

植物精油のガスクロマトグラフィー、赤外線吸収スペクトルによる分析

カシア油、シトロネラ油、レモングラス油

三輪三郎*

1. 緒 言

関税率表、第33-01号に特掲されている植物精油の確認に赤外線吸収スペクトルを用いる方法は有効な手段であると思われたので、筆者はさきに、約30種類の植物精油について、赤外線吸収スペクトルと物理定数の測定を行ない、その結果について報告したい。

その後、前報に報告しなかった精油（カシア油）、同じ品名の精油で産地の明らかなもの（シトロネラ油、レモングラス油）を新たに入手したので、これらについて、その物理定数、赤外線吸収スペクトルの測定およびガスクロマトグラフィーによる含有成分の定性、定量を行なったので、その結果について報告する。

2. 試 料

名古屋税関で輸入された、第1表の三種類の試料について試験を行なった。

Table 1 Commodity Name of Essential Oils

Commodity Name	Origin
Cassia oil	P.R. China
Citronella oil	P.R. China
Lemongrass oil	Guatemala

3. 実 験

赤外線吸収スペクトルおよびガスクロマトグラフィーの比較標準試料には東京化成（株）のEPgradeの試薬を用い、Cinnamyl acetate, Geranyl acetate, Linalyl acetateは当関の分析室で合成し、何れも、ガスクロマトグラフにより高純度であることを確認したものを用いた。

Citral, Geraniol, Geranyl acetateはガスクロマトグラフにより、ほど等量の2成分に分離するがこれ

は、型、型の異性体の混合物によるものと思われる。

ガスクロマトグラフは柳本ガスクロマトグラフ、GCG3D型で、熱電導度セル検出器、カラムは5mm、キャリアーガスはヘリウムを用いた。

各成分の定性確認は下記の極性の異なる三種類の固定相液体を用い、その保持値から行なった。

1. Silicone DC 550, 30%, Celite 545, 80~100 mesh.
2. PEG 6000 25%, C-22, 30~60mesh.
3. Apiegon grease L, 20%, Neosorb NC, 40~60mesh.

赤外線吸収スペクトルは試料が何れも液体であるので、日本分光工業（株）IR-S型、赤外分光器により、液膜法で測定を行なった。

4. 物理定数

物理定数の測定結果を第2表に示す。

Table 2 Physical Constants of Essential Oils

Commodity Name	S.G.	n_{D}^{20}	$[\alpha]_{D}^{20}$	Appearance
Cassia oil	1.0680 at 15°C	1.6116 at 24.4°C	0	Pale brown liquid, more sweet smell than Cinnamon bark oil.
Citronella oil	0.8870 at 20°C	1.456 at 18°C	-4.2° at 19°C	Yellow brown liquid
Lemongrass oil	0.8820 at 27°C	1.4670 at 26.5°C	-0.18° at 20°C	Pale yellow liquid, Clear

5. カシア油（肉桂油）Cassia oil

Lauraceae（樟科）に属する *Cinnamomum cassia* の枝を水蒸気蒸留して得られる。産地は南支那で、主成分は Cinnamic aldehyde で、そのほか Cinnamyl acetate, Benzaldehyde, Salicyl aldehyde を含有する。

* 名古屋税関分析室 名古屋市港区海岸通り、5

5・1 ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラムを第1-a,b,c図に示す。何れの固定相液体も良好な分離を示した。

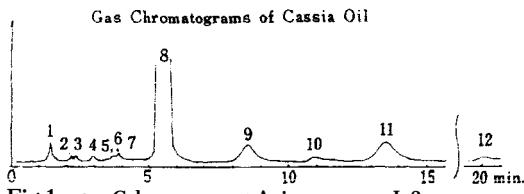


Fig.1 - a Column ; Apiezon grease L, 2m
Temp. ; 198
Carrier gas ; 80ml/min.

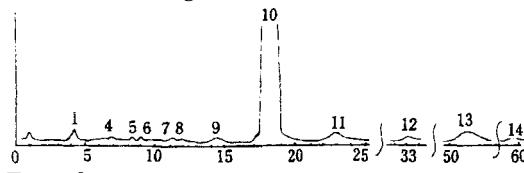


Fig.1 - b Column ; PEG6000, 3m
Temp. ; 215
Carrier gas ; 120ml/min.

1. Benzaldehyde, 4. Salicyl aldehyde, 10. Cinnamic aldehyde,
11. Cinnamyl acetate, 12. Salicyl alcohol

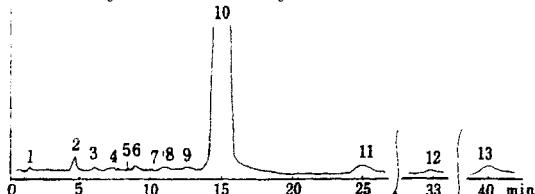


Fig.1 - c Column ; Silicone DC 550 3m
Temp. ; 200
Carrier gas ; 60ml/min.

