

報 文

ゼラニウム油の分析化学的考察*

大 野 幸 雄**

GC - Mass 法によりゼラニウム油の含酸素成分の確認を行なった。カラムクロマト法を前処理として併用するとセスキテルペン類に影響されない質量スペクトルが得られ、含酸素成分の同定は極めて容易になることを明らかにした。

これらの方法を種々のゼラニウム油に適用し、ガスクロマトグラムの差異は主としてシトロネロール、ゲラニオールのぎ酸及び酢酸エステル、- テルピネオール、セスキテルペン類等に起因することを示した。

また、輸入ゼラニウムに含まれる偽和物を単離し、IRS、NMR、Mass 法で検討し、これらは天然ゼラニウム油には存在しない。

3, 5, 5 - Trimethyl - 1 - hexyl acetate

Phenyl ether

Diphenyl methane

であることを確認し、これらの偽和物を含む場合のゼラニウム油の赤外線吸収スペクトルの変化を考察し、赤外法による検出のための特性吸収及び検知限界を示した。

1. 緒 言

ゼラニウム油はフウロソウ科 (Geraniaceae) の *Pelargonium* の生葉を水蒸気蒸留して得られる精油で、シトロネロール、ゲラニオールを主成分としてローズ油類似の特有の香気を有することから香粧品香料として極めて重要なものの一つである。したがって、精油成分に関する研究も比較的多く、この種の精油に存在する成分は 100 種以上もあることが知られている。

ゼラニウム油のガスクロマトグラフィーは Petrouitz¹⁾、Suffis²⁾、是沢ら³⁾、林ら⁴⁾によって報告され、特に近年では精油のヘッドスペース成分の究明が盛んになり、Peyron⁵⁾、Kami ら⁶⁾及びTimmer ら⁷⁾の興味ある業績もみられるが、ゼラニウム油のガスクロマトグラフ直結質量分析計(GC - Mass)による分析に関する報告は見当らない。著者らはすでに精油成分の確認に GC - Mass 法を応用し、ナツメグ油⁸⁾、コーラフレーバーの香気成分⁹⁾及びはっか油の微量成分¹⁰⁾について報告した。

この報文では、GC - Mass 法を用いるゼラニウム油の成分検索において、ガスクロマトグラム上の各ピークを質量スペクトルから同定する際の問題点を明らかにするとともに、各種ゼラニウム油の主要成分の比較及び輸入ゼラニウム油に存在した偽和物の分離、確認を行ない、併せて偽和物を含むゼラニウム油の赤外線吸収スペクトル法による簡易同定の可能性も検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の性状

実験に用いたゼラニウム油の性状は Table 1 に示す。No.1 の国産ゼラニウム油は曾田香料 KK 提供によるもので *Pelargonium roseum bourbon* の生葉を水蒸気蒸留して得たもので、本研究の標準試料とした。また No.2 ~ No.4 の外国産ゼラニウム油は原産地の明確な輸入品及び市販品でいずれも商業上標準的ゼラニウム油とみなされている。No.5 は暗緑色透明な液体で、2% の不揮発性淡かっ色樹脂状物を含み、種々の性状から一種の溶剤抽出物と考えられるもので、水蒸気蒸留法で得た精油を実験に供した。

* 本报を「ガスクロマトグラフ直結質量分析計による精油類の試験法に関する研究(第4報)」とする。

**大蔵省關税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

Table 1 Properties of geranium oils

No.	Sample	S. G. (20°C)	n_{D}^{20}	α_{D}^{20}	A. V.	S. V.
1	Geranium oil Seto bourbon	0.8973	1.4715	-13.3°	4.0	64.0
2	Geranium oil bourbon standard P/R	0.9014	1.4665	-7.64°	6.3	59.6
3	Geranium oil DB L/F	0.8910	1.4639	-7.90°	2.9	66.2
4	Geranium oil over rose C/V	0.8994	1.4737	-4.98°	6.6	55.7
5	Geranium oil from R. Geranium for soap	0.9134	1.4803	-3.70°	1.4	41.3

2・2 装置及び測定条件

実験に用いた主要な装置と測定条件は次のとおりである。

質量分析計：GC - Mass 測定には K - 53 形ガスクロマトグラフ接続日立 RMU - 6E 形質量分析計を用い、分離条件は PEG - 20M 5%クロモソルブ GAW - DMCS , 80/100 メッシュ 2m カラムを用い 80 ~ 230 °C /min の昇温条件によった。質量スペクトル測定条件は、イオン化電圧 70eV, 全電子電流 60 μA, イオン源温度 220 である。

また、高分解能質量スペクトルの測定は、日立 RMU - 7L 形二重収斂質量分析計によった。

核磁気共鳴装置：日立 R - 20 形で、測定条件は 60MHz, Sweep width 600Hz, Sweep time 250 sec, Time Constant 0.1 sec である。溶媒は四塩化炭素を用い、ケミカルシフトは TMS を内部標準として ppm で示した。

ガスクロマトグラフ：島津 GC - 5A 形ガスクロマトグラフで、カラムは PEG - 20M, 5%クロモソルブ GAW - DMCS , 80 ~ 100 メッシュを充てんした 2m 及び 4m のガラスカラムで、80 °C ~ 240 °C, 6 °C /min の昇温条件によった。

3. 結果及び考察

3・1 ゼラニウム油のガスクロマトグラム

Table 1 に示した標準的なゼラニウム油のガスクロマトグラムは Fig.1 である。各ゼラニウム油のクロマトグラムの相違はシトロネロール、グラニオール、メントン異性体、シトロネロール、グラニオールの酢酸エステル及びリナロール等の主要成分の含有割合を別にすれば共存する少量成分であるメントール、-テルピネオール、グラニオール、シトロネロールの酢酸エステル、-フェニルエチルアルコール及び種々のセスキテルペノン類の相対比に依存している。このような相違は原料植物の成育環境の相違、精油の貯蔵に伴なう経時変化などに起因しているものと考えられる。

したがって、輸入精油を鑑別する場合、基準とするゼラニウム油のガスクロマトグラムの比較のみでは、含有量の著しく異なるようなピークを特異成分（偽和物）として誤認する可能性がある。

瀬戸産ブルボン種ゼラニウム油を GC - Mass 系に直接注入し得られた TIM 検知方式のクロマトグラムは、Fig.2 で、各ピーク上に記した質量数はいずれもピークの頂点で測定した質量スペクトルから求めた分子イオンを示すものである。主要成分の多くは m/e204 のセスキテルペノン炭化水素と近接又は重複するため単一成分の質

