

松油醇的分析及其生产工艺改进的研究

梁 鸣¹, 陈 敏², 蔡春平¹, 翁若荣¹

(1. 福建出入境检验检疫局, 福建 福州 350001; 2. 福州欣诺日化有限公司, 福建 福州 350002)

摘要 应用气相色谱-红外光谱(GC-FTIR)和气相色谱-质谱(GC-MS)对合成松油醇及其杂质成分、原料松节油、合成过程中间体粗油(红油和黄油)和天然松油醇进行了分析研究,为判断松油醇产品中杂质产生的原因及改进生产工艺提供了依据。研究结果表明,松油醇中的杂质主要为长叶烯和石竹烯,是由原料松节油带入的。天然松油醇粗油中主要成分是 1,8-桉叶素、反式-4-萜醇、*p*-异丙烯基甲苯、顺式-4-萜醇、芳樟醇、樟脑、龙脑、4-松油醇、 α -松油醇和黄樟素。天然松油醇中 β -松油醇和 γ -松油醇含量不如合成松油醇中的含量高,以此可判断松油醇是天然的还是合成的。

关键词 气相色谱-质谱法;松油醇;长叶烯

中图分类号 O658 文献标识码 A 文章编号 1000-871X(2002)06-0577-05

Analysis of Terpeneol and Improvement of Technology Process in Terpeneol Production

LIANG Ming¹, CHEN Min², CAI Chun-ping¹, WENG Ruo-rong¹

(1. Fujian Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau of PRC, Fuzhou 350001, China;

2. Fuzhou Xinnuo Chemical Co., Ltd., Fuzhou 350002, China)

Abstract : A method for the separation and determination of terpeneol oil by temperature programming capillary gas chromatography has been established. An OV-1 fused silica capillary column (30 m \times 0.32 mm i.d. \times 0.25 μ m) was used with a temperature increase rates of 1.5 $^{\circ}$ C/min from 70 $^{\circ}$ C to 100 $^{\circ}$ C, 5 $^{\circ}$ C/min from 100 $^{\circ}$ C to 160 $^{\circ}$ C, 10 $^{\circ}$ C/min from 160 $^{\circ}$ C to 220 $^{\circ}$ C and then hold for 2 min. The main chemical components and their relative contents of the terpeneol oil, terpinene oil, red and yellow oils of middle oils in the terpeneol production and natural terpeneol were analyzed by capillary gas chromatography-Fourier transform infrared spectrometry (GC-FTIR) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The typical chromatograms of these oils are given. It has offered the information of the boiling points of the chemical compounds, and it is helpful to reutilize them after their separation by rectification. The results showed that the main compounds of the heavy cut of terpeneol were longifolene and β -caryophyllene. They are from the raw material, terpinene oil. The main compounds in the natural terpeneol oil were eucalyptol, *trans*-4-thujanol, *p*-isopropenyl toluene, *cis*-4-thujanol, linalool, camphor, borneol, 4-terpeneol, α -terpeneol and safrole. The contents of β -terpeneol and γ -terpeneol were not so high as in synthetic terpeneol.

Key words : gas chromatography-mass spectrometry; terpeneol; longifolene

松油醇分天然和合成的两种。以松节油为原料合成的松油醇主要成分是萜烯醇类。由于精制的松油醇具有稳定的丁香花型芬芳香气,因此可直接用于香料工业的生产加工。松油醇是我国出口的合成香料之一。松油醇的合成工艺方法主要有两种:一种是一步法,即松节油在酸催化作用下直接进行水合反应生成松油醇;另一种是二步法,即松节油首先

在酸催化作用下水合成萜二醇,再经稀酸催化脱水生产松油醇。由于二步法生产所得的松油醇香气和纯度较稳定,且投资相对少,而被广泛采用。出口到日本的松油醇商品,客商对其品质有新的要求,即在 α -、 β -、 γ -松油醇含量达到要求的同时,要求松油醇后馏分的含量低于 1.0%。目前国内生产的松油醇产品普遍存在松油醇后馏分含量偏高(高于 1.0%)

收稿日期 2002-03-18

作者简介 梁 鸣,男,1963年生,高级工程师,学士,从事合成及天然香料油的分析研究, Tel (0591)7065551, Fax (0591)7065500,

E-mail liangming-ciq@163.net liangm@public.fz.fj.cn.

