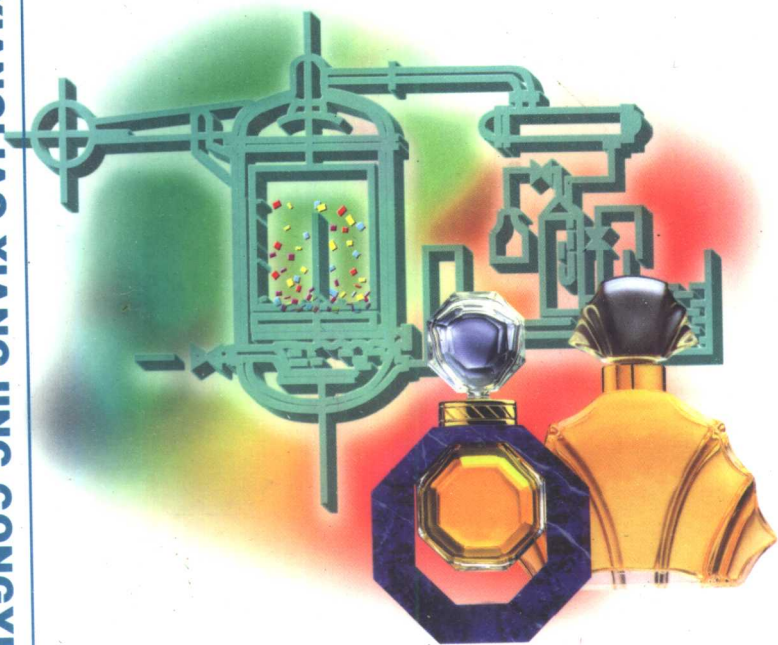


中等专业学校教材

香料香精工艺

丁敖芳 主编

XIANGLIAO XIANGJING GONGYI



 中国轻工业出版社

中等专业学校教材

香料香精工艺

丁敖芳 主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

香料香精工艺/丁敖芳主编.-北京:中国轻工业出版社,
1999.10
中等专业学校教材
ISBN 7-5019-2439-2

I.香… II.丁… III.①香精-生产工艺-专业学校-教材
②香料-生产工艺-专业学校-教材 IV.TQ65

中国版本图书馆CIP数据核字 (1999) 第29721号

责任编辑: 劳国强 李 颖 责任终审: 滕炎福 封面设计: 东远先行图文设计公司
版式设计: 智苏亚 责任校对: 方 敏 责任监印: 徐肇华

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街6号, 邮编: 100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

印 刷: 中国人民警官大学印刷厂印刷

经 销: 各地新华书店

版 次: 1999年10月第1版 1999年10月第1次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 9

字 数: 234千字 印数: 1-3000

书 号: ISBN 7-5019-2439-2 /TQ-168 定价: 18.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

前 言

《香料香精工艺》是根据中等专业学校日用化工专业“香料香精工艺教学大纲”编写的。本书受中国轻工总会日用化工专业教材与专业建设指导委员会委托,由天津市第一轻工业学校组织编写。

根据教学计划和培养目标的要求,本着改革教学内容,理论联系实际和少而精的精神,本书编写了绪论、香气分类、天然香料的性质和用途、天然香料的提取、最常见的合成香料的性质和用途、合成香料的制取、香精等内容,并安排了实验和附录。本书重点在香气辨认和香精的调配及应用方面,并以较大篇幅介绍了天然香料的提取和合成香料的制取。

天津市第一轻工业学校的丁敖芳高级讲师担任本书的主编,并编写了第一、四章,邬文瑾讲师编写了第二、七章,郑骞高级讲师编写了第三、五章,第六、八章由三人共同完成。天津市轻化研究所傅明权高级工程师担任本书主审,提出了不少宝贵意见,在此表示衷心感谢!

1998年,在山西省太原市召开的审稿会上,有关老师参加了本书的审稿工作,并提出了许多宝贵意见,在此一并表示感谢!

