

ガスクロマトグラフィーによるアネトール含有精油の簡易識別

大 野 幸 雄・川 端 欣 五^{*}

1 緒 言

アネトールを主成分とする精油のうち、アニス油とスターアニス油は原料植物を異にするにもかかわらず、比重、屈折率、旋光度などの物理定数に差がなく僅かにスターアニス油に含まれる α -テルピネオール、1,8-シネオールによってアニス油と区別される。^{1) 2) 3)}

従来、これら精油の識別には1,8-シネオールの呈色反応を利用した化学的鑑別法^{4) 5)}のほか、藤田らによる赤外吸収スペクトル法の応用もあり⁶⁾、また著者らもこれら精油の区別に補償法による赤外吸収スペクトルと薄層クロマトグラフ法（以下 TLC 法と略記する。）を併用する方法を報告した⁷⁾が、特に赤外法における補償液の調整、アニスアルデヒドの共存による補償スペクトルの妨害あるいはTLC法における強いテーリング現象などもあり、かなり繁雑となるので、ガスクロマトグラフ法による検討を加え、1,8-シネオール、 α -テルピネオールを直接検出する簡易識別法を見出し、これら精油に応用できることを知った。

2 実験方法および結果

2.1 標準試料および測定装置

標準試薬として用いた α -テルピネオール、アネトール、サフロール、1,8-シネオールおよびアニスアルデヒドなどはいずれも市販特級品またはこれに準ずるものをシリカゲルクロマトグラフ法で精製し、その赤外吸収スペクトルは標準スペクトルと同一であり、TLC 法により1個のスポットを与えるものを使用した。アネトール含有精油は前報に述べたものをそのまま用いた。⁷⁾

測定装置は島津製作所製 GC-2A 型で、熱伝導度型

検知器を備えたものである。

2.2 アネトール含有精油成分の相対保持時間

アネトール含有精油成分のうち主なもの 6 種について、ジエチレングリコールサクシネートカラムを用い、フェンコンを内部標準とする相対保持時間を求めた結果は、Table 1 に示すとおりで、このカラムでは各成分はほぼ沸点順に溶出する。なお、PHG-6000 カラムの場合にもこの溶出順位には変動はなかった。

Table 1. Relative retention time of each components (Fenchon=1.00 Temp 208°C Carriergas He.)

Components	b. p. (°C)	Diethyleneglycol succinate column
d-limonene	175	0.3 6
1,8-Cineol	176	0.4 2
Fenchone	193	1.0 0
α -Terpineol	202	1.9 0
Anethole	235	3.1 7
Safrole	233	3.4 9
Anise aldehyde	247	6.4 3

Table 1 から、このカラムでは α -テルピネオールの分離は良好であるが、1,8-シネオールはd-リモネンと重なる傾向にあり、温度、キャリアガスの流速などを変えて検討したが、特に効果は認められなかった。

なお、d-リモネンと1,8-シネオールの分離についてはカーボワックス 4000、塩化ベンザルコニウムおよびポリ酢酸ビニールカラムを用いた大場らの結果⁸⁾、また TPC カラム、スクアレナーケイソウ土カラムを用いた松浦ら⁹⁾も d-リモネンと1,8-シネオールの分離は困難であることを認めている。印藤¹⁰⁾は Reoplex400 の 0.35cm カラムを用いある程度分離しているようである

