

輸入植物精油の分析試験

(2) Orange oil および Lemon oil の薄層クロマトグラフィー

葉 山 良 子 , 阿 部 邦 夫

1 緒 言

輸入植物精油の分析鑑定は、従来から香気、比重、旋光度、屈折率、溶解度、酸価、エステル価等の物理化学的恒数と、必要あれば、アルコール、アルデヒド、ケトン類の定量分析、偽和物、保香剤の検出等によって行われ、成分的な分析は、方法の複雑さもあってほとんど行われていなかった。幸い現在では薄層クロマトグラフ (TLC) 法の技術の進歩と、同法による植物精油の微量成分の研究の発展によって、我々でも各成分の化学的な同定確認は困難としても、TLC 法から得たクロマトグラムによって、成分的な比較検討を行い得るようになった。筆者等は、Orange Oil および Lemon Oil 中の d-Limonene の定量法を検討した際、これらの輸入精油の品質には大きな変動が見られたので、代表的な品質 3 種を選び、TLC 法によって微量成分の比較を行った。植物精油の TLC については多くの報文が見られるが、筆者等は、Macleod と Buigues の方法に準じて行った。

2 実験方法

2・1 装置及び試薬

TLC プレート: 東洋科学製固定式アプリケーターを用い常法によりシリカゲル (ワコーゲル B-5 和光純薬) を約 0.3mm に塗布した二次元用プレートを作製し、100℃, 1 時間活性化したものを用いた。

展開槽

紫外線ランプ (アクメ物質鑑定器 島津 S1-3 型)

展開剤: 一次元用 - クロロホルム・氷酢酸・四塩化炭素 (30 : 0.7 : 69.3)

二次元用 - 酢酸エチル・氷酢酸・シクロヘキサン (20 : 0.8 : 79.2)

呈色剤: 濃塩酸

濃アンモニア水

ワニリン試薬 - 30% (V/V) 燐酸メタノール溶液に 5% (W/V) のワニリンを溶解

2・2 試料

Lemon Oil (A): 輸入品中プレス法によるもの。

(B): A と比較したガスクロマトグラフ (G.C) において d-Limonene を中心とした場合の前出分がなく後出分の多いもの。

(C): A と比較して G.C で Terpene 分が多いもの。

Orange Oil (A): 輸入品中プレス法によるもの。

(B): A と比較して Terpene 分の少ないもの。

(C): 蒸留法によると称されるもの。

2・3 展開方法

プレートの右下端に両辺より 3cm の位置に毛细管を用い径が 0.5cm 程度になるよう試料をスポットし、2 ~ 3 分の後、一次元用展開剤を用い、密閉展開槽中で約 13cm 上昇法により展開、空気中で乾燥、次に、二次元展開剤を用いて同じように展開し空気中で乾燥する。

2・4 検出法

スポットの検出は順次つぎのようにして行う。

1. 紫外線下に於て蛍光を発するスポットの位置及び蛍光色を調べる。
2. 塩酸蒸気を飽和した槽の中に 5 分間プレートを入れ発色するスポットを調べる。
3. 再び紫外線下で発色するスポットを調べる。
4. アンモニア蒸気の飽和した槽の中に 5 分間プレートを入れ、塩酸蒸気によって呈色しているスポットの色調の変化および新しく発色したスポットを調べる。
5. さらにもう一度紫外線下で蛍光を有するスポットを調べる。
6. ワニリン試薬を噴霧し 100℃, 2 ~ 3 分間熱処理し、次に塩酸蒸気中に 15 分間曝し、更に 100℃ 2 ~ 3 分間熱処理する。

3 実験結果

Lemon Oil A, B, および C の結果は, Fig.1~3 の如くであって, Lemon Oil A および B は Terpenes のスポットを除いて 22 と 21 個のスポットを検出し, 成分的にも約 17 個のスポットは同一成分によるものである。これに比較して Lemon Oil C では Terp

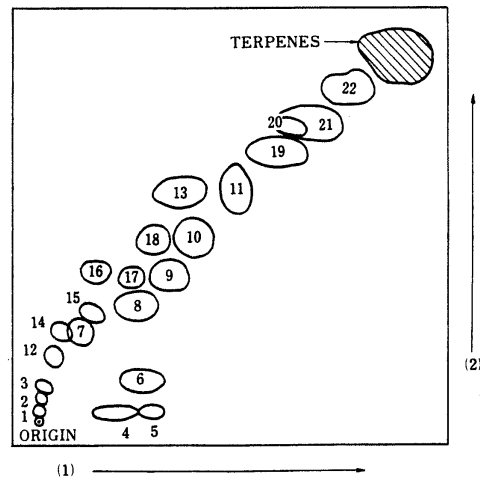


Fig.1 Thin-layer chromatograms of lemon oil (A)