本书中凡成分、含量、浓度等以%表示的,一般均指质量分数(醇类的浓度以%表示的,指体积分数)。

由于编者水平有限,不妥之处在所难免,敬请大家批评指正。

编者

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 香料香精的分类和作用.....	(2)
第二节 香料香精的发展历史.....	(3)
第二章 香气分类	(9)
第一节 辨香的基本方法.....	(9)
第二节 香气的分类.....	(10)
思考题.....	(16)
第三章 天然香料的性质和用途	(17)
第一节 动物性香料.....	(18)
第二节 植物性香料.....	(21)
第三节 常见的天然植物性香料.....	(33)
思考题.....	(41)
第四章 天然香料的提取	(42)
第一节 水蒸气蒸馏法提取精油的原理.....	(42)
第二节 水蒸气蒸馏的方式.....	(45)
第三节 水蒸气蒸馏前的原料预处理.....	(47)
第四节 水蒸气蒸馏的工艺.....	(49)
第五节 压榨法提取精油的原理.....	(52)
第六节 压榨的方式.....	(53)
第七节 压榨法提取精油的工艺.....	(55)
第八节 浸提法制取浸膏和净油的原理.....	(58)
第九节 浸提方式.....	(61)
第十节 制取浸膏、净油的工艺.....	(64)
思考题.....	(69)

第五章 最常见的合成香料的性质和用途	(71)
第一节 青滋香(包括清香).....	(71)
第二节 草香.....	(78)
第三节 木香.....	(79)
第四节 蜜甜香.....	(80)
第五节 脂蜡香(包括醛香).....	(84)
第六节 膏香.....	(85)
第七节 琥珀香.....	(86)
第八节 动物香.....	(86)
第九节 辛香.....	(90)
第十节 豆香(包括粉香).....	(92)
第十一节 果香.....	(94)
第十二节 酒香.....	(95)
思考题.....	(96)
第六章 合成香料的制取	(97)
第一节 醇类香料.....	(97)
第二节 醛类香料.....	(114)
第三节 酮类香料.....	(142)
第四节 缩醛和缩酮类香料.....	(157)
第五节 酸类香料.....	(163)
第六节 羧酸酯类香料.....	(170)
第七节 内酯类香料.....	(194)
第八节 硝基类香料.....	(200)
第九节 杂环类香料.....	(208)
思考题.....	(219)
第七章 香精	(222)
第一节 调香概述.....	(222)
第二节 香精的基本组成.....	(225)
第三节 香精的调配.....	(228)

第四节	香精的调配工艺·····	(236)
第五节	香精的持久性、稳定性和安全性·····	(239)
第六节	日用香精的应用及配方·····	(244)
思考题	·····	(249)
第八章	实验 ·····	(250)
实验一	辨认天然香料的香气·····	(250)
实验二	辨认合成香料的香气·····	(250)
实验三	香基的调配·····	(250)
实验四	茉莉香精的调配·····	(251)
实验五	玫瑰香精的调配及加香·····	(252)
实验六	α -丁基桂醛的合成·····	(254)
实验七	苹果酯的合成·····	(255)
实验八	乙酸异戊酯的合成·····	(256)
附录	·····	(258)
一、	世界大香料公司情况介绍·····	(258)
二、	有关香气等级的实例·····	(258)
三、	部分香料的蒸气压和正常沸点·····	(259)
四、	测定香料物理常数和含量的标准·····	(261)
五、	部分食用香料的质量标准及毒性(FCC标准)·····	(279)
参考文献	·····	(280)

第一章 绪 论

人能看到五颜六色,摸出物体的长短、大小、粗细,听到节奏强弱的声音,尝出酸甜苦辣,闻出香臭。这是人体的视觉、触觉、听觉、味觉、嗅觉五种感觉器官对外界事物的感觉。

在谈到香料香精时,主要涉及嗅觉,其次是味觉。嗅觉、味觉分别是客观事物作用于鼻子、口腔,经过传递到达大脑产生感觉。比如,对鼻子来说,鼻腔上部有一个区域叫嗅觉部,表面有黄色的嗅粘膜,嗅粘膜中分布了感觉细胞和嗅神经末梢,嗅神经末梢具有许多嗅纤毛。嗅纤毛是嗅觉的接收器。

