

應用新科技

基本香料學

日本印藤元一著 歐靜枝譯著

復漢出版社印行

中華民國六十七年八月出版

基本香料學

原著者：印 藤 元 一

譯著者：歐 靜 枝

出版者：復 漢 出 版 社

地址：台南市德光街六五一號

郵政劃撥三一五九一號

發行人：沈 岳 林

印刷者：國 發 印 刷 廠

地址：台南市安平路五五六號

打字者：克林照相植字排版打字行

地址：台南市海安路和平街一二七巷二號

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

版權所有
翻印必究

序

香料不是醒目的商品，但吾人的日常生活却充滿香氣，一般人却不知香氣為何？香料如何作成？如何使用？雖一口稱為香料，原料、製法却很複雜，諸如合成香料、天然香料、調合香料、食品香料等，製品的種類、用途均多，人們不斷追求新香氣，尋求新化合物。

本書考慮上示問題，就香氣及香料製品全體，為初學者平易而有系統介紹必要的知識，不過，天然香料有 150 種，合成單品香料有 3500 種，調合及食品香料更是花樣百出，不可能全部網羅，問題在將實務知識敘述到何種程度，本想偏重新穎而重要者，但在另一觀點又嫌不夠，但祈讀者叱正。

本書對總論只簡略記述，着重各論，香料製品的名稱有學名、慣用名稱、商品名與因人而異的各種稱呼，故盡量記載重要的名稱；製法只限於工業上實施的方法，最近運送、貯藏方法也有問題，所以閃火點（引火點）也盡量註明，希望在有限的篇幅中提供扼要而實用的基本知識。

編者 謹識

1978年4月10日

著者簡介

印藤元一

1920 年 生於日本札幌市，經旅順中學、富山高校、京都大學理學部化學科畢業，理學博士

1946 年 進入高砂香料工業株式會社，歷任研究部長、技師長、開發部長、磐田工場長、綜合研究所長

現 任 該會社董事、負責美國事業
第 7，第 8，第 9 改正日本藥局方調查員，有機合成協會理事，專攻有機合成化學

基本香料學 / 目次

第 1 章 香料概說	1
1.1 香味與日常生活	1
1.2 香味與日常生活	1
1.3 香料的觀念	2
1.4 香料的分類	3
1.5 香味與化學構造	4
第 2 章 香料的歷史與香料工業	6
2.1 香料及香料工業的歷史	6
2.2 香料工業的現況與形態	9
2.2.1 精油工業	9
2.2.2 合成香料工業	9
2.2.3 調合業	10
2.2.4 食品香料工業	10
2.2.5 日本香料工業現況	10
2.3 日本香料的供需狀況	10
第 3 章 天然香料	13
3.1 動物性香料	13
3.2 植物性香料 (植物精油)	14
第 4 章 合成香料	44
4.1 合成香料的製造法	44
4.1.1 單離香料的製造法	44
4.1.2 香料合成用主要反應	46
4.2 合成香料各論	57
4.2.1 碳化氫	57
4.2.2 醇	60
4.2.3 酚及其衍生物	77
4.2.4 醛 (包括縮醛)	82
4.2.5 酮	96
4.2.6 合成麝香	107

4.2.7 氧化物類.....	116	4.2.10 氮化合物.....	141
4.2.8 酯.....	118	4.2.11 鹵化合物、硫磺	
4.2.9 酸及丙酯.....	140	化合物.....	143

第 5 章 調合香料..... 145

5.1 調合香料與香粧品用香料.....	145
5.2 香粧品用調合香料.....	145
5.2.1 最近香氣的傾向	145
5.2.2 調香的方法和處方例.....	151
5.3 香烟香料.....	156
5.3.1 top flavoring	156
5.3.2 Casing sauce	169
5.4 工業用香料.....	169
5.4.1 工業用香料的條件.....	169
5.4.2 家庭用品香料.....	170
5.4.3 保安用香料.....	170
5.4.4 生物用香料.....	170
5.4.5 工業製品用香料	171
5.4.6 環境用香料.....	171