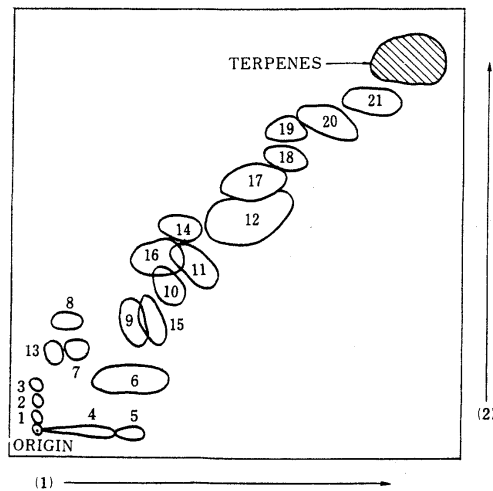


Fig.2 Thin-layer chromatograms of lemon oil (B)

enes のスポットを除いて 13 個のスポットしか検出されず, 紫外線下で蛍光を発するスポットは只 1 個であって, A および B の Oil と著しく違ったクロマトグラムを示す。特に C の試料の場合は天然 Lemon Oil 中に含まれるクマリン誘導体にもとずく青白色蛍光をもつ

Spot	U.V.	HCl	U.V.	NH ₃	U.V.	Vanillin
1	Yellow	Orange	Yellow	Yellow	Yellow	Dark Violet
2	Yellow	Violet	Yellow	Yellow	Yellow	Violet
3	Yellow	Dark Brown	Yellow	Yellow	Yellow	Dark Violet
4	Pale Blue		Pale Blue	Pale Blue	Pale Blue	
5	Pale Blue		Pale Blue	Pale Blue	Pale Blue	
6	Pale Blue		Pale Blue	Pale Blue	Pale Blue	Pale Blue
7	Yellow		Yellow	Yellow	Yellow	Pale Indigo
8	Lavender		Lavender	Lavender	Lavender	
9	Blue White		Blue White	Blue White	Blue White	
10	Lavender		Lavender	Lavender	Lavender	Pale Blue
11	Yellow		Yellow	Yellow	Yellow	Pale Yellow Green
12		Pale Red		Decolor		Indigo
13		Pale Pink		Pale Yellow	Decolor	Dark Blue Violet
14						Blue
15						Sky Blue
16						Pale Indigo
17						Pale Blue
18						Dark Blue
19						Dark Violet
20						Violet
21						Dark Bluish Green
22						Purple

Spot	U.V.	HCl	U.V.	NH ₃	U.V.	Vanillin
1	Yellow	Orange	Orange		Orange	Dark Violet
2	Yellow	Violet	Violet		Violet	Dark Violet
3	Yellow	Dark Brown	Dark Brown		Dark Brown	Violet
4	Pale Blue		Pale Blue		Pale Blue	
5	Pale Blue		Pale Blue		Pale Blue	
6	Pale Blue		Pale Blue		Pale Blue	Pale Blue
7	Bright Yellow		Bright Yellow		Bright Yellow	Indigo
8	Pale Blue		Pale Blue		Pale Blue	Indigo
9	Lavender		Lavender		Lavender	Pale Pink
10	Blue white		Blue white		Blue white	
11	Lavender		Lavender	Yellow	Yellow	Yellow Green
12	Yellow		Yellow	Yellow	Yellow	Yellow Green
13		Pale Red		Decolor		Indigo
14		Pale Pink		Pale Yellow	Decolor	Dark Blue Violet
15					Pale Yellow	Greenish Blue
16						Sky Blue
17						Dark Bluish Green
18						Yellow
19						Violet
20						Dark Green
21						Purple

たスポットが認められないことは、この試料が蒸留行程を径たものであることを示している。

Orange oil A, B, および C の結果は, Fig.4~6 の如くであって, A と B では 18 および 16 個とほぼ同じ数のスポットを検出するが, 呈色状態等を比較すると検

出された成分には相当な違いが認められる。一方蒸留法によったと称せられる試料 C のスポットのいくつかを試料 A の中に見られることは, 試料 B がかなり Terpeneless 化されたものであることを示している。

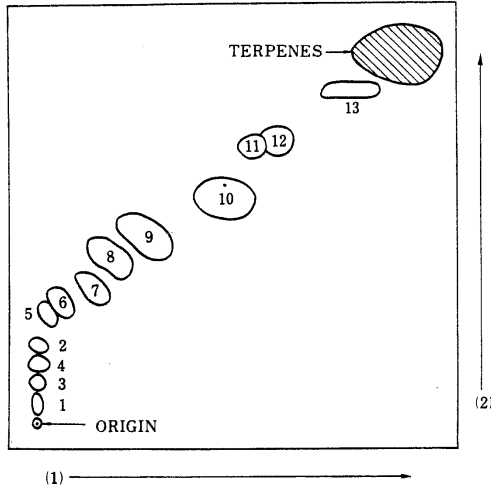


Fig.3 Thin-layer chromatograms of lemon oil (C)

Spot	U.V.	HCl	U.V.	NH ₃	U.V.	Vanillin
1	Yellow	Orange	Yellow	Yellow	Yellow	Dark Violet
2		Pale Pink	Pale Yellow	Decolor	Pale Yellow	Pale Blue
3						Pale Blue
4						Violet
5						Pale Green
6						Pale Blue
7						Green
8						Blue
9						Green
10						Violet
11						Pale Violet
12						Greenish Blue
13						Blue Violet