物质由分子组成。物质挥发出来的分子经扩散被吸到嗅觉部,嗅纤毛把接收到的刺激由神经末梢传递到大脑嗅中枢,使人产生嗅感觉。嗅觉器官所感受到的或分辨出的感觉叫气息。令人感到愉快舒适的气息称为香气。而香味是由嗅觉和味觉器官共同产生的感觉,令人感到愉快舒适的气息和味觉总称为香味。

香料是能被嗅出香气或尝出香味的物质。香料可能是一种化合物,也可能是多种物质的混合物;可以存在于生物体内,也可以由化学法或生物法制取得到。有些香料既存在于生物体内,又可以用化学法或生物法制取得到;甚至有的香料并不存在于生物体内,但已被人们制造出来了。

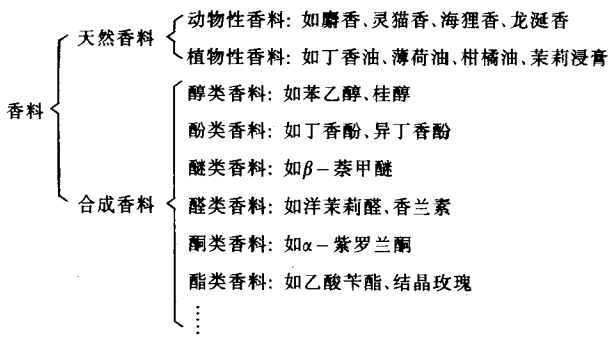
为了适应人们的喜好,把几种、十几种乃至几十种香料,按一定的比例调配成的具有一定香气类型的混合物,被称为香精。事实上,在产品加香过程中使用的大多是香精。调配香精的技艺称为调香。

第一节 香料香精的分类和作用

广义地说,香原料与香精统称为香料。生产香原料与香精的工业叫香料工业。狭义地讲,香料是指香原料,不包括香精。本书在谈到香料时仅指香原料,并用“香料香精工业”代替香料工业。

一、香料的分类

根据来源,香料可分为两大类:天然香料和合成香料。



天然香料是从香料动物和香料植物(体内含有香成分的动物和植物)的某些生理器官(如香囊、香腺、花、叶、枝、干、根、皮、果、籽等)以及分泌物经加工提取出来的含有香成分的物质,也就是通常说的精油、浸膏、净油、香树脂、酊剂、单离品等类物质。

天然香料大多是混合物,而单离品这一部分是化合物。单离品是从精油中分离出来的单一的物质,如从山苍子油分离出柠檬醛,从香茅油分离出香叶醇和香茅醛,从薄荷油分离出薄荷醇(即薄荷脑),从樟脑油分离出樟脑,从松节油分离出蒎烯,从丁香油中分离出丁香酚。单离品的主要用途是作化工原料,用来合成其它香料。在调香使用单离品时,要注明来源,如柠檬醛(单离自山苍子油),柠檬醛(单离自柠檬草油)。

合成香料是指用化工原料经化学和生物合成制得的发香物质。合成香料是单一的化合物。一种合成香料有一定的化学结构、化学性质和香气。

二、香精的分类和作用

香精整体的香气类型或格调叫香型。按香型，可把香精分为花香型香精和非花香型香精两大类。如玫瑰、茉莉、水仙、紫丁香、桂花等香精属花香型香精，而素心兰、古龙、皮革等香精属非花香型香精。

谈到香精的作用，可从两方面来说：

一方面，香精的使用面是比较广的。在化妆品、肥皂、洗涤剂、食品、烟酒、牙膏、塑料、橡胶、饲料等产品中都使用了香精。

另一方面，用少量的香精能生产出大量的为人们喜爱的加香产品。通常的加香产品中仅含0.2%~2%的香精。如1kg香精能用于生产67kg牙膏或100kg香皂、100kg膏霜、200kg糖果、500kg合成洗衣粉、1500瓶汽水、20000包香烟。

第二节 香料香精的发展历史

人类使用香料的历史源远流长。在人类还没有历史记载的时代就已经使用了香料，古代文明的国家如中国、埃及、印度、巴比伦都是使用香料最早的国家。

一、中国香料香精的发展历史

《香乘》中称“香之为用从上古矣”。在距今五千多年前的黄帝神农时代，人们采集树皮草根来驱疫辟秽，这是利用植物的香气来杀虫治病。那时对天然花卉的香气也有好感，用来敬神拜佛，清静身心，还用于祭祀、敬天、丧葬。后来又用于装饰、饮食和美容。

