

芳 香 油 檢 驗

張 志 賢 編 譯

科 学 技 術 出 版 社

芳 香 油 檢 驗

張 志 賢 編 譯

科 学 技 術 出 版 社

內 容 提 要

本書首先扼要介紹了有关芳香油的必要的概念、採样、檢驗試样的准备和儲藏;然后着重討論了芳香油的物理性質檢驗、化学成分檢驗、特种試驗和摻雜檢出等問題,并兼及單体香料的檢驗;最后介紹了七十余种常見的芳香油的品質規格,并結合个别芳香油的特性,深入討論了檢驗上的問題。

本書可供芳香油的生产、貿易和使用等方面的檢驗人員及大專分析專業学生等的参考。

芳 香 油 檢 驗

編譯者 張志賢

科学技術出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市書刊出版業營業許可証出079号

信誠印刷厂印刷 新華書店上海發行所总經售

*

統一書号:13119·115

开本 787/1092 1/32 • 印張 8 13/16 • 字數 177,000

1957年12月第1版

1957年12月第1次印刷 印數 1—703

定价:(10) 1.20 元

序

随着人民生活的日益提高，香料的应用逐渐广泛起来，香料工业也渐次发展，而香料中尤以植物性香料——芳香油占首要地位。我国地大物博，芳香植物甚为丰富，发展前途正未可估量。

檢驗工作是保証商品質量、提高产品質量的重要环节之一，而目前国内有关芳香油檢驗方面的書籍几不可得，因此，有編写本書之意。

本書共分六章，另加“緒言”一篇。在“緒言”中簡略地介紹了一些必要的概念。在第一章中簡略地介紹了檢驗工作中的第一步工作——揀样和准备檢驗試样問題，也談及了一些儲藏問題。第二章至第五章介紹了芳香油的物理性質檢驗、化学成分檢驗，特种試驗和攪杂檢出等問題。在这些章节中，除了着重于一般芳香油檢驗的討論外，兼及單体香料（合成香料和游离香料）。为了供檢驗工作中对各个芳香油品質上的参考，在第六章中介紹了七十余种芳香油的一般品質，并适当結合个别芳香油的具体情况，討論了檢驗上的一些問題。在这一章中收入了近20种中国产的芳香油的品質規格，虽然收入的品种不多，而且其中有些还不够完整，但在目前有关中国产的芳香油的品質規格資料很缺乏的情况下，还是有其一定的参考价值。上海商品檢驗局慨然同意將近年来的有关檢驗結果列入参考，使本書增

色不少。

本書主要取材于耿寿著“芳香油”一書(共六卷)^①,第一章至第五章主要取材于該書第一卷的檢驗部分,第六章主要取材于該書第三卷至第六卷,并參閱其他一些有关文献等編写而成。为了便于讀者作进一步的参考,重要文献均照录或加注于章末。

本書所用化学名詞和芳香油名称等,参照“化学化工术语”(中国科学院編譯局),“化学物質命名原則”和习惯通用名称等命名。有出入时,在第一次述及該名詞时,适当加括号注明(有关芳香油的名称,在第六章討論該油时,重复加括号注明),并在書末附有“譯名对照”,以供参考。

本書中所有溫度,除另有标明者外,都是攝氏。参考文献以[]号加注于右上角,文中注釋以[注]或[注:×]号标明,必需附加的外文或簡單的說明等以^①,^②,……号标明。

本書之編成,曾得上海商品檢驗局领导上的支持,并承科学技术出版社郑兆崐同志多次提供宝贵意見,特此志謝。

編者不揣譾陋,編成本書,謬誤之处,尙請讀者批評指正。

張 志 賢

1957年1月

^① Guenther, "The Essential Oils", Vol. I(1948), Vol. III(1949), Vol. V~VI(1952)