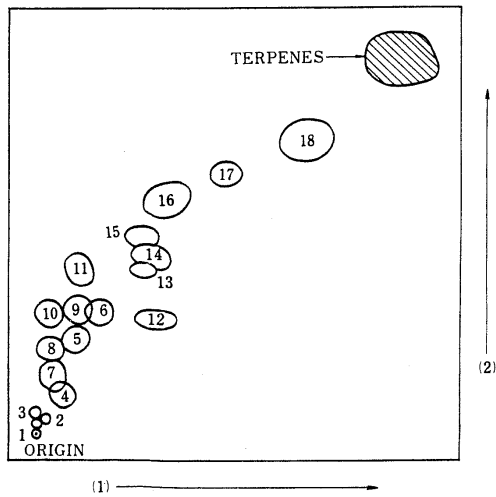


Fig.4 Thin-layer chromatograms of orange oil (A)

Spot	U.V.	HCl	U.V.	NH ₃	U.V.	Vanillin
1	Yellow		Yellow		Yellow	Dark Violet
2	Blue	Pale Pink	Blue		Blue	
3	Blue		Blue		Blue	Dark Violet
4						Pale Pink
5						Pink
6						Pale Pink
7						Violet
8						Lavender
9						Lavender
10						Pale Violet Pink
11						Pale Pink
12						Pale Blue
13						Pale Pink
14						Pale Blue
15						Lavender
16						Dark Bluish Green
17						Pale Blue Violet
18						Pink

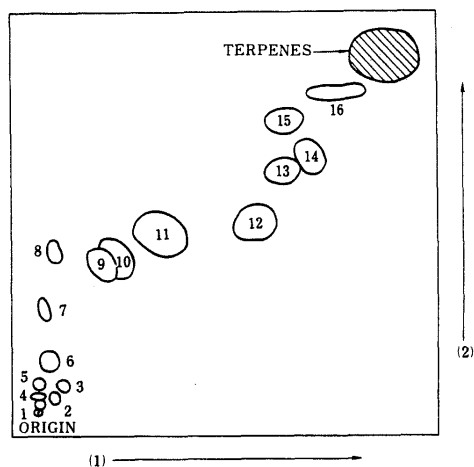


Fig.5 Thin-layer chromatograms of orange oil
(B)

Spot	U.V.	HCl	U.V.	NH ₃	U.V.	Vanillin
1	Yellow	Orange	Yellow	Orange	Yellow	Dark Violet
2		Yellow	Blue	Decolor	Blue	Yellow
3		Yellow	Yellow	Decolor	Yellow	Yellow
4						Dark Violet
5						Blue
6						Violet
7						Pale Blue
8						Pale Blue
9						Pink
10						Pale Sky Blue
11						Green
12						Pale Violet
13						Violet
14						Pale Blue
15						Violet
16						Deep Violet

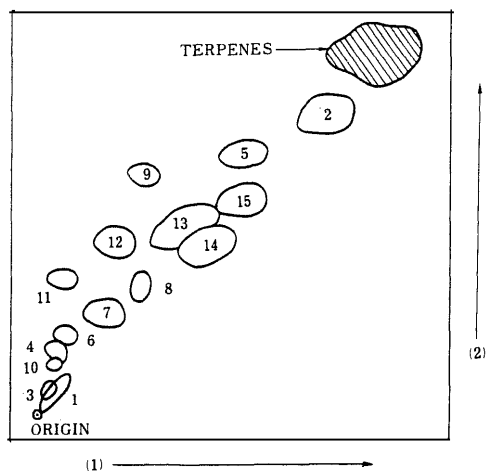


Fig.6 Thin-layer chromatograms of distilled
orange oil (D)

Spot	U.V.	HCl	U.V.	NH ₃	U.V.	Vanillin
1	Yellow		Yellow		Yellow	Dark Violet
2	Pale Yellow		Pale Yellow		Pale Yellow	Purple
3		Pale Red				Dark Violet
4		Pale Red				Blue
5					Pale Yellow	Dark Indigo
6						Violet
7						Pink
8						Pink
9						Red Orange
10						Dark Violet
11						Blue
12						Pink
13						Greenish Blue
14						Blue
15						Dark Yellow Green

4 総 括

二次元 TLC 法を再現性よく実施するためには、かなりの熟練を要するが、同法によって植物精油の微量成分迄容易に検出することが可能であり、特に Lemone Oil, Orange oil の様に - 成分 (d-Limonene) の含有量が著しく多く、かつ商品的に見て含有される微量成分によって色々なクラスの品質を含むものの鑑定には検出された各成分の化学的な確認は困難としても有用な方法である。

おわりに種々御便宣を戴いた中央分析所大野副分析官に深謝します。

文 献

WM. D. MacLeod, JR., and Nelida M. Buigues;
J. Food Science 31, 588 (1966)

Analytical test of imported essential oil (2) Thin-Layer Chromatography of Orange Oil and Lemon oil

Y. HAYAMA AND K. ABE

Kobe Customs Laboratory

Kanocho Ikutaku, Kobe

- Received July 30, 1968 -