

化 工 商 品 学

香 料

7073

3

上海化工原料采购供应站

化 工 商 品 学

香

料

江苏工业学院图书馆
藏书章

上海化工原料采购供应站

內 容 提 要

本書內容包括概論、天然植物芳香油、人造香料和調合香料四大部分，概論部分全面介紹香料的意義、應用、分類、包裝、貯運等問題。天然植物芳香油、人造香料和調合香料三章介紹它們所屬範圍內的各重要香料商品。每一種商品都占單獨一節，從名稱、特性、化學組成、來源、製造方法、規格、用途等几方面來敘述。

本書是化工商品學的一種，可作為商業院校和具有初中以上文化水平的化工商業人員閱讀參考之用。

目 录

第一章 香料概論	1
一 什么是香料	1
二 香料的应用	2
三 香料的分类	4
四 香料的包装和儲运	6
第二章 天然植物芳香油	10
一 薰衣草油(附穗薰衣草油及合薰衣草油)	10
二 丁香油	14
三 山蒼子油	16
四 桂油	17
五 茴香油	19
六 樟腦油	21
七 芳樟油	25
八 玫瑰油	28
九 香叶油	29
十 黄樟油	31
十一 檀香油	32
十二 薄荷油	34
十三 香茅油	37
十四 柏木油	39
十五 橙叶油	40
十六 桔子油	42
十七 瘋茅油	43
十八 留兰香油	45
附: 浸膏和香树脂	46

第三章 人造香料	48
一 醇类	48
1. 香草醇	48
2. 苯甲醇	50
3. 苯乙醇	52
4. 苯丙醇	54
5. 桂醇	55
6. 薄荷脑	57
7. 柏木脑	59
8. 松油醇	60
9. 香叶醇	63
10. 芳樟醇	65
二 酯类	66
1. 乙酸芳樟酯	66
2. 乙酸苧酯	68
3. 乙酸苯乙酯	69
4. 丁酸乙酯	70
5. 丁酸丁酯	70
6. 戊酸戊酯	71
7. 乙酸松油酯	72
8. 邻氨基苯甲酸甲酯	73
9. 安息香酸苧酯	74
10. 柳酸甲酯	76
11. 柳酸戊酯	77
12. 结晶玫瑰	78
13. 香豆素	79
三 醛类	80
1. 香草醛	80
2. 羟基香草醛	83
3. 苯甲醛	85

4. 苯乙醛	88
5. 香兰素	89
6. 桂醛	95
7. 檸檬醛	97
8. 大茴香醛	100
9. 甲位戊基桂醛	102
10. 洋茉莉醛	104
11. 十四醛	106
12. 十六醛	107
13. 十八醛	108
14. 十九醛	109
四 酮类	110
1. 酮麝香	110
2. 苯乙酮	111
3. 紫罗兰酮	112
4. 甲基紫罗兰酮	115
5. 乙位紫罗兰酮	118
五 醚类	120
1. 二苯醚	120
2. 乙位蔡甲醚	122
3. 乙位蔡乙醚	123
4. 茴香脑	124
六 酚类	125
1. 丁香酚	125
2. 异丁香酚	126
七 其他	128
1. 二甲苯麝香	128
2. 葵子麝香	131
3. 吡嗪	133
第四章 調合香料	136

第一章 香料概論

香料的应用很早。但是关于香料的有系統的科学研究，因为限于物质的和技术的条件，到目前为止，还是比较“年輕”的。在这个科学領域里，还有许多沒有經過探寻和开垦的园地，值得我們去搜索和研究。

我們的国家是使用香料最早的国家之一，有着最丰富的天然香料的資源；我們正在大規模发展的重工业，又給合成香料的发展提供了有力的保证条件。香料工业在我們国家里虽然誕生得很晚，但却具有极其光明远大的发展前途。为了在学习具体商品以前先了解一些有关香料的基本知識，这里先介紹一下香料的定义，应用史，分类，以及儲运的条件等等，希望有助于今后的进一步研究。