基金项目 福建出入境检验检疫局立项课题(项目号:FK2000-10)

的问题,因此影响了松油醇的品质和出口售价。生产厂若通过重新投资建设分馏塔改进工艺流程来提高质量,则需要投入较多的资金。我们试图通过了解其杂质的化学成分,分析产生的原因,在现有设备基础上通过控制生产中间环节的质量来达到降低杂质的含量,达到增加生产企业的经济效益的目的。

对松油醇等香料油的分析研究有所报道^[1-9]。胡贵贤等^[10]对松油醇生产中副产物的化学组成及分离利用研究主要是针对松油醇之前的馏分。本文研究采用气相色谱-质谱(GC-MS)、红外光谱(FTIR)方法对产品油及杂质成分、原料油、合成过程中间体粗油(红油和黄油)进行了全面分析研究,判断了杂质产生的原因,为改进生产工艺提供依据。同时,对改进生产工艺后的产品进行了分析。

1 实验部分

1.1 仪器

HP6890-HP5972 气相色谱-质谱联用仪(GC-MS),氢火焰检测器(FID),Bio-Rad FTS-45 型红外光谱仪。5 μ L 微量进样器。

1.2 试剂

合成松油醇及合成松油醇生产过程中水合阶段的红油和脱水阶段的黄油样品来源于福州欣诺香料厂,原料松节油样品采集于福建马尾松、广西马尾松、湖南湿地松、云南思茅松和海南省海南松;天然松油醇样品由三明梅列香料厂提供。载气纯度: $N_2 \geq 99.99\%$, $H_2 \geq 99.99\%$ 。

1.3 实验条件

色谱条件:色谱柱,OV-1 30 m \times 0.32 mm i. d. \times 0.25 μ m 弹性石英毛细管柱;进样口温度,250 $^{\circ}$ C;检测器温度,280 $^{\circ}$ C;柱温采用程序升温方法,升温程序为:70 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 100 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 160 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 220 $^{\circ}$ C(2 min);柱流量:1.0 mL/min,分流比:1:50。

气相色谱-红外光谱联用条件:光管温度,220 $^{\circ}$ C;扫描波数,4 000 cm^{-1} ~ 400 cm^{-1} ;分辨率:8 cm^{-1} ;扫描次数,16 次/s。

气相色谱-质谱联用条件:质量扫描范围,30 u ~ 400 u;电离方式,EI;电子能量,70 eV;溶剂延迟,1 min。

2 结果与讨论

2.1 合成松油醇中杂质产生的原因

在上述条件下,分别对合成松油醇、合成过程中水合阶段的红油和脱水阶段的黄油样品进行了分析,其色谱图见图 1。图 1 中各峰经 EI 谱图分析及 Wiley138 和 NBS75 质谱标准谱图和 SadtlerV8 气相红外光谱图检索和标准品定性,结果见表 1。

从分析结果可以看出,合成松油醇产品的主要成分是 1-松油醇、顺式和反式- β -松油醇、4-松油醇、 α -松油醇和 γ -松油醇,占总质量分数的 95% 以上;松油醇之后的馏分(亦即松油醇中的杂质)是异龙脑酯、龙脑酯、水合萜二醇、乙酸松油酯、长叶烯和石竹烯,其中引起杂质含量偏高的主要是长叶烯和石竹烯(长叶烯的质量分数大于 1.0%)。为了找到杂质产生的原因,我们分析了水合阶段的红油和脱水阶段的黄油样品。黄油样品中长叶烯和石竹烯的质量分数均大于 2.0%,红油样品中长叶烯和石竹烯的质量分数均大于 4.0%(见表 1)。再对不同产地及树种的原料松节油进行分析(结果见表 2),发现松油醇中杂质含量偏高主要是由于使用的原料松节油引起的。在有的松节油中,长叶烯和石竹烯含量均较高。了解了产品中杂质产生的原因,我们分别试验了采用 α -蒎烯作原料、重蒸松节油和选用较好的松节油,再运用离心工艺,提高结晶分离纯度,降低结晶中残油率,改进成品拼配工艺,避免松油醇后馏分因为调节密度而进入产品等方法,得到了较好的松油醇产品,既提高了 α -松油醇含量,同时又降低了长叶烯和石竹烯的含量(其质量分数低于 1.0%)。结果见表 1 中样品 E。另外,通过对红油和黄油的分析,了解到红油和黄油样品在 γ -松油醇之后长叶烯之前这段馏分主要是反应副产物龙脑酮、异龙脑酮、香芹酮、异龙脑酯和龙脑酯。本文通过对松油醇合成过程不同阶段的样品进行分析,为工厂利用各段化合物的沸点差异,将各段化合物经精馏分离后进行化学再利用提供了参考。