第 6 章 食品香料..... 173

6.1 概說.....	173
6.1.1 食品香料與 Flavor.....	173
6.1.2 食品香料的特殊性.....	173
6.1.3 食品香料的分類	173
6.1.4 日本食品香料狀況.....	175
6.2 食品香料的原料.....	177
6.2.1 芳香性生藥.....	177
6.2.2 植物精油 Essential Oil.....	178
6.2.3 合成香料(單體香料).....	178
6.2.4 其他原料.....	181
6.3 食品香料的製造法.....	185
6.3.1 食品香料的調合	185
6.3.2 香精的製造法.....	187
6.3.3 油性香料的製造	189
6.3.4 乳化香料的製造法.....	190

6.3.5 粉末香料的製造	法	191
6.4 食品與香料		191
6.4.1 碳酸飲料	6.4.6 洋酒類	195
6.4.2 果汁飲料	6.4.7 畜肉、水產物加工品	195
6.4.3 乳飲料	6.4.8 其他	196
6.4.4 甜點類		194
6.4.5 冷凍甜點		194
6.5 食品添加物規制與食品香料		196
6.5.1 着香料(食品香料)的規制	6.5.3 美國的規制	198
6.5.2 日本的規制	6.5.4 國際性機構	199

第 7 章 香料的分析及試驗法 200

7.1 官能試驗	200
7.2 物理試驗	201
7.3 化學試驗	202
7.4 成分的分析	202

1. 香料概說

1.1 香味與日常生活

人類是嗅覺已退化的動物，但在人生中，香味有不可思議的魅力，往往猛然令人心動，微妙地支配人的感情，人類的嗅覺誠然不如動物，但在人類的生活中，香味古來就扮演重要的角色。

綜觀人類漫長的歷史，人類與香味的關係相當深切。

在紀元前 3 世紀，印度河流域的都市已有燒香之事，從中近東傳到歐洲的香料乃不亞於黃金、寶石的貴重品。

隨著文明的開化，將香味連繫於官能而娛樂其中的傾向漸顯著，要求愉快的芳香，增加生活情趣，因而天然界的天然香料不夠用，人造香料、合成香料也大有進步，日常生活所謂的香味不只是香水、薰香，其他如化粧品、肥皂、洗劑、牙膏、口腔劑、醫藥品、浴劑、點心、口香糖、清涼飲料、酒類、一般食品、噴霧製品、殺蟲劑、防臭劑、塗料、接着劑、橡膠、塑膠製品、皮革、印刷油墨、都市瓦斯、LPG 等也都使用香料，可說人間處處芳香，人們在香味中生活。

最近由於各種公害，都市空氣污染，充滿惡臭，使人類迴避惡臭公害，尋回快樂人生也是香料的新使命。

1.2 香料的概念

香味是某揮發性物質刺激鼻腔內的嗅神經而引起的感覺（嗅覺），其機構未完全究明，刺激嗅覺的物質稱為味（Odor），令人有快感的稱為香味（Odor, Fragrance, Scent, Aroma），令人不快的為臭味（Smell, Malodor）。

有香味的物質總稱有香物質或香物質，香味優良而有益於吾人日常生活的有香物質總稱為香料（Perfume, Perfumery materials, Aromatics），一般提到香料易只想到香味愉快的物質，不過，有不快

臭的物質以某目的使用時，也可列入香料的範疇。

某種有香物質進入口中時，會同時刺激味覺與嗅覺，令人感到特別的風味和香味，此種有香的物質一般稱為 flavor，用為食品香料。

1.3 香味的分類

有香味的物質約有 40 萬，其中也有非常類似的香味，也常被視為同系統，所以古來就嘗試加以分類，但是，香味沒有尺度可測定，表現方法也很曖昧，感受也因年齡、性別、生活環境等而異，所以很難分類，至今仍未定案。

