我国互叶白千层(精)油的质量标准

张孝祺 1 ,白懋嘉 2 (1. 广东省农业科学院 农业生物技术研究所,广东 广州 510640; 2. 南宁万家辉香料有限公司,广西 南宁 530022)

[摘 要]互叶白千层树从澳大利亚引进我国后,由试种发展到目前初步形成"互叶白千层产业"已近二十年了。该产业的基础产品——互叶白千层(精)油的质量标准近十年来经历了引用澳大利亚或国际标准,起草和制定我国各级标准,到比较完善提出、公布和实施地方及国家行业标准的过程,从而初步统一、规范地建立了我国互叶白千层(精)油的质量标准体系。

[关键词]互叶白千层;茶树油;质量标准

[中图分类号]TQ [文献标识码

[文章编号]1007-1865(2011)04-0003-02

The Quality Standards of Oil Products from Melealeuca Altemifolia in China

Zhang Xiaoqi¹, Bai Maojia²

(1. Agri-biotechnical Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640; 2. Nanning Manylike Spices Co., Nanning 530022, China)

Abstract: An industry of *Melaleuca alternifolia* production has been eventually established in China for nearly 20 years after the introduction from Australia and the trial cultivation of this species for years. During the early period of about ten years, Australian or international standards for the extracted oil from melaleuca were used for references. After that we started trying to establish our own standards suited for different level produces. Nowadays we have succeeded in the establishment of a national common standard system for this extracted oil.

Keywords: melealeuca altemifolia; tee tree oil; quality standard

互叶白千层(Melaleuca alternifolia)是桃金娘科白千层属多年生木本植物,原产澳大利亚,喜生于温暖湿润地区。互叶白千层主要的用途是以植株生物料为原料提取芳香油,国际市场把这种芳香油的商品名称之为茶树油(Tea tree oil)。有文字记载于1993年我国广东高要率先从澳大利亚引种进行生产性试栽,而后云南、广西、广东、福建各省也相继在北回归线一带开展了生产性种植。近二十年来几经周折,目前经不完全统计,全国现有种植总面积为8800多亩,年均亩产生物料2.5t,总产原油为120t左右,初步形成了我国较稳定初级的互叶白千层产业。

近十多年来因互叶白千层(精)油具有天然、无毒、芳香和广谱抑杀菌等特性,国内外除了在日化、医药、化妆品、卫生等行业继续扩大使用外,以色列、美国还在有机杀菌剂农药方面开始大量使用,使(精)油价和需求量均呈上升状态,但对(精)油的质量要求也提高了。生产实践表明,十几

年来影响该产业发展的因素除市场、资金与经营方式外,就生产技术性因素而言栽培品种的选择和质量标准的统一是决定性的,其中又以该产业的基础产品——互叶白千层(精)油的质量决定了产品价值与市场前景。所以制定和实施符合我国实情的(精)油质量标准将有力地推进该产业的发展和与国际市场接轨。

1 发展初期引用的国外标准

在 2000 年以前我国生产的互叶白千层(精)油的质量标准一直引用国外标准,如包括澳大利亚标准(2782-1985),美国精油 协会 (EOA) 标准 和国际标准 化组织 (ISO) 标准 (ISO4730-1996)。但国外各标准对(精)油中的生物活性主成份松油烯醇-4(Terpinen-4-o1)和 1.8 桉叶油素(1.8 cineole)等存在较大差异(见表 1)。这对我国接触互叶白千层(精)油时间不长的生产和经营者来说很难参照执行。

表 1 澳、美、国际标准化组织制定的互叶白千层(精)油主要成份标准

Tab.1 Major components of the standard of melealeuca alternifolia tee tree oil in Australia, the United States, the International

 Organization for Standardization

 主要成份名称
 澳大利亚(2782-1985)
 美国(EOA)
 国际标准化组织(ISO4730-1996)