2.2 不同产地的松节油样品分析

对采集于福建和广西两地的马尾松、湖南湿地松、云南思茅松和海南省海南松的松节油样品进行了分析,结果见表 2。松节油的主要成分为: α -蒎烯、 β -蒎烯、茨烯、对-伞花烃、柠檬烯、1,8-桉叶素、长叶烯和 β -石竹烯。其中采集于福建马尾松的松节油色谱图见图 2。经分析表明,选用松油醇后馏分少的马尾松松节油合成的松油醇品质较好。

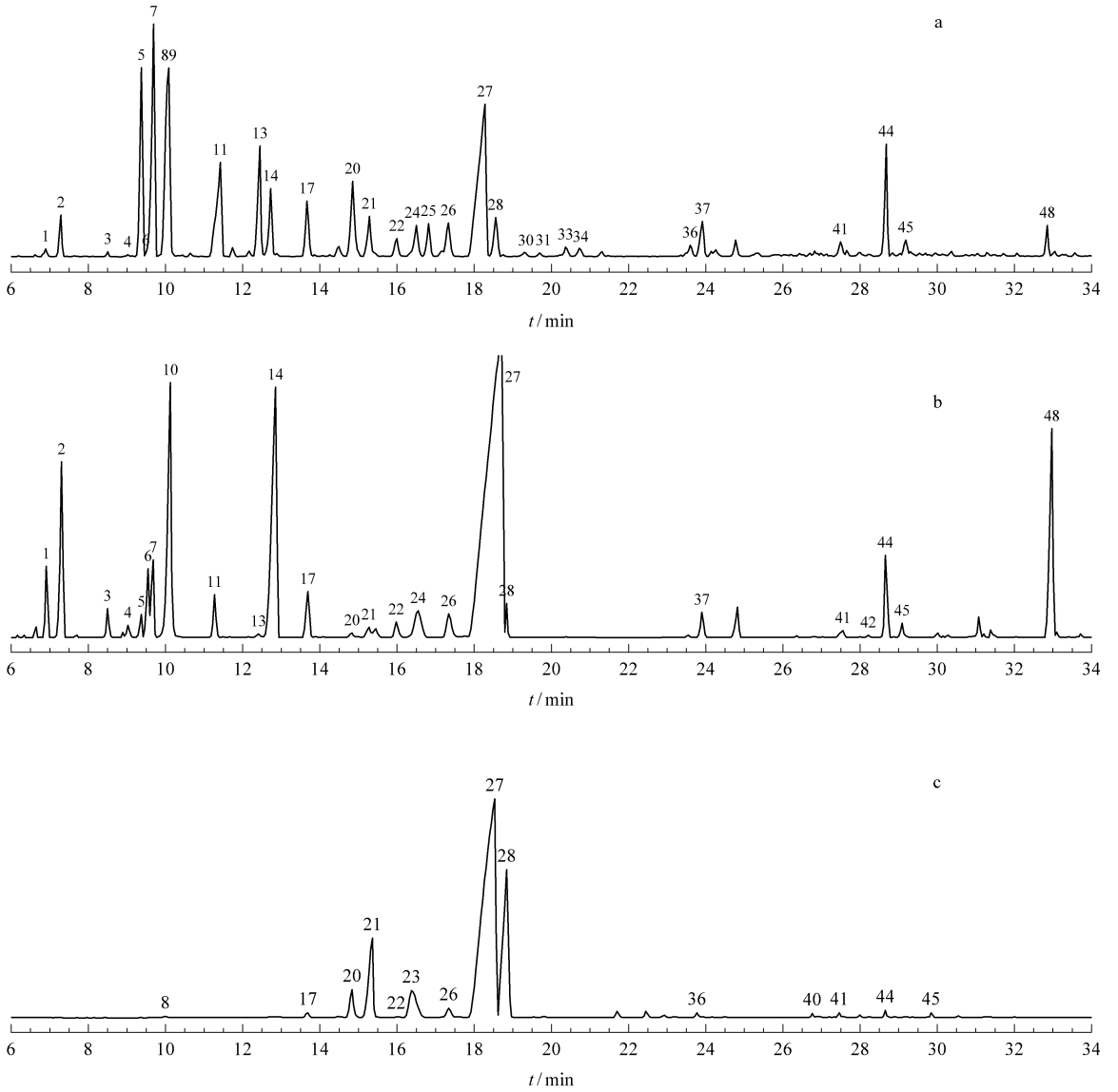


图 1 松油醇合成过程中间样品及合成松油醇样品的色谱图

Fig. 1 Chromatograms of the middle oils in terpineol production and terpineol samples