前人已提案很多分類法，結果是比照色的 3 原色，探討原臭的選定，例如赫寧選花香、果香、藥香、樹脂香、焦臭、惡臭六種為基本香，認為任何香味都可用這些原臭組合而成。

荷蘭的哈帕選擇 44 種原臭，表 1-1 為其表示法，但都不是決定版。

表 1-1

P	Q
aromatics	芳 香
肉般(調理過)	汗 般
作 嘔	杏仁般
發霉的土臭	焦 臭
銳利酸性	綠草般
樟腦般	醚般、麻醉性
輕	酸性、醋般
重	血，生肉
冷涼	乾 粉
溫感	阿摩尼亞般
金屬性	消毒劑，石炭酸般
R	S
果實般(柑屬)	油脂肪般
果實般(柑屬以外)	藥 般
腐敗，	石油，溶劑般
木材樹脂般	調理過的蔬菜
麝香般	甜
肥皂般	魚 臭
葱	藥味般
動物性	油漆般
華尼拉般	酸敗臭
糞 般	薄 荷
花 般	硫黃般

1.4 香料的分類

香料依其原料或製法而大別分爲天然香料與廣義的合成香料。

天然香料分爲植物性與動物性，動物性香料只有麝香、靈貓香等數種，古來視爲珍貴的香料，天然香料大都爲植物性香料，乃得自植物枝葉、花等各部份的植物精油、樹脂油、香膠、樹膠等樹脂狀物質，薔薇油、橙油、秘魯香膠等爲其例，其中大部份爲精油，所以植物性天然香料指植物精油；精油的性質異於一般的油脂類，以水蒸氣蒸餾出而富揮發性，成分以有 $C_{10}H_{16}$ 、 $C_{15}H_{24}$ 等組成的萜（terpene）化合物及其衍生物爲主體，交易的香料品種約150種。

廣義的合成香料稱爲單體香料，大別分爲單離香料與合成香料，單離香料是從多成分複雜混合體的自然香料（主要爲植物精油）單離出工業利用價值高而大量用爲調合香料素材的成分。

狹義的合成香料是以石油化學製品、煤焦油製品、松節油等廉價萜類爲原料，以各種化學反應合成，加上單離香料，其數達3500種，年年隨新化合物的出現而增加，大量工業製造者爲320種。

單離香料的代表例爲有薔薇香氣的牻牛兒苗醇、雄刈萱油醇（從雄刈萱油蒸餾分離）、天然薄荷腦（*l*-薄荷腦：用冷卻法從薄荷抽出油分離）等。

合成香料可依本質分類如下：

(1) 分析天然香料的成分，解明其化學構造，從其他原料合成構造完全相同的化合物；諸如合成*l*-薄荷腦、合成樟腦、香豆素、肉桂醛等合成物，此系列的合成香料占大部份。

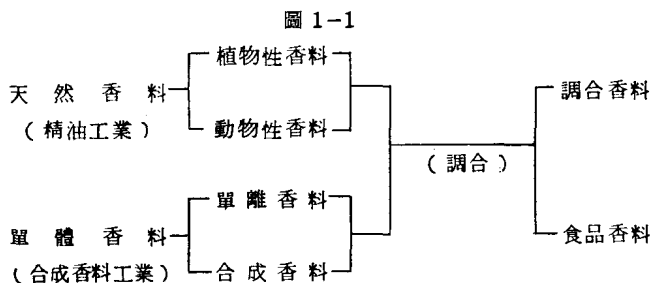
(2) 雖不是天然香料成分，但香氣類似的化合物或香氣可用於調合的化合物，諸如各種人造麝香、洋茉莉香醛、戊基肉桂醛等。

天然香料及合成香料單獨使用時，常得不到滿意的香味，實際上是配合天然香料及合成香料成爲調合香料，亦即天然及合成香料爲素材，調合香料爲完成品。

調合香料依用途而大別分爲香粧品用香料與食品香料，通常調合香料是指香粧品用，此時只注意香氣，稱爲Perfume、Fragrance等；食品香料放入口中時的風味也成問題，可分爲兼顧香氣和味道的Flavor

與以辛味爲主的香辛料。

它們的關係如圖 1-1 所示。



1.5 香味與化學構造

香味與化學構造之間有某種關係，已有各種論說，但尚未定論。

從使用香料的經驗，將有香的有機化合物分類爲碳化氫、醇、醛、酮、酯等，可知任一化合物在碳數約 10～15 時香味最強，還需要揮發性和可溶於水、酒精、脂肪等，分子量太大或太小都屬浪費，有香物質的分子量約限於 26～300。

