

精油製品中の多塩基酸エステルの検出

杉本成子，加藤時信*

Detection of Polybasic Acid Ester in Essential Oil Products.

Shigeko SUGIMOTO and Tokinobu KATO*

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken 271, Japan

Detection methods of polybasic acid esters in essential oil products by GLC and TLC were investigated. Ten compound, dimethyl malonate, succinate, diethyl malonate, succinate, adipate, sebacate, phthalate, tartarate, triethyl citrate and triethyl citrate acetate, were used for the standard polybasic acid esters.

Separation of these compounds by GLC were achieved on a 2 m column packed with 5% of PEG-20M and 5% of silicon OV-101, and by TLC were achieved on a silicagel thin layer with chloroform and benzene used for mobile phase..

At the GLC, all of them were completely separated by OV-101 column, but diethyl tartarate and sebacate, triethyl citrate and triethyl citrate acetate were not separated by PEG-20M column.

At the TLC, these polybasic acid esters were estimated by the fact that they were detected by I₂-vapor but not detected by anisaldehyde-sulfuric acid reagent or vanillin sulfuric acid reagent which had been used for essential oils and terpenoids on TLC. Then the polybasic acid ester was identified by the retention time of GLC.

By using this method, triethyl citrate acetate was detected in imported goods based on resinoid styrax.

- Received Sep. 7, 1982 -

1 緒 言

従来，精油製品中に保留剤もしくは希釈剤として用いられていた多塩基酸エステルは，ほとんどがフタル酸ジエチルであった。しかし，近年これ以外にアジピン酸ジエチルが使用されている例も多く見られ，ヒドロキシ多塩基酸である酒石酸の誘導体を使用されている例もみられた。また香料関係の成書¹⁾²⁾には数種の多塩基酸エステルが関連成分として記載されている。

これらのことから，入手できた多塩基酸について数種のメチル，エチルエステルを合成し薄層クロマトグラフィーにおける R_f 値，ガスクロマトグラフィーにおける保持時間について検討した。

2 実 験

2・1 試 料

マロン酸ジメチル：Me OOC - CH₂ - COOMe

マロン酸ジエチル：Et OOC - CH₂ - COOEt

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

こはく酸ジメチル : $\text{MeOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOMe}$

こはく酸ジエチル : $\text{EtOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOEt}$

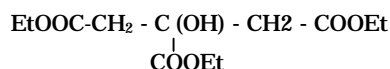
アジピン酸ジエチル : $\text{EtOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOEt}$

セバシン酸ジエチル : $\text{EtOOC} - (\text{CH}_2)_8 - \text{COOEt}$

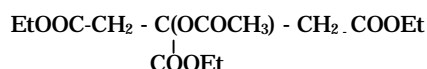
フタル酸ジエチル : $\text{EtOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOEt}$

酒石酸ジエチル : $\text{EtOOC} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{COOEt}$

くえん酸トリチエル :



くえん酸トリチエルアセテート :



以上は各々の酸から常法に従って合成したものをを用いた。

- テルピネオール : 東京化成試薬

2 - 2 装置及び測定条件

2 - 2 - 1 薄層クロマトグラフィー

担体 : シリカゲル G F₂₅₄ 0.25mm (メルク)

展開溶媒 : クロロホルム, ベンゼン

検出試薬 : 沃素蒸気

アニスアルデヒド硫酸試薬³⁾; アニスアルデヒド 0.5ml を酢酸 50ml に溶解したものに、濃硫酸 1ml を加える。用時調製。スプレー後、発色が最大となるまで 110 で加熱。

バニリン硫酸試薬³⁾; 0.5 g のバニリンを硫酸エチルアルコール (4 + 1) 100ml に溶解、スプレー後発色が最大となるまで 110 で加熱。

2 - 2 - 2 ガスクロマトグラフィー

装置 : 島津 GC 7A

測定条件 (1) カラム ; PEG - 20M 5% on Chromosorb GAW - DMCS, 80 100mesh
カラム温度 ; 80 で 1 分間保持後 240 まで 4 /min. で昇温

注入口温度 ; 250
(2) カラム ; OV - 101 5% on Chromosorb WAW -

DMCS, 80 100 mesh

カラム温度 ; 100 で 1 分間保持後 270 まで 4 /min. で昇温

注入口温度 ; 300

(1)(2)ともにキャリアーガス ; He, 50ml

/min.