在夏商周时期，使用了香粉、胭脂之类的用品。有记载说：“纣烧铅锡作粉”，“胭脂起于纣”。

到春秋战国时期，在《孔子家语》中记有“人芝兰之室，久而不闻其香”的名句。那时妇女用的飞云丹是用水银作原料制得的。《齐民要术》中记有胭脂、面粉、兰膏、磨膏的配方，用白米黄粉代替铅华，这是一大进步。

汉朝以后，有外域进贡香料。唐明皇君臣多用沉檀、脑麝建亭阁。后周时期使用了蔷薇水，其实是植物的发香部分经煎制而成。宋元时期，对外贸易往来频繁，商贾云集的泉州成为海上丝绸之路的枢纽，从南海进口的商品中70%为香料。宋神宗十年在广州、宁波、杭州收购的乳香达177t。

一百多年前，我国仍拘泥于植物本身，用鲜花窰制花茶，制成桂花糕、玫瑰羹、檀香扇等制品。解放前，我国出口香料品种极少，仅有麝香、大茴香、肉桂、薄荷脑。解放后，除了发展天然香料以外，还发展了合成香料和调制香精，以上海、天津等城市为主要基地。在其它城市和地区已开设了香料、香精厂，较大的有南京香料总厂，桂林香料总厂，广州百花香料厂，浦城香料厂，昆明香料厂等。现在的主要产品有香豆素、二甲苯麝香、薄荷脑、洋茉莉醛、香兰素、茉莉浸膏、柠檬油、香叶油、薰衣草油、山苍子油等。

二、国外香料香精发展的情况

国外使用香料也很早。1897年开掘古墓，发现公元前3500年埃及皇帝曼乃斯墓中的油膏缸，缸内香膏至今还发香。公元前1350年埃及人沐浴时用香油或香膏，可能是用百里香、牛至、没药、乳香、甘松等香料拌以芝麻油、杏仁油、橄榄油等物质制成。古埃及人还用香料裹尸，石棺盛殓，百年启封，制成蜜人。也有用香料制作干木乃伊的。

公元前370年的希腊人处理香料植物用了浸提、吸附等方法。

希腊妇女也曾用香油沐浴。到公元10世纪,阿拉伯人经营香料,开始用蒸馏法从花卉中提出玫瑰油,并得到玫瑰水。

13世纪,意大利人马可·波罗来我国,十分重视香料。公元1370年出现了第一个用乙醇制成的匈牙利香水,可能是用迷迭香蒸馏得到的产品制成的。16世纪,葡萄牙人麦哲伦环球旅行到东方探索香料。自1420年出现了蛇形冷凝器,用于蒸馏以后,精油提取迅速发展,生产了肉桂、丁香、肉豆蔻、紫苏、迷迭香、薰衣草等精油。后来,又生产出了一批花油、果实油等,出现大批液体香料。

从18世纪开始,由于有机化学的发展和对天然香料成分及结构的深入探索,出现并促进了合成香料的发展。如:

