

ノート

パインニードルオイルの組成

松岡千恵子，杉本成子，有銘政昭*

Components of Pine Needle Oils

Chieko MATSUOKA, Shigeko SUGIMOTO and Masaaki ARIME*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo-Shi, Chiba-Ken, 271 Japan

The characteristic components of pine needle oils were investigated by GC and GC-MS. In pine needle oils, monoterpenes (α -pinene, β -pinene, camphene, carene and limonene, etc.) (65-70%), bornyl acetate (5-26%) and borneol (2-8%) were identified.

Compared with a virgin oil obtained in Matsudo, Siberian and Japanese pine needle oils did not contain sesquiterpenoids; in this respect, it is considered that by excluding sesquiterpenoids, bornyl acetate contents of the latter two types of oils were increased.

As a remarkable component, santene was identified in the oils except a pine needle oil obtained in Matsudo.

1 緒言

関税率表第 3807 号には、テレピン油、パイン油など針葉樹の材木、またはそれらの滲出物から得られるテルペソ類に富む産品が分類されている。しかし、松葉等を水蒸気蒸留して得られるパインニードルオイル（松葉油）は、一種の植物性精油として、関税率表第 3301 号に分類され 第 3807 号からは除外されている。

パインニードルオイルは、その名称のごとく、元来マツ属（*Pinus*）の針葉を水蒸気蒸留して得られる精油を称すべきであるが、今日ではマツ属の他にモミ属（*Abies*）、トウヒ属（*Piua*）の針葉から得られる精油を含めて総称している¹⁾。一般的な組成は、 α -ピネン、カンフェン、リモネン、 β -ピネンなどのモノテルペソ類、セスキテルペソ類、ボルニールアセテート、

少量のボルネオール等が含まれているとされ^{1,2)}、特にシベリアモミ（Siberian Pin）の精油は、*Siberian pine needle oil* と呼ばれ、パインニードルオイルの中で、最も重要ですぐれた精油とされている^{1,2)}。これに対し、日本産針葉油（Japanese pine needle oil）と工業的に呼ばれているものは、アカトドマツ又はアオトドマツの精油にエゾマツの精油が混入したもので、採油時に混入が避けがたく、混合精油となっている^{1,2)}。

パイン油が、関税率表第 3301 号で申告された事例もあり、パインニードルオイルの組成を明確にすることは、分類上必要なことであり、その一助とすべく標準サンプルを入手して、パインニードルオイルの組成を検討したのでその結果を報告する。

*大蔵省関税中央分析所 〒241 千葉県松戸市岩瀬 531

2 実験

2.1 試料

Siberian pine needle oil

Japanese pine needle oil

Pine needle oil (KUROMATSU MATSUDO)

松戸産 pine needle oil は、松戸市内のクロマツの松葉を水上蒸留して得たバージンオイルである。

Sandalwood oil

2.2 分取用薄層クロマトグラフィー

シリカゲル 60 F 254 (メルク製) を用い、石油エーテルで展開して、試料中の炭化水素と含酸素成分を分離した。

2.3 ガスクロマトグラフィー

装置：島津 GC - 7A

条件：カラム；PEG - 20 M 5% on Chromsorb W

AW DMCS (80-100 mesh) 3mm

× 2m

カラム温度；60 1分保持、5 / min で
220 まで昇温

注入口温度；240

キャリヤーガス；He 50ml / min

検出器；FID

2.4 GC - MS

装置；二重収束質量分析計：日立 M - 80 B 型

条件；イオン化電圧 70 eV.

