴起和发展。

1. 精油成分的系统研究促进了天然香料的发展

到了 19 世纪,随着有机化学和其他化学工业的进步,通过对松节油的系统研究,为萜类化学的发展打下了基础。通过松节油的元素分析,知道 C:H 为 5:8,确证该油为 C_5H_8 的多聚体,即异戊二烯的聚合而成,形成了单、双、三以及多萜化合物。1802 年,作为药剂师的 Kindt,将松节油与氯化氢相作用,生成类似樟脑的固形物质氯化龙脑。1833 年,Dumas 经过多年苦心的研究,将无秩序的精油进行了分类,这是最先进行精油分类的先驱。他将松节油、香茅油分类为含烃的精油,将樟脑油和大茴香油分作含氧的精油,此外还分为含硫的(芥

子油)的精油。

经过长年研究精油,被称为近代萜类化学之父的 Wallach(1847—1931)著有 125 篇论文,为萜类化学奠定不可动摇的基础。他的著名的研究先后在实际工作中获得具体应用,为德国香料工业的迅速发展作出极大的贡献。当时以 Wallach 为中心,在 F. W. Semmler(1860—1931)等人的协助下,对当时德国的 Heine & Co.、Schimmel & Co. 等公司的精油制造、成分的分离、单体香料的制造立下了显著功绩。甚至模仿天然精油成分,制造配制精油也获得很大成功。

2. 合成香料和现代分析技术促进了香料工业现代化发展

合成香料的兴起促进了香料工业的现代化发展,在合成香料工业具有历史意义的事件有:

1868 年	Perkin 合成香豆素成功
1869 年	Fittig 从胡椒素合成洋茉莉醛
1876 年	Tiemann 确定了香兰素的结构,并人工合成成功
1878 年	洋茉莉全合成成功
1882 年	Morin 芳樟醇单离成功,薄荷脑单离
1885 年	Wallach 用 α -蒎烯合成龙脑
1888 年	Baar 合成人造麝香成功
1891 年	Beckmann 用胡薄荷酮合成薄荷脑
1893 年	Tiemann 用柠檬醛合成紫罗兰酮
1896 年	Schimmel 公司销售合成桂醛

直到 19 世纪末许多香料被不断地成功合成,使现代香料工业的发展初具雏形。

冷吸法对于天然香料的发展也有着重要的作用。采用热法加工时(水汽蒸馏或浸提法)会破坏鲜花中部分精油成分,采用冷却的脂肪进行吸附对香成分的提取更为有利。虽然自 17 世纪,已经有了用脂肪油作吸附剂的冷吸法,但到了 19 世纪仍然保留用杏仁油作吸附剂的方法。采用溶剂从植物原料中提取精油的方法,随着化学工业的发展,特别是高纯度酒精工业化生产,使利用酒精作为浸提法的溶剂成为可能,促进了浸提法在香料工业中的应用。虽然 C. Vincent 等也曾建议使用氯化甲烷,由于它当时价格昂贵和沸点低,实际上未能使用。1863 年在 Richwidson 的专利中开始建议使用石油醚和苯作溶剂。后来在 1961 年, Hiesel 在法国、英国、澳大利亚以及德国,用石油醚作溶剂的萃取设备申请了专利。后来 Naudin 也曾申请用了丁烷、戊烷以及低沸点的石油醚作溶剂进行萃取的专利。

浸提工艺的工业化,最早是 1870 年,在法国格拉斯地区开始实施。Louis Maximilien Rowre 进行了几种萃取方法的研究。在 1837 年他向维也纳展览会提供了几种浸膏。1879 年,Naudin 申请了减少损失的浸提设备的专利并在 1882 年于法国化学协会的公报上进行