Table 2 Volatiles identified in geranium oil

Peak No.	Compound	Method for identification
1	Roseoxide	MS
2	Menthone	MS GLC
3	Iso-menthone	MS GLC
4	Linalool	MS GLC
5	?	
6	Menthol	MS GLC
7	Citronellyl formate	MS
8	Citronellyl acetate	MS
9	α -Terpineol	MS GLC
10	Geranyl formate	MS
11	Geranial	MS
12	Citronellol	MS GLC
13	Nerol	MS GLC
14	Geraniol	MS GLC
15	M. W. 202	
16	β -Phenyl ethyl alcohol	MS GLC
17, 18, 19	M. W. 220, sesquiterpene alcohol	MS
20	M. W. 220 "	MS
21	M. W. 204 or 222	MS
22	?	
23	M. W. 220, sesquiterpene alcohol	MS
24	M. W. 164, eugenol	MS GLC
25	M. W. 222, sesquiterpene alcohol	MS

量スペクトルを与えない。したがって、クロマトグラム上でセスキテルペン類と含酸素成分を完全に分離するような測定条件を選ばない限り、GC - Mass 法による精油の直接分析は困難である。このことはガスクロマトグラフィーでピークの相対面積比から各成分の含有率を比較することにも難点があることを示唆している。

そこで、GC - Mass によるゼラニウム油の含酸素成分の検索にあたり、セスキテルペン類の影響を最少にするためカラムクロマトグラフィーによる脱テルペン法を併用した。その前処理法を Fig. 3 に示す。

各精油のエーテル画分のガスクロマトグラフを Fig.4 に示す。これらの主要ピーク成分について GC - Mass 法で確認したものは Table 2 に示す。

Table 2 に示すように、瀬戸産ブルボン種ゼラニウム

油を基準にして考察すると各種ゼラニウム油の含酸素成分はピーク強度に差はみられるが質的な相違はほとんどなく、エーテル画分を用いることにより精油成分の同定ができる。

また、モノテルペン、セスキテルペン炭化水素を含む n - ペンタン溶出分 (Fraction) も同様な挙動を示しており、Fig.5 に示すように - ピネン、リモネン、p - サイメンなどのモノテルペン類及びセスキテルペン類に質的な相違は特にみられず各種精油は共通したクロマトグラムを示すことから、この画分により天然精油であるか否かの判定ができる。また、このような前処理をするとこれらのセスキテルペン類は含酸素成分と完全に分別できることを示している。

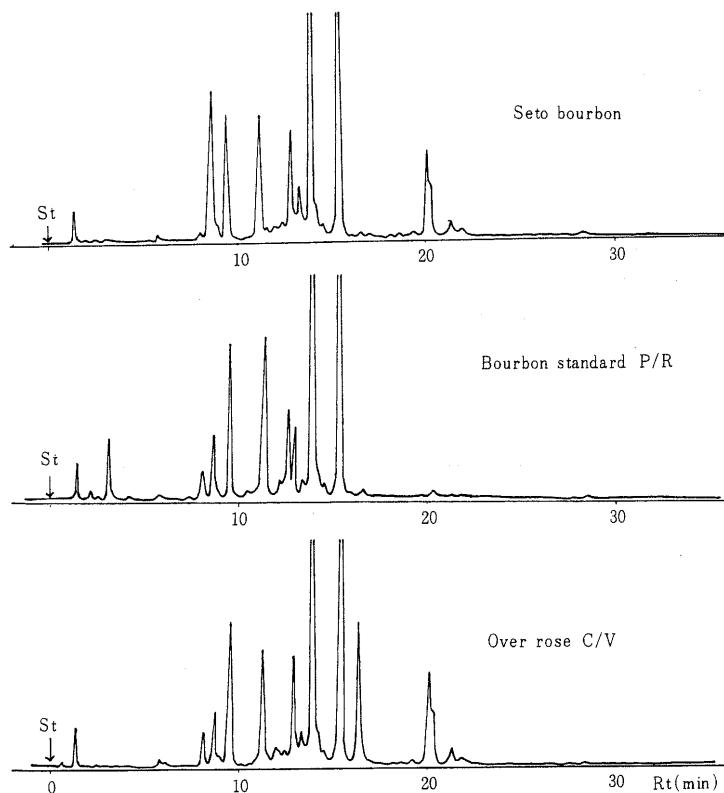


Fig. 1 Gas chromatograms of geranium oils

Column : PEG - 20M , 5% , chromosorb GAW / DMCS ,

80 ~ 100 mesh , 2m (glass column)

Temp.: 80 ~ 240 , 6 / min

Carrier : He , 55ml / min

Sample : 0.1 μ l

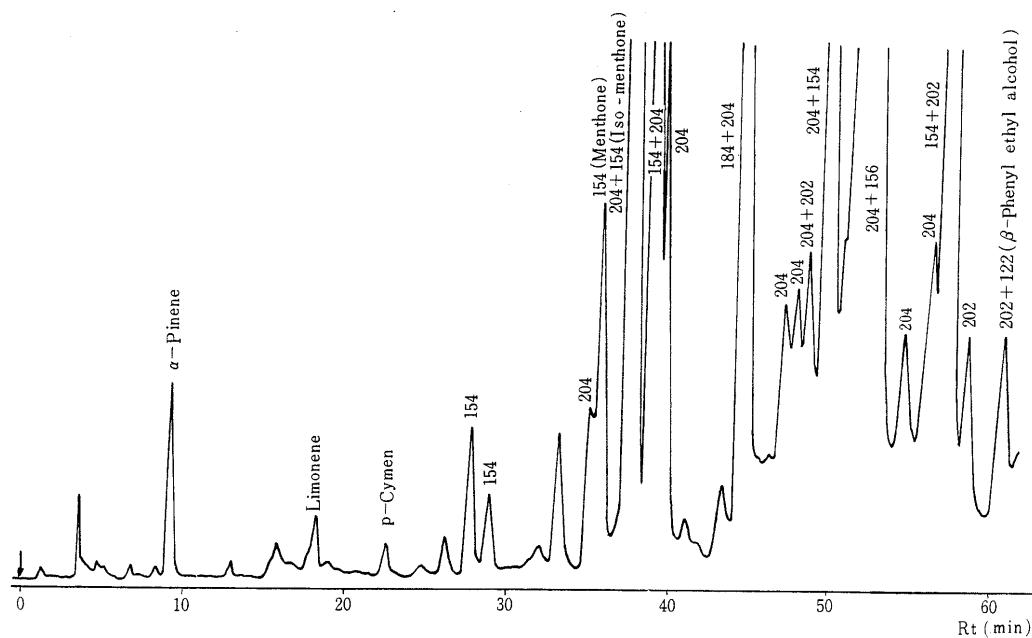


Fig. 2 Gas chromatogram of geranium oil Seto bourbon detected by T.I.M.