一 什么是香料

簡單的說：香料就是“香”的原料，是我們用以发生芳香的物质。这类物质，經過人类千百年来发掘和不断的研究改进，已經有了非常繁多的品种。

物质为什么能发生“香”？这是一个直到現在还不断有人研究，但迄今未能得出肯定的結論的問題。

一种較普通的說法是：发香的物质的分子結構中必須具有双鍵，羟基，醛基，酮基，酯基，氨基，亚硝基等香基 (Osmophore)；并且具有相当的揮发性和脂肪体可溶性 (Lipoid soluble)。

当物质的微粒由于揮发到达鼻孔并且溶解在嗅神經附近的粘液里以后，嗅神經的末端受到刺激，就使脑部产生了“香”的感觉。物质微粒对嗅神經的刺激，被认为是帶有香基的物质分子在粘液

里起化学反应的结果。

然而,近几年来,上述的香化学理论(Osmochemical theories)已逐渐被振动理论(Vibration theories)所代替,后者认为香味被嗅觉器官所感觉,正如光波和音波之于视听;香物质的分子由于电子的振动将电子波传达到嗅觉器官,不需要分子互相接触。

不论我们感觉到“香”是物理的,还是化学的作用;可以肯定的是:能发生香的物质必须具有一定的结构,而且,香味和芳香物质的化学结构间也有极其密切的关系。

因此,研究香料的科学大部分离不开化学的范畴;在商品中,香料也归在化学原料一类里。

二 香料的应用

古代文化的发展,主要是以中亚细亚为中心,向五个方向延伸:西南以埃及为主干,南偏西以巴比伦为主干,东南以印度为主干,东北以中国为主干,西偏北以希腊为主干延伸到罗马。香料的历史也就是从这几方面开始的。埃及在公元前1350年已经知道使用香料,懂得香料能溶解于油脂的性质;在公元前370年希腊的著作里,已经指出了许多种现代还在使用的植物香料,并且也提出了“吸收”和“浸出”的制取香料的方法。

中国的文化发源地是黄河流域,而香料的使用在周朝,战国时代已经达到了湘、桂,后来延伸到粤、越地区。屈原的离骚九歌里有“奠桂酒兮椒浆”;庄子的:“桂可食故斧伐之”和苏秦的:“楚国之食贵于玉,薪贵于桂”等词句,证明在公元前桂皮已经是众所周知的香料。中世纪以后,欧亚间的贸易逐步开展,香料成了当时商人搜求的主要对象。由于植物香料的不便于搬运和储藏,从植物香料提取精油的方法逐渐被发现和采用。在16世纪后,天然精油的制取有了较普通的发展。由于精油运输便利,价格低,使用便利,推广了香料的使用面。这在香料史上是一个值得记录的进步。但也就是为了对于香料的无厌的欲望,西班牙、葡萄牙对于盛产香料

植物的南洋各島进行了罪恶的掠夺。而此后荷兰,英国,法国紛紛侵占爪哇,苏門打拉,南非,印度,和非洲东岸各島,摩洛哥,阿尔及尔——等地,种种罪恶的殖民統治的开始,香料是引誘他們的一个重要項目。

虽然有这么长的历史,香料的研究和制造在十九世紀才随着有机化学的昌明开始有了真正的发展。人們开始通过化学分析去找寻各种香味的根源,認識它,并且尝试去制造它。合成香料工业诞生了。我們不但可以从植物、动物,还可以从煤膏产品得到产生芳香的各种物质。从此以后,香料的来源更广阔,品种更多,价格也更低廉。新的科学成就使香料由少数統治者的奢侈品,嗜好品,变成了多数人的生活必需品。我們每个人都在使用着香料——我們用的牙膏,肥皂,吃的糖果,糕点,喝的酒和汽水,吸的香烟,以至雪花膏,万金油,滴滴涕……都离不了香料。