 松油烯醇-4(Terpinen-4-ol)
 ≥35
 ≥30
 ≥30

 1.8 桉叶油素(1.8 cincole)
 ≤4±2
 ≤10
 ≤15

2 因地制宜地制定我国互叶白千层(精)油的质量标准

2.1 我国互叶白千层(精)油生产实际与国外标准的差异

互叶白千层(精)油是由互叶白千层树的嫩枝叶等生物料蒸馏而得,试验显示,(精)油的质量除与品种有直接关系外,还与栽培技术及自然生态环境有很大关系。该植物原产澳大利亚昆士兰及新南威尔士南回归线一带,引进我国北回归线一带种植后发现,同一品种在不同地区所产(精)油的质量有明显差异(见表 2)。

又如据作者亲历2006年11月广东一家公司对澳大利亚出口(精)油时,澳方提出的从生物料中一次性提取(精)油的工业和化妆品级质量标准竟然大大高于其澳标(2782),美标(EOA)和国际标准(ISO4730)(见表3)。这样的标准在我国自然条件下很难从田间生物料中可提取达到,在生产中要实现外商的标准

除非对原油进行二次精炼,从而加大生产成本,否则只能压价出售,给我国生产企业带来很大的难度和损失,其原因就是没有根据我国的生产实际科学地制定出适宜我国互叶白千层(精)油生产的质量标准,使前期的互叶白千层(精)油生产和贸易带来问题和被动。

来问题和被动。 2.2 制定我国互叶白千层(精)油地方及行业标准的基础及过程

我国从 1993 年开始在广东高要进行生产性引种后,十七年来经过消长变迁,国内目前主要有九家在云南、广西、广东和福建种植提取(精)油的生产企业;形成总面积 8800 多亩;平均年产生物为产 2.5 t,最高发现可达 6 t;年总产原油 120 t左右规模的"初级互叶白千层产业"(见表 4)。这期间不少科研单位如广东林科院于 1993 年申请,1995 年获"互叶白千层芳香油提取和利用"省重点课题,广西林科院、广东农科院生物所也先后开展了相关研究和探讨。据不完全统计,全国各科

技刊物已先后发表近 200 篇互叶白千层树栽培及(精)油方面的论文。根据企业和市场需求,2003 年 5 月 22 日,广东林业局科学技术与对外合作处率先下文"粤林科外函[2003]7 号"征求对《互叶白千层精油、松油醇-4 型茶树油》地方标准的意见函,并委托广东省林化产品质量检验站起草了"广东省地方标准《互叶白千层精油、松油醇-4 型茶树油》标准"的征求意见稿。2003 年 12 月广东省质监局组织专家参照国际标准

(ISO4730-1996) "白千层精油、松油醇-4 型(茶树油)" 英文版 和澳大利亚茶树油标准(英文版),通过评审批准了对保证和提高广东互叶白千层(精)油产品质量及经济效益十分重要的"广东省互叶白千层[Melaleuca alternefolia(Maiden et Betche)Cheel]精油松油醇-4 型(茶树油)"地方标准。该标准 2004 年 1 月 20 日由广东省质量监督检验检疫局发布,2004 年 2 月 20 日开始实施,标准号: DB44/T177-2003。

表 2 澳大利亚与我国各地产互叶白千层(精)油主要成份对比(2000~2001年)

Tab.2 Ingredients comparison of melealeuca alternifolia tee tree oil in Australia and China %

主要成份名称	产地				
工安风忉石桥	澳大利亚	广东	福建	云南	
松油烯醇-4(Terpinen-4-o1)	35.57	34.36	33.87	32.82	
y-松油烯(y-Terpinene)	22.14	22.13	20.98	21.41	
α-松油烯(α-Terpinene)	10.53	10.98	10.70	7.57	
1.8-桉叶油素(1.8cineole)	2.49	2.87	2.63	2.19	
对伞花烃(p-cymene)	3.14	3.83	3.42	5.16	
α-松油醇(α-Terpineol)	3.64	2.42	2.51	3.53	

注: 国内外数据为 2000~2001 年 5 次试验值取平均数。

表 3 澳大利亚客商提出的工业与化妆品级互叶白千层(精)油标准(2006年)