发表,介绍了该设备的特点,其设备的原理直到现在仍在采用。他采用了封闭式的设备,减少了溶剂的损失和杜绝了燃烧起火的危险,并且在低温减压下操作,获得了成功。

20世纪50年代之后 James 和 Martin 发明了气相色谱法,其后相继在香料行业中使用,使得精油成分分析工作能在较短的时间内完成,而且对其微量成分也能得到鉴定。这样,仪器分析方法很快就取代了传统经典的化学分析方法,并且大大推进了重要单体香料的合成与调和香料的发展及质量提高。20世纪60年代后,仪器分析愈趋完善,尤其近年来气-质谱联用仪,色谱-红外光谱联用仪等使分析工作如虎添翼,获得了飞跃发展。如今只要能分离到的成分就能很快进行结构鉴定并进行合成。香料成分的分析无论对天然精油的利用,还是合成香料的开发,都起到推进和主导的作用。如玫瑰油中微量成分与玫瑰油的香气至关重要,但它们的含量甚微,有八个单萜的微量成分加起来仅占1%,但对玫瑰油的香气却起着重要的作用。而且它们已经成为合成香料的新品种供应市场,如玫瑰醚0.14%(1957)、玫瑰呔喃0.16%(1968)、突厥烯酮0.14%(1970)、突厥酮(1970)。同样对茉莉花香气起着重要作用的微量成分有茉莉酮酸甲酯,它是在1962年被 Dermole 发现并确定了结构,后来于1970年合成了这个茉莉酮酸酯的系列化合物,现已经有若干品种商品化,对于配制茉莉型香精起着极为重要作用。

3. 食品香料中天然香料备受人们欢迎,生物工程受到重视

随着生活水平的提高,食品制造业获得从未有的发展,食用香料的需要获得较快增长,但要求控制食品安全、卫生的呼声也越来越高。人们更倾向于使用天然原料的食品添加剂。当前直接应用于食品的食品添加剂日益增多(食用香料有1800种之多)。人类长期接触这些化学物质引起毒性、致畸以及致癌作用,这几年中受到国际组织的重视,如FEMA(香料生产者协会)、COE(欧洲理事会)以及IOFI(国际香料工业组织)都作了明文规定,对有问题的品种采取限制使用和禁止使用,这样以保证人们的健康。

同样,从安全角度出发,国际上对生物工程学(Biotechnology)保持很高的兴趣,在香料生产中生物工程的应用也得到快速发展。如利用酶法产生桃子香气、利用酵母产生甜瓜样香气、利用发酵法生产麝香、利用脂肪酶制造乳品香料等已在生产上获得应用成功。今后生物工程必然会给香料生产带来新的局面,为天然香料的栽培、食品香料生产、化妆品原料的制造、合成香料工艺的改进带来很大的改观,使香料工业更上一层楼,为香料工业的发展作出新的贡献。

第二节 中国天然香料发展概况

我国是世界上生产使用香料最早的国家,但是我国的香料工业却十分落后,直到解放前夕,全国只有几家规模不大的香料、香精厂,年产量只有200~300t,而且生产主要集中在上

海,其他地区几乎没有。至于天然香料的生产,除台湾省有生产香茅油的工厂之外,只有生产薄荷脑的天然香料工厂,也大多集中在上海及其附近。解放后,我国香料工业随着国民经济的发展,香料生产发展迅速,建国五十多年来,如今我国香料工业已经成为一个比较完善的工业体系,天然香料的生产已经在国际上初露头角。

解放前,由于香料香精绝大部分依赖进口,国内只开设经营香料香精的洋行,或只调配一般性的食用香精,或开办调和中、低档的少量皂用香精的小型工厂,还未形成香料工业体系。那时,天然香料不仅品种少(仅有薄荷油、茴香油等),而且加工方法也比较落后,仅采用简单的或土法的水蒸气蒸馏法。

20世纪50年代中期,整个香料工业开始萌芽。在这一时期,香料的加工和提取方法、品种的发掘和探索都有所前进,生产的规模也逐步扩大。天然香料也不例外,随着整个香料工业的崛起,开始了具有一定规模的开发。