2. Benzaldehyde, 3. Salicylalcohol, 5. Benzoic acid,
10. Cinnamic aldehyde, 11. Cinnamyl acetate

主成分は Cinnamic aldehyde で Eugenol は検出されなかった。

主要成分の定量結果を第2表に示す。

Table 2 Composition of Cassia oil

Compound	Benzaldehyde	Salicylaldehyde
Content (%)	1.6	0.5
Cinnamic aldehyde	Cinnamyl acetate	Salicyl alcohol
68.8	8.9	2.2

Column ; PEG6000 3m

Temp ; 213

Carrier gas ; 120ml 1/min

5・2 赤外線吸収スペクトル

第2図に赤外線吸収スペクトルを示す。主要吸収は、Cinnamic aldehyde の吸収(第3図)と一致する。Cinnamic aldehyde 以外の吸収のうち、1740, 1440 および 1025 はいずれも Cinnamyl acetate によるものである。

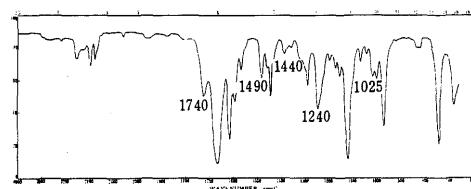


Fig.2 Infra-red Spectrum of Cassia Oil

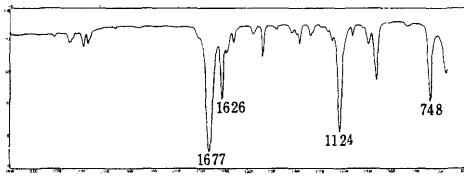


Fig.3 Infra-red Spectrum of Cinnamic Aldehyde

1490 のベンゼン環の吸収が Cinnamic aldehyde に較べて強く出ているが、これは図 1 - a において多量検出されたピーク No.11, 12 によるものと思われる。

Cinnamic aldehyde を主成分とする精油には、このほか Cinnamon Bark Oil があるが、これは Cassia Oil とは原植物がことなり、Eugenol を比較的多量含んでいるので、ガスクロマトグラフ²⁾、赤外線吸収スペクトルにより容易に判別しうる。

また、アメリカでは中共貿易禁止の建前から、天然カシア油(中共産)に代わるものとして、合成カシア油の研究が進められ、Cinnamic aldehyde に -methyl cinnamic aldehyde, -methyl furanacrolein, methyl isoeugenol 等を調合して、天然品と全く変らぬ人造カシア油の製造に成功したといわれている³⁾。当園においてもアメリカから "Cassia oil, Fritzsche" および "Cassia oil, Rhodia" の名称で合成カシア油の輸入がある。これらは、何れも Cinnamic aldehyde の含有量がかなり高いので、天然カシアとは容易に区別しうる。

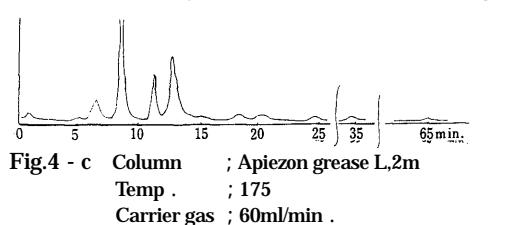
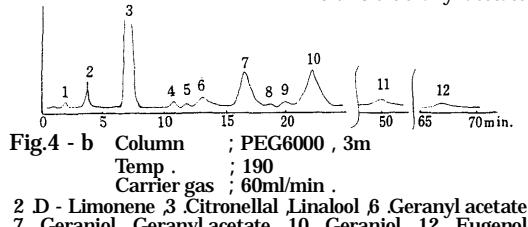
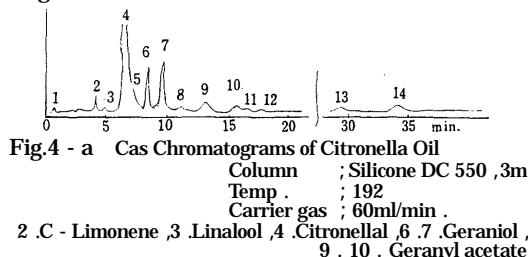
6. シトロネラ油 Citronella oil

シトロネラ油は原植物によって、セイロン種とジャバ種の二種類がある⁴⁾⁵⁾。何れも Gramineae(手本科)に属するもので、前春は Cymbopogon nardus (あるいは Lena - Batu), 後者は Cymbopogon Winterianus (あるいは maha - Pengiri) でこれらの生草を水蒸気蒸留することによって得られる。