1802年,合成了樟脑系列香料产品。

1825年,发现了香豆素。

1834年,硝基苯投入了市场。

1843年,合成了水杨酸甲酯。

1868年,合成了香豆素。

1869年,从胡椒碱开始合成了洋茉莉醛。

1876年,用愈创木酚合成了香兰素。

1888年,出现了人工合成麝香。

1893年,用柠檬醛合成了紫罗兰酮。

1896年,合成桂醛投放市场。

1928年,合成了环十五内酯。

1942年,合成了灵猫酮。

1948年,合成了麝香酮。

自20世纪60年代以来,先后合成了茉莉酮酸甲酯、二氢茉莉酮酸甲酯、月桂烯醇、柠檬腈、香茅腈、大茴香腈、香柠檬醛、女贞醛、玫瑰醚、各种麝香等新品种香料。

自20世纪70年代以来,科学技术有了很大的进步和发展,出现了精密的气相色谱仪、液相色谱仪、质谱仪、色谱-质谱联合

仪。发现了很多种新的香料化合物,从1967年的750种发展到目前的6000多种合成香料。

至于香精,17世纪已有了名叫La Poudreale Marechale香粉,全用植物性香料配制而成。18世纪查尔斯·李利制成了含香鼻烟,具有龙涎香、橙花、麝香、灵猫香、紫罗兰的综合香气,兼用了植物性香料和动物性香料。18世纪还有古龙水问世,它含有柑橘和药草香气,具有消毒杀菌作用,普遍用做盥用水,至今风行不衰。18世纪以前的调香全是使用天然香料,那时的调香称为自然派。合成香料出现以后,调配时使用了天然和合成香料,调出的香精具有一种天然的真实感,这时的调香被称为真实派。如1902年法国的Roger & Gallet公司使用紫罗兰酮为主的香精生产了Vera Violette香水。后来的调香师从自己的印象出发创拟香气,这时的调香叫做印象派。如“五月初的香水”给人以鲜花怒放的形象。第一次世界大战以后,调香师不光从自然界得到香气主题,而且从实际印象出发,加以发挥,表现记忆、感情、怀念、沉思等,这时期的调香被称为表现派。1944年Carvent公司生产的“我的印记”香水用的是青香的素心兰型香精,是表现派的一个代表。近年来人们倾向于表现派与真实派相结合的创作。

三、世界香料香精工业的现状

目前世界上有香料香精企业1000多家,产值超过100万美元的企业有300多家,主要的跨国公司有15家。

目前合成香料发展速度很快。20世纪50年代世界合成香料不足500种,到70年代增加至3000种,目前已超过6000种。合成香料的世界年产量已达10万t以上,而且平均每年增长7%左右。20世纪70年代初期,世界香料香精年销售额10亿美元,而80年代末期达到了80亿美元。

美国现有香料香精公司123家,其中较大的有23家。合成香料年产量超过3.5万t。天然香料年产量超过9000t,主要品种有薄荷

油、柏木油、柑橘油等。香料香精年销售额占全世界的25%，1980年为10.8亿美元，1990年为20亿美元。

日本的天然香料产量不大，仅年产二十多吨。但合成香料年产量超过1万t，品种超过400种。日本进口的香料主要是天然香料，约占进口总量的70%。主要从美国、巴西、中国进口柠檬油、柑橘类精油、依兰油及桂皮油等。日本最大的香料企业是高砂香料公司，主要产品是洋茉莉醛、薄荷脑、人造麝香等，另外还生产香精。日本近年来重点发展香精生产。

法国是欧洲生产天然香料和日用香精最早的国家。主要企业是罗纳-普朗克公司(Rhone-Poulenc S. A)，生产100多种合成香料，主要品种有香豆素、香兰素、苯乙醇、水杨酸酯类。

德国是欧洲最大的香原料进口国，以生产合成香料为主。较大的企业有哈尔曼-赖梅公司(Hearman & Reimer)，主要生产香料、香精、食用色素及医药中间体等。

英国是以松节油为原料合成萜类香料最发达的国家，能年处理 β -蒎烯4000t，年产1500t合成香料。以松节油为原料生产的单离香料和合成香料达200多个品种，主要产品有合成薄荷脑、葵子麝香、紫罗兰酮等。

四、香料香精发展的前景

尽管香料被人类利用了几千年，发展较快的还是最近的一百多年。可以预见，随着社会的进步，生产的发展，自动化技术的普遍使用和人们对美好生活的需求，香料香精会有更快的发展。

自然界有多种多样的动植物，有的尚未被利用，有的尚未找到利用的办法，甚至有的尚未被发现。从天然资源中提取香料是香料发展的一个重要方面。天然香料给人类以美好的印象，普遍受到欢迎。

在天然香料的开发过程中，人类凭借先进的仪器和技术会不断发展新的香料品种，甚至是含量微小的香料品种。这为人们用

合成方法来制取它们提供了方向。比如初步为人们了解的含氮含硫类香料就是例证。腈类香料的香域宽，强度高，持久性强，对外界条件的变化不太敏感，稳定性好，适宜于化妆品香精和皂用香精的制备。又比如，杂环类香料广泛存在于天然植物精油和熟肉类食品中，将来合成出多种杂环类香料，不仅满足人们对营养、安全的要求，还满足美味可口，不引起营养过剩的愿望。另外，随着化学工业的发展和物质结构研究的深入，会研制出更多的合成香料。