20世纪到50年代末期,在全国各地(主要在南方)的天然香料产地,就地兴建了不少天然香料提取、整理和加工厂。技术复杂一些的多设在当地城市,技术比较简单的多数就地加工,而且多数采用水蒸气蒸馏方法进行生产。我国从蒸汽蒸馏方法进而采用挥发性溶剂浸提法,也是在这一时期开始的,这在天然香料加工上是一个很大的飞跃,尤其是给把娇嫩的香花提制成名贵的天然香料提供了极有利的生产条件。

到20世纪60年代,采用挥发性溶剂提取香花中芳香物质并具有一定规模的天然香料加工厂有:

广州百花香料厂(当时厂名):主要生产茉莉花浸膏、大花茉莉浸膏和白兰花浸膏。

杭州香料厂:主要生产墨红浸膏。

福州香料厂:主要生产茉莉花浸膏和白兰花浸膏。

漳州香料厂:主要生产金合欢浸膏、树兰浸膏。

自20世纪60年代以来,上述天然香料工厂除生产上述名贵的香花浸膏产品外,还生产重要的、独特的天然品种,如“广香”的藿香油和白兰叶油;“杭香”的香根油和岩蔷薇浸膏(包括它的明膏);“福香”的白兰花油和白兰叶油;“漳香”的树兰油等。

在20世纪60年代中后期,第三种天然香料加工方法——冷榨、冷磨法也终于崛起和发展起来,而且这一方法的加工设备也根据原料的特性设计了多种形式。例如,对零星果皮,采用螺旋压榨方式,对整果的橙或柑多数采用冷磨方式。这类天然香料的质量,由于通过冷榨、冷磨就获得了具有真正天然风味的柑橘类精油。用蒸汽蒸馏法获得的该类精油,其质量与榨磨油是无法相比的,这是天然加工技术的又一大进步。这类天然香料加工产品多数分布在浙江、广东、四川一带。著名的该类天然香料加工厂有:生产橘子油的黄岩香料厂;生产柠檬油及其他柑橘类精油的成都香料厂;广东一些蜜饯厂(凉果厂)及农场等综合利用本厂原料生产柑皮油等产品。

在20世纪60年代末70年代初,我国对所引进的新香料品种如依兰依兰、香叶、薰衣草、香紫苏等,在驯化、培养和繁殖方面取得了卓越成效后,就迅速进行了大面积的发展,并通过加工取得了较大的产量。如昆明香料厂的香叶油和依兰油、上海郊区的香叶油、河南的香紫苏油、新疆的薰衣草油;广州百花香料厂也开始生产大花茉莉浸膏,该品种是在20世纪50年代末60年代初引种培育成功后发展起来的,山东平阴和甘肃苦水开始用水蒸气蒸馏方法生产了玫瑰精油。至此,我国天然香料生产遍及全国各地,而且增加了许多新天然香料品种。在20世纪70年代还有些天然新品种投产,如“杭香”和“昆香”的鸢尾浸膏与鸢尾凝脂,“福香”的黄兰浸膏,“成香”的当归净油等。在20世纪80年代里,随着我国改革开放政策的实施,利用我国广博的资源,继续创制了许多独特的天然新品种,如江苏的菊苣浸膏、茅香浸膏,浙江的香榧果油、姜油和杭菊花浸膏,云南、湖北的云烟浸膏、白肋烟浸膏,湖北的香菊油,福建的芳叶油,新疆、江苏的椒样薄荷油,甘肃的黄蒿油,云南、海南的香荚兰豆制品等。

另外,我国的传统天然香料油,如香茅油、山苍籽油、柏木油及柠檬桉叶油等,通过提取加工工艺的改进,也取得了较快的发展。

在20世纪70至80年代里,天然香料的提取加工工艺和加工设备通过技术革新,取得了很大进步,如蒸馏中的串蒸工艺、与蒸馏相结合的分馏工艺、分子蒸馏;如浸提中的泳浸式、手转式、刮板式、浮滤式等不同形式的浸提工艺与设备;使产品质量和得率获得进一步提高。并引进了精置分格式溶剂循环浸提器和净油生产设备;在精油深加工方面也引进了真空精馏设备,采用自控方法进行操作,使产品质量达到国际水平。与此同时,消化吸收了精置分格式溶剂循环浸提器和真空精馏设备,使之国产化。