Column: 10% PEG - 20M, 3 \times 4m Total emission : 80 μ A

Oven temp : 80 ~ 220, 2 /min Set mass range : m/e 750 Max.

Inject. temp. : 270 Sensitivity : 10 \times 0.2V, T.I.M.

Carrier gas : He, 2.6kg/cm² Instrument : RMU · 6GC

Chamber vol. : 70V

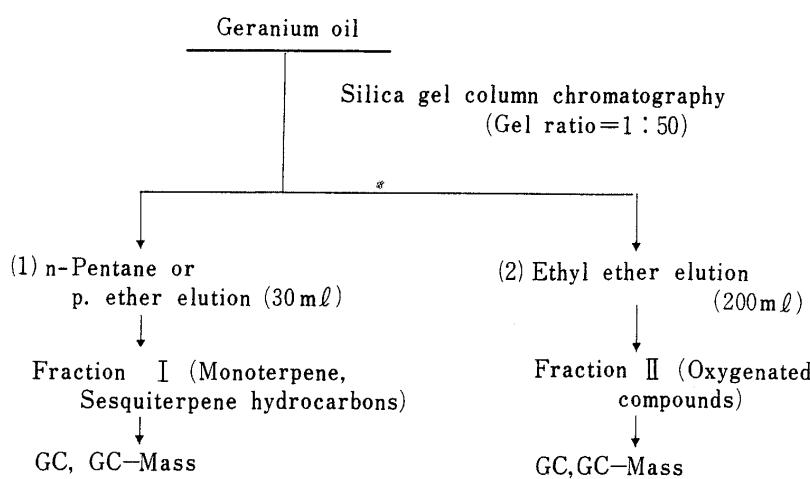


Fig. 3 Procedure for separation of terpenic hydrocarbon from geranium oil

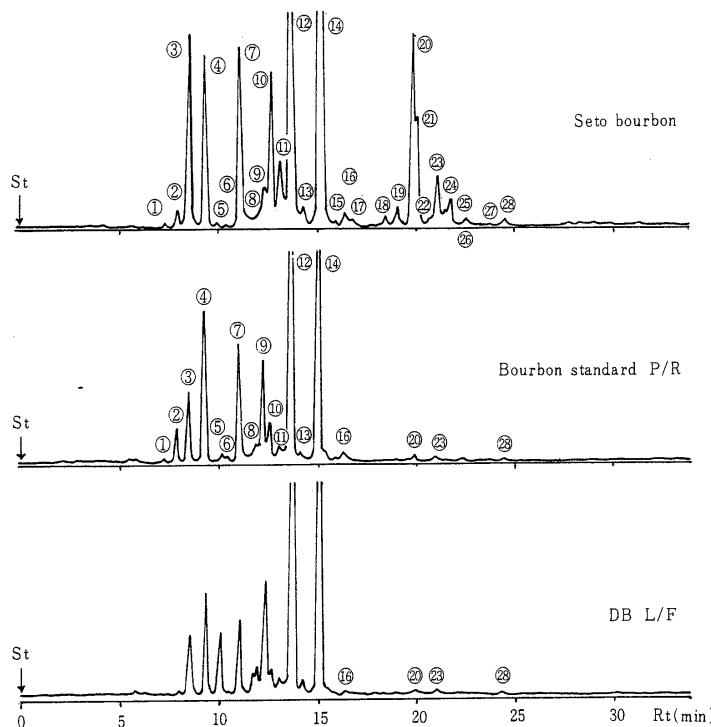


Fig. 4 Gas chromatograms of ether fraction

Column : PEG - 20M , 5% , chromosorb GAW/DMCS ,
80/100 mesh , 2m(glass column)

Temp : 80 ~ 240 , 6 / min

Carrier gas : He , 55ml

Sample : 0.1 μ l

3・2 ゼラニウム油成分の質量スペクトル

ゼラニウム油中の主要な含酸素成分のうち、他の精油に比べ特徴的なものはゲラニオール及びシトロネロールのぎ酸エステルである。いずれも分子イオンの強度は極めて弱く、対応する酢酸エステル、プロピオン酸エステルの場合に類似しており GC - Mass 法では検知しにくい。エステル構成アルコールと質量スペクトルを比較した結果は Fig. 6 , Fig. 7 に示す。すなわち、ゲラニオール及びそのぎ酸エステルにおいてはベースピークの $m/e69$ は二重結合に対しそのアリル位に相当する位置の開裂で生成する $C_5H_9^+$ である。その他のフラグメントイオンのパターンは相互に類似している。特徴的なものはアルコールにみられる OH 基を含むフラグメントイオンであり、ゲラニオールに認められる $m/e154(M^+)$, 139 , 111 の各フラグメントイオンはエステルでは極めて弱く

なっている。しかし、シトロネロールとそのぎ酸エステルの明瞭な相違は $m/e156$ のみであり、このほかに両者を区別し得るフラグメントイオンは認められない。また 酢酸エステルに一般的な $CH_3COOH_2(m/e61)$ の再配裂イオンもぎ酸エステルの場合には極めて弱く、 $HCOOH_2(m/e47)$ の強度はパックグランドレベルにあるため両者を区別し得る有効な知見とはなり得ない。

したがって、これらエステル類の複雑な混合物であるゼラニウム油を GC - Mass 法で分析する場合、Rt を考慮する必要がある。

ゼラニウム油の少量成分の一つで特に香気特性の強いものに - フェニルエチルアルコールがある。 - 体との質量スペクトルの相違はフェニル基の結合位置による。 - 体では容易にトロピニウムカチオン($m/e91$)を生じこれがベースピークとなる (Fig. 8)。これに対し、

