

精油

第一卷

[美]. E. 坤斯 著

輕工业出版社

精 油

第一卷

〔美〕E. 坤·斯 著

江希張 洪慰慈 屠伯范

合 譯

輕工業出版社

1960年·北京

內 容 介 紹

本書全套分爲六卷，本冊是第一卷。本卷內容主要是講精油的化學及其在植物中的生成與作用，精油生產的各種方法，精油、精油合成物及分離物的檢驗和分析，並附有精油的用途和精油分離物及合成物在減壓下的沸點表。

本書可供香料工業中的工程技術人員、科學研究人員、以及專業院校的師生等參考。

THE ESSENTIAL OILS VOLUME ONE

E. GUENTHER

本書根據美國D. VAN NOSTRAND COMPANY INC 1955年版譯出

精 油

第一卷

〔美〕E. 坤 斯 著

江希張 洪巖慈 屠伯范 合譯

輕工業出版社出版

（北京廣安門內白廣路）

北京市書刊出版業營業許可證出字第099號

輕工業出版社印刷廠印刷

新華書店科技發行所發行

各地新華書店經銷

850×1168毫米1/32•11²/₃₂ 印張•270,000字

1960年4月 第1版

1960年4月北京第1次印刷

印數：1—2,000 定價：（10）1.85元

統一書號：15042•885

序 言

精油工业与科学在最近二十年間起了很多的变化，这是本世紀二十年代那些对这门科学作了鉅大貢獻的作家們所不能預見的。所以如果我們說現在必須把整个題目重新处理，并不是輕視了基尔德迈斯特、霍夫曼、裴瑞、范穆、等人的名著。本書作者就是以这种动机来叙述这些重要精油的生产情况、化学成分、分析方法、及其实际应用。而本書在美国出版也是特別适宜，因为这个消費精油最多的国家对于精油工业的发展与進步当然是非常关心的。

近十年来——主要是第二次世界大战的結果——在西半球上呈現了一些新兴的精油产地，作者幸获特殊的机会亲眼看見了这些发展的絕大部分；加以二十余年的旅行使作者遍历欧、亚、非、澳、各洲的各个角落，以及北美、中美、南美的各个新产区。在每一地区作者均在現場視察了精油的生产。

这些有系統的調查的最初目的，本是为了收集有关精油生产的詳細資料，以供給紐約費利采兄弟公司和整个精油工业以及有关政府机构。在工作之中作者收集了无数的精油样品——亲自監制是可以保證真純的。这些样品皆送至紐約总行進行精密的化驗，因此使一些一向有疑聞的精油获得一定的标准。这些研究結果曾經作为一系列的报告发表在近二十年的主要行业性期刊中，以供各生产者及各消費者参考。

在工作進行中，作者受到各方面的一再要求将整个記錄完全发表，使人便于翻閱，一目了然。所以現在終于嘗試將个人的直接觀察，結合上費利采兄弟公司七十五年来对精油生产供銷与考查的經驗，以及全世界科学家百余年来研究的結果，写成这一部書。

作者很幸运的获得一些著名有机化学家——精油化学及成分分析的专家——共同合作。他們的貢獻使這部書的第一部分远远超过了作者所預期的規模。

本書的第一卷是讲精油的化学、生成及作用，加工的方法以及其分析化驗。第二卷是专講精油的各种化学成分。第三卷起将分述每种精油的植物种属、地理分布、个别的生产方式、物理化学的特性、以及檢驗与用途。

