

ノート

輸入植物精油の分析試験

(1) ガスクロマトグラフによる Orange Oil および Lemon Oil 中の d-Limonene の定量

葉山良子，阿部邦夫

1 緒言

Orange Oil および Lemon Oil には、一般的なプレス法によるもの外に蒸留法によるものがあるが、その外にも果汁製造時の圧搾残渣をさらに圧搾または蒸留して得られた副産物的な精油があり、紛らわしいものに、Terpenless Oil 製造の際の副産物である d-Limonene を主体とした Terpene 留分がある。

実際の輸入品についても、その色調だけをみてても橙色から無色のものまで色々なものがあり、ガスクロマトグラフ法で低沸点部分の Terpene 成分を見ても、d-Limonene を中心として前出分の比較的多いものから、前出分の認められないものまでいくつかの系統が見られる。

このように色々な品質をもった精油の鑑別に於て、もっとも問題の多いのは輸入税表分類の上からも、天然の Orange Oil または Lemon Oil としての認定が問題になるような低品位な精油の鑑別である。筆者らはこの問題解決の一手段として、これらの精油の成分の中で余り香りには関係がないか、量的にはもっとも多い d-Limonene のガスクロマトグラフ法による定量を試み、Benzene を用いた内部標準法の検討を行った。

2 装置、試薬および試料

装置：

柳本 GCG - 2 形ガスクロマトグラフ（熱伝導度セル検知器）
分離カラム（Celite 545 (80 ~ 100mesh) 30% Polyethylene glycol-6000.5mm. 1m.）
キャリアーガス - He

試薬：

Benzene
Toluene

試料：

標準 d-Limonene : Orange Oil の d-Limonene 留分から精密蒸留装置を用いて、沸点 175.5 の留

分を分取し、さらに精密蒸留を繰り返し実験条件のガスクロマトグラフで単一ピークとなるまで精製したものを検量線を求めるための標準 d-Limonene とした。

3 実験および結果

3・1 検量線の作成

重量既知の 10ml 容有栓メスフラスコ 5 本に、Benzene 各 1ml を採り重量を求めた後、標準 d-Limonene を 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0ml 宛追加、重量を測定して Benzene と d-Limonene の容量比および重量比を求めたもの 1 μ l を、カラム温度 100, キャリアーガス流速 30ml/min, ブリジカレント 150mA 感度 4 ~ 8mV, チャートスピード 20mm/min にセットしたガスクロマトグラフに注入した。

3 回宛繰返し求めた実験結果の平均値より、Benzene に対する d-Limonene のピーク高の比、および半值巾法による面積比を求め、Benzene と d-Limonene の容量および重量比との定量関係を求めた。

ピーク高比と面積比の再現性を比較すると、ピーク高比の方がより安定した再現性を示し (Table 1), 求めた検量線の中でもピーク高比と重量比を組合せた検量線がもっとも安定した良好な定量的直線関係を示した。(Fig. 1)

Table 1 Repetition test of peak ratio

	d-Limonene/Benzene 4 : 10(V/V)		d-Limonene/Benzene 8 : 10(V/V)	
	mm/mm	mm ² /mm ²	mm/mm	mm ² /mm ²
1	11.32	35.46	21.86	67.46
2	11.28	33.84	21.65	66.28
3	11.29	33.20	21.84	66.84
4	11.41	34.50	21.85	66.09
5	11.18	34.95	21.96	66.96
average	11.30	34.39	21.83	66.73
δ	0.074	0.798	0.100	0.155