香料除了能够发生芳香,誘发人类精神上的愉快和兴奋以外;还具有制止細菌发育的强大的力量,是防腐、消毒的良好药剂,如以苯酚系数 (Phenol coefficient) 来代表它們的杀菌力,几种常用的香原料的苯酚系数如下:

月桂油	5.7
熏衣草油	4.9
檸檬油	2.9
丁香油	18.0
紫罗兰酮	2.0
丁香酚	14.4
黃樟油素	10.8
薄荷脑(4% 溶液)	5.1
茴香脑(2% 溶液)	27.6

由此可見,一般香料通常均具有数倍至数十倍于苯酚的杀菌能力。

此外,很多种香料在医药上是良好的驅虫,祛风,鎮定神經或兴奋药剂。

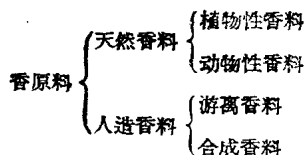
香料是人类生活中不可缺少的,随着人民生活水平的提高,我

們需要更多和更好的香料。

三 香料的分类

在化工商品中,被广泛地称为“香料”的,是指能发生芳香制成品而言,这种制成品可以分为两大类:香原料和香精(又称調合香料)。

(1) **香原料**: 根据来源的不同,可以分天然香料和人造香料(又称单体香料)两大类。前者又可分植物性香料和动物性香料两类;后者又可分为游离香料(Isolates)和合成香料(Synthetics)两类。



(一) **植物性香料** 是用植物的花、叶、枝干或果实作原料制成的。其中絕大部分是揮发性油类,称精油(或芳香油)。如香叶油,丁香油,檸檬油,玫瑰油……等。此外,还有浸膏,是将植物的芳香成分用溶剂浸出后再除去溶剂的濃厚膏状物。如茉莉浸膏和白兰花浸膏。香膏是混有天然精油的树脂,是把植物砍伤,使树脂和油渗出,收集起来的产品。象秘魯香膏,吐魯香膏等。

在香料商品中,还有“无萜天然精油”(Terpeneless essential-oil),“純油”(Absolute),“明膏”(Clair)等名目。这是上述植物香料的加工品,无萜油是除去了天然精油中香味和溶解度較差的萜类的油,最常見的是无萜檸檬油和无萜甜橙油。“純油”則是将浸膏再用酒精浸提,溶出其芳香成分,再除去酒精后所得的油。由于价格昂貴,国内极少应用。“明膏”是加工除去深暗色泽和杂质的香膏,如賴伯当明膏(Labdanum clair)。因此,凡是在通常的名称上注有“无萜”,“純油”字样的天然精油,它的香味品质,和价格都要較原来的精油(或浸膏)高出很多;明膏或注明“无色”(incolor)

的香膏也比一般的香膏貴。

植物性香料的品种非常多。除了直接用来做香料以外，又是游离香料的原料。例如薄荷油、香叶油，除了直接用于調配調合香料以外，又是提制薄荷脑和玫瑰醇的原料。我国香料植物的蕴藏十分丰富，解放后由于党和政府的重視和大力扶植，我国的精油产量已跃居世界第一位。

(二) 动物性香料 品种很少，在香料工业中应用的只有麝香(Musk)、灵猫香(Civet)、海狸香(Castoreum)及龙涎香(Ambergris)四种，其中除龙涎香是鯨的病态分泌物外，其他三种都是哺乳动物生殖腺的分泌物；在用酒精浸取和稀釋后均具有濃烈香气，且不易消散或揮发，是名貴的賦香和定香剂，但由于价格昂貴，一般仅用于高級調合香料中。动物香料中应用較广的麝香是我国西藏、西康等地的特产，产量占世界麝香总产量的80%左右。