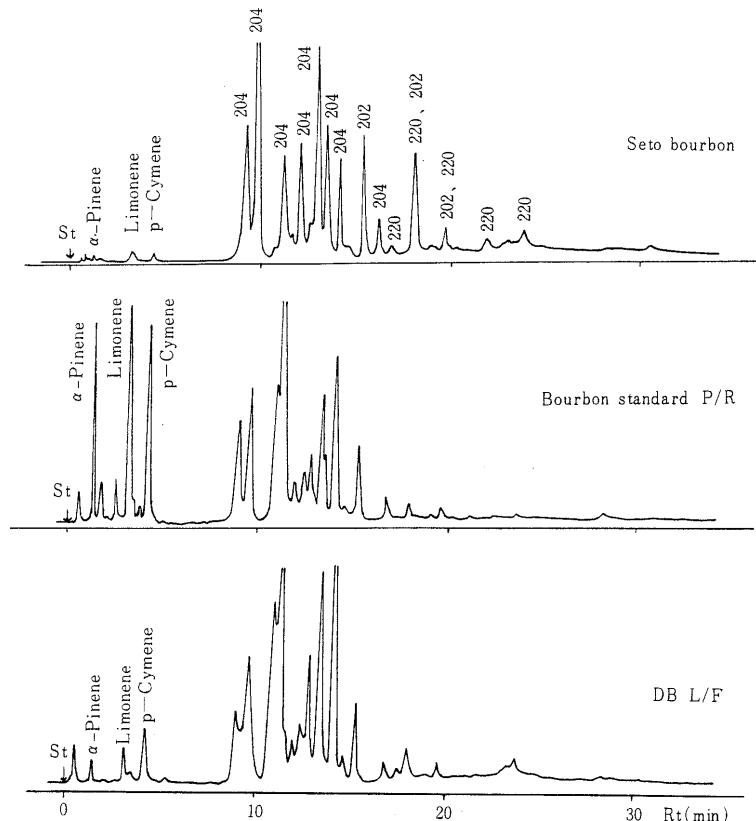


Fig. 5 Gas chromatograms of n - pentane fractions

Column : PEG - 20M,5%, chromosorb GAW/DMCS ,

2m(glass column)

Temp. : 80 ~ 240 ,6 /min

Carrier gas : He, 55 ml/min

Sample : 0.1 μ l

Number of 202, 204 and 220 are expressed as the mass number of parent ions

- 体ではメチル基の脱離により生じた M - 15 イオン, (m/e107, ベースピーク)が - 錯合体を経てベンゾニウムカチオン m/e79 を生じフェニルカチオン, m/e77 になるものと考えられる。このフラグメンテーションの機構はベンジルアルコールの場合に類似し¹¹⁾この開裂過程は Fig.8 に示すように準安定イオンの存在からも説明できる。

メントンの前に出現するピーク No.1 の質量スペクトルは Fig. 9 に示す。この成分は $m/e 154 (M^+)$ のほかに、 $m/e 139 (M - 15)$, 85 及び 69 の主なフラグメントイオンを示し、ローズオキサイド¹⁷⁾の質量スペクトルに一致する。ローズオキサイドはゼラニウム油の特徴成分¹²⁾である。

るが精油のガスクロマトグラフィーでは含有量が比較的少ないため検知の困難なものである。

ローズオキサイドのフラグメンテーションは、類似構造をもつジヒドロネロールオキサイド¹³⁾やテトラヒドロネロールオキサイド¹³⁾と異なり、複素環内での retro Diels - Alder 開裂や含酸素異節環状化合物で一般的にみられている酸素に対し 位の置換基が脱離する開裂はみられず、その二重結合のために、側鎖よりはむしろメチルラジカルが脱離して、m/e139 が観察される。¹⁴⁾また、m/e85 や、m/e69 の生成は開環した分子イオンの単純開裂によるものと考えられる。

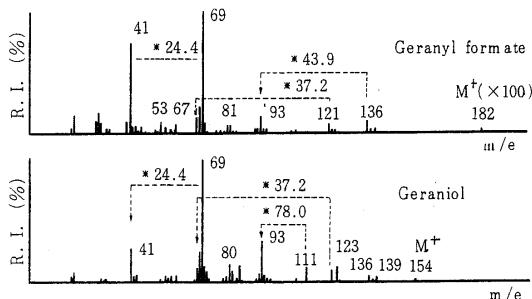
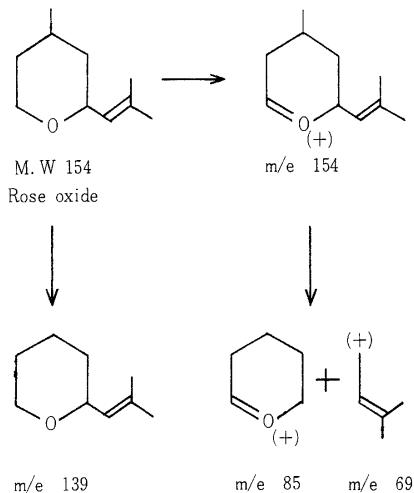


Fig. 6 Mass spectra of geraniol and formate

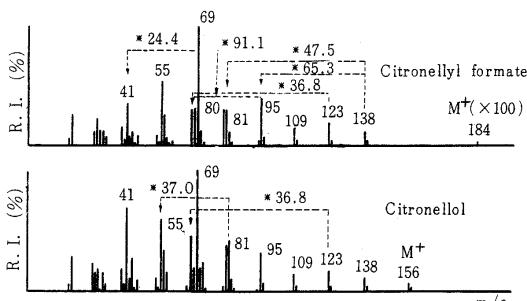


Fig. 7 Mass spectra of citronellol and formate

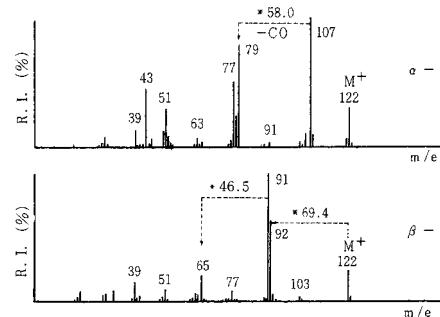


Fig. 8 Mass spectra of phenyl ethyl alcohol

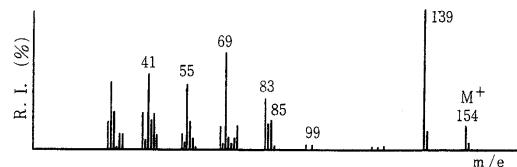


Fig. 9 Mass spectrum of roseoxide

3・3 輸入ゼラニウム油の偽和物

3.1 と同様に試料 5 の精油成分をガスクロマトグラフィー及び GC - Mass 法で検討した。この精油のガスクロマトグラムは Fig. 10 に示す。標準ゼラニウム油のガスクロマトグラムと比較しき酸エステルや - テルピネオールのピーク強度が減少しているのに対し、酢酸シトロネリルやメントールのピーク強度はかなり増加している。さらに、クロマトグラムで明らかのように標準ゼラニウム油では出現しない非テルペン系の A, B 二成分が検出される。この二成分は GC - Mass では明瞭な質量スペクトルを与えないでの Fig. 11 に示す方法で単離した。

この分離操作で未知成分はいずれも fr - 2 画分中に濃縮分離されている。標準油の fr - 2 画分のガスクロマトグラムを比較すると輸入試料からは標準油に現われていない未知成分 A, B の二つのピークが検出される (Fig. 12)。