古來認爲有香物質的分子有二價鍵、—OH、—CO、—NH、—SH 等稱爲發香團 (Osmophore) 或發香基的特定原子團，它們對嗅覺有不同的刺激；分子內的原子團關係位置也影響香氣，不過今天仍難對香氣與化學構造建立完全的關係。

現在主要的發香團如表 1-2 所示。

表 1-2 主要的發香團

醇	—OH	醛	—CHO
酚	—OH	硫 醚	—S—
酮	>CO	硝 基	—NO ₂
羧 酸	—COOH	醯 胺	—NH ₂
酯	—COOR	腈	—CN
內 酯	—CO—O	異 腈	—NC
硫 醇	—SH	硫 氰	—SCN
醚	—O—	異硫氰	—NCS

此外，二價鍵、三價鍵、鹵素等也強烈影響香氣。

低級的碳化氫幾乎無臭，愈高級時，香氣愈濃，在 $C_8 \sim C_{15}$ 之間最強，高分子成爲不揮發性，所以香氣減弱；通常鏈狀體強於環狀體，增加不能飽和度時，香氣會增強。

醇的氫氧基爲強發香團，若有二價鍵、三價鍵，則更增強，反之，—OH 數增加時減弱，終成無臭；芳香族醇的香氣強於脂肪族，氫化芳香族醇大都芳香；酚的氫氧基 1 個時最強；羧酸的低級者有強香氣。

酯類最常用爲香料，芳香優於構成成分的酸、醇本身，醛及酮大都有強芳香性，不飽和鍵者的香氣優於鏈狀、環狀；內酯的構造近似酯，香氣也相近，內酯（lactone）環增大時，香氣增強，芳香性減少。

大環形麝香構成環的分子數與香氣的關係很受注目，麝香酮、香靈貓酮等大環狀酮、ambrette tride 等大環狀內酯都是環構成碳數 14 ~ 17 個時，麝香香氣最強，太多或太少都會減弱香氣。

香氣也因分子的立體構造而頗有差異；最近由於可得高純度化合物，異性體間香氣的關係也漸明確，薄荷腦的各異性體、牻牛兒苗醇與橙花醇、青葉醇等也在研究範圍，香氣也受直鏈—枝鏈之差、二價鍵、三價鍵的位置差、發香團的關係位置影響，光學異性體間的香氣之差也漸明確，也有人研究 *l*-薄荷腦與 *d*-薄荷腦、*l*-羧酸與 *d*-羧酸等的香氣差。

2. 香料的歷史與香料工業

2.1 香料及香料工業的歷史

香料在人類發展的黎明期就步入人類的生活中，5000 年以已知用草根樹皮為醫藥，聞到百花盛開的清香時，同時感受美的觀念和香氣快感；將花、果實、樹脂等芳香性物質獻給神，芬芳四溢而達到宗教的境地。

香料起先是用於宗教儀式，香料 (Perfume) 的語原為拉丁語的 *Per fumum* (through smoke) 之意，可見古代的香料始自薰香，香料的起源地在帕米爾高原，再流傳到印度、中國、埃及，埃及人是最早用香料的人種，B.C.7 世紀頃已廣泛使用香料，埃及文化轉移到希臘、羅馬後，香料成為貴重品——貴族階級的嗜好品，為了從世界各地尋求香料及香辛料，推展遠洋航道，促進發見新大陸，對人類交通史大有貢獻。

隨著香料需要量的增加，草根樹皮不便處理和搬運，花類也無法四季供應，16 世紀時研究從這些東西蒸餾抽出香成分，從薰香、樹脂之類的固體香料進步成液體香料，不再從天然物嗅出香氣，而是經由香具、香粧品、飲料水等陶醉其中，建立香氣與人生的意義。

日本在奈良時代用「香」為薰香或衣服用，平安時代流行「香合」，室町時代有「香道」的儀式。

香料用途增大後，天然香料供不應求，促使合成香料問世，亦即隨著有機化學的進步而改良天然香料採取法，進而研究它們的成分，究明構造，終於從植物性原料或煤焦油的成分製成很多重要的合成香料，最近確立從石油化學製品或松節油的合成技術，調合天然香料及它們的合成香料，作成所要求的香氣。