両者とも Citronellal, Geraniol を主成分とするが、セイロン種は Citronellal の含有量がジャバ種に較べて低い。

6・1 ガスクロマトグラフィー

三種類の固定相液体を用いて分離した結果を第4 a.b.c 図に示す。主成分は Citronellal, Geraniol で、そのほか D-Limonene, Geranyl acetate, Linalool, Eugenol を検出した。



Silicone DC 500 では Geraniol の方が Geranyl acetate より先に溶出するが、PEG6000 では、その逆の結果が得られた。これはジャバ産のシトロネラ油で、Carbowax 20M を用いた Rogers⁶⁾ の実験結果とも一致する。

主成分の定量結果を第3表に示す。

Table 3 Composition of Citronella Oil

Compound	D-Limonene	Linalool
Content (%)	3.8	2.2
Citronellal	Geraniol (2 peaks)	Geranyl acetate
35.0	44.2	8.6
Column	Silicone DC550.3m	
Temp	170	
Carrier gas	30ml/min	

6・2 赤外線吸収スペクトル

第5図に赤外線吸収スペクトルを示す。シトロネラール(第6図)の吸収のほか、3400, 1665, 1645 および 1000 領域の吸収は Geraniol, 1750, 1235, 1020 領域の吸収は Geranyl acetate によるものである。

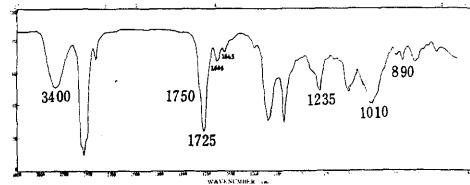


Fig.5 Infra-red Spectrum of Citronella Oil

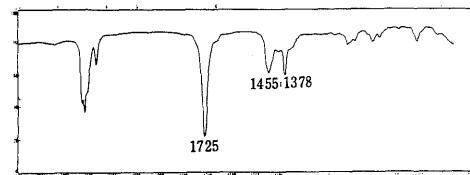
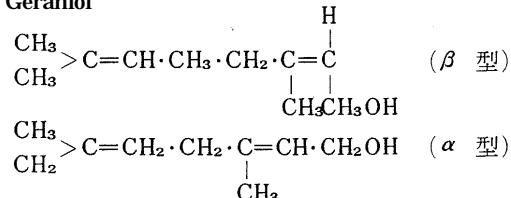


Fig.6 Infra-red Spectrum of Citronellal

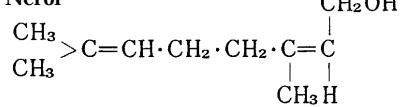
今回の実験に用いた試料(中共産)は Citronellal が比較的多いこと、Linalool を含有することよりジャバ種に属するものと思われる。しかしジャバ産、台湾産のシトロネラ油を用いて行なった正田⁷⁾の実験によると、いづれも Nerol が検出されているが、本試料では Nerol は検出されなかった。

又、Geraniol が二つのピークに分かれるのは、 β 型(リモネン型)、 α 型(テルピノレン型)⁸⁾の二種類を含有するためと考えられる。

Geraniol



Nerol



なお、ガスクロマトグラフィーで前記の固定相液体では、この三種類の異性体はそれごれ保持値を異にするので、完全に分離する。

7. レモングラス油 Lemongrass oil

Gramineae(手本科)に属する *Cymbopogon flexuosus* および *Cymbopogon citratus* の葉を水蒸気蒸留して得られる精油で、その香気は他の精油にみられない清涼さがある。*Cymbopogon flexuosus* が得られるものは東インド型、*Cymbopogon citratus* 得られるもの

は西インド型と称し、主成分はいづれも Citral であるが、西インド型には myrcene を 15~20% 含有する。東インド型はその含有量は非常に少ない⁹⁾。

7・1 ガスクロマトグラフィー

三種類の固定相液体のうち Silicene DC 550 が最も分離がよい。(第 7-a, a, c 図)

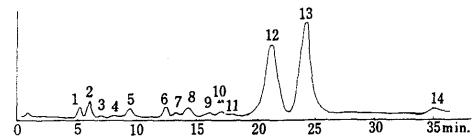


Fig. 7 - a Gas Chromatograms of Lemongrass Oil
Column ; Silicene DC 550, 3m
Temp. ; 175
Carrier gas ; 75ml/min.
1. Camphene, 3. D-Limonene, 5. Linalool, 6. Citronellal, 10. Geraniol, 11. Nerol, 12. - Citral, 13. - Citral

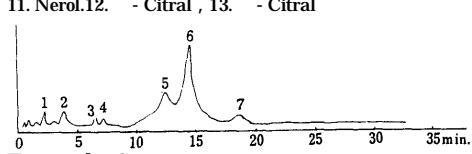


Fig. 7 - d Column ; PEG6000, 3m
Temp. ; 190
Carrier gas ; 100ml/min.
1. Camphene, 3. Citronellal, 4. Linalool, 5. - Citral, 6. - Citral