検出器 ; FID

3 結果及び考察

3 - 1 薄層クロマトグラフィー

各試料の Rf 値を Table 1 に示す。

試料の検出には沃素蒸気を用いた。今回用いた多塩基酸エステルは、精油やテルペン系化合物の発色試薬として一般に使用されるアニスアルデヒド硫酸試薬やバニリン硫酸試薬ではほとんど発色しなかった。このことから、精油類中に沃素蒸気で検出されるがアニスアルデヒド硫酸試薬やバニリン硫酸試薬では発色しないスポットが認められた場合には、添加物がある可能性があり、検討の必要があると思われる。

Table 1 Rf values of polybasic acid esters

Solvent Compound	Chloroform	Benzene
Dimethyl malonate	0.64	0.40
Diethyl malonate	0.73	0.57
Dimethyl succinate	0.70	0.52
Diethyl succinate	0.71	0.59
Diethyl adipate	0.74	0.57
Diethyl sebacate	0.78	0.60
Diethyl phthalate	0.65	0.43
Diethyl tartarate	0.38	0.30
Triethyl citrate	0.50	0.28
Triethyl citrate acetate	0.51	0.17

3 - 2 ガスクロマトグラフィー

各試料のガスクロマトグラムを Fig.1, Fig.2 に示し、各々の保持時間及び - テルピネオールに対する相対保持時間を Table2 に示す。 - テルピネオ - ルは

Table 2 Retention Times (Relative Retention times) of polybasic acid esters (min.)

Compound	Column	PEG-20M	OV-101
Dimethyl malonate		15.48 (0.730)	3.94 (0.332)
Diethyl malonate		17.61 (0.830)	7.50 (0.631)
Dimethyl succinate		18.08 (0.852)	6.50 (0.547)
Diethyl succinate		20.61 (0.971)	10.84 (0.912)
Diethyl adipate		26.94 (1.27)	17.74 (1.49)
Diethyl sebacate		37.63 (1.77)	29.64 (2.49)
Diethyl phthalate		38.61 (1.82)	23.94 (2.02)
Diethyl tartarate		37.61 (1.77)	16.54 (1.39)
Triethyl citrate		40.75 (1.92)	25.84 (2.18)
Triethyl citrate acetate		40.96 (1.93)	28.37 (2.39)
α -terpineol		21.22 (1.00)	11.88 (1.00)

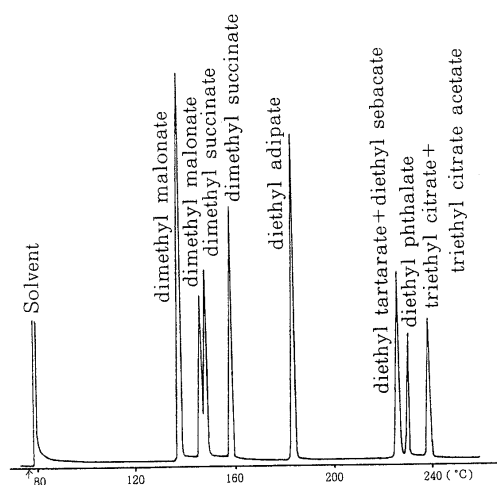


Fig.1 Gaschromatogram of polybasic acid esters under the GC condition (1)

各種天然精油中に一般に含まれている成分と考えられることから、標準として用いた。カラム液相に OV 101 を用いた場合には、今回用いた試料は完全に相互に分離されたが、PEG 20M では酒石酸ジエチルとセバシン酸ジエチル、くえん酸トリチエルとくえん酸トリチエルアセタートの保持時間が接近しているため、混合して注入すると分離せず 1 ピークとして検出された。

3 - 3 輸入品分析への応用

3 - 3 - 1 輸入品 A

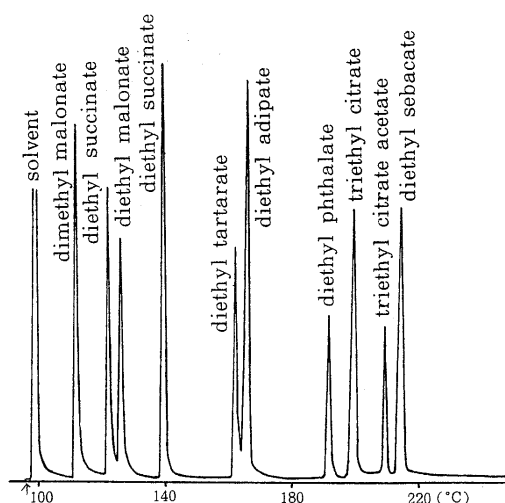


Fig.2 Gaschromatogram of polybasic acid esters under the GC condition (2)