a. red oil ; b. yellow oil ; c. terpineol from improved processing.

For peaks No. , see Table 1.

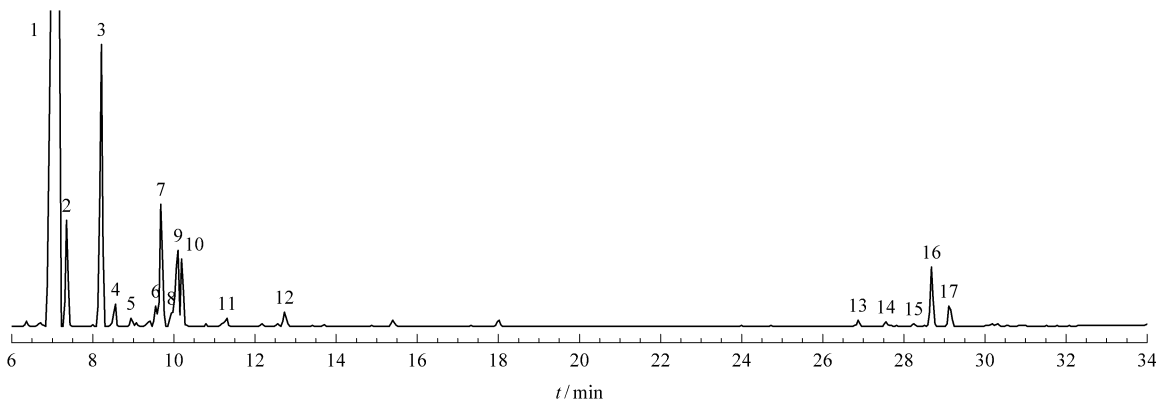


图 2 采集于福建马尾松的松节油色谱图

Fig. 2 Chromatogram of terpinene oil from *Pinus massoniana* Lamb. of Fujian

For peaks No. , see Table 2.

表 1 松油醇合成过程中的红油和黄油样品以及松油醇样品* 的主要成分

Table 1 Major components of red oil and yellow oil of the middle oils in terpineol production and terpineol samples