目次

序

緒言	1
----------	---

第一章 芳香油的揀樣和儲藏	5
---------------------	---

1-1. 揀樣方法概述	5	1-3. 儲藏概述	8
1-2. 檢驗試樣的準備	8		

第二章 芳香油的物理性質檢驗	11
----------------------	----

2-1. 比重	11	2-6. 熔點	36
2-2. 旋光度	17	2-7. 沸點	40
2-3. 折光指數	21	2-8. 蒸發殘渣	43
2-4. 溶解度	30	2-9. 閃點	45
2-5. 凍點	35		

第三章 芳香油的化學成分檢驗	50
----------------------	----

3-1. 酸類的測定法	50	1. 亞硫酸氫鹽 (酸式亞硫酸鹽)	
3-2. 酯類的測定法	52	法 2. 中性亞硫酸鹽法 3. 苯	
1. 熱皂化法 2. 冷皂化法		胂法 4. 羥氨 (胍) 法	
3-3. 醇類的測定法	60	3-5. 酚類的測定法	84
1. 乙酰化 (醋化) 法 2. 伯醇的		3-6. 除蛔蒿油內醚的測	
測定法 3. 叔醇的測定法		定法	88
4. 甲酰化法測定雄刈萱醇		1. 凍點法 2. 磷-甲苯酚法	
3-4. 醛類和酮類的測定		3. 磷酸法	
法	72	3-7. 驅蛔素的測定法	92

1. 乙酸法 2. 硫代硫酸鈉容量法 3. 三氯化鈦法
- 3-8. 樟腦的測定法.....95
1. 鹽酸氮脲重量法 2. 高錳酸鉀氧化法
- 3-9. 鄰-氨基苯甲酸甲酯的測定法.....97
- 3-10. 異硫氰酸丙烯酯的測定法.....98
- 3-11. 氰化氫的測定法.....99
- 3-12. 黃樟油素的測定法.....101
1. 乙酸汞-氯化鈉法 2. 凍点法

第四章 芳香油的特种試驗106

- 4-1. 香味試驗106
1. 水香試驗法 2. 糖漿試驗法
- 4-2. 鹵素試驗107
1. 氧化銅法 2. 燃燒法 3. 側鏈上鹵素的試驗
- 4-3. 重金屬試驗109
- 4-4. 薄荷油中二甲硫醚試驗111
- 4-5. 硝基苯中雜質試驗112
1. 烷硫反應試驗 2. 肥皂試驗
- 4-6. 水芹香油煙試驗113
- 4-7. 糠醛試驗113
- 4-8. 水楊酸甲酯中苯酚試驗115
1. 快速法 2. 溴水法
- 4-9. 植物和含油樹脂中芳香油含量的測定法117
- 4-10. 酊和香精中乙醇含量的測定法120
1. 石油醚洗滌蒸餾法 2. 庚烷洗滌蒸餾法
- 4-11. 水分測定法126
1. 蒸餾法 2. 滴定法(費希法)
- 4-12. 玫瑰油中“凝固質”含量的測定法129
- 4-13. 洋杉木油中洋杉木腦的測定法131
- 4-14. 胡椒含油樹脂的色值131

第五章 芳香油的攪雜檢出134

5-1. 甜桦油和冬青油中 纍杂其他油的檢出 法	134
5-2. 矿物油的檢出法	134
1. 发烟硫酸試驗 2. 溶解度 試驗	
5-3. 松香的檢出法	137
1. 香膠和树膠中松香的檢出 法 2. 肉桂油中松香的檢出 法 3. 橙皮油中松香的檢出 法	
5-4. 乙酸松油酯的檢出 法	138
5-5. 松节油的檢出法	140
5-6. 乙酯的檢出法	141

5-7. 乙醇的檢出法	142
1. 折光指数和比重法 2. 黄 碘試驗和苯甲酸乙酯試驗	
5-8. 甲醇的檢出法	143
5-9. 高沸点酯的檢出 法	144
1. 一般酯的檢出法 2. 苯二 甲酸酯的檢出法	
5-10. 椒样(欧洲)薄荷油 的檢出法	146
5-11. 其他纍杂物的檢 出	147