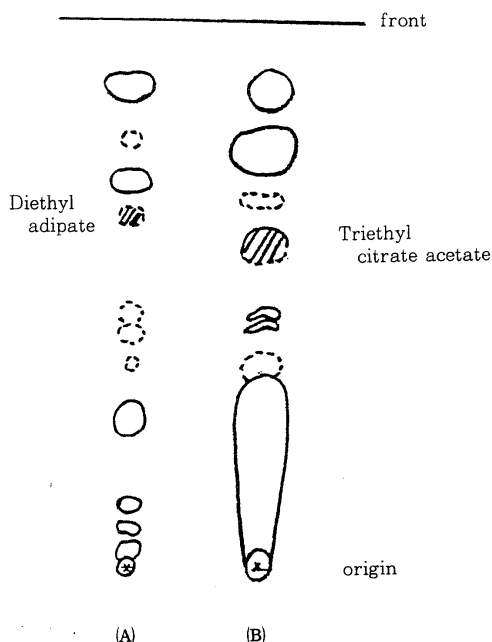


Fig.3 TLC of imported goods A and B solvent : CHCl_3

本品は tree moss のレジノイドをベースとした調製品である。薄層クロマトグラム (Fig.3) で、 R_f 値 0.63 に沃素蒸気で検出されるが、アニスアルデヒド硫酸試

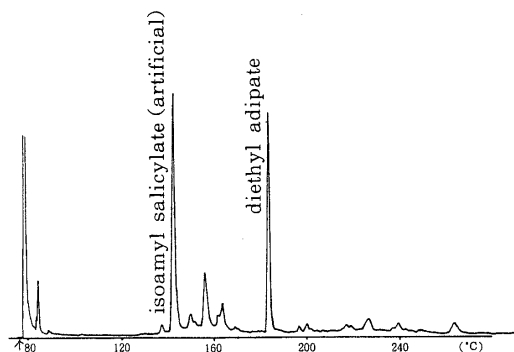


Fig.4 Gaschromatogram of imported goods "A" under the GC conditon (1)

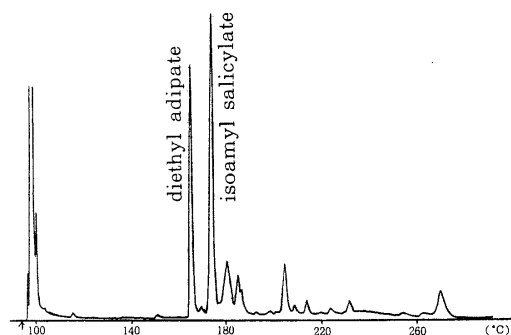


Fig.5 Gaschromatogram of imported goods "A" under the GC condition (2)

薬では発色しないスポットが認められた。さらにガスクロマトグラム (Fig.4, Fig.5) から、アジピン酸ジエチルを含むものと認められた。

3 - 3 - 2 輸入品B

本品は styrax のレジノイドをベースとした調製品である。薄層クロマトグラム (Fig.3) で Rf 値 0.56 に沃素蒸気で検出されるが、バニリン硫酸試薬で発色しないスポットが認められた。さらにガスクロマトグラム (Fig.6, Fig.7) から、くえん酸トリエチルアセテートを含むことが明らかとなった。この物質が精油製品に用いられた例はまだ報告されていないと思われる。

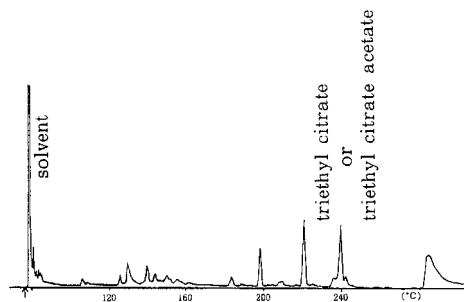


Fig.6 Gaschromatogram of imported goods "B" under the GC condition (1)

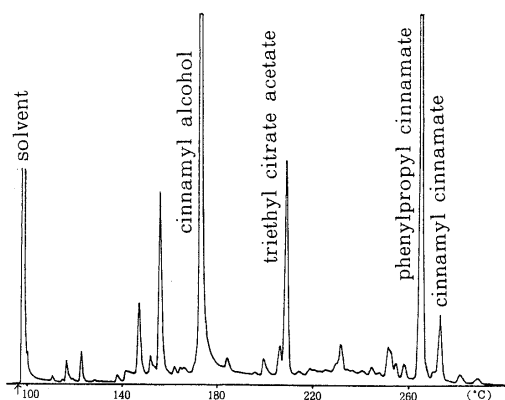


Fig.7 Gaschromatogram of imported goods "B" under the GC condition (2)

4 要 約

精油製品に含まれる多塩基酸エステルの検出について、薄層クロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィーを用いて検討した。

これらの多塩基酸エステルは薄層クロマトグラフィーの場合、沃素蒸気で検出されるが、一般にテルペン類の発色に用いられるアニスアルデヒド硫酸試薬やバニリン硫酸試薬では発色しない。

このことから多塩基酸エステルの存在が示唆され、ガスクロマトグラフィーの保持時間からその同定が可能である。

この方法を輸入試料に応用して、良い結果が得られた。

文 献

- 1) 奥田治：香料化学総覧〔 〕1371 広川書店（1968）
- 2) W.Jenings, T.Shibamoto：Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography, Academic Press（1980）
- 3) E.Stahl：Thin - Layer Chromatography, Springer（1969）