^{*}横浜税関 分析室 神奈川県横浜市中区海岸通り1-1

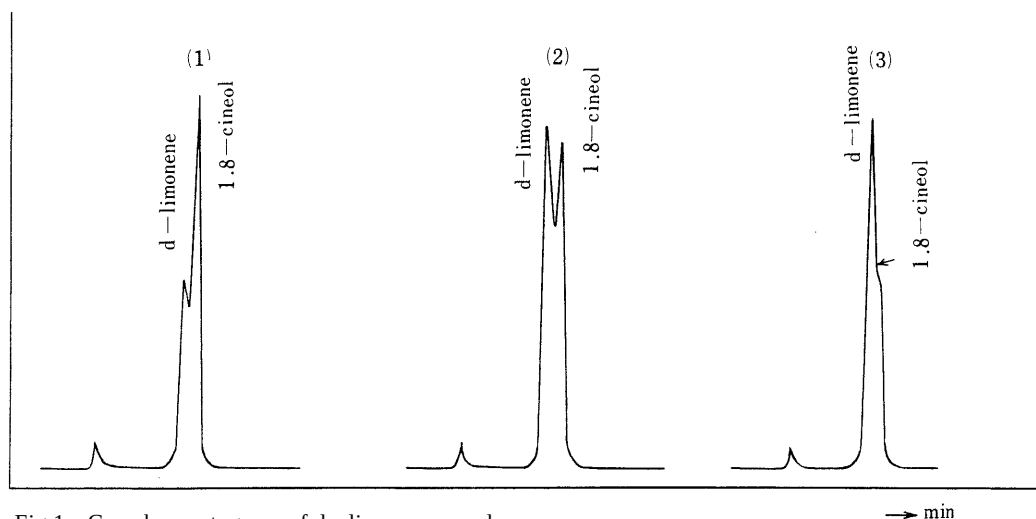


Fig 1 Gas chromatogram of d-limonene and 1,8-Cineol mixtures

- (1) d-limonene:1,8-Cineol=1 : 2
 (2) " " =1 : 1.5
 (3) " " =4 : 1

Temp 208°C
 Carrier gas He 25ml/min
 Column : Diethylene-
 Glycol Succinate
 Range 8mv

が、沸点の近似する両者の完全分離は熱伝導型検知器の場合にはかなり困難であると考ええる。しかし、ジエチレングリコールサクシネートカラムの場合にも、Fig 1に示すように、d-リモネンと1,8-シネオールとの量比によっては、完全には分離しないがピークの先端が明瞭にわかれるので試料精油によってはこのピークも鑑別の目的に十分使用できる。

2.3 アニスアルデヒド共存の影響

赤外法、TLC法でアネトール含有精油の分析の際、主成分であるアネトールの空気酸化により生じたアニスアルデヒドおよびアニス酸は赤外補償スペクトルを複雑

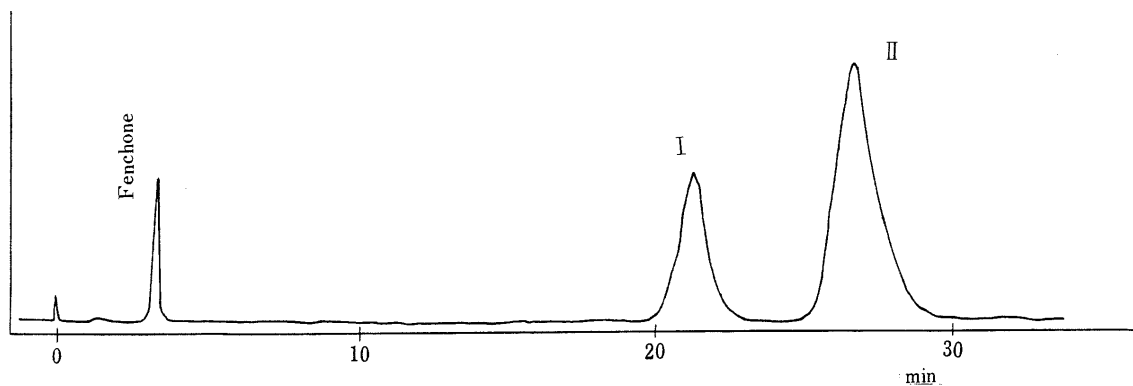


Fig 2 Gas chromatogram of Anisic Aldehyde.

Temp : 208°C
 Carrier gas : He. 25ml/min
 Column : Diethyleneglycol succinate
 Rang : 8mv
 Peak I : anisic aldehyde
 Peak II : anisic acid produced by oxidation
 of anisic aldehyde

にし、また TLC 法においても強いテーリングを生じ α -テルピネオールのスポットの検出に障害になったが、本法の場合にはこれら成分の相対保持時間が 6 以上とほかに大きく、またこの範囲内には Fig 2 に示すようにアニスアルデヒドの熱分解生成物によるピークも現われないので障害にならない。

2.4 アネトール含有精油のガスクロマトグラム

スターアニス油、アニス油およびフェネル油のガスクロマトグラムを Fig 3 に示す。

スターアニス油では主成分であるアネトールなどのピ

ークの他に 1,8-シネオール、 α -テルピネオールのピークが現われるのに対し、アニス油では認められない。また同系統の精油でも、1,8-シネオールと α -テルピネオールの量比は必ずしも一定でなく、ガスクロマトグラムにおけるこれら成分によるピーク高あるいは d-リモネンのピークとの分離状態などから容易に認められる。なお、このことは補償法赤外吸収スペクトルおよび TLC 法の結果と良く一致する。フェネル油では d-リモネンのピークなどのほかにフェンコンのピークが強く現われるので容易に他精油と区別できる。