随着天然香料和合成香料的发展和香精应用范围的扩大，以及人们需求的提高，香精的品种、质量、数量也将提高，在闻香、调香的手段上会不断改进，自动化程度也将越来越高。

虽然目前我国香料香精在数量、质量上与先进国家有较大差距，但随着改革的不断深化，凭自己的努力，我们必将在不久的将来有较大的发展。我国幅员辽阔，有多种土壤和气候条件，天然资源丰富，为发展天然香料提供了有利的条件，对合成香料和香精的发展起着推动作用。

第二章 香气分类

第一节 辨香的基本方法

香气是香料的“灵魂”。对于学习或从事香料、香精工作的人来说，了解和掌握香料的香气是非常必要的，只有全面了解了香料、香精的香气性能、香韵、优点和应用，才能在进行香精调配过程中做到心中有数，运用自如，掌握好调香技艺，达到“辨香、仿香和创香”的要求。

(1) 首先是识别香料的香气。人们一般以日常生活中比较熟悉的具有花香、果香、木香、草香、辛香、酒香、豆香或动物香等实物作为参照香气，来描述某一类的香气特征。当然同一类的香气也可以呈现某些不同的香气特点，如甜香类既可以是花香(甜的花香)，也可以是木香(甜的木香)，也可以是果香(甜的果香)。经过不断地训练嗅觉，了解香韵，熟悉香气特征，提高辨香能力，达到能嗅辨各种香料的香气香味，评定其质量好坏。

在进行辨香时，需要注意以下几点：

① 对初学者，必须每天安排一定时间来认辨和熟悉香气。时间长短要根据样品香气强弱和特点以及嗅辨者的嗅觉能力来掌握。

② 要有适当的场所。要注意评辨场所的环境，房屋要通风良好，温暖而清静。避免在含有香气或灰尘等场所评香。进入室内不能穿有香工作服，室内不准吸烟。

③ 辨嗅时要用辨香纸。通常是用厚度适宜的吸水纸。纸条适用于液态样品。纸条宽1~1.5cm，长10~18cm，最好一端尖一些，以便在窄口瓶中蘸样。固态样品可用宽为8cm，长为10cm的

纸片。

④ 要有经过严格选择的标样。标样要选择新鲜的，并应详细标明品种、地区、工艺、等级等。装标样的容器瓶最好是深色的玻璃小瓶，在15℃避光条件下保存，到一定时间要更换。

⑤ 辨嗅时如香料浓度过浓，嗅觉易饱和、疲劳甚至麻痹，因此有必要将香料用纯净无臭的95%乙醇或邻苯二甲酸二乙酯稀释到1%~10%，甚至更淡些来辨别。

⑥ 在辨香时要在辨香纸上写明被评辨对象的名称、号码，甚至日期和时间。纸条一头浸入香料中，蘸上1~2cm香料。如用纸片，可将少量固态样品置于纸片中心。嗅辨时，样品不要触及鼻子，要有一定的距离。

⑦ 在进行辨香时必须作详细记录。如香韵、香型、香气强度、持久性、稳定性、安全性、头香、体香、基香挥发情况以及嗅辨评香个人体会等。

(2) 运用辨香的知识，进一步辨别每种香精的类型、配方格局和香精中主要原料成分及其大致的比例，达到能够模仿天然或加香产品香气的要求，提高仿香能力。

(3) 要经常注意和熟悉各种香料的理化性质、使用范围、香气浓度变化以及它们在调香过程中或调香后可能产生的后果。

第二节 香气的分类

从事香料香精工作的人经常要使用几百种甚至千余种的香料，这些香料各有不同的香气特征、香气强度、理化性能等，为了在工作中便于进行仿香和创香，对香料进行香气分类是很有必要的。对初学者来说，香气分类更是不容忽视的基本知识。现在国内外文献中记载的香气分类论述各有所长，有的在调香工作中较实用，有的则较抽象笼统，较难掌握。

现将国内外对香气分类的方法作一简单介绍。