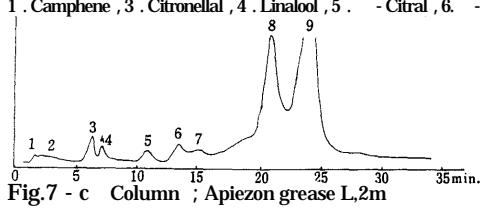


Fig. 7 - c Column ; Apiezon grease L, 2m
Temp. ; 170

主成分は Citral()で、このほか Camphene, Linalool, Citronellal, Geraniol, Nerol を検出した。各成分の定量結果を第 4 表に示す。

Table 4 Composition of Lemongrass Oil

Compound	Camphene	D-Limonene	Linalool
Content (%)	1.1	0.6	3.7
Citronellal	Geraniol	Nerol	β -Citral
3.7	2.3	1.6	36.6

Column; Silicene DC 550, 3m
Temp ; 170°C

7・2 赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトルを第 8 図に示す。主要吸収は Citral(第 9 図)によるものであるが、3,400 領域の吸収は Geraniol, Linalool による OH, 1720 は Citronellal の c=o による吸収である。

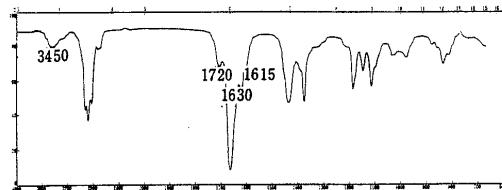


Fig. 8 Infra-red Spectrum of Lemongrass Oil

Citral にも Geraniol の場合と同様、 α 型(リモネン型)と β 型(テルピノレン型)がある。天然には β 型が殆んどであるといわれているが¹⁰⁾、第 9 図(東京化成 E.P. 試薬)は β 型(IRDC No.1772 参照)と同一吸収を示す、ガスクロマトグラフでも 2 成分に分離することから、本試料中にも β 型の二種類の Citral が存在するものと考えられる¹¹⁾

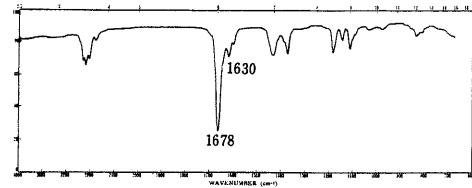
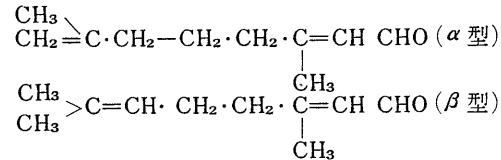


Fig. 9 Infra-red Spectrum of Citral

Citral



8. 総括

三種類の原産地の明らかな植物精油について、ガスクロマトグラフィーと赤外線吸収スペクトルによって、その同一性を確認する方法を検討したが、今回の実験に用いたガスクロマトグラフィーの固定相液体では分離もよく、少量成分の確認も良好であったので、これらの植物精油の確認手段として、本法は有用な方法であると思われる。

最後に、本実験を行なうにあたって、何かとご便宣をいただいた名古屋税関、市川分析官に厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) 三輪三郎, 本誌, 第 1 号, P.31(1965)
- 2) 正田芳郎, “ガスクロマトグラフィーによる天然香

料の分析” 広川書店 , P.154 (1968)

- 3) “ The TAKASAGO Times ” 高砂香料工業(株),
No.17 , P.17 (1963)
- 4) “ The TAKASAGO Times ” 高砂香料工業(株),
No.17 , P . (1963)
- 5) 木村清三, “ 香料化学 ” 共立出版 , P.197 (1962) ,
- 6) 正田芳郎, “ ガスクロマトグラフィーによる天然香
料の分析 ” 広川書店 , P.193 (1968)
- 7) 正田芳郎, “ ガスクロマトグラフィーによる天然香
料の分析 ” 広川書店 , P.195 (1968)
- 8) “ The. TAKASAGO Times ” 高砂香料工業(株),
No.28P.14 (1965)
- 9) “ The TAKASAGO Times ” 高砂香料工業(株),
No.20 , P . (1963)
- 10) “ The TAKASAGO Times ” 高砂香料工業(株),
No.33 , P.25 (1967)
- 11) 正田芳郎, “ ガスクロマトグラフィーによる天然香
料の分析 ” 広川書店 , P.198 (1968)

A Rapia Analysis of Essential Oils by Infrared
Spectroscopy ona Gas Chromatography

- Cassia oil , Citronella Oil ana
Lemongrass Oil -

Samuro MIWA

Nagoya Customs Laboratry ,
Kaigandori , minato-ku
Nagoya , city

Received Feb.5,1969