我国天然香料工业的兴起、形成与发展,至今已有50年的历史,我国天然香料新老品种加在一起有500种左右,常用的较少,在100种左右。我国天然香料虽初具规模,但终究还比较年轻,例如还有很多名贵的、独具特征性香气的天然香料有待发展,如丁香、斯里兰卡肉桂、月下香、檀香、安息香、秘鲁香、吐鲁香、肉豆蔻等。

(一) 中国天然香料资源分布及其基地的建立

我国地大物博,拥有丰富的天然香料资源,据初步统计我国野生香料植物和栽培品种共有380余种,它们多数分布在温带和亚热带地区,其中有些种类原产我国,久已闻名世界,也有些种类系自其他国家引种栽培,现已成为我国重要香料资源。我国香料资源名录详见附录。

1. 资源分布

(1) 华南地区 本区包括广东、广西、海南、福建等省区。本区气候特点:夏季炎热,冬季温暖,夏长冬短,夏季长达5个月之久。雨量充沛,一般年降雨量达1500mm以上。本区主要香料植物分布有:广藿香、八角茴香、山苍籽、中国肉桂、玫瑰、白兰、黄兰、茉莉、金合欢、

柠檬桉、柠檬草、香茅草、香根、枫香、细叶桉、大叶桉、蓝桉、珠兰、树兰、夜合花、九里香、含笑、丁香罗勒、胡椒、马尾松、山刺柏等。本区主要引种栽培的天然香料品种有：大花茉莉、斯里兰卡肉桂、丁香、檀香、众香、依兰依兰、香荚兰、吐鲁香、全香等。

广西红河流域一带还盛产大灵猫，广东南岭及海南地区尚有小灵猫资源。

(2) 西南地区 本区包括四川、云南、贵州等省。本区除四川盆地外，海拔均在1000m以上。四川盆地气候温和，年降雨量在1000~1500mm之间，土壤肥沃，其主要香料植物品种有：川桂、连香树、香叶子、油樟、乌药、钓樟、山苍籽、木姜子、枫香、木香、野花椒、柠檬桉、马尾松、云南松、黄心夜合、含笑、腊梅、鹰爪花等。20世纪60年代以来经人工栽培的有：玳玳、柚、柠檬、花椒、茉莉、玫瑰、香茅、柠檬草、香叶和姜等。

在四川西部山区和云贵高原区主要天然香料有：肉桂、油樟、臭樟、川樟、香桂（岩桂）、木姜子、赤桉、大叶桉、山萩、灵香草、香薷、九里香等。在云南尚有人工大面积栽培的香叶、依兰依兰、鸢尾及香荚兰等新香料品种。

四川甘孜、阿坝地区天然麝的资源更是非常的丰富，驰名中外。

(3) 华东和华中地区 本区包括河南、安徽、江苏、浙江、江西、湖南、湖北等省。本区气候特点：春季梅雨连绵，湿度大，夏季多雨、炎热，冬季温和，一般年降雨量在1000~1800mm之间。本区主要香料植物有：腊梅、珠兰、红菊香、辛夷、深山含笑、狭叶山胡椒、山苍籽、枫香、玳玳、香橙、柠檬、山萩、大齿当归、香薷、马尾松、赤松、日本柳杉、侧柏、桧、山刺柏等。

在冲积平原一带，有面积人工栽培的植物香料，如薄荷、墨红、留兰香、白兰、桂花、茉莉、芸香、香根、鸢尾等。还有20世纪60年代引种、培育成功而大面积发展起来的岩蔷薇香料植物。

