

中国産ローズ・コンクリートの香気成分*

大野幸雄, 佐藤宗衛, 蔵重昌輔**

中国産ローズ・コンクリートの香気成分を水蒸気蒸留法及びカラムクロマトグラフィーで分離し, GC-MS 法で検索した。香気成分の主体は, ゲラニオール, β -フェニルエチルアルコール, β -ゲラン酸, ゲラニオール, ネロール, シトロネロールのエステル, オイゲノール, メチルオイゲノール及び安息香酸ベンジルであった。このうち, β -ゲラン酸は天然ローズ油の成分として, これまで報告がなく, この実験において新たに見出されたものである。

また, 中国産ローズの芳香成分をブルガリア産, 南フランス産, モロッコ産のローズ・アブソリュート及びはまなす油の芳香成分と比較し, その香気成分の特徴を検討した。

1 緒 言

ローズ油が高級調合香料として貴重な精油であることはよく知られているところであるが, 採油に適するばらの種類は少なく, わずかに *Rosa damascena* (ブルガリア産) 及び *Rosa centifolia* (南フランス産, モロッコ産) に限られている。

ローズ油の精油成分については, これまで多くの研究が行われている^{1)~3)}。とくに天然ローズ油の特徴成分であるローズオキシドの化学構造については種々検討されてきたが, 機器分析によってその構造が明らかにされた⁴⁾⁵⁾。

一方, 本邦産ローズ系精油であるはまなす油 (*Rosa rugosa* Thub) の成分については, 広瀬ら⁶⁾⁷⁾が報告している。

中国産ローズはよく知られているローズダマセナやローズセンチホリアとは異なった香気を示す興味あるローズであることが堀内⁸⁾によって報告されているが, その成分についての報告はこれまでみられない。

そこで, 著者らは中国土産畜産公司を經由して輸入のあった中国産ローズ・コンクリート (クリムソングローリィ) の芳香成分について検討し, これをブルガリア産, フランス産, モロッコ産及びはまなす油などの香気成分と比較し, その特徴について二・三の考察を行った。

2 実験方法

2・1 試料

実験に使用した中国産“Crimson Glory Rose Concrete”は, 新鮮花を精製石油エーテルで常温において抽出し, 低温, 減圧下で濃縮し, 溶剤を完全に除去したコンクリートであり, その性状は Photo.1 に示したように赤かっ色のワックス状物質で, 甘いばら様の芳香を有している。その物理恒数は融点 45~47°C, 酸価 14.7, エステル価 31.7 である。

天然ローズ油として代表的な次の (I)~(III) の 3 種とはまなす油 (VI) を用いた。

- (I) Rose absolute Bulgaria (*Rosa damascena*)
- (II) Rose absolute France, Rose de mai.
(*Rosa centifolia*)
- (III) Rose absolute Morocco (*Rosa centifolia*)
- (IV) Hamanasu absolute Japan (*Rosa rugosa* Thub)

(I)~(III) は香栄興業 KK (内容の保証されたもの), (IV) は曾田香料 KK (北海道産) より供与されたものである。

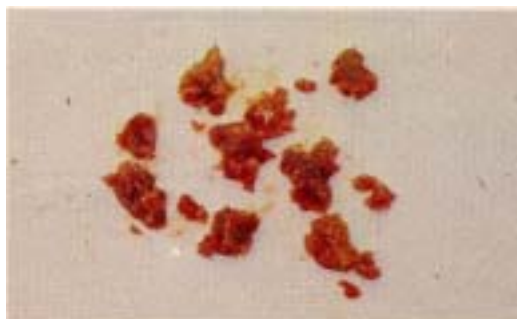


Photo. 1 Rose concrete (Crimson Glory)

* 本報を「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 5 報)」とする。

** 大蔵省関税中央分析所 千葉県松戸市岩瀬 531

2・2 装置

ガスクロマトグラフ：島津 GC-5APF ガスクロマトグラフで、カラムはクロモソルブ GAW/DMCS80 ~100 メッシュに PEG-20M を 5% 及び 10% コーティングしたものを充てんした 2 m 及び 4 m のガラスカラム (3 mm φ) で、ピークの検出は FID 方式、ピーク面積はデジタル積算計によった。

質量分析計：日立 K-53 型ガスクロマトグラフを接続した日立 RMU-6 E 型質量分析計 (イオン加速電圧 m/e 600, 1.8KV, イオン化電圧 70eV, 電子電流 60 μ A) で、分離条件は FID 検知方式のガスクロマトグラフの測定条件に近似させた。

2・3 香気成分の分離

実験に用いた試料は、いずれもコンクリート及びアブソリュートで、これらを直接ガスクロマトグラフに注入すると共存するワックス成分のピーク ($C_{17} \sim C_{25}$ 程度のパラフィン系炭化水素) が含酸素芳香成分のピークと重なり、重複した質量スペクトルを示す場合があるので、Fig.1 の系統図に従って芳香成分を分離し、これを GC-MS 測定用の試料とした。なお、水蒸気蒸留の際にローズ油の主要成分である β -フェニルエチルアルコールの損失を防ぐため、留出液を充分に塩折したのち、エーテルで繰り返し抽出を行った。