這部書是作者毕生事业的結晶，是許多辛苦劳动所换来的成就。这是根据目前所知的一切事实来介紹精油科学的一种嘗試。也可以說是为了这个目的而作的一次努力。

E. 坤 斯

1947年9月于紐約

目 录

第一章 精油的化学及其在植物中的生成与作用 (加州工 学院生物化学教授 A·J·史密特著).....	(11)
一、精油的化学	(11)
二、精油的生成	(42)
三、精油在植物中的作用	(67)
第二章 精油的生产:蒸馏、冷吸、温浸、及溶剂浸提 (纽约 费利采兄弟公司副总理兼总工程师E·坤斯著).....	(73)
甲、精油的蒸馏	(73)
一、蒸馏的理论	(75)
二、蒸馏的应用	(89)
(1) 植物原料的处理	(89)
1. 原料的切碎	(89)
2. 原料的储藏	(92)
3. 蒸馏前原料中油份的损失	(92)
4. 植物干燥时精油所起的物理化学变化	(94)
(2) 一般蒸馏方法	(96)
1. 水中蒸馏	(96)
2. 水上蒸馏	(97)
3. 水汽蒸馏	(97)
4. 植物蒸馏中的水散作用	(99)
5. 植物蒸馏中的水解作用	(102)
6. 植物蒸馏中的热力作用	(103)
7. 结 论	(103)
(3) 香料植物的蒸馏设备	(106)
1. 蒸 锅	(107)
2. 蒸锅的保温	(113)

3. 蒸鍋的裝料	(114)
4. 冷凝器	(114)
5. 分油器	(118)
6. 鍋爐	(121)
(4) 精油蒸餾的實際問題	(123)
1. 水中蒸餾	(123)
2. 水上蒸餾	(127)
3. 水汽蒸餾	(131)
4. 蒸餾終點	(132)
5. 油份的處理	(133)
6. 蒸餾水的處理	(133)
7. 廢料的處理	(135)
8. 實驗蒸餾	(135)
9. 植物蒸餾時的蒸汽耗用量	(137)
10. 蒸餾率	(143)
11. 蒸鍋中的壓力差	(144)
12. 植物油膜內外的壓力差	(144)
13. 濕度及熱力對植物組織的作用	(145)
14. 蒸餾方式對精油品質的影響	(146)
15. 蒸餾的一般困難	(146)
(5) 高壓、減壓、及過熱蒸汽的植物水蒸餾	(147)
1. 植物的高壓水汽蒸餾	(147)
2. 植物的高壓水中蒸餾	(148)
3. 植物的減壓水汽蒸餾	(148)
4. 植物的減壓水中蒸餾	(149)
5. 過熱水汽	(150)
6. 植物的過熱水汽蒸餾	(151)
7. 高壓及過熱水汽蒸餾的優缺點	(151)
(6) 野地上的植物蒸餾	(153)
1. 法蘭西的薰衣草蒸餾	(154)
2. 巴拉圭的橙葉蒸餾	(154)
3. 墨西哥的迦羅木蒸餾	(155)

4. 中国的桂叶桂枝蒸馏	(156)
(7) 精油的蒸馏及分馏	(157)
1. 精油的蒸馏	(158)
2. 精油的分馏	(160)
3. 水蒸馏的限度	(163)
(8) 高压、减压、及过热蒸汽的精油水蒸馏	(164)
1. 精油的减压水中蒸馏	(164)
2. 精油的高压水中蒸馏	(165)
3. 精油的过热水汽蒸馏	(165)
4. 精油的减压过热水汽蒸馏	(166)
乙、天然花油	(167)
一、脂肪冷吸	(168)
(1) 脂肪基的制备	(169)
(2) 铺花与除花	(171)
(3) 酒精浸液	(174)
(4) 冷吸净油	(176)
(5) 残花净油	(177)
二、油脂温浸	(177)
三、挥发性溶剂浸提	(179)
(1) 溶剂的选择	(181)
1. 石油醚	(182)
2. 苯	(183)
3. 酒精	(184)
(2) 浸提设备	(184)
1. 一般布置	(184)
2. 设备制造	(185)
3. 连贯的浸提器	(185)
4. 转动的浸提器	(187)
5. 浸液的浓缩	(189)
6. 最后的浓缩	(189)
7. 香花浸膏	(189)
8. 由浸膏制成净油	(190)