浙江杭州、淳安等地驯养的大、小灵猫已有40年之历史。

(4) 中国其他地区

① 在辽东与山东半岛地区：可作为植物香料的仅有赤松；而人工栽培的香料植物多在丘陵坡地和河谷冲积等地，习见种类有：玫瑰、白玫瑰、啤酒花、花椒、薄荷、留兰香、罗勒等。在海拔700~1200m林缘乔灌木中分布有成片或栽培状态的铃兰、缬草、苍术等喜阴香料植物。

② 在华北平原区：主要天然香料种类有：油松、香椿、野花椒、狭叶山胡椒、鸢尾、百里香、牛至、华北香薷、苍术、芸香、大齿当归等。

③ 黄土高原区：主要香料植物有：油松侧柏、华山松、钓樟、山胡椒、五味子、花椒、香薷、牛至、甘草、缬草、百里香、甘松以及人工栽培的苦水玫瑰、薰衣草、香紫苏等。

④ 在东北地区：本区气候潮湿寒冷，夏季短而炎热；年降雨量为350~1000mm。在针叶林区，常见香料植物有落叶松、红松、白桦、樟子松等。在针叶和阔叶林混交区，有紫杉、臭冷杉、桧、杜松、白桦、黄柏、五味子、兴安杜鹃、香薷、莳萝、页蒿、芫荽、茴香、黄花蒿、茺蒿、甘菊、香附子以及重要香料植物铃兰、天女木兰、白丁香等。在温带森林和草甸草原区，主要有

臭冷杉、杜松、松香、黄荆、玫瑰、银线草、页蒿、茴香、香薷、薄荷、苍术、北野菊、甘草、山花椒、铃兰等香料植物。

⑤ 新疆地区：多种柏类、玫瑰、紫苏、薰衣草、椒样、薄荷、红花、甘草、啤酒花、当归、芫荽、阿魏等等。

2. 主要天然香料基地

中国在解放前基本无香料基地存在,当时也只种植少量薄荷、肉桂和茴香等香料植物。到20世纪50年代下半期和60年代上半期的这十年中,我国天然香料基地在全国各地尤其是华南地区和华东、西南地区,如雨后春笋般地建立起来。到20世纪70年代至80年代初,香料基地老品种趋于稳定巩固阶段而新品种则大力进行栽培发展。尤其对那些20世纪50年代末60年代初从国外引种来的名贵天然香料品种,经驯化、培育成功后,即进行大面积栽培发展。随着我国改革开放的深入,沿海省区工业发展迅速,自20世纪80年代后半期开始到90年代,天然香料基地不得不作战略调整和重新部署,这与发达国家在工农业发展过程中是一致的。

解放后,在20世纪50年代上半期,广州地区是盛产香花的,但那时多数作为观赏和家庭插花用途。后来由于花茶出口需要,茉莉花就得到大面积栽培发展。1956年食品工业部为了发展天然香料,就利用广州地区建立了广州香花浸提厂(1958年5月改名为广州百花香料厂)。自那时起在整个20世纪50年代下半期不但大力发展了茉莉花基地,还利用当地的香花资源和香料植物并加以发展,如玫瑰、白兰、栀子花、鸡蛋花、蔷薇花、姜花、树兰花、珠兰花、夜合花、含笑花、广藿香、香根等;还从苏州引入玳玳花至广州地区加以发展。至此,广州百花香料厂(简称“广香”)已成为多品种天然香料生产厂。也就在这一时期,“广香”接受了来自福州、杭州、桂林、昆明、成都、漳州等地多批培训任务,以便为各地培养天然香料生产人才。

到20世纪50年代末、60年代上半期,我国南方各地天然香料基地纷纷建立起来。如福州地区,从广州引种重瓣茉莉进行了大面积栽培,又发展了当地原有的白兰和黄兰基地,在漳州地区发展了树兰和金合欢基地。在杭州地区培育出墨红品种并加以大力发展,并发展了当地的香根和金桂资源,在桂林地区发展了银桂基地,在成都地区则发展了柠檬和柑橘类基地。