Tab.3 Industry and cosmetic grade Standard of melealeuca alternifolia tee tree oil by Australian customers

140.5	industry and cosmette grade stand	ara of mercareaea artenmena tee tree on by Hastranan easterners		
	主要成份名称	工业级(Industry)	化妆品级(Cosmetic)	_
,	松油烯醇-4(Terpinen-4-o1)	>37	>39	
	y-松油烯(y-Terpinene)	20	20	
	α-松油烯(α-Terpinene)	10	10	
	1.8-桉叶油素(1.8cineole)	<5	<3.5	
	对伞花烃(p-cymene)	<5	<3	

表 4 我国从事互叶白千层树种植生产的企业统计(2010.12)

Tab.4 Business Statistics of melealeuca altemifolia trees planting in China

顺序	企业名称	地点	面积/亩	产油/t	备注
1	云南潞西绿洲茶油树发展有限公司	云南德宏潞西市	2000	44	
2	南宁万家辉香料有限公司	广西南宁	1500	30	
3	广州金晖经济发展有限公司	广州从化	500	13	
4	广东美林生态农业科技发展有限公司	广州花都、河源	2500	_	新种
5	广东河源市富阳生态农业发展有限公司	广东河源	1000	_	新种
6	广东怀集联非茶油树种植场	广东怀集	400	7	
7	广东高要蚬岗茶油树种植场	广东高要	150	2	
8	广东惠东多祝茶油树种植场	广东惠东	150	2	
9	福建耕豪农业发展有限公司	福建、龙岩	500	16	
10	其它零星种植户	广东河源、清远、海南	100	2	
合计			8800	116	

随后于 2007 年 10 月由中国轻工业联合会组织了上海、广东、南宁多家研究所、检测站、大专院校和企业起草了我国轻工行业标准"茶树油(互叶白千层精平共处五项原则油、4-松油醇型)"。2010 年 4 月 22 日由中国轻工业联合会提出,由中华人民共和国工业和信息化部发布了国家轻工行业标准《互叶白千层(精)油、4-松油烯醇型茶树油》标准,2010 年 10 月 1日实施,标准号: QB/T4002-2010。

3 初步建立了我国的互叶白千层(精)油质量标准体系

从 2003 年开始,用了八年时间在参照吸取国际标准 (ISO4730-1996)的基础上,结合十七年来我国的生产实际与研究探索成果,终于先后完成了我国互叶白千层(精)油的广东地方标准及国家轻工行业标准,初步建立了我国互叶白千层(精)油的质量标准体系(见表 5、6)。

构成我国互叶白千层(精)油质量标准体系的三个标准(国际标准、国家行业标准和广东省地方标准)中各基本指标无大差异,表现在对(精)油重要成份中的活性生化成份松油烯醇-4均>30%、无变化,比较符合我国生产的实际情况。对 1.8 桉叶油素来说,我国的地方标准和行业标准最高均不超过 5%,表现出严格于国际标准。次主要成份对伞花烃和柠檬烯二项以国家行业标准最为严格,最高不超过 8%和 1.5%,表明 2010

年公布的我国行业标准高于国际和广东地方标准。

4 小结与讨论

在我国用了近二十年的时间初步形成互叶白千层(精)油产业的过程中,用了八年时间初步建立了我国互叶白千层(精)油的质量标准体系。可以说这个体系由目前的国际标准(ISO4730-1996);广东地方标准(DB44/T177-2003)和国家轻工行业标准(QB/4002-2010)三部分构成,其中以国家轻工行业标准较为严格。这个标准体系的建立为保证和提高我国的互叶白千层(精)油产品质量及经济效益,与国际市场接轨具有十分重要的意义,它必将推进我国互叶白千层产业的进一步标准化、规模化和产业化发展。

需要提出的是我国北回归线一带适宜种植互叶白千层树的生态环境类型很多,也很复杂多样化,各地在运用上述标准指导生产和贸易过程中一方面要因地制宜地灵活运用,另一方面从细化的角度出发也可参照上述标准,根据对(精)油的应用范围不同制定具有地方特色的标准,这也是可以探讨的。总之有利于对产品质量的把握,有利于对产业的发展,灵活运用和进一步修正完善标准也是应该的。

(下转第11页)

strategy[J]. Tetrahedron Lett, 2008, 49: 4467-4469.