1. 洋杉木油 2. 哥拜香膠油	
3. 古云香膠油 4. 脂肪油	

第六章 芳香油的品质概要 150

6-1. 芸香科芳香油	150
1. 檸檬油 2. 檸檬叶油 3. 橙皮油 4. 橙叶油 5. 橙花 油 6. 佛手油(香檸檬油)	
7. 白檸檬油 8. 柑桔油 9. 紅皮桔油 10. 園橘油 11. 芸香油 12. 西印度檀香油	
6-2. 唇形科芳香油	165
1. 罗勒油 2. 牛膝草油 3. 薰衣草油 4. 穗薰衣草油	
5. 半穗薰衣草油(拉文定油)	
6. 拍超力香草油(拍超力油)	

7. 胡薄荷油 8. 薄荷油 9. 留蘭香油 10. 紫苏油 11. 迷迭香油 12. 百里香油 13. 牛至油	
6-3. 禾本科芳香油	183
1. 玫瑰香草油 2. 薑草油 3. 檸檬草油 4. 雄刈薹油(香 茅油) 5. 岩蘭草油	
6-4. 樟科芳香油	195
1. 霸杜玫瑰油(玫瑰木油) 2. 黄樟油 3. 中国肉桂油(桂 皮油) 4. 錫蘭肉桂油 5. 樟	

腦油 6. 芳油

6-5. 桃金娘科芳香油 ……204

1. 众香子油(蒲桃油) 2. 桂油(野丁香油) 3. 丁香油
4. 桉樹油(桉叶油)

6-6. 繖形科芳香油 ……209

1. 大茴香油 2. 葛縷子油
3. 胡荽子油 4. 安息茴香油
5. 蒔蘿子油 6. 小茴香油

6-7. 牻牛儿科芳香油 ……213

牻牛儿油(香叶油)

6-8. 橄欖科芳香油 ……217

1. 伽罗木油(沉香油) 2. 沒药油
3. 防风根油 4. 乳香油

6-9. 薔薇科芳香油 ……219

1. 玫瑰油 2. 苦杏仁油

6-10. 肉豆蔻科芳香油 ……224

1. 肉豆蔻油 2. 豆蔻衣油

6-11. 藜荷科(薑科)芳香

油 ……225

1. 薑油 2. 薑黃油

6-12. 胡椒科芳香油 ……227

1. 胡椒油 2. 薑澄茄油

6-13. 檀香科芳香油 ……228

1. 东印度檀香油 2. 澳洲檀香油

6-14. 蔞藜科芳香油 ……230

愈創木油

6-15. 豆科芳香油 ……230

1. 哥拜香膠油 2. 祕魯香膠油
3. 妥路香膠油

6-16. 金縷梅科(蟻塔科)芳

香油 ……233

苏合香油

6-17. 番荔枝科芳香油 ……234

1. 坎安加油(坎安加依蘭油)
2. 依蘭油(依蘭依蘭油)