3・3・1 A成分の同定

A 成分は無色透明、テルペン類似の香気を有するやや粘稠な液体で、赤外、NMR スペクトルは Fig. 13 に示す。

IRS(cm^{-1}) : 1740(C=O), 1240, 1050(C - O)
1390, 1360(- C(CH₃)₃)

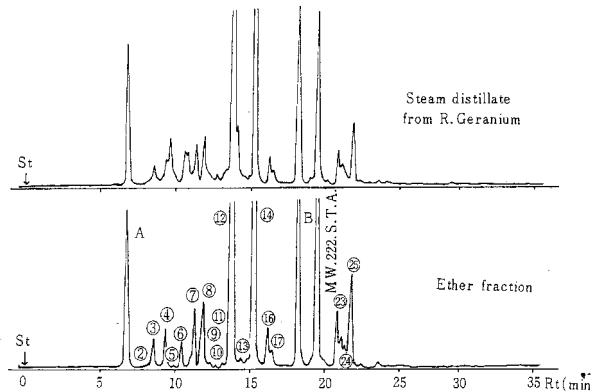


Fig. 10 Gas chromatograms of R. Geranium for soap
 Column: P E G - 20 M, 5%, chromosorb GAW/DMCS
 2m(glass column)
 Temp.: 80 ~ 240 , 6 / min
 Carrier gas: He, 55 ml/min
 Sample: 0.1 μ l

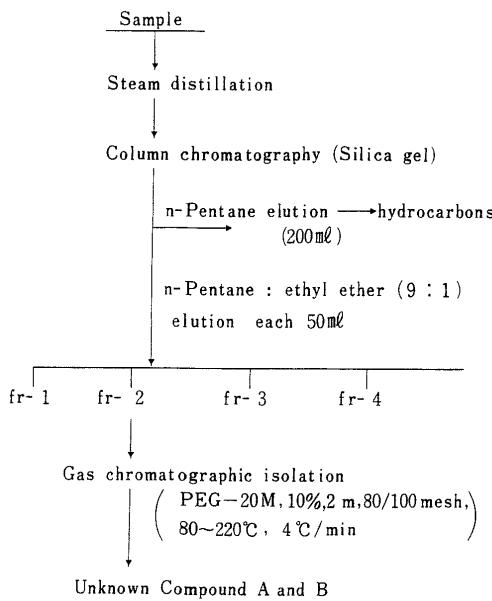


Fig. 11 Flow diagram of isolation procedure

A成分を1/2規定アルコール性かせいカリ溶液でけん化分解して得た中性成分の赤外NMRスペクトルはFig.14で, $-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ の末端構造を有するアルコールである。NMRシフト化剤としてEu-DPMを加え測定したNMRスペクトルはFig.15で, $-\text{CH}(\text{CH}_3) -$ の二重線が $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ の単一線と完全に分離して現れることからA成分は枝分れ構造をもつ脂肪族1級アルコールの酢酸エステルである。

A 成分及びエステル構成アルコールの質量スペクトルの比較は Fig. 16 で、いずれも分子イオンを示さず、高分解能質量分析計による各フラグメントイオンの元素組成及び Fig. 16 より $m/e 131(C_7H_{15}O_2)$ はエステル結合を含み、*tert* - プチル基の脱離により生成、 $m/e 126(C_9H_{18})$ は炭化水素フラグメントの最高質量数のもので、 $M - CH_3COOH$ 及びアルコールの $M - H_2O$ により生成したオレフィンイオン、 $m/e 129(C_8H_{17}O)$ はアルコールの $M - CH_3$ に相当する。一方アルコールの TMS 化物の質量スペクトルでは $RCH_2 - O - Si(CH_3)_2^+$ として $m/e 201(M^+ - 15)$ 、 $RCH_2O^+ -$ として $m/e 143$ を示し、 $m/e 147$ が観察されないことから OH は一ケである。したがって、もとのアルコールの分子量は 144 で、その元素組成は $C_9H_{20}O$ となる。赤外、NMR スペクトルの知見をすべて満足するエステル形成アルコールは $3,5,5 - trimethyl - 1 - hexanol$ になる。この結果から、ア