9. 結論	(192)
(3) 天然花油及香膏的評價	(193)
丙、濃縮的、去雜的、及去倍半萜的精油	(198)
第三章 精油、合成物、及分離物的檢驗与分析 (紐約費利采兄弟公司化驗室主任E·E·耶格撓著)	(206)
一、緒論	(206)
二、取样和儲藏	(209)
三、物理性質的測定	(213)
(1) 比重	(213)
(2) 旋光度	(218)
1. 液体	(219)
2. 固体	(220)
(3) 折射率	(221)
(4) 分子折射率	(224)
(5) 溶解度	(225)
1. 在酒精中的溶解度	(225)
2. 在其他溶剂中的溶解度	(228)
(6) 凝固点	(229)
(7) 熔点	(230)
(8) 蒸餾程	(232)
(9) 蒸发残留物	(234)
(10) 閃光点	(236)
四、化学性質的測定	(238)
(1) 酸量測定	(238)
(2) 酯量測定	(240)
1. 加热皂化法	(240)
2. 常溫皂化法	(246)
(3) 醇量測定	(247)
1. 乙酰化測定法	(247)
2. 一級醇的測定	(250)
3. 三級萜醇的測定	(251)

4. 用甲酰化法测定香茅醇	(253)
(4) 醛量和酮量的测定	(253)
1. 重亚硫酸盐法	(253)
2. 中性亚硫酸盐法	(257)
3. 苯肼法	(258)
4. 羟胺法	(258)
(5) 酚量测定	(263)
(6) 桉叶油素的测定	(266)
(7) 驱蛔素的测定	(269)
(8) 樟脑的测定	(272)
(9) 磷氨基苯甲酸甲酯的测定	(273)
(10) 异硫氰酸-丙烯酯的测定	(274)
(11) 氰化氢的测定	(275)
(12) 碘值的测定	(275)

五、特种检验和操作方法

(1) 香味检验	(276)
(2) 卤素检验	(277)
(3) 重金属检验	(279)
(4) 检验薄荷油中的二甲硫醚	(281)
(5) 检验硝基苯中的不纯物	(281)
1. 噻吩检验	(281)
2. 肥皂检验	(282)
(6) 检验水芹萜	(282)
(7) 检验糠醛	(283)
(8) 检验柳酸甲酯中的酚	(284)
(9) 测定植物中及树脂中的精油含量	(286)
(10) 测定酊剂和香精中的乙醇含量	(287)
(11) 水分的测定	(292)
1. 毕德威-史特灵法	(292)
2. 卡尔非歇法	(293)
(12) 测定玫瑰油中的脂腊烃	(295)
(13) 测定黄樟油中的黄樟油素	(297)

(14) 測定柏木油中的柏木腦	(298)
(15) 測定辣椒樹脂的色值	(298)
六、檢查摻雜物	(299)
(1) 檢查甜樺油及冬青油中的其他油類	(299)
(2) 檢查石油及礦油	(299)
1. 發煙硫酸試驗	(299)
2. 歇默氏試驗	(300)
(3) 檢查松脂	(301)
1. 檢查香膏或香脂中的松脂	(302)
2. 檢查桂油中的松脂	(302)
3. 檢查橙油中的松脂	(303)
(4) 檢查乙酸松油脂	(303)
(5) 檢查松節油	(304)
(6) 檢查乙酸甘油酯	(305)
(7) 檢查乙醇	(305)
(8) 檢查甲醇	(307)
(9) 檢查高沸點酯類	(307)
1. 檢查一般酯類	(307)
2. 檢查苯二甲酸酯	(308)
(10) 檢查亞洲薄荷油	(309)
(11) 檢查其他摻雜物	(309)
七、精油化學成分的研究方法	(311)

附 錄

一、精油的用途	(315)
二、精油的貯藏	(321)
三、精油分離物及合成物在減壓下的沸點表	(323)