Peak No. in Fig. 1	t_R /min	Component	Formula	α (Component) %					
				A	B	C	D	E	F
1	6.904	α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.26	1.24	8.42			0.19
2	7.287	camphene	C ₁₀ H ₁₆	1.40	3.93	2.94			
3	8.488	β -pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.21	0.64	0.66			
4	9.019	(-)-phellandrene	C ₁₀ H ₁₆		0.28	0.59			0.12
5	9.328	δ -3-carene	C ₁₀ H ₁₆	7.81	0.58	1.02	0.063		
6	9.513	isocineole	C ₁₀ H ₁₈ O		1.81	1.386	0.062		
7	9.622	α -terpinene	C ₁₀ H ₁₆	10.39	1.81	1.76			
8	10.032	<i>p</i> -cymen	C ₁₀ H ₁₆	8.26		10.56	0.13	0.11	
9	10.081	(±)-limonene	C ₁₀ H ₁₆	5.14					
10	10.100	eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O		9.27	0.32			3.18
11	11.229	γ -terpinene	C ₁₀ H ₁₆	7.34	1.14	0.93			0.99
12	11.477	<i>trans</i> -4-thujanol	C ₁₀ H ₁₈ O						1.34
13	12.365	α -terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	5.13	0.13	0.27	0.20		0.08
14	12.720	<i>p</i> -isopropenyl toluene	C ₁₀ H ₁₂	2.91	10.73	12.61			1.08
15	12.930	<i>cis</i> -4-thujanol	C ₁₀ H ₁₈ O						1.04
16	13.054	linalool	C ₁₀ H ₁₈ O						0.75
17	13.679	endo-fenchol	C ₁₀ H ₁₈ O	2.70	1.44	1.59	0.50	0.34	
18	14.184	carvenol	C ₁₀ H ₁₈ O						0.73
19	14.840	camphor	C ₁₀ H ₁₆ O						2.21
20	14.858	1-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	4.74	0.22	0.84	3.21	2.53	
21	15.214	<i>trans</i> - β -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	2.07	0.44	1.75	7.99	7.71	
22	15.967	isoborneol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.95	0.63	0.37	0.28	0.11	
23	16.295	<i>cis</i> - β -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O			0.59	4.63	4.82	
24	16.498	borneol	C ₁₀ H ₁₈ O	2.16	1.90	1.63			5.93
25	16.816	fenchyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1.81		0.04			
26	17.318	4-terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	2.02	1.25	0.88	0.83	0.99	18.92
27	18.279	α -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	17.34	49.38	38.53	58.67	61.24	50.35
28	18.562	γ -terpineol	C ₁₀ H ₁₈ O	2.07	0.81	3.99	19.38	18.98	0.17
29	18.98	piperitol	C ₁₀ H ₁₈ O						0.17
30	19.323	borneon	C ₁₀ H ₁₆ O	0.32					
31	19.695	isoborneon	C ₁₀ H ₁₆ O	0.21					
32	20.324	nerol	C ₁₀ H ₁₈ O						0.42
33	20.378	carvene	C ₁₀ H ₁₄ O		0.39	0.14			
34	20.741	(+)-piperitone	C ₁₀ H ₁₆ O	0.50					
35	23.010	safrole	C ₁₀ H ₁₀ O ₂						0.92
36	23.589	isobornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.32		0.26	0.11	0.34	
37	23.913	endo-bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	2.11	0.78	0.22	0.63		
38	26.333	terpin[1,8]	C ₁₀ H ₂₀ O ₂			2.53			
39	26.560	neryl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O						0.21
40	26.810	terpin hydrate	C ₁₀ H ₂₀ O ₂ ·H ₂ O			0.21	0.11	0.20	
41	27.492	α -terpinyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.58	0.29	0.27	0.25	0.17	
42	27.880	isosafole	C ₁₀ H ₁₀ O ₂						0.08
43	28.242	(-)- β -elemene	C ₁₅ H ₂₄						0.21
44	28.628	longifolene	C ₁₅ H ₂₄	4.20	2.08	2.83	1.91	0.37	
45	29.072	β -caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.56	0.29	0.60	0.44	0.06	2.97
46	30.128	α -humlene	C ₁₅ H ₂₄						1.32
47	31.357	germacrene B	C ₁₅ H ₂₄						2.45
48	32.995	γ -terpinyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.79	5.85				
49	33.654	guaiol	C ₁₅ H ₂₆ O						0.1

A : red oil ; B : sulfuric acid treated yellow oil ; C : mixed-acid treated yellow oil ; D : terpineol , E : terpineol from improved processing ;

F : natural terpineol.

表2 不同产地松节油样品的分析
Table 2 Major components of terpinene oil samples from different sources

Peak No. in Fig. 2	t_R /min	Component	Formula	α (Component) γ %				
				Fujian	Guangxi	Hainan	Yunnan	Hunan
1	6.995	α -pinene	C ₁₀ H ₁₆	80.09	75.09	79.00	75.69	56.28
2	7.385	camphene	C ₁₀ H ₁₆	1.88	2.80	1.47	0.82	0.86
3	8.390	β -pinene	C ₁₀ H ₁₆	5.66	8.19	5.15	15.51	34.56
4	8.576	β -myrcene	C ₁₀ H ₁₆	1.96	1.35	0.90	0.77	0.98
5	9.005	(-)-phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	0.13	1.90	0.21	0.08	0.21
6	9.365	δ -3-carene	C ₁₀ H ₁₆	0.23	0.12	1.17	1.18	
7	9.690	α -terpinene	C ₁₀ H ₁₆	0.08				
8	10.00	p -cymen	C ₁₀ H ₁₆	0.64	0.44	0.37	0.06	
9	10.100	(\pm)-limonene	C ₁₀ H ₁₆	2.98	2.31	9.11	4.29	5.29
10	10.200	eucalyptol	C ₁₀ H ₁₈ O	0.16				
11	11.300	γ -terpinene	C ₁₀ H ₁₆	0.18			0.04	
12	12.297	α -terpinolene	C ₁₀ H ₁₄	0.39			0.32	0.08
13	26.869	α -longipinene	C ₁₅ H ₂₄	0.43	0.42		0.11	
14	27.557	longicyclene	C ₁₅ H ₂₄	0.30	0.38			
15	28.230	sativen	C ₁₅ H ₂₄	0.17	0.21			
16	28.628	longifolene	C ₁₅ H ₂₄	1.30	4.79	0.02	0.32	0.02
17	29.127	β -caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.95	0.71	0.01	0.04	0.01