表 2-1 為香料化學及香料工業的發展過程。

表 2-1 世界香料年表

年 度	事 項
1802 年	從松節油與氯化氫合成樟腦般物質(氯化龍腦)(Kindt)
1818 年	決定萜類碳化氫的組成為 C_5H_8 (Houtton-Labillardiere)
1825 年	發見香豆素(Boulet)
1830 年	創立世界性香料公司 Schimmel 公司創立(德國)
1834 年	硝基苯上市(Mitscherlich)
1835 年	利用溶劑的香成分抽出法
1843 年	水楊酸甲酯合成(Cahours)
1863 年	發見藍香油煙(Piesse) 合成苯甲醛(Cahours)
1864 年	測定精油的物理常數
1866 年	創出 terpene 的稱呼(Kekule)
1868 年	合成香豆素(Perkin)
1869 年	從胡椒鹼合成洋茉莉香醛(Fittig)
1874 年	決香英蘭素的構造與合成(Tiemann et al)
1875 年	使橡膠基質聚合而合成二聚戊烯(Bouchardat)
1876 年	從瘡瘡木酚合成香英蘭素(Reimer, Tiemann)
1877 年	發見 Friedel-Crafts 反應
1878 年	洋茉莉香醛開始工業性合成
1882 年	沈香油萜醇單離(Morin) 薄荷酮單離(吉田彦六郎)
1884 年	日本產樟腦油開始輸出歐洲 開始萜化學的系統研究(Wallach)
1885 年	從 α -一烯烴合成松節油萜醇(Wallach) 從樟腦油萜合成龍腦(Wallach)
1887 年	提倡橡膠基質說(Wallach)
1888 年	開始合成人造麝香(Baur)
1891 年	從胡薄荷酮合成薄荷腦(Beckmann)
1893 年	從雄刈萱油醛合成紫羅蘭香酮(Tiemann)
1896 年	開始銷售合成肉桂醛(Schimmel 公司)
1900 年	發見 Grignard 試藥
1901 年	發明冷浸法(Hesse)
1903 年	合成樟腦(Komppa)

下 續

年 度	事 項
1904 年	從木素合成香莢蘭素 (Grafe)
1906 年	發見天然麝香的香成分麝香酮 (Walbaum)
1907 年	煙基雄刈萱油醛應市
1909 年	因研究透化學而得諾貝爾獎 (Wallach)
1910 年	Schering 公司合成樟腦上市 (德國)
1915 年	發見靈貓香的香成分香靈貓酮 (Sack)
	樟腦油精餾塔的工業作業成功 (再製樟腦 K K)
1917 年	發表香氣的三稜角說 (Renning)
1919 年	合成沈香油薤醇 (Ruzicka)
	開始從辣薄荷油酮製造合成薄荷、合成麝香草酚
1920 年	提倡香氣的 Osmoceptor 說 (Ruzicka)
	創立高砂香料株式會社，開始在日本合成香料
1926 年	決定麝香酮、香靈貓酮的構造 (Ruzicka)
1927 年	從黃樟油素以臭氧化法合成香莢蘭素 (高砂香料 K K)
1928 年	合成大環狀內酯 (Ruzicka)
1933 年	決定素馨酮的構造 (Ruzicka, Pfeiffer)
	Du Pont 公司 (美國) 開始製造合成樟腦
	發起樟腦技術者協議會
1934 年	合成 <i>dl</i> - 麝香酮 (Treff, Werner)
1935 年	分離甲基紫羅蘭香酮異性體 (Koster)
	從綠茶發見 β , γ - 己烯醇 (武居三吉)
1936 年	發見松茸的主成分 matchutakeol (村橋)
1938 年	工業上開始從木素合成香莢蘭素 (Salvo 公司)
1941 年	發明 gaschromatograph 分析法 (Martin, Synge)
1942 年	合成香靈貓酮 (Hunsdiecker)
1948 年	合成麝香酮、香靈貓酮 (Stoll)
	提倡香氣輻射說 (Miles, Beck)
1949 年	提倡四位數香氣表現法 (Crocker, Dillon)
1950 年	日本再開放民間貿易，每年輸入 120 萬噸天然香料， 日本的合成香料生產年達 450 噸
1952 年	提倡嗅覺的立體化學說 (Amoore)
1953 年	開始從乙炔、丙酮合成甲基庚烯酮 (Hoffmann-La Roche 公司)