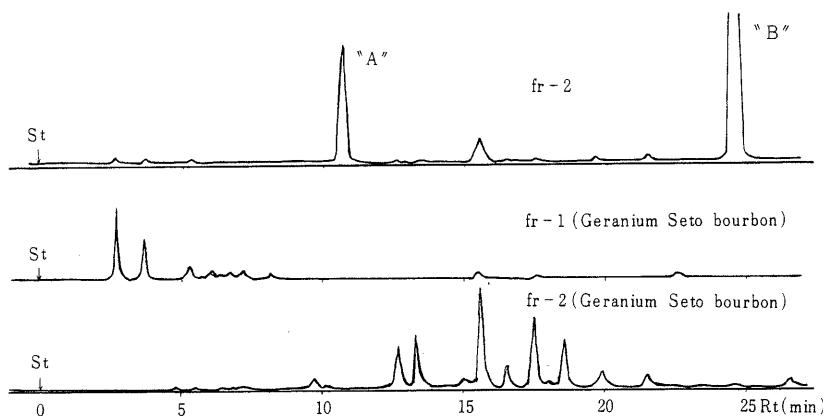


Fig. 12 Gas chromatograms of fr - 2 fractions

PEG - 20 M, 5%, 2m, 80/100 mesh

100 ~ 200 6 / min

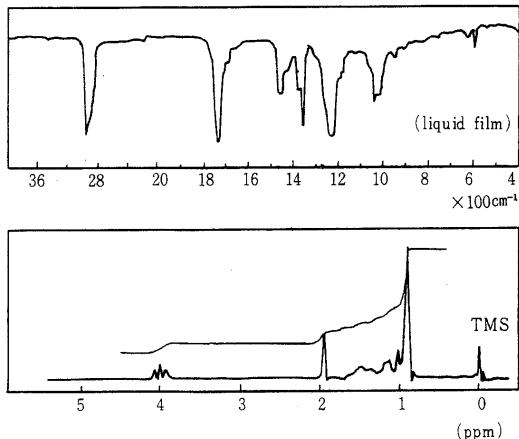


Fig. 13 IR, NMR spectra of A compound

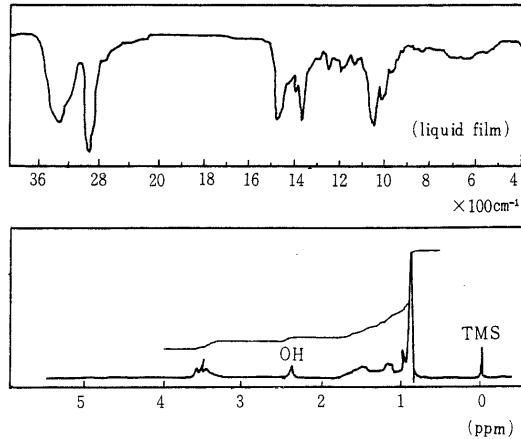
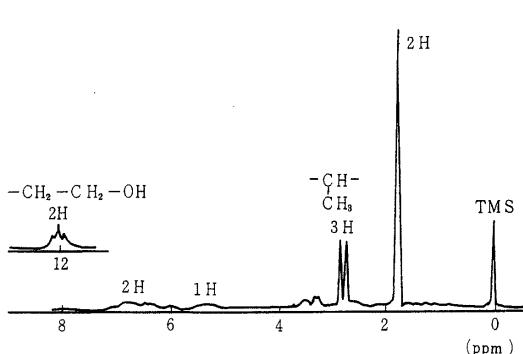
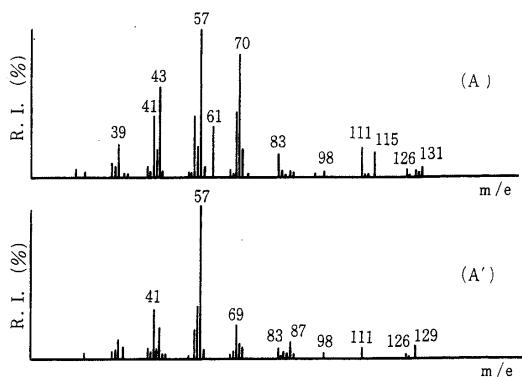


Fig. 14 1R, NMR spectra of A compound (alcohol)

Fig. 15 NM R spectrum of A compound
(alcohol, Eu - DPM added)Fig. 16 Mass spectra of A compound
(A' = alcohol)

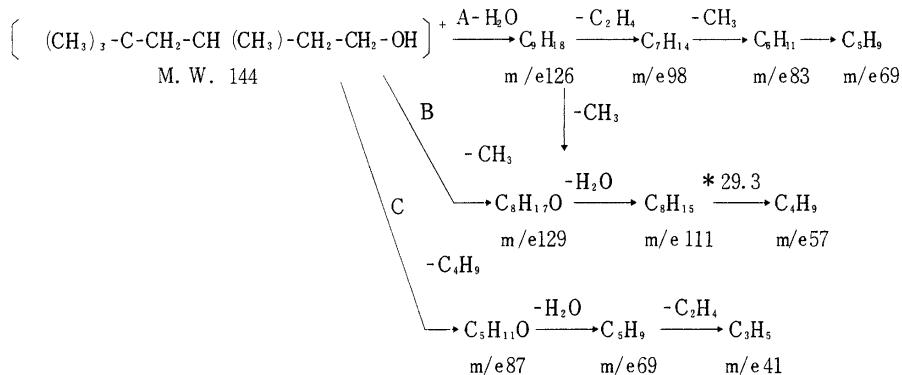
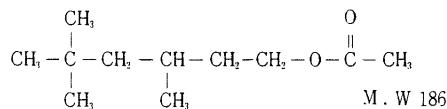


Fig. 17 Scheme of fragmentation of 3·5·5 - trimethyl - 1 - hexanol

ルコールの質量スペクトルにおけるフラグメンテーションを Fig.17 のように考えた。

なお、A 成分の質量スペクトルに示される m/e61($C_2H_6O_2$) は酢酸エステルに特有な CH_3COOH_2 の再配列イオンであり、このことは NMR の結果とも一致する。したがって、A 成分は、



になる。次に $3,5,5'$ - トリメチル - 1 - ヘキシリアルアセテートを合成しこの赤外, NMR, 質量スペクトルを比較した結果, A 成分と完全に一致し, 上記構造は妥当なものと認められる。

3・3・2 B成分の同定

B 成分は無色透明、ゼラニウム油類似の香気を有するや、粘稠な液体で 20 以下では白色の結晶となる。単離物の赤外、NMR スペクトルは Fig.18 に示す。

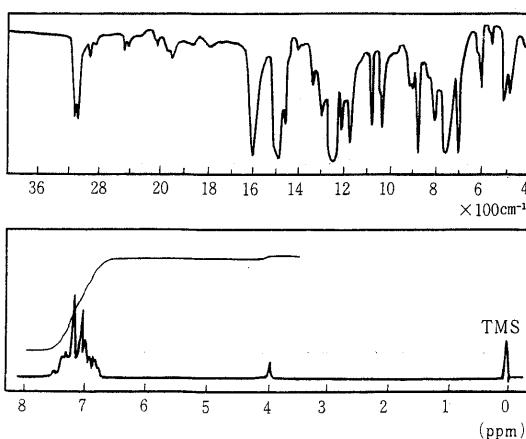


Fig. 18 1R,NMR spectra of B compound

IRS(cm^{-1}): 3000 ~ 3080, 2000 ~ 1680, 1590, 1480
 1070, 1020, 760, 690, (- 

1240(ph - Ω - C or ph - Ω - ph)

NMR(ppm): 6.80~7.50(核プロトン) 3.83

$$(-\text{C}_6\text{-CH}_2\text{-O or ph-CH}_2\text{-ph})$$

間接導入系で測定した質量スペクトルは Fig.19 で、分子イオンと考えられるピークが、 m/e 170, 168 に存在する。さらに B 成分を PEG - 20M カラムによる GC - Mass 系に注入し、80 ~ 180 (4 /min) の昇温条件で操作し、ピークの出現とともに順次質量スペクトルを測定して m/e 170, m/e 168 のイオン強度の変化を追跡した結果 Fig.20 で m/e 168 がベースピークになると m/e 153, 91, 51 も強度を増し、また m/e 170 のイオン強度を増す。

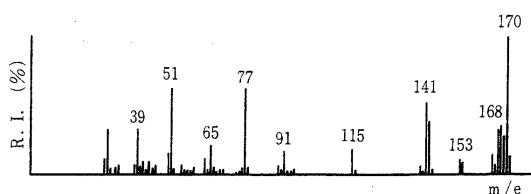


Fig. 19 Mass spectra of B compound



Fig. 20 Effect of mass spectra of B compound with increasing R.t (A, B, C)