[16]Ahmad R, Riahi A, Langer P. Synthesis of functionalized triarylmethanes based on a 'FeCl₃-catalyzed benzylation/[3+3] cyclocondensation' strategy[J]. Tetrahedron Lett, 2009, 50: 1490-1492.

[17]Riahi A , Shkoor M , Fatunsin O , et al . First synthesis of 4-(arylsulfonyl)phenols by regioselective [3+3] cyclocondensations of 1,3-bis(silyloxy)-1,3-butadienes with 2-arylsulfonyl-3-ethoxy-2-en-1 -ones[J]. Tetrahedron Lett, 2009, 50: 115-117.

[18]Rashid M A, Rasool N, Adeel M, et al. Synthesis of functionalized diaryl sulfides based on regioselective one-pot cyclizations of 1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienes[J] . Tetrahedron , 2008 , 64 : 3782-3793 .

[19]Rashid M A, Rasool N, Adeel M, et al. Regioselective synthesis of sterically encumbered diaryl ethers based on one-pot cyclizations of 4-aryloxy-1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-dienes[J]. Tetrahedron, 2008, 64: 529,535

[20]Shkoor M, Fatunsin O, Riahi A, et al. Synthesis of functionalized diaryl selenides by the first [3+3] cyclocondensations of 1,3-bis(silyloxy)-1,3-butadienes with organoselenium compounds[J]. Tetrahedron Lett, 2009, 50: 5726-5728.

[21]Riahi A, Shkoor M, Fatunsin O, et al. Regioselective synthesis of aminoand nitroarenes based on [3+3] cyclocondensations of 1,3-bis(silyloxy)-1,3-butadienes[J]. Tetrahedron, 2009, 65: 9300-9315.

[22]Fatunsin O, Shkoor M, Riahi A, et al. First Synthesis of Functionalized Benzonitriles by Formal [3+3] Cyclocondensations of 1,3-Bis(silyloxy)

buta-1,3-dienes[J]. Synlett, 2009, 2: 201-204.

[23]Hefner J, Langer P. Synthesis of sterically encumbered and functionalized diaryl-diazenes by formal [3+3] cyclization of 2-aryldiazenyl-3-silyloxy-2-en-1-ones with 1,3-bis(silyloxy)-1 , 3-butadienes[J]. Tetrahedron Lett, 2008, 49: 2262-2264.

[24]Karapetyan V, Mkrtchyan S, Schmidt A, et al. Diversity-Oriented Synthesis of Functionalized 1-Aminopyrroles by Regioselective Zinc Chloride-Catalyzed, One-Pot 'Conjugate Addition/Cyclization' Reactions of 1,3-Bis(silyl enol ethers) with 1,2-Diaza-1,3-butadienes[J]. Adv Synth Catal, 2008, 350: 1331-1336.

[25]Attanasi O A, Favi G, Giorgi G, et al. Regioselective synthesis of spiro-cyclopropanated 1-aminopyrrol- 2-ones by Bi(OTf)3-catalyzed one-pot 'Mukaiyama–Michael addition/cyclization/ring- contraction' reactions of 1,2-bis(trimethylsilyloxy)cyclobutene with 1,2-diaza-1,3-butadienes[J]. Tetrahedron, 2009, 65: 5456-5461.

[26]Haase C, Langer P. Synthesis of 5-alkylidene-2, 5-dihydropyrrol-2-ones based on cyclizations of 1,3-bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienes with oxalyl chloride[J]. Tetrahedron, 2009, 65: 4530-4539.

[27]Yawer M A, Hussain I, Langer P, et al. Synthesis of Functionalized Isobenzomorphans by Two-Step Cyclocondensation of 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienes with Isoquinolines[J]. Eur J Org Chem, 2008: 4193-4199.