GC の条件

カラム；Thermon1000 5% 3mm × 2m

キャリヤーガス；He 20ml / min

その他の条件はガスクロマトグラフィーの条件に近似させた

カラム；Ultra #1 0.2mm × 25m

カラム温度；75 4分保持、4 / min で 200
まで昇温

カラム注入温度；250

3 結果及び考察

3.1 パインニードルオイルのガスクロマトグラム

パインニードルオイルのガスクロマトグラムを Fig. 1 に示す。ピークの同定は、GC - MS により行った。

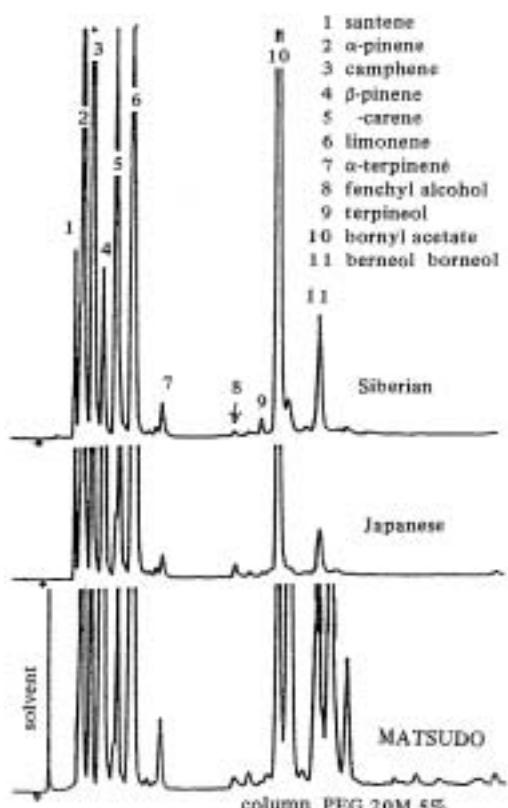


Fig. 1 Gas chromatograms of pine needle oils

Table 1 Chemical composition(%) of pine needle oils

Peak No. in Fig. 1	Compound	Peak area %		
		Siberian	Japanese	MATSUDO
1	santene	2.3	3.1	
2	α-pinene	15.3	19.5	5.0
3	camphene	21.6	15.5	5.0
4	β-pinene	3.2	12.0	27.0
5	Δ⁴-carene	10.1	6.3	3.2
6	limonene	13.8	24.3	13.6
7	α-terpinene	0.7	0.6	
8	fenchyl alcohol	0.2	0.4	
9	β-terpinene	0.4	0.1	0.2
10	bornyl acetate	25.6	13.7	4.9
11	borneol	3.2	1.8	7.8

ノート パインニードルオイルの組成

また、ガスクロマトグラムの相対面積比から求めた各成分の構成割合を Table 1 に示す。

シベリアン及びジャパニーズの精油には、-ピネン、カンフェン、-ピネン、リモネンなどのモノテルペン類が 65~70%、含酸素系化合物としてポルニールアセテートが 14~26%、ポルネオールが 2~3% 含まれている。しかし、松戸産のバージンオイルには、これらの成分の外に、ポルニールアセテートの保持時間の近くに、セスキテルペン類が 26% も確認されるが、このことは文献にも記載されている¹²⁾。他の精油類においても、高沸点のセスキテルペン類が除去されている例が見られるが⁷⁾、商品化されてるパインニードルオイルについても、高沸点のセスキテルペン類の除去が行われていると考えられる。

また、標準ガスクロマトグラムにできるだけ近似させた条件で、キャピラリーカラムとして Ultra を用いたガスクロマトグラムと標準ガスクロマトグラムを Fig.2 に示す³⁾。

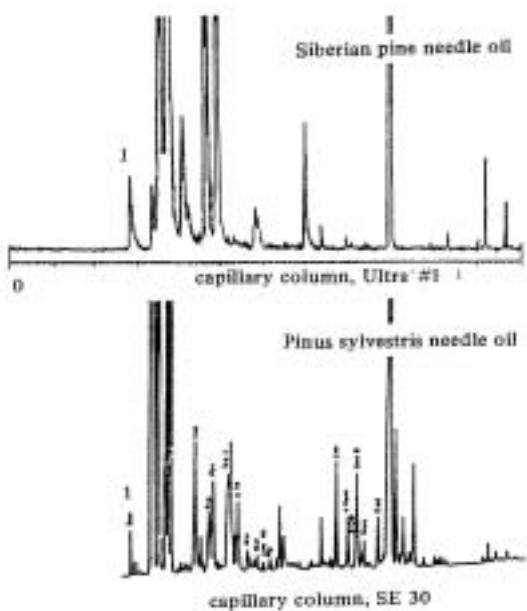


Fig. 2 Gas chromatograms of Siberian pine needle oil and standard gas chromatogram (Portuguese)