6-18. 木犀科芳香油 ……237

茉莉油

6-19. 木蘭科芳香油 ……239

八角茴香油

6-20. 石南科芳香油 ……240

冬青油

6-21. 樺木科芳香油 ……241

甜樺油

6-22. 敗醬科芳香油 ……241

纈草油

6-23. 鳶尾科芳香油 ……243

鳶尾根油

6-24. 莎草科芳香油 ……244

香附油

6-25. 藜科芳香油 ……245

土荊芥油

6-26. 松柏科芳香油 ……246

松节油

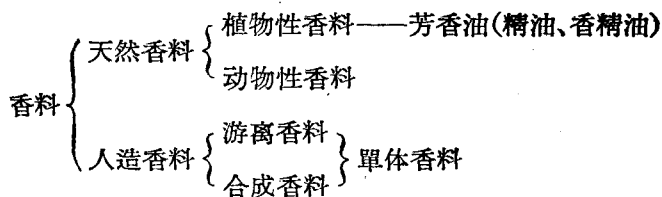
附 录 ……260

譯名对照 ……263

緒 言

中国是应用香料最早的国家之一,远在神农、伏羲时代就知道在医药中应用香料,到周、秦、战国时代已经有了比较广泛的应用。印度很早就在宗教仪式中应用香料,埃及远在公元前1350年就知道了某些香料的性质,在公元前370年的希腊著作中已经记载了好多种植物性香料和它们的制取方法。虽然人类很早就知道香料、应用香料,但是多认为香料是一种奢侈品或嗜好品。到十九世纪有机化学随着各种科学日益发达,香料工业也跟着发展起来。在目前,香料已经不是一种奢侈品或嗜好品,而是日常生活的必需品之一,如肥皂、牙膏、烟草、化粧品、糖果、医药、饮料、杀虫剂……等都需用香料。

香料概括地说,可以分为两大类:天然香料和人造香料。



芳香油——植物性香料是从植物的花、叶、枝、干、根、果实或分泌物等中制得。除直接用作香料外,又可作为游离香料和合成香料的原料,是香料中应用最早、最广泛、最重要的一种香

料。动物性香料为数极少，只有麝香、海狸香、灵猫香和龙涎香等数种，多用作定香剂。

游离香料是用物理的或化学的方法，从天然香料中分离出来較純的香料，如薄荷腦（薄荷醇）（可制自薄荷油）、肉桂醛（可制自肉桂油）等。合成香料是以游离香料或化学原料用化学方法合成的一种香料，如紫罗兰酮可制自游离香料檸檬醛，水楊酸甲酯可由水楊酸与甲醇合成等。由数种乃至数十种天然香料或單体香料調合而成的，名为“調合香料”或“香精”，如食用香精、化粧品香精、皂用香精、烟草香精等。

芳香油制取的方法大致可以分为三类：

（1）蒸汽蒸餾法：

所謂“蒸汽蒸餾法”就是利用芳香油与水互相不溶解的性質，和它們的蒸汽压之和等于大气压时，混合液就开始沸騰的原理，使沸点較高而不溶于水的芳香油，在 100° 以下随水蒸汽餾出，然后分出芳香油。这种制取方法是植物性香料应用最广、最早、費用最省的方法。但是遇热起分解作用的芳香油（如茉莉油）和含有能溶于水的成分的芳香油，不宜采用“蒸汽蒸餾法”。

（2）压榨法：

压榨法适用于芳香油含量較高的原料，如檸檬、橙桔等。刺伤或压榨貯有芳香油的細胞后，油即滲出。所得的芳香油，因为不經過热的处理，香味与天然的果实香味极相近，品質比蒸汽蒸餾法制取的为佳。压榨方法有海綿法、剉榨法和机械压榨法等。

（3）浸出法：

芳香油含量較低，而且用蒸汽蒸餾法会損害它的香味的，如

花朵等，則必須用浸出法。浸出法可用脂肪、或脂肪油（如牛脂、豚脂、橄欖油等，凡士林等礦物油也可應用）浸出；也可用石油醚、乙醇、苯等揮發性溶劑浸出。

為芳香油所飽和的脂肪稱為“香脂”，如再用乙醇等揮發性溶劑浸出“香脂”中的芳香油，蒸去乙醇後；和直接用揮發性溶劑浸出後，蒸去溶劑的油，多呈半固體狀，稱為“濃膏”（“濃厚芳香油”或“濃油”）^[注]。“濃膏”用溶劑處理，在低溫下濾去所含的蠟狀物等雜質後，可得最濃厚的芳香油，稱為“淨膏”（“絕對芳香油”或“淨油”）^[注]。

[注]一般所謂“淨膏”和“濃膏”多指制自植物的花朵者。

芳香油的品質，主要可以從其物理性質和化學成分兩方面來了解。一般芳香油的物理性質以比重、旋光度、折光指數和溶解度為主。根據各個芳香油的不同性質，有需檢驗凍點、熔點（一般固態單體香料需檢驗熔點）、沸點、蒸發殘渣或閃點等。芳香油的化學組分比較複雜，主要有酯、醇、醛、酮和酚等類，其他有酸、醚、內酯、氮化合物和硫化合物等，而烴類（主要為萜烯和倍半萜烯）雖然沒有香味，但是很普遍地存在於芳香油中。從物理性質和化學成分的檢驗結果，對於鑑定芳香油的品質是有很大的價值的。