年 度	事 項
1955 年	日本首製合成薄荷腦 (高砂香料 K K)
1956 年	日本輸入 gas chromatograph 裝置
1957 年	決定菊花主香成分 chrysanthenone 的構造 (小竹) 發起香料, terpene、精油化學討論會
1961 年	決定 rose oxide 的構造 (Seidel, Stoll)
1964 年	以 Roche Process 由乙炔、丙酮合成沈香薷醇及以 Glidden Process 由松節油合成沈香油薷醇等輸入日本市場
1967 年	開發 α -一烯蒎到 β -一烯蒎的轉換技術 (Glidden Co.)
1972 年	世界首座利用石油化學的合成薄荷腦工廠竣工 (高砂香料工業 K K)
1973 年	利用橡膠基質的薷系合成香料工廠竣工 (Rhodia 公司)

2.2 香料工業的現況與形態

香料大別分為天然香料與單體香料 (合成香料), 調合這些香料而創造香氣, 供給需要香料的肥皂洗劑、浴劑、化粧品、醫藥、牙膏、飲料、各種食品、香烟等, 香料工業可說是原料供給工業, 香料工業可依形態分類為(1)精油工業, (2)合成香料工業, (3)調合業, (4)食品香料工業。

2.2.1 精油工業

天然香料大部份為植物精油, 其製造工業稱為精油工業, 從植物採取精油的方法主要有水蒸氣蒸餾法、壓榨法、抽出法; 今天的情況雖稍有改變, 世界性香料資源的植物精油仍未失重要性, 雄刈萱油、松節油、薄荷油、橙油等居要位, 它們本身用為調合素材之外, 也可單離主要成分而使用, 也是相關合成香料的重要製造用原料。

日本也是主要植物精油輸入國, 本身只生產少量薄荷油、樟腦油、薰衣草油、綠薄荷油、芳樟葉油等。

2.2.2 合成香料工業

20 世紀後, 隨著香料需要量的增加, 單靠天然香料供不應求, 有大量廉價供給的必要性, 因而出現合成香料工業。

合成香料的原料無所不用, 但須是能大量穩定供給的原料, 從植物

精油改用煤焦油副產物、石油化學製品，目前合成香料的原料主要為可較大量獲得的雄刈萱油、松節油之類的植物精油、乙炔、丙酮、橡膠基質等石油化學製品。

合成香料工業採用與染料、醫藥品之合成等類似的製造方法，應用氧化、還原、縮合、轉位、分解、酯化等化學反應；製品香氣不良時，成不了商品，故須細心注意精製法，依必要而採取熟成措施。

2.2.3 調合業

使物品有香氣時，天然香料及單體香料不以單品使用，至少調合數種或數十種以上而得目的香氣，所以調合業是最道地的香料業，調合香料的工作宛如畫家用顏料作畫，乃用無數天然及合成香料作成香氣的藝術，因而作成調合香料處方的調香師（Perfumer）需要長年訓練的特殊技術和藝術家的創作力，世界的香料公司都努力創造獨特而為大眾接受的香氣，單是調合部門，即可成為企業，所以中小規模的香料公司常只進行香料的配合。

2.2.4 食品香料工業

食品香料為調合香料的一種，但在味道和食品衛生方面有別於化粧品及其他調合香料，形成一部門；食品香料的原料用香辛料、植物精油類、合成香料、天然果汁、溶劑、色素等，不只是配合，也依香成分的抽出、乳化、粉末化等用途而需要各種處理工程，加工度高於一般調合香料；食品工業界本身也很進步，所以食品香料也要有相稱的內容、形態。

2.2.5 日本香料工業現況

日本香料工業界現況是從合成香料的生產到調合香料進行一貫製造的一貫工廠約 25 廠；購入合成香料及天然香料而只進行調合的公司約 100 家；只進行販賣的流通業者約 60 廠，約 180 ~ 190 家形成日本的香料業界。

2.3 日本香料的供需狀況