ン強度の増加は m/e 141 の強度変化に対応し、強度の増減の少ないイオンは m/e 77, 65, 39, 35 である。したがって、 m/e 168 を分子イオンとするものは、トロピリウムイオンを形成し易く、一方 m/e 170 を分子イオンとするものはベンズトロピリウムイオン (m/e 141) の形成¹⁵⁾ が容易であることを示している。また、ベンゼン核の開裂にともなうフラグメントイオンの強度は両者に共通していること及び質量数の差が 2 であることを考慮すれば前者は -CH₂- で後者は -O- を介してフェニル基と結合しているものと考えられる。すなわち、B 成分はフェニルエーテルとジフェニルメタンの混合物であることを示している。この結果は赤外、NMR スペクトルの知見を満足する。

次に、B 成分の NMR スペクトルからメチレン基を基準としプロトン強度から両者の混合比を求めるとき、ジフェニルメタン / フェニルエーテルは 26.4/73.6 になり、この割合で標準混合試料を調整し、赤外、NMR、質量スペクトルの測定を行なった結果 B 成分と完全に一致し、B 成分はジフェニルメタンとフェニルエーテルの混合物であることが確認された。

なお、B 成分は PEG - 20M, SE - 30, OV - 101, DEGS, SAIB などをカラムとする GLC 法では分離せず、またシリカゲル、アルミナを固定相とし、種々の溶媒系による TLC 法でも R_f 値が近接しているために分離することは困難であった。

3-3 の結果から試料 5 の輸入ゼラニウム油中には偽和物として、3,5,5-トリメチル-1-ヘキシリアセテート、ジフェニルメタン、フェニルエーテルが存在することが確認された。

3・4 ゼラニウム油の赤外線吸収スペクトル

J·Bellnato¹⁶⁾ はレュニオン産ブルボン種及びスペイン産マルバローザのゼラニウム油の赤外線吸収スペクトルを検討し各吸収帯の帰属を行なっている。

ここでは 3-1 の各種ゼラニウム油のガスクロマトグラムの結果と赤外線吸収スペクトルの対応を試み、また偽和物が存在する場合のスペクトルの変化を考察し赤外法による簡易迅速鑑別の可能性を検討した。

3・4・1 ゼラニウム油の赤外線吸収スペクトル

ゼラニウム油の赤外線吸収スペクトルは Fig. 21 で、瀬戸産ブルボン種ゼラニウム油を基準にし、 $1700\text{cm}^{-1} \sim 400\text{cm}^{-1}$ の領域を検討した。1110, 1060, 1005, 830 cm^{-1} に主成分であるゲラニオール、シトロネロールの吸収が現われ、これに 1270cm^{-1} (メントン) 1235, 960 (酢酸

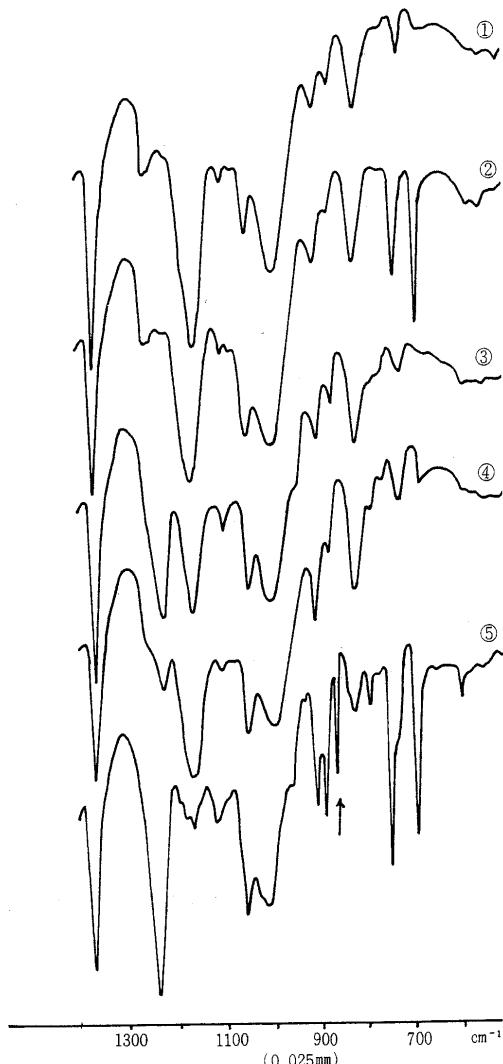


Fig. 21 Infra-red spectra of geranium oils

- (1) Seto bourbon
- (2) Over rose C/V
- (3) D B L/F
- (4) Bourbon standard P/R
- (5) R. Geranium for soap

ゲラニル), 1170cm^{-1} (ぎ酸エステル) などの吸収が加成されゼラニウム油の吸収パターンが形成されるものと考えられる。瀬戸産ブルボン種ゼラニウム油のスペクトルはレュニオン産やスペイン産のスペクトルと吸収波形が一致していることから標準的吸収波形とみなしえる。920 cm^{-1} はメントン、リナロールに主に起因し吸収強度も安定している。890 cm^{-1} はリモネンの末端ビニル基に帰属

Table 4 IRS band frequencies of adulterant in geranium oil

Adulterant	Characteristic frequencies (cm ⁻¹)	Identification
3 · 5 · 5 - trimethyl - (1) - hexyl acetate	1740 1390 1360 1240 1050 1030 600	600cm ⁻¹ band only, but depend on the amount.
Diphenyl methane	1600 1500 1080 1030 740 695	1600, 1500, 740, 695cm ⁻¹ , but comparison of each band intensities is recommended
Phenyl ether	1590 1490 1240 1160 1070 1020 860 740 690	1590, 1490 1240 860 740 690cm ⁻¹ 860cm ⁻¹ band is better than others

されているが¹⁶⁾ガスクロマトグラムからの対応は困難であり末端ビニル基を有するセスキテルペン類がこの吸収にかなり寄与していると考える。また、1235cm⁻¹は酢酸ゲラニオールによる吸収で含有量により吸収強度に変動のある吸収帯の一つである。試料4のover rose C/Vにみられる745, 695cm⁻¹の吸収はモノ置換フェニル基の面外CHで、1600, 1500cm⁻¹の吸収及び強度を考慮すれば - フェニルエチルアルコールによることがわかる。この吸収は強度も大で、後述の偽和物によるものと認定され易いが、ガスクロマトグラムとは対応するので区別は容易である。

3 · 4 · 2 偽和物による赤外線吸収スペクトルの変化

3 · 3の偽和物を含むゼラニウム油の赤外線吸収スペクトルをFig.21 (No.5)に示す。ゼラニウム油成分の吸収を考慮し確認に利用可能な添加成分の特性吸収をもとめたものがTable 4である。