由於植物產區的不同、制取和精制方法的不同，及攙雜廉價芳香油或人造香料等原因，所以芳香油的品質不能單純從上述的物理性質和化學成分來決定它的優劣（有時候有攙雜的芳香油可以符合一般要求的物理、化學性質）。香味是否正常是鑑定品質的重要關鍵。為了某些用途上的要求和可疑攙雜物的檢出

• 等, 进行某些特种試驗和攪杂檢出試驗是必要的。

芳香油是一种比較复杂的产品, 品質往往会有一定的变化。在檢驗时, 除了对照它的一般品質要求外, 还必须考虑到可能发生的差异。用可靠的、已知純度的試样, 进行香味等方面的比較試驗是必要的。

第一章 芳香油的揀样和儲藏

1-1. 揀样方法概述

由一大批貨品中，揀取供給檢驗用的試样，叫做“揀样”（“取样”）。揀样是檢驗工作中第一个重要环节，如所揀取的試样不能代表整批貨品，檢驗結果就不能代表整批貨品的品質，整个檢驗工作即告失敗。在貿易上，揀样方法关系到买卖双方的利益，通常多根据某种法規或习惯，或根据双方所訂立的規約进行揀样。

揀样工作最重要的，是要求揀得代表性的試样。对芳香油來說，揀样还不是很困难的問題，因为它的品質比較均匀或容易混勻。但是对水分、雜質和腊質的是否存在，顏色和氣味的是否正常，以及揀取凍結的油品时，都应給予适当的注意。

大部分芳香油是用蒸汽蒸餾后分出水分而制得，因此，油品往往含有水分。如果油品的比重小于1.0，水分常沉积在容器的底部。在揀样时，应先檢查容器的底部有无水分：这可以取适当長的直徑1~2厘米的玻璃管，用姆指攥住上端，插到器底后放松，使油样和水分进入玻璃管后，再攥住上端抽出。如有水分、雜質或沉积的腊質等，在玻璃管中可以容易地檢出。如果油品的比重大于1.0，則水分往往浮在油面，可以揀取上层部分觀察。揀样用的玻璃管，最好做成下端略为收縮，上端封閉，在封口的旁边开一小孔(图1-1)。在使用时，只需用姆指攥住小孔。



这比用普通玻璃管省力方便，而且进入玻璃管后的油样和水分不易漏掉。

揀样人員（取样人員）在揀样时，对貨品应作初步观察：如顏色、透明情况、粘稠程度、水分、杂质和腊質等，以及气味是否正常等。所有观察到的情况，都应加以纪录并报告檢驗人員（分析人員）。碰到各听或桶間的色狀、气味等不同时，應該分別揀样。

裝盛容器中过久的油品，往往有一些很容易揮发掉的异味，这是一种“听桶气”，不能認為品質低劣。但是必須注意与變質的异味是不同的。新蒸餾的油品往往有些微刺鼻的植物性焦臭气，这种气味逐漸会消失的。上述的“听桶气”和“新蒸餾气”，在油品露置过夜后，即可消失。如果这种气味不消失，那末檢驗时應該特別注意。用溫熱空气流，通入少量油样（約 50 毫升）攪动数小时，可能会除去这种气味。經過这样处理的油品，不可用作檢驗品質的試样。枸橼油、肉桂油和含醛量高的油品，不可作这样的处理。