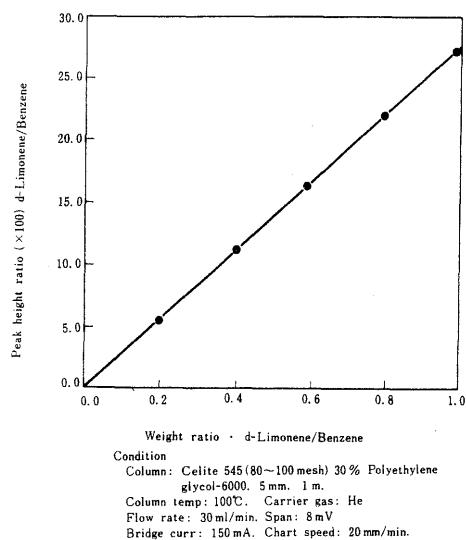


Fig. 1 Calibration curves of d-Limonene

Table 2 Effect of carrier gas flow rate

Flow rate (ml/min)	Benzene (g)	d-Limonene (g)	Result of analysis			
			Peak ratio d-Limonene/Benzene (mm/mm)	d-Limonene Ben-zene (W/W)	d-Limonene (g)	Recovery (%)
20	0.8803	0.3473	10.80	0.392	0.3450	99.33
	0.8771	0.6941	21.50	0.780	0.6841	98.55
30	0.8721	0.3496	11.30	0.400	0.3488	99.77
	0.8727	0.6946	21.98	0.793	0.6912	99.51
40	0.8740	0.3470	10.67	0.387	0.3382	97.46
	0.8771	0.6941	21.44	0.777	0.6815	98.18

Table 3 Quantitative analysis of d-limonene

No.	Sample (d-Limonene + Toluene)		Benzene (g)	Peak ratio d-Limonene Benzene (mm/mm)	Weight ratio d-Limonene Benzene	Found d-Limonene (g)	Recovery (%)
	(g)	d-Limonene content (%)					
1	0.5198	70.23	0.8741	11.42	0.412	0.3633	99.54
				11.39	0.410	0.3629	99.42
				11.40	0.411	0.3630	99.46
				(11.40)	(0.410)	(0.3631)	(99.47)
2	0.5162	92.31	0.8739	14.89	0.536	0.4732	99.30
				14.74	0.530	0.4727	99.21
				15.09	0.548	0.4744	99.56
				(14.91)	(0.538)	(0.4734)	99.35

3・2 キャリアーガスの影響

ピーク高比におよぼす影響としてまずカラム温度と、キャリアーガス流速の変化が考えられるが、カラム温度の方は、調節が容易であるのでキャリアーガス流速のピーク高比におよぼす影響について流速 20, 40, ml/min の場合の測定を行い、30ml/min の時の検量線より d-Limonene 量を求め比較した。

Table 2 に示すように、キャリアーガス流速はできるだけ検量線作成時の標準流速にすることは望ましいが、余り正確に設定する必要は認められない。

3・3 検量線の検討

作成した検量線を用いて定量した場合の精度については、Orange Oil, Lemone Oil の代りに準標 d-Limonene を Toluene で希釈して d-Limonene 含量 70% (Lemone Oil), および 90% (Orange Oil) の 2 試料を調製し、その 0.5ml に Benzene 1.0ml を加え、(各々重量測定) 測定を行った。その結果は Table 3 に示したように精度よい定量値を示している。

4. 総括

1. Benzene を用いた内部標準法によって d-Limonene の定量を試みた結果、標準 d-Limonene の入手に問題はあるが、精度よく d-Limonene の定量を行うことができた。

2. 内部標準物質として用いた Benzene ピークは、精油の成分ピークと重さなることなく、検量線も安定した結果を示す。

3. Benzene と d-Limonene のピーク高比が、その重

ノート 葉山・阿部：輸入植物精油の分析試験

量比と定量的関係にあることは、多種成分からなる、
Orange Oil, Lemon Oil の分析の上では、操作を一段
と容易にする。

本実験にあたり御指導を戴いた増田分析官に深謝す
る。

Analytical test of imported essential oils

(1) Quantitative analysis of d-Limonene in

**Ogange oil and Lemon Oil by Gas
chromatography.**

Yoshiko Hayama

Kunio Abe

Kobe Customs Laboratory

Kancho Ikutaku Kobe City

- Received July 30, 1968 -