2.3 天然松油醇和合成松油醇样品分析

由于天然松油醇的香气比合成松油醇好,且国外客户要求购买,售价较高。我们对由杂樟油经精馏得到的天然松油醇进行了分析(结果见表1中的样品F)。天然松油醇的粗油主要成分是1,8-桉叶素、反式-4-萜醇、 p -异丙烯基甲苯、顺式-4-萜醇、芳樟醇、樟脑、龙脑、4-松油醇、 α -松油醇和黄樟素。天然松油醇中的 β -松油醇、 γ -松油醇含量不如合成松油醇中的高;天然松油醇中4-松油醇含量达到18%以上,经再精馏可以较容易得到纯的4-松油醇和 α -松油醇产品。另外,通过本文建立的方法得到的典型色谱图和保留时间,可判断松油醇产品是天然的或合成的。

3 结论

通过本文建立的GC-MS方法测定松油醇产品中松油醇后馏分的方法,可知其松油醇后馏分的成分是异龙脑酯、龙脑酯、水合萜二醇、乙酸松油酯、长叶烯和石竹烯,其中主要引起杂质含量偏高的是长叶烯和石竹烯,而它们又是由原料松节油带入的。通过3种方式可以避免它们的带入(1)采用 α -蒎烯作原料,或重蒸松节油增加 α -蒎烯的含量或选用较好的松节油样品(2)运用离心工艺,提高结晶分离纯度,降低结晶中残油量(3)改进成品拼配工艺,避免后馏分因为调节密度而进入产品。通过采用这些方法,既提高了 α -松油醇含量,同时又降低了长叶烯和石竹烯的含量(其质量分数低于1.0%)。本文对不同阶段的松油醇、不同产地的松节油和天然

松油醇样品进行分析,得到的典型色谱图可以为工厂利用各段化合物的沸点差异,将各段化合物经精馏分离再利用提供参考,能够为区别天然和合成松油醇、以及不同产地及树种的松节油提供定性的帮助,从而有利于对外贸易。

参考文献:

- [1] LI Zheng-kui, HUA Ying-fang. Chemical and Industry of Forest Products, 1987, 7(1): 46
林正奎, 华映芳. 林产化学与工业, 1987, 7(1): 46
- [2] LIANG Ming, ZHOU Yong-fang. Flavour Fragrance Cosmetics, 1994, 1: 29
梁 鸣, 周永芳. 香料香精化妆品, 1994, 1: 29
- [3] Analytical Methods Committee, UK. Analyst, 1984, 109: 1 339
- [4] Lawrence B. Perfumer and Flavorist, 1992, 17(5): 16
- [5] Analytical Methods Committee, UK. Analyst, 1988, 113: 1 123
- [6] ZHU Tai-ping. Communications of Science and Technology of Forest Chemistry, 1986, (5-6): 1
朱太平. 林化科技通讯, 1986, (5-6): 1
- [7] ZHU Liang-feng, LU Bi-yao. Acta Botanica Sinica, 1985, 27(4): 407
朱亮峰, 陆碧瑶. 植物学报, 1985, 27(4): 407
- [8] GU Jing-wen, LIU Zhi-ding. Jiangxi Sciences, 1984, 9(2): 53
顾静文, 刘之鼎. 江西科学, 1984, 9(2): 53
- [9] GU Jing-wen, LIU Zhi-ding. Jiangxi Sciences, 1988, 6(4): 28
顾静文, 刘之鼎. 江西科学, 1988, 6(4): 28
- [10] HU Gui-xian, ZHAO Zhen-dong, LI Dong-mei. Chemical and Industry of Forest Products, 2000, 20(1): 1
胡贵贤, 赵振东, 李冬梅. 林产化学与工业, 2000, 20(1): 1