(本文文献格式:胡玲,严胜骄, 林军.二烯醇硅醚在芳环及 芳杂环合成中的研究进展[J].广东化工,2011,38(4):9-11)

(上接第4页)

表 5 我国现行的三个互叶白千层(精)油质量标准 1(2010.12) Tab 5 Quality Standards of three melealeuca alternifolia tee tree in China

140.5 Quanty Standards of time incleared alternational tee free in China					
标准类型					
国际标准(ISO4730-1996)	广东省地方标准(DB44/T177-2003)	国家轻工行业标准(QB/T4002-2010)			
无色至淡黄色液体、具特征香气	清澈流动液体,无水痕迹,无色至淡 黄色、具互叶白千层精油特征香气	无色至淡黄色澄清液体, 特征香气			
nd ²⁰ 1.4750-1.4820	nd ²⁰ 1.4750-1.4820	nd ²⁰ 1.4750-1.4820			
$d20^{20}0.885-0.906$	$d20^{20}0.885-0.906$	$d20^{20}0.885-0.906$			
$(20^{0}c)+5^{0}\sim+15^{0}$	$(20^{0}c)+5^{0}\sim+15^{0}$	$(20^{0}c)+5^{0}\sim+15^{0}$			
56°c	_	_			
	国际标准(ISO4730-1996) 无色至淡黄色液体、具特征香气 nd ²⁰ 1.4750-1.4820 d20 ²⁰ 0.885-0.906 (20 ⁰ c)+5 ⁰ ~+15 ⁰	标准类型			

表 6 我国现行的三个互叶白千层(精)油质量标准 2(2010.12)

Tab.6 Quality Standards of three melealeuca altemifolia tee tree in China

主要成分名称(composition)	国际标准(ISO4730-1996)		广东省地方标准(DB44/T177-2003)		国家轻工行业标准(QB/T4002-2010)	
主要成分名称(composition)	最低/%	最高/%	最低/%	最高/%	最低/%	最高/%
松油烯醇-4(Terpinen-4-o1)	30	_	30	_	30	_
y-松油烯(y-Terpinene)	10	28	10	28	10	28
α-松油烯(α-Terpinene)	5	13	5	13	5	13
1.8-桉叶油素(1.8cineole)	_	15	_	5	_	5
α-松油醇(α-Terpineol)	1.5	8	1.5	8	1.5	8
对伞花烃(p-cymene)	0.5	12	0.5	12	0.5	8
异松油烯(Terpinolene)	1.5	5	1.5	5	1.5	5
α-蒎烯(α-pinene)	1	6	1	6	1	6
柠檬烯(Limonene)	0.5	4	0.5	4	0.5	1.5
桧烯(Snbmene)	微量	3.5	微量	3.5	微量	3.5

参考文献

[1]International Standard ISO4730. Oil of Melaleuca. terpinen-4-o1 type (Tea Tree Oil)[S]. 1996-11-15.

[2] 广东省地方标准,DB44/T177-2003,互叶白千层 [Melaleuca Alternefolia(Maiden et Betche)Cheel]精油,松油醇-4型(茶树油)[S].

[3]中华人民共和国轻工行业标准. QB/T4002-2010, 互叶白千层(精)油, 4-松油烯醇型[茶树(精)油][S].

[4]古佛政, 张燕君. 互叶白千层芳香油的提取和利用研究[J]. 广东林业科技, 1999, 5(4): 5-7.

[5]张孝祺,林雄.广东互叶白千层茶树油产品主要成份的质量标准研究初报[J]. 广东化工,2002,29(2): 12-16.

(本文文献格式: 张孝祺, 白懋嘉. 我国互叶白千层(精)油的质量标准[J]. 广东化工, 2011, 38(4): 3-4)

,.....

《广东化工》欢迎投稿 《广东化工》欢迎订阅

电话: 020-83302517

投稿 Email: gdcic200@163.com