在20世纪60年代下半期到70年代上半期,中国天然香料新品种获得了飞速发展。虽经历了“文革”,但天然香料基地仍得以发展,新香料品种也不断出现:如新疆伊犁地区培育出薰衣草,并迅速得到发展和建立基地,其薰衣草油能代替进口,基本满足国内需要,云南西双版纳的斯里兰卡依兰依兰品种,经引种培育成功后,很快进行了大面积栽培,经有关专家鉴定,其精油品质甚至胜过国外进口油(因国外进口油多数加入有关合成或单离香料进行配制);昆明地区和上海郊区培育香叶成功后,也迅速进行了发展和建立基地,其香叶油品质可代替进口,以满足国内市场;杭州郊区在引种、培育岩蔷薇成功后,就进行大面积栽培发展,其制成的浸膏和明膏为我国化妆香精和烟用香精提供了新香料;“广香”引入的法国品种大

花茉莉,经华南植物园在扦插繁殖成功后,即在广州市郊和郊县推广种植获得成功,于1965年后正式开始生产大花茉莉浸膏新品种;在云南和浙江还栽培发展了鸢尾基地,其鸢尾浸膏和鸢尾凝脂,也为日化香精提供了新花色品种;还有在河南、陕西地区栽培发展了香紫苏新品种。

在20世纪70年代下半期到80年代上半期,成都地区引种、驯化培育成功尤力克柠檬,并发展和建立了基地,由成都香料厂(简称“成香”)生产出尤力克柠檬油,其品质优于一般柠檬油;云南和海南成功培育了香荚兰豆新品种,分别在西双版纳景洪地区和海南兴隆农场建立了基地,从此打破了该品种长期依赖进口的局面;在甘肃苦水县栽培、发展了苦水玫瑰基地,经兰州轻工所精加工制成的玫瑰精油和分子蒸馏级玫瑰精油,品质甚优;在新疆、江苏还发展了椒样薄荷新品种;在云南还利用松萝科植物主干上生长的苔藓(地衣)原料,由昆明香料厂(简称“昆香”)制成树苔浸膏、树苔净油,也为烟用香精、化妆香精增加新天然香料。

在20世纪80年代下半期至90年代初,随着国家改革开放的深入,沿海省区的天然香料基地也开始随着作战略性的调整和转移。同时也在这一阶段,有些精油向着深加工方向发展,如“广香”分子蒸馏级特级膏香油等,以增加这些精油的自身价值,从而也可促进这些精油原料的继续发展。

在20世纪90年代里,部分天然香料基地已从发达地区转移至边远或不太发达地区,如广东茉莉花基地已转移到广西容县,但广西仍保留原来桂花(银桂)基地。广西仍以桂皮(中国肉桂)、茴香、香茅等品种为主。薄荷基地仍落脚在江苏、安徽。但遭印度产量、价格的激烈竞争。

可喜的是,“昆香”与瑞士 Firmenich 公司合资后,积极发展天然香料基地,如香叶、香荚兰、香茅、桉叶等品种。

重庆嘉顿精细化工有限公司(由原四川日化所改制而成)利用三峡库区,发展香桂基地,其提取的粗香桂油,既可以出口,又可以精加工成洋茉莉醛、新洋茉莉醛、胡椒基丙酮等产品。

(二) 中国天然香料加工技术的发展

中国在解放前长期闭关自守,技术交往不多,又加上国外长期经济侵略的结果,中国在天然香料加工技术方面,同样处于落后状态。所以在解放前天然香料主要也是依靠进口,本地资源未曾开发利用。当时,天然香料加工仅仅采用简单的蒸馏方法,所得精油也仅作为进口的补充。

解放以后,天然香料加工技术才得到蓬勃发展。加工形式,由简单的蒸馏方式发展到各种各样蒸汽蒸馏方法、溶剂提取方法、冷榨冷磨方法、吸附法以及采用先进技术的深加工方法等。现分别来进行叙述。