第一章 精油的化学及其在植物

中的生成与作用

一、精油的化学

在很古的时代，人們对于植物芳香气味的如何保存就有了很大的兴趣。在后世被称为化学家的人，曾經嘗試从易腐烂的植物中分离出它們的“精华”。当时，可能已知道把植物加热可以获得芳香成分的情况。同时也可能知道把这种挥发出来的蒸汽加以冷凝后可获得包括水和油的两层液体。不过在原始的实验中；仅利用了植物中的原有水分把油分带出来。至于加了水或蒸汽再去蒸馏的事，乃是以后为了提高得量和質量才去做的。

在較早的文献中我們可以找到“精油”或“芳香油”这类名词，而这类名词均具有以蒸汽蒸馏植物所得的挥发油的意思。从这个定义，可以很明显地看到当时已經想把脂肪油和易挥发的植物油区别开来。后一种油的特性，是它們的挥发性和它們的植物来源，因此我們在下定义的时候，还應該把蒸汽蒸馏以外的方法所获得的挥发性植物油也包括進去，这样似乎更令人滿意些。例如苦杏仁油和芥子油需通过酶的作用再用蒸汽蒸得的；檸檬油和桔子油則用简单的压榨就能取得；还有其它几种挥发油可以用浸出法制取，这些均应包括在“精油”的范围以內。

在有机化学发展的初期，对这些精油的化学研究，仅限于蒸馏多种植物，將所得的油用来調配香水，例如到目前还沿用的科隆香水配方，是在1725年由Johann Maria Farina在科隆城所做的。

随着科学的发展，精油的生产方法有了改良，同时，也获得了更多的有关精油組成方面的知識。知道精油中所含的主要是挥发程度不同的各种液体有机物質。其中包括非环状的和异环状的

烃类及其氧化衍生物，而且有些化合物还含有氮和硫的成分。如果罗列目前已知的精油成分，作成一表，其中将包括许多在化学上不相关联的化合物。但归纳起来可分为如下的四大类，这四类可代表绝大部分精油的特征：

1. 关联到异戊二烯或异戊烯的萜类；
2. 不含有任何侧链的直链状化合物；
3. 苯的衍生物；
4. 其他杂类。

最后一类是指偶然存在于少数植物品种（或属）而不具有前三类特性的化合物，如图 1—1 所示。

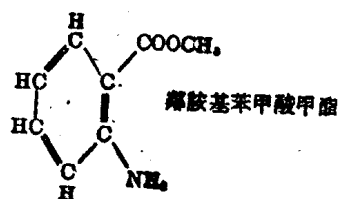
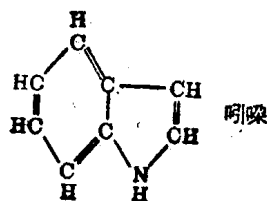
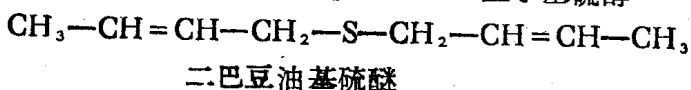
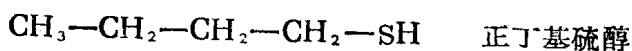
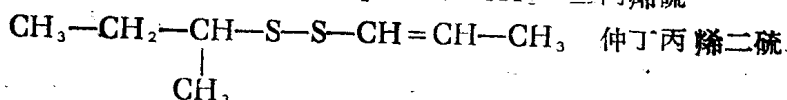
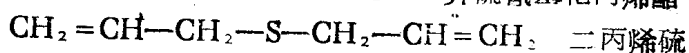
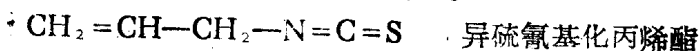


图1—1 天然存在的挥发性含硫含氮化合物

例如芥子油，它是存在于十字花科植物中而含有异硫氰基化丙烯酯；在大蒜油中含有二丙烯硫。阿魏属于繖形科植物，其油中含有仲丁丙烯二硫，可与臭鼬放出的臭气成分正丁基硫醇和二巴豆油基硫醚相比拟。很讨人喜欢的橙花与茉莉的香气，是因为含有少量的邻胺基苯甲酸甲酯及吲哚，这二种化合物是与胰化蛋白氨基酸有关联的。