(三) 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的較純的香成分。它虽然以組成复杂的精油作原料，但本身只有一种主要成分，所以它与合成香料同属于单体香料，在有机合成化学工业尚未充分发展的时候，游离香料可以說是我国香料工业的基础——目前国内生产的多种人造香料主要以从精油中分出的游离香料为原料。例如从香草油中分离出来的香草醛是制造經基香草醛，香草醇和各种香草酯类的原料；香叶醇是制造香叶酯类的原料。从桂油中提取出的桂醛可以制造桂醇，桂酸，溴化苏合香烯和各种桂酯及桂酸酯类；从瘋茅油或山蒼子油中提取出来的檸檬醛可以合成紫罗兰酮和甲基紫罗兰酮；从茴香油中提取出来的茴香脑可以合成茴香醛和茴香醇；从大叶樟油中得到的黄樟油素又是合成香兰素和乙基香兰素的原料。

(四) 合成香料 是用煤焦油产品，游离香料或其他化学原料用化学方法合成的单体香料。这类香原料随着近年来有机化学的发展有极快的进展。合成香料虽然問世最晚，但品种繁多，价格較廉；因此它是香原料中最有远大前途的一类。

(2) 調合香料 調合香料在商业上称香精，是用几种到几十

种香原料混合调配而成的产品；部分产品中还加有一定数量的稀释剂(如食用香精和烟用香精)，调合香料是香原料的制品，因为香原料大都香气峻烈，不宜单独使用；必须在适当调配后才能得到符合要求的产品。目前调合香料按照用途可以分为化妆品香精，皂用香精，食用香精，烟草香精等四大种。

四 香料的包装和储运

香料都是有机化合物，或是它们的混合物。除了少数人造香料是固体结晶，浸膏和香膏(树脂)是厚浆状物以外，大都是油状液体。一般都难溶于水，易溶于醇、醚、苯、油脂等有机溶剂里。香料都容易挥发，并且能燃烧(但并不都是易燃的危险品，这将在后面作较详细的说明)。对空气、日光和热的抵抗力很差，有些香料还不宜剧冷。因此，在包装和贮存不恰当时容易变质——发生氧化、聚合、分解、异构化……等等化学变化。

往往只有极微小的改变，有时甚至是用分析方法也找不到的改变都会使香料的质量变坏，影响香料应有的优美香气，所以在经营香料商品时，对包装和贮存，运输条件应给予极大的重视和注意。

(1) 容器

香原料的容器一般有下列几种：

(一) 镀锌铁桶(即白铁桶) 容器 200 升，大都用以装贮数量较大，价值不过分昂贵的精油或液体人造香原料；如山苍子油、芳樟油、香草醛、松油醇等等。

(二) 镀锡铁听(马口铁听) 一般是容量 19~20 升左右，有 1、5、10、15 升大小的方形听，这种容器适于装大多数种类的液体、固体或浆状香原料，在国内应用很广。

(三) 铝瓶或铝听 最大的容量在 25 升左右，是最好的香料容器，因为即使用旧以后它也不会象上述两类容器一样地因镀层剥落生锈，影响香料的品质，除一级醇以外几乎所有的香料都可以

儲藏在鋁質容器中。

(四) 玻璃瓶 容量从 0.5 到 45 升; 10 升以下的多为有色玻璃瓶。所有的香料都可以用玻璃瓶裝貯, 应用广泛。它的缺点是易碎和透光, 因此在貯藏和运输需要注意; 也不宜裝貯忌光的香料, 如各种醛类、异丁香酚、苧醇、香草醇和乙酸芳樟酯等。