これらの偽和物による吸収のうちフェニルエーテルの860cm⁻¹の吸収は最も特徴的で、この位置にはゼラニウム油成分によるシャープを吸収は認められないために精油の赤外線吸収スペクトルだけでもその存在を知ることができる。Fig.22はブルボン種ゼラニウムに既知量のフェニルエーテルを添加した際の赤外線吸収スペクトルの変化を示すもので、この結果から赤外法によるフェニルエーテルの検知限界は約1%となる。これに対し、ジフェニルメタンの1%の添加ではモノ置換フェニル基に起因する吸収がわずかに変化する程度で、ゼラニウム油中に存在する - フェニルエチルアルコールによる吸収との区別はつき難く、吸収強度を考慮し明確に区別できるのは2%程度であった。

3 · 5 · 5 - トリメチル - 1 - ヘキシリアルアセテートの

存在を知り得るのはわずかに600cm⁻¹の吸収であるが、この吸収帯は吸収強度が弱く、赤外法による検知はかなり困難な偽和物と考えられる。

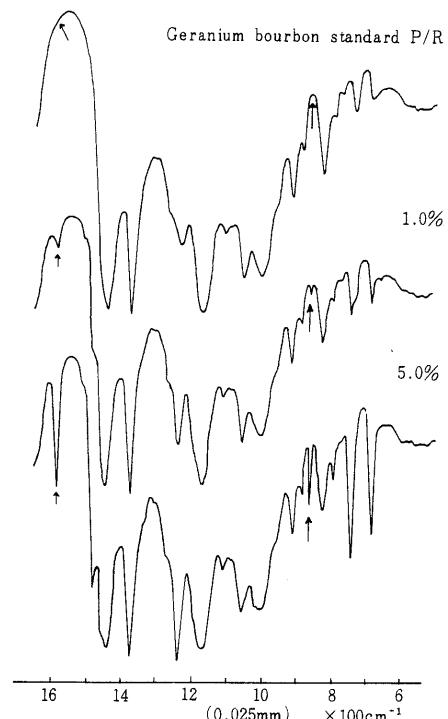


Fig. 22 Infra - red spectra of geranium oil containing phenyl ether

4. 要 約

GC - Mass 法によるゼラニウム油の成分検索において精油の直接注入では含酸素成分の多くは共存するセスキテルペン類と重複した質量スペクトルを示すために成分の確認は困難であったが障害成分をあらかじめ LC 法で分離したのち, GC - Mass 系に導入する方法をとることによってマススペクトルメトリーによる含酸素成分の同定が可能となった。

この方法を国産ブルボン種ゼラニウム油をはじめ各種の外国産ゼラニウム油に適用し含酸素成分の同定を行なった結果, ゼラニウム油のガスクロマトグラムの差違はゼラニウム油中のグランオール, シトロネロールの酢酸エステル, ぎ酸エステル, - テルピネオール, - フェ

ニルエチルアルコール及びセスキテルペン類の含有量に起因することが明らかになった。

また 輸入ゼラニウム油中に存在する偽和物を単離し赤外, NMR, 質量スペクトル法で検討を加えた結果, これらは天然のゼラニウム油には存在しない 3・5・5 - トリメチル - (1) - ヘキシルアセテート, ジフェニルメタン, フェニルエーテルであることを確認した。

さらに, ゼラニウム油の赤外線吸収スペクトルをガスクロマトグラムと対応させて検討し, 偽和物の存在による吸収変化, 検知限界などを考察した。

終りに, 実験にあたり, 有益なご教示をいただいた当所三村主任分析官, 出来主任分析官に深謝します。

(本研究は昭和 48 年 3 月, 第 8 回税関分析研究発表会において一部講演した。)

文 献

- 1) H.J. Petrouitz J., F. Nerdö1, G. Ohloff: "Riechstoff and Aromen", 389 (1961).
- 2) R. Suffis, D.E. Dean: *Anal. chem.*, 34, 480 (1962).
- 3) 是沢儀明, 林修一: 香料テルペンおよび精油化学に関する討論会講演要旨集, 26 (1963).
- 4) 林修一, 是沢儀明, 石塚彰治, 松浦多聞: 香料テルペンおよび精油化学に関する討論会講演要旨集, 115 (1962).
- 5) Peyron, L.: *Parfum. Cosmet. Savon*, 5, 270 (1962).
- 6) Kami T., Otaishi S., Hayashi S., Matsuura T.: *Agr. Biol. Chem.*, 33, 502 (1969).
- 7) R. Timmer, R. Heide, P.J. Valois, H.J. Wobben: *J. Agr. Food Chem.*, 19, 1066 (1971).
- 8) 大野幸雄, 出来三男: 本誌, No.8, 1 (1969).
- 9) 大野幸雄, 出来三男: *ibid*, No.9, 15 (1969).
- 10) 大野幸雄, 出来三男: *ibid*, No.11, 21 (1971).
- 11) J.S. Shannon: *Austral. J. Chem.*, 15, 265 (1962).
- 12) C.F. Seidel, D. Felix, A. Eschenmosen, K. Biemann, E. Palluy, M. Stoll: *Helv. Chim. Acta*, 44, 598 (1961).
- 13) E. Sundt, B. Willhalm, M. Stoll: *ibid* 47, 408 (1964).
- 14) 佐々木慎一, 黒川忠: 化学, 21, (2), 28 (1966).
- 15) 北原喜男, 佐々木慎一, 村田一郎: "マススペクトルの見方," P.74, 共立出版 (1965).
- 16) J. Bellanato, A. Hidalgo: "Infrared Analysis of Essential Oil," P.91, Heyden of Son Ltd. (1971).
- 17) Felix: *Helv. Chim. Acta*, 46, 1513 (1963).

Studies on Essential Oils by GC - Mass Method (4)

Analytical Consideration of Geranium Oil

Yukio ONO

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

Mass spectrometric identification of oxygenated compounds in geranium oil was investigated by the method of GC - Mass.

Owing to get exact mass spectra in which it is not interacted with sesquiterpene hydrocarbons, LC technique was used as pre - treatment of essential oils.

From the result of applying these methods to several geranium oils. it was cleared that the difference of GLC pattern was mainly attributed to the quantities of formates and acetates of citronellol and/or geraniol.

Moreover, isolation of adulterant from imported geranium oil was achieved. From the data of IRS,NMR and Mass spectra, these adulterants were determined as follows:

3, 5, 5 - Trimethyl - 1 - hexyl acetate

Diphenyl methane

Phenyl ether

The difference of infrared spectra between natural and prepared geranium oil was discussed and the limit of detection by IRS method was proposed.

- Received June 30,1973 -