枸橼油往往析出大量腊質，可以用試揀水分的方法檢出；在用玻璃管插到底部时，也可以由感触檢出。

如果听桶中沒有显著的水分和杂质时，把玻璃管插入后，揪住上端或小孔抽揀；如有大量水分、杂质或腊質时，应在中、上层或中层揀取供檢驗品質用的油样。

有 1 桶以上的同批貨品，最好逐桶揀样。如果品質是均匀的（如是从油池灌桶的）、数量較大时，可按数量百分率揀取：如在 50 件以內抽揀 20%；51~100 件，增加部分抽揀 15%；101~

500 件,增加部分抽揀 10%^[1]。

凍結的油品揀樣時,應先把听桶放在溫暖處,并時加攪動使完全融解。凍點較高的油品,要在蒸汽室內加熱融解。單體香料如大茴香腦、苯甲酸苄酯和二苯醚等常需在蒸汽室中融解完全,以保證揀得代表性的試樣。在冷天或靜置時間很長的某些油品,常會析出少量晶体如薄荷腦、洋杉木腦(洋杉木醇、柏木腦)或樟腦等。在這種情況時,應緩緩溫熱,攪動到晶体融解後揀樣。

揀取類樹脂物、含油樹脂和香膠等類貨品時,應當用棒徹底攪勻。如蘇合香往往會析出苯乙烯和聚苯乙烯等,應在攪勻後揀樣。

固體的單體香料如薄荷腦、香草醛(香蘭素)等,在同批貨品中,可按百分率抽揀試樣:如在 20 件以下,抽揀 20%, 21~50 件,增加部分抽揀 15%; 51~100 件,增加部分抽揀 10%; 101~500 件,增加部分抽揀 5%; 500 件以上,增加部分抽揀 2%^[2]。每件中如有若干听時,可任意揀取 1 听,每听揀出 30~100 克。所有揀出的試樣,用鏟混和後,以四分法揀取供檢驗用的試樣。

所謂“四分法”,簡單地說就是先把粗碎的試樣堆成一個圓錐形,再把此圓錐形壓平,使成一圓片形。劃分成四個象限,揀取相對的兩個象限,丟去其他兩個象限。如此反復進行,縮分到檢驗所需要的數量。

揀得的試樣應裝盛入有色玻璃瓶中,最好尽可能的裝滿,以減少空氣對試樣的影響,并加塞密封。如用螺絲蓋的瓶子,要特別小心,螺絲槽中常會粘附油樣,流入瓶中後,常使油樣呈霧濁狀,難以澄清,且常因此呈鹵素反應。所以,如用螺絲蓋,最好先加個塞子。

1-2. 檢驗試样的准备

当檢驗人員收到試样后,应把試样加以澄清,如属需要可用傾瀉法或過濾除去雜質和析出的脂質。在折好的濾紙上,放置少量干燥的氯化鈉后過濾,常可使痕量的水分和油样的霧濁狀除去。由于懸濁物引起的霧濁狀,可以用白土或硅藻土处理。如果油样由于重金属或金属化合物的存在而顏色很深时,可以用酒石酸处理(參閱 4-3)。处理前后的油样的顏色、处理的方法都应在檢驗結果报告中說明。

在室溫时凍結的油品如玫瑰油、南洋杉木油、愈創木油等应先使融解。然后用溫热的漏斗過濾,反复进行到澄清透明为止

131。

1-3. 儲藏概述

芳香油的變質,通常多由于氧化、树脂化、聚合作用、酯的水解和官能团間的相互作用等引起的。这些作用一般認為是由于溫度高,空气(氧)和水分的存在;同时,光和某些情况下金属的存在,起着催化作用。含萜烯量高的油(如枸橼油、松針油、松节油、杜松子油等)特別容易變質。这可能是由于氧化作用,特別是树脂化作用。不飽和的萜烯是很容易从空气中吸取氧的[參閱 6-1 之 3 (4)]。

橙皮油在普通的儲藏条件下,很容易分解而致具有松节油的气味(具有松节油气的橙皮油是不适宜于医药用的)。橙皮油可用它的容量 1/8 的蒸餾水搖勻,靜置分层,分出的油层立即快速過濾,然后以 1 分過濾的油与 7 分 95% 乙醇混和儲藏之。也