(五) 紙袋或塑料袋 外套板箱或木桶, 用以裝貯固体香原料, 应用不广。国产香原料苯乙酸是用紙袋裝, 进口香原料如香兰素, 香豆素, 人造麝香等常裝塑料袋。

香精(調合香料)的包装容器比較簡單一致: 国产香精 0.5 公斤的一律为有色玻璃瓶裝, 5 公斤以上的一律用鍍鋅铁听裝貯。

所有貯存香料的容器必須潔淨干燥; 铁制容器(包括鍍錫和鍍鋅的)必須沒有銹斑; 并須保证沒有任何杂味。

(2) 裝灌和包装

所有裝盛香料的容器必須尽可能的密封, 因为香料都能因揮发而造成損失(重量減輕); 也能因此使不同香料的香味混杂, 影响质量; 同时, 有許多香料如各种醛类、异丁香酚和香草醇和含有大量这类成分的精油等对空气的作用都不稳定, 如容器不很好密封, 由于空气进入容器, 也会引起变质。而且, 从沒有密封的容器中揮发出来的香料的蒸汽無論在貯藏或运输中都是危害安全的。

凡是易与空气作用的香料除了应密封外, 还須尽可能地把容器裝滿。但为了防止内容物因受热膨脹引起容器破裂起見, 产品在裝灌时应裝至容器的 95~97% 为止。

如欲完全不与空气接触时, 可用二氧化碳逐出容器內的剩余空气, 这样, 易与空气中的氧作用变质的香料, 可以多貯存一些时日。

(3) 儲藏

(一) 精油中含萜量高的(如檸檬油、甜橙油)和萜类人造香料(如松油精)易在空气被氧化成树脂状粘稠物质, 使香气变劣。光綫的影响可能不大; 但不宜受潮。应儲藏在阴涼地方, 保证封口严密, 勿与氧化剂接近。

(二) 精油中含醇量高的(如香叶油)和人造香料中的各种醇类(如香叶醇、桂醇)一般较为稳定,可以久储不变。但低分子醇(如辛醇)易氧化,忌多与空气接触,忌光线照射,忌酸,尚能抗弱碱。

(三) 含醛量高的精油(如薰衣草油、桂油等)和人造香料中的醛类均不稳定,极易氧化成酸(固体商品如香兰素较稳定)。也有能自动转位或环化的;或在光与热的作用下聚合成高分子物的,有些低级醛如 C_6 醛至 C_{12} 醛过冷亦能缩合。故本类商品的储藏温度不宜过高或过低;内容物应一次用完;不宜久储。如必须存放较长时间,可用品质优良的乙醇冲淡至 50% 左右。本类商品忌光、热、冷、空气、酸、碱。

(四) 酮类香料较醛类稳定,但亦忌光和热。

(五) 苯乙酸、桂酸、丁酸等忌装铁容器。

(六) 含酯量高的精油(如薰衣草油、香柠檬油等)和酯类人造香料易水解,尤以甲酸酯类为甚。忌潮湿、酸、碱。

(七) 含酚量高的精油(如丁香油)和酚类人造香原料遇铁极易变色;忌光、热、铁容器和碱。

(八) 醚类如二苯醚、乙位萘甲醚等忌光,长期储存易变色。

(九) 卤素化合物如溴代苏合香烯,遇光或储藏过久会析出溴素,应注意防止容器被腐蚀,忌光。

(十) 杂环类化合物如吲哚,忌光。

香原料的贮存保管虽然有上述各种应注意事项,但它对外界并没有太大的危险性。一般香原料都不是剧毒品,腐蚀品,或易爆炸品。虽然都可以燃烧,但十分易燃的香原料却不多。闪光点在 80°F 以下的常用的香原料只有下列几种:

醋酸乙酯	甲酸戊酯	醋酸丁酯
醋酸戊酯	丙酸乙酯	戊酸乙酯

香精的储藏条件一般与上述香原料相似,忌光、热、铁器、水分、酸、碱,应密封置阴暗处。一般说来,香精不易变质,而且储存日久,香气愈和醇。

香精的危險性能主要看它所含的組成原料。当然，它沒有劇毒，腐蝕性和爆炸性。一般說來食用香精和烟用香精因為含有多量酒精，並且含有閃光點較低的酯類，可以作為易燃品貯存和運輸，其他象化妝、皂用等香精不是易燃危險品。