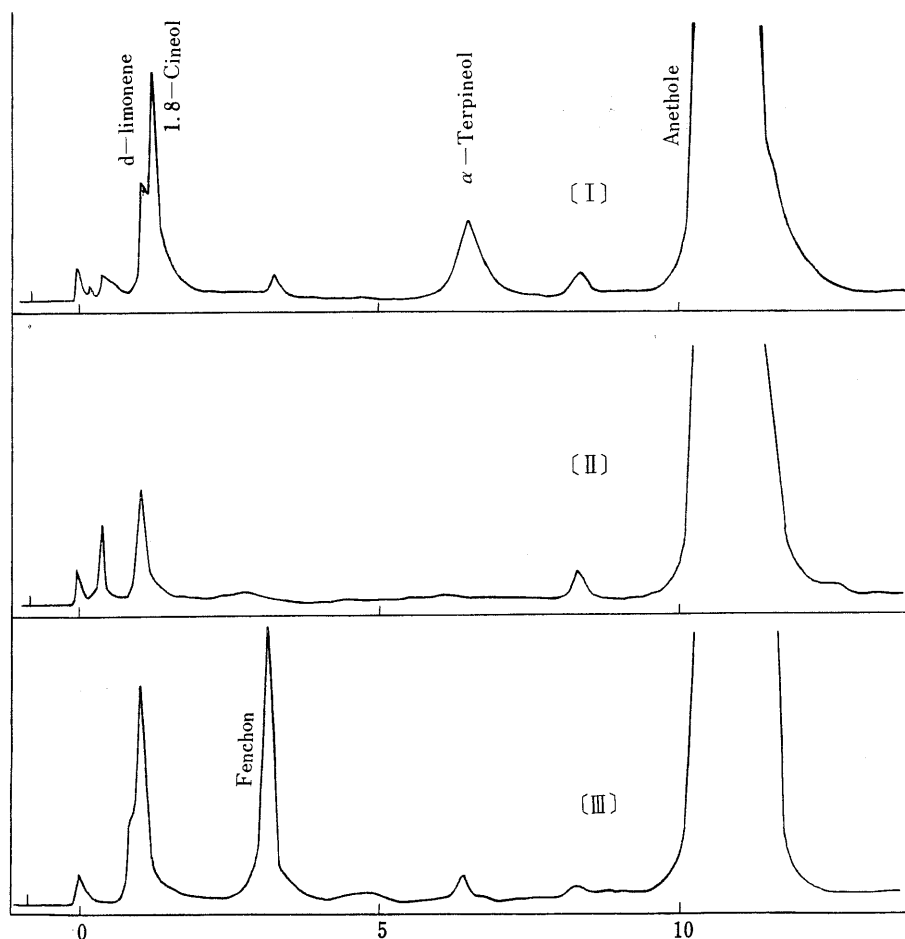


Fig 3
Gas chromatograms of Anethole-containing
Essential Oils

(I) Star anise oil

(II) Anise oil

(III) Fennel oil (Commercial grade)

Temp. 208°C
Carrier gas : He, 25 ml/min
Column : Diethyleneglycol Succinate
Range 8 mv

3 結 論

ガスクロマトグラフィーにより、アニソール含有精油の識別法を検討した。その結果、スターアニス油に含まれる α -テルピネオール、1,8-シネオールの直接検出ができ、これらを含まないアニス油との区別が可能であった。なお、1,8-シネオールは d-リモネンに近接して現われるので d-リモネンが多い場合には検知困難となる。このような場合に、ガスクロマトグラフ法で分取し、著者らの行なった TLC 法を併用すれば効果的であると考ええる。

また、赤外法、TLC 法で障害となったアニスアルデヒドなどは本法ではほとんど障害とならないので、より簡便、迅速な鑑別法と考えられる。

文 献

- 1) Guenther : "Essential Oil" Vol 1V 563
D. Van Norstrand Inc
- 2) Guenther : "ibid" Vol V 361
D. Van Norstrand (1950)
- 3) 木村清三: "香料化学" 205, 211 共立出版 (1962)
- 4) F. G. Stirner : Prüfung und Verarbeitung
Von Arzneidrogen 1 226 (1955)
- 5) Allen's "Commercial Organic Analysis"
Vol 1V 311 P. Blakiston's & Co (1964)
- 6) 藤田路一, 長沢元夫, 薬誌, 80 598 (1960)
- 7) 大野幸雄, 川端欣五: 税関鑑査資料
№14 110 (1964)
- 8) 大場琢磨, 河合聰: 香料 №68 27 (1962)
- 9) 松浦多聞, 古垣恒, 荒谷考昭, 林修一: 工化
63 1761 (1960)

☆

Simple identification of Anethole
—containing Essential oils by
Gaschromatography

YUKIO ŌNO KINGO KAWBATA
(Yokohama Customs Laboratory
1-1, Kaigandori Nakaku, Yokohama City,
Kanagawa Pref.)

(Received Aug. 17, 1965)