虽然可以举出很多这样特殊的和个别的例子，但大部分精油中则多含有具有化学实验式 $C_{10}H_{16}$ 的烃类和具有化学实验式 $C_{10}H_{16}O$ 和 $C_{10}H_{14}O$ 的含氧成分。在Wallach的经典著作中，把这两类化合物并述于“萜和樟脑”（Terpene und Campher）一章中。英文中的“terpene”和德文中的“Terpen”均来自德文的“Terpentin”，英文“turpentine”和法文“térébenthine”（意即松节油——译者）。“萜”（Terpen）这个名字据说是由Kékulé所提出的。它指的是 $C_{10}H_{16}$ 这一群烃类化合物，以代表 terebene, Camphene等。“樟脑”这个名字，本来是用以代表一群结晶性的含氧化合物，如百里草酚也叫百里草脑（thyme camphor; C. Neumann, 1719），又如薄荷醇也叫薄荷脑（peppermint camphor; Gaubius, 1770）等；但现在，这个“樟脑”名字，已变成了樟脑的专用名词了。至于普遍性的含氧衍生物则亦均由“萜”来代表了。可是由于我们对精油知识的不断增长，对这已经扩大了意义的“萜”的定义又显得太狭小了，必须再行扩大以包括新的关系更远的化合物了，甚至萜这一字不仅代表所有的 $C_{10}H_{16}$ 。此外也有含氢原子较少的，或者更饱和一些的化合物等，均列入“萜”的范围之内，象檀香烃（Santene, $C_{15}H_{24}$ ），只有九个碳原子，也算为萜的一种，因为它与 C_{10} 的化合物很相似，而且通过萜醇，檀香醇的关系，使我们不能在有关萜类的文献中把这类化合物剔除出去。

所以现在我們应用“萜”这一字，有二种意义：一个是广义的，是代表在化学构造上和亲缘上很明显的以 $C_{10}H_{16}$ 为基础的一

切化合物；另一个是狭义的，仅代表具有十个碳原子 $C_{10}H_{16}$ 的化合物。但有时为了防止在命名上可能发生的混乱起见，因而对含有十个碳原子的东西叫做单萜。此外，如与萜的亲缘距离较远的但构造形态却与萜有联系的则叫甾萜或叫类异戊二烯，这类物质象Steroids，它不仅包括Sterols，连与它关系更远些的也包括在内。

这些精油成分的特性是大多数都不稳定而且易起分子内的变位。这种特性在研究这类化合物时会发生很大的困难。同时还有一个不利的情况，就是这些化合物都是液体，要分析这些精油时，就必须通过彻底的分馏才能把它们分离出来，同时这些成分的沸点却又都在一个有限的温度区间内，这些问题使得早期的研究工作无法严格地给这些单萜分下一定义。因此许多萜类只好以它所存在的植物而命名。

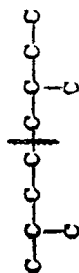
这种混乱的情况，曾由Wallach整理出了一个秩序，他首先想到研究萜类最紧要的工作即依靠结晶性衍化物来确认各种萜类，这也就是到目前为止我们还沿用着的唯一实用的办法。根据Wallach的研究，约有500种化合物从精油中分离了出来，并说明了它们的特性。当Wallach从大量的精油成分中获得了一个普遍概念以后，他即开始了进一步的去研究萜类和脑类的关系。这些研究均是很重要的基本性研究，且能很清楚地表达了有关的问题。因此这些研究不仅对他同时代的人，象Semmler, Harries, Tilden等给了很大的启发，同时对整个化学的发展也发生了很大的影响。明确了萜的组成及各种萜类的相互关系后就容易从它们的构造上找出某种规律性来；如早在1869年 Berthelot 已发现 $C_{10}H_{16}$ 、 $C_{15}H_{24}$ 和 $C_{20}H_{32}$ 都同异戊二烯(C_5H_8)相关联，这个异戊二烯的烃是在不久以前由Williams所分离出来的，这就为前一位研究者的假说建立了牢固的基础。