(4) 几种处理含杂或外形不正常的香料的方法:

(一) 水分 香原料应不含水分，混入水分的香料(包括精油和液体人造香料)如是少量可加入无水硫酸鈉振搖，放置一定時間后，過濾。大量的油最好用高速离心机脫水，效果最佳。否則也可以加入食鹽，攪拌，放置后，先吸出上层澄清无水的香料，下层渾濁物质再行過濾。

(二) 树脂状物质 香原料貯存日久生成的树脂状物质，可用冷冻法除去。

(三) 变色 含酚高的香原料遇金属杂质变色后，可加入酒石酸粉末使与有色物质結成鉻盐后除去。

(四) 含有溶剂的香精 遇冷后，会因为香原料在这类溶剂中溶解度减少而呈現混浊；只要略加溫热或在使用时加一些酒精就可以，并不影响使用。

第二章 天然植物芳香油

一 熏衣草油

〔概述〕 熏衣草油 (Oil of lavender) 是唇形科植物 *Lavendulavera* 及其变种的新鲜花朵经蒸汽蒸馏而得，主要产地是法国南部：市場上所謂白山熏衣草油 (Oil of Lavender Mont Blanc) 即系法国地中海沿岸一带的产品，原系野生，现已广泛种植，意大利、苏联、匈牙利、美洲、澳洲、非洲等地均有生产，但品质均較白山产品差。

熏衣草是常綠小灌木，叶为狭披針形，穗状花序，由藍紫色小花集成。第一年及第二年生长的花含油极微，但仍須按时仔細刈割。第三年后含油量逐渐增高，一般得油量約在 0.5~1.0% 左右。在花盛开时，精油之得量与油中主要成分乙酸芳樟酯之含量較高，故在收获时应注意选择盛开的花序，每日收获一部分进行加工。

除精油外，法国亦有用溶剂萃取所得之熏衣草浸膏和白浸膏加工精提而得的純油供应市場。

〔物理和化学性质〕 熏衣草油是淡黄色或黃綠色的液体，具有清新愉快之熏衣草花香气，其理化性质如下：

(1) 法国产品

比重 (15°C/15°C) 0.880~0.896

旋光度 $-3^{\circ} \sim -11^{\circ}$

折光率 (20°C) 1.458~1.464

含酯量 (以乙酸芳樟酯計) 30~62%

溶解度 一般能溶解于 2~3 倍容积的 70% 乙醇中

市場上之法国产熏衣草油分三級，按乙酸芳樟酯含量的多少区别其高下：

甲、含酯 50%

乙、含酯 38~42%

丙、含酯 30~35%

(2) 苏联产品

	苏联药典规格	产品举例
比重	0.877~0.896	0.881
折光率(20°C)	1.460~1.470	1.4643
旋光度	-3°~-9°	-6°53'
含酯量	(以乙酸芳樟酯计) 35%以上	37.2%
酸值	小于 1.0	
酯值	大于 100	

(3) 美国产品

	美国药典规格	一般产品举例
比重(25°C/25°C)	0.875~0.895	0.876~0.884(25°C)
折光率(20°C)	1.4590~1.4700	1.4615~1.4656
旋光度	-3°~-10°	-5°56'~-8°7'
含酯量	35%以上	32.7~42.1%

(4) 英国产品

	英国药典规格	一般产品举例
比重(25°C/25°C)	0.875~0.895	0.882~0.907
折光率(20°C)	1.459~1.474	1.4630~1.4730
旋光度	-5°~-13°	-5°~-11°
含酯量	7~14%	8.0~18.0%
酸值		0~3.0
溶解度		在 10 倍容积的 70% 乙醇中常不 能清澄溶解

一般商品檢驗以香味与含酯量的測定为主; 比重, 折光亦同时測定作为参考。