標準ガスクロマトグラムにおいて(ポストガル産)、第 1 ピークは、サンテンと同定されている。

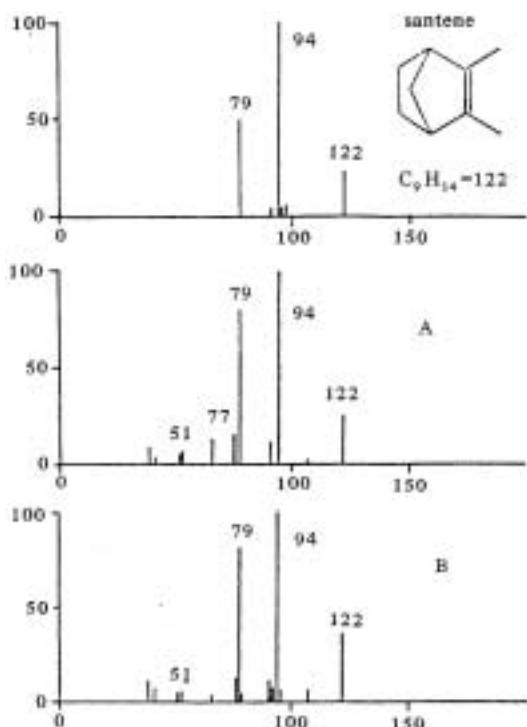


Fig. 3 Mass spectra of first peak in gas chromatograms

A : Sandalwood oil

B : Pine needle oil

シベリアン及びジャパニーズ精油のガスクロマトグラムにおいて、それぞれの第 1 ピークのマススペクトルは、 $m/z 122$ に分子イオンピークを示すサンテンの標準スペクトルと類似しているが、 $m/z 79$ のフラグメントイオンの強度がサンテンに比べて強い。

サンテンは Fig. 3 に示された構造式で、分子量 122、沸点 140 の炭化水素であり、別名ノルカフェンとも云われるが、テルペソ類ではない。北欧やシベリアの針葉油やサンダーラウッド油に含まれている^{4,5)}。カラム Ultra # を用い、同じ条件のサンダーラウッド油のガスクロマトグラムにおける第 1 ピークのマススペクトルは $m/z 122$ を示し、シベリアン精油の第 1 ピークのマススペクトルと一致している。

天然精油の中で、分子量 122 の化合物は、現在のところサンテンの外に報告がないこと、また標準ガスクロマトグラムとの比較から、シベリアン及びジャパニーズ精油のガスクロマトグラムにおける第 1 ピークはサ

ンテンと推定される。これに対して、松戸産の精油には、これに対応するピークが認められない。

3.2 パインニードルオイルの含酸素成分

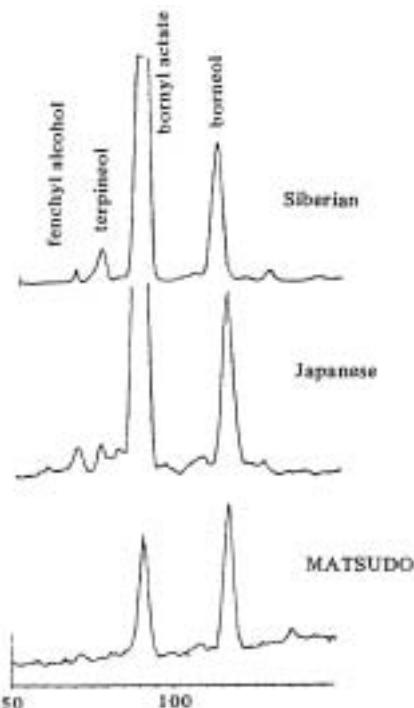


Fig.4 Gas chromatograms of compounds in pine needle oils

薄層クロマトグラムの分取によって得た含酸素成分のガスクロマトグラムを Fig. 4 に示す。微量成分としてフェンチルアルコール、-テレビネオールが同定された。松戸産の精油は、ボルニールアセテートとボルネオールの含有率がシベリアン及びジャバニーズ精油の場合と逆転しており、ボルニールアセテートの含有量も少ない。

パインニードルオイルの香りを特徴づけるものはボルニールアセテートであるとされている。シベリア産のものが良質とされるのは、ボルニールアセテートの含有率が高いことによると考えられる。先にのべたように、商品化されてる精油の脱セスキテルペン化は、ボルニールアセテートの含有率を高めるための操作と考えられる。

4 要 約

パインニードルオイルは、-ピネル、カンフェン、-ピネン、リモネン等のモノテルペン類(65%~70%)を主とし、含酸素成分としてボルニールアセテートの含有量は、产地により異なる(シベリアン; 26%，ジャバニーズ; 14%，松戸産; 5%)。ボルトガル産のもので、1%にみたない報告もある³⁾。

また、特徴的な成分として、松戸産を除いてサンテンが検出された。

終りに標準品を戴き、種々御教示を戴いた曾田香料 K.K. 研究所、分析研究室市村信友室長に深謝致します。

文 献

- 1) 香料化学総覧 [1] P. 97~P. 112; 広川書店
- 2) The Essential oil 5, P. 214~220
- 3) M. M. Carmo, S. Frazao; Progress Essential oil Research (1986)
- 4) Perfume and Flavor Chemicals by S. Arctander T2833
- 5) 香料化学総覧 [2] P. 418; 広川書店
- 6) Essential Oils Analysis P. 219~230; Wiley (1982)
- 7) 杉本成子, 加藤時信; 本誌 23, P.31 (1983)