1. 水蒸气蒸馏技术的发展

解放后,最早采用蒸汽蒸馏技术提取一些植物精油的是上海中孚香料厂。1954~1955

年上海隆利达化工厂开始采用回水式水中蒸馏从檀香粉末废料中提取檀香油获得成功。1958年广州百花香料厂在蒸汽蒸馏广藿香草的蒸馏过程中发现,由于广藿香草在开始阶段比较干燥,若采用直接蒸汽蒸馏,就不利于原料“水散”,所以选择采用低压湿蒸汽进行蒸馏;但原料中有效的、特征性香成分的藿香醇、藿香酮等却是黏度大、沸点高,所以难以蒸出,这时,如变换为加压直接蒸汽蒸馏方式,就由于加压提高了蒸汽温度、使油的黏度变小、加强了“水散”作用,同时,也加大油水比例中油的比率。所以广藿香草在后一阶段换为加压直接蒸汽蒸馏是有利的;这就是对广藿香草蒸馏采用“先水上后加压直接蒸汽蒸馏”的改进工艺。这一改进工艺,不但适用于广藿香草而且适用于树皮、树干、根部类芳香植物的蒸馏。

到了20世纪60年代,蒸馏方式已多种多样,根据各种芳香植物取香部位、原料干湿湿度来决定采用哪种蒸馏方式,如水中蒸馏、水上蒸馏、直接蒸汽蒸馏、回水式水中或水上蒸馏。在上述三种基本蒸馏方式基础上,既可以实行减压,也可以实行加压,但减压常用于水中蒸馏而加压主要用于直接蒸汽蒸馏。如广东汕头香料厂于1963年首先采用加压直接蒸汽蒸馏法生产香根油,质量符合出口要求。

在20世纪70年代初,福州香料厂采用了水中蒸馏方式,生产了白兰鲜花油;但它在加热形式上,先采用间接蒸汽加热,待出油后,再与直接蒸汽结合加热,在蒸馏白兰鲜花过程中获得了较好效果。

随后,广州百花香料厂也采用该蒸馏工艺,获得白兰花蒸馏成功,同时认为在蒸馏开始的1h内,蒸馏速度越慢越好,一般控制在正常蒸馏速度的1/3左右,馏出液温度也宜低于室内温度,这样,白兰头香就不易散失。

在20世纪70年代里,对柑橘皮的蒸馏曾采用了减压水中的蒸馏方式,这样可以减轻柑橘油烯炔类化合物的聚合与氧化,从而使香气质量比不减压的要好些。

1979年杭州香料厂在香根生产上采用了“加压串蒸”的改进工艺;它的过程是:从第一只蒸锅出来的混合蒸汽,不经冷凝直接导入第二只蒸锅的底部,作为第二只锅蒸馏用的蒸汽;如果串联三锅、四锅的,其原理也是一样的;但第一锅的加压压力,必须考虑第二、三锅的压力降。采用这一蒸馏方式,不但节约蒸汽,而且也节省了部分冷凝和油水分离等辅助设备。如“杭香”在香根油生产上就比原来节约燃料50%,成本比原来下降10.2%。

1982年,福州香料厂在白兰花生产上应用了四川日化所姚祖钰设计的复馏柱式 1.5m^3 蒸馏锅,后来福建建阳香料厂在玳玳叶蒸馏时也使用过。使蒸馏和复馏在同一蒸馏设备中进行,效果均很好。

在20世纪80年代初,广州百花香料厂在广藿香草蒸馏过程中,为了获得富含广藿香醇与广藿香酮的“重油”与“水中油”,除了油水分离器结构改进能同时分出“轻油”和“重油”外,其加压直接蒸汽阶段馏出水都流经萃取器的溶剂萃取层。这样所得“重油”和“水中油”除了溶解度质量特别好外,还提高出油率8%~10%。