我们在单萜类里所找到的化合物，可在图形上分成二个异戊烯链，这种假定的组合，可给它一个实验式为 $C_{10}H_{16}$ 。假使

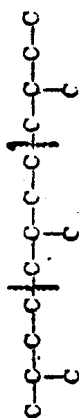
半蒴类 C_5



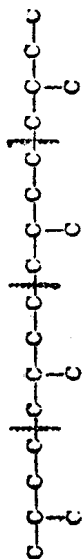
单蒴类 C_{10}



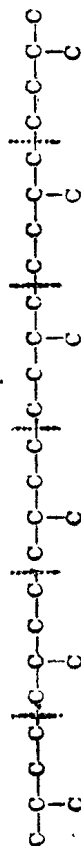
倍半蒴类 C_{15}



二蒴类 C_{20}



三蒴类 C_{30}



四蒴类 C_{40}



多蒴类 C_n



图1-2 蒴类的碳原子骨干

在一个分子内具有三个异戊烯的单位时，则可以叫它倍半萜。据此类推，二萜类， $C_{20}H_{32}$ ，三萜类， $C_{30}H_{48}$ ，四萜类， $C_{40}H_{64}$ 以及多萜类等，即因在其分子内含有较大数目的这种单位（见图1—2）。

饱和的非环状烃类具有10个碳原子，分子式应为 $C_{10}H_{22}$ ，它比 $C_{10}H_{16}$ 多了6个氢原子。后者氢原子含量少，可能是由于双键存在的关系，也可能是因为环状的关系，或者两种关系都存在。结果乃产生了非环状、单环状、双环状，分别具有三个双键、二个双键、一个双键。分子式 $C_{10}H_{16}$ 的单萜具有下列变化的可能性：

非环状萜·····无环	三双键
单环状萜·····一环	二双键
双环状萜·····二环	一双键
三环状萜·····三环	没有双键

所有这些构造不同而具有同一实验式的化合物，都已在挥发

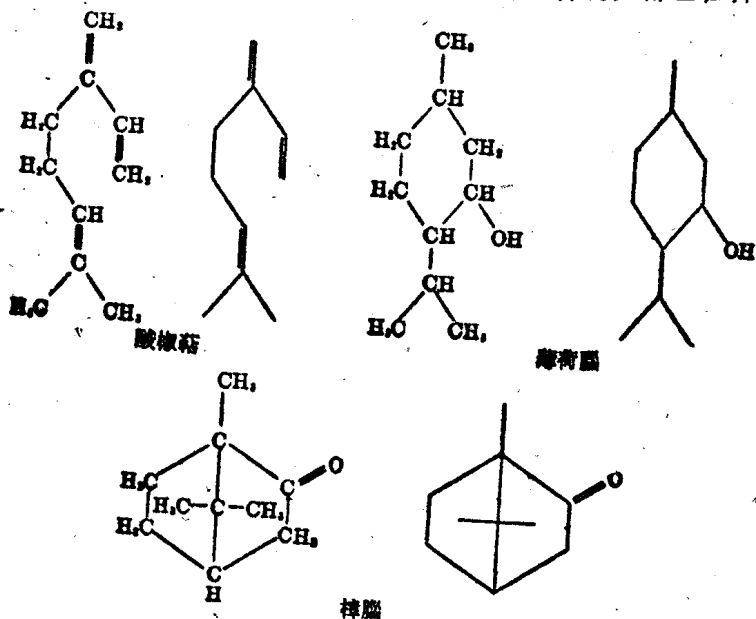


图1—3 萜类的简化分子式