2・4 ゲラン酸の合成

標準に用いたゲラン酸は、酸化銀によるシトラール酸化法で合成した。すなわち、硝酸銀 15g を水 30ml に溶解し、これを水酸化ナトリウム (7g を水 30ml に溶解したもの) 溶液に加えて酸化銀をつくり、氷冷下でかく拌しながら試薬シトラール (Aldrich Chem, Co 製のシス, トランスシトラール 99% 純度のもの) 6.3g を少量ずつ加え、添加終了後室温で約 2 時間かく拌をつづけ反応を完結させた。反応液をろ過し、ろ液を塩酸酸性として析出する酸をエーテルで抽出し、水洗後エーテル層を 5% 炭酸水素ナトリウム溶液で抽出してシス, トランスゲラン酸混合物を得、これをガスクロマトグラフで分離した。

3 結果及び考察

3・1 中国産ローズ油の香気成分

Fig.2 は 2・2 で分別した中国産ローズ油の香気成分のガスクロマトグラムである。同様に処理した比較試料のガスクロマトグラムを Fig.3, Fig.4, Fig.5 及び Fig.6 に示した。各ピーク成分は GC-MS 法による質量スペクトル及び標準品のガスクロマトグラムと対応させて同定した。

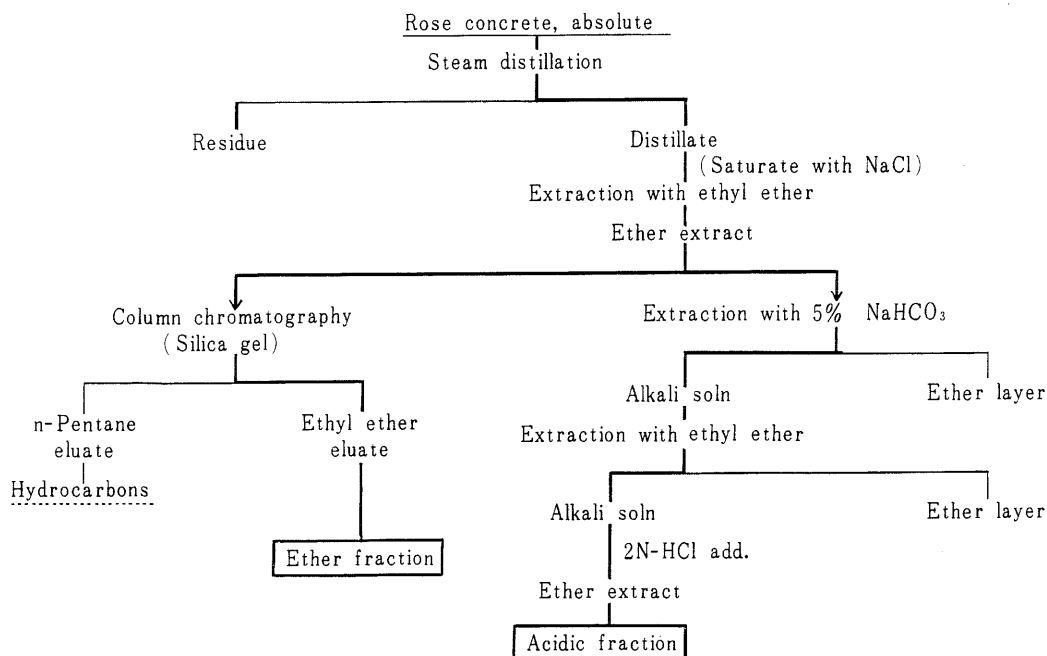


Fig. 1 Procedure for separation

Peak 1 の質量スペクトルは, $M^+=154$, $m/e139$ (ベースピーク), 83, 69, 85, 41 のフラグメントイオンを示し, ブルボン種ゼラニウム油中に存在するローズオキシドの質量スペクトル^{5) 9) 10)} とガスクロマトグラムの Rt が一致する。

Peak 4, 5, 6 のピークは小さく, これらのピーク

に近接して多数のピークが出現するので質量スペクトルに重複がみられる。そこでこれらの少量成分を検索するため, Fig.1 から得られたエーテル画分をさらにシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより n-ペンタン:エーテル=9:1 を展開溶媒として順次溶出し, エステル類を分離し GC-MS 用の試料を調製した。シリカゲル

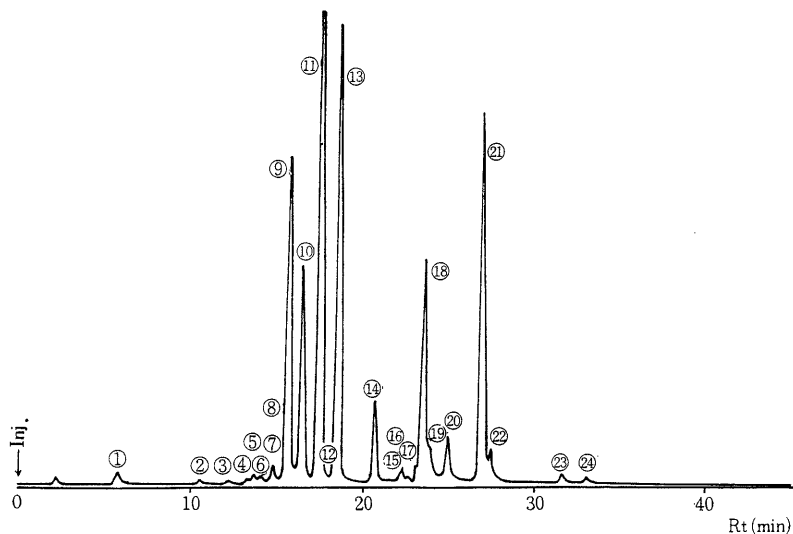


Fig. 2 Gas chromatogram of ether fraction of Crimson glory China

Column : PEG-20M, 5%, Chromosorb GAW/DMCS, 2m

Temp. : 80~240°C, 5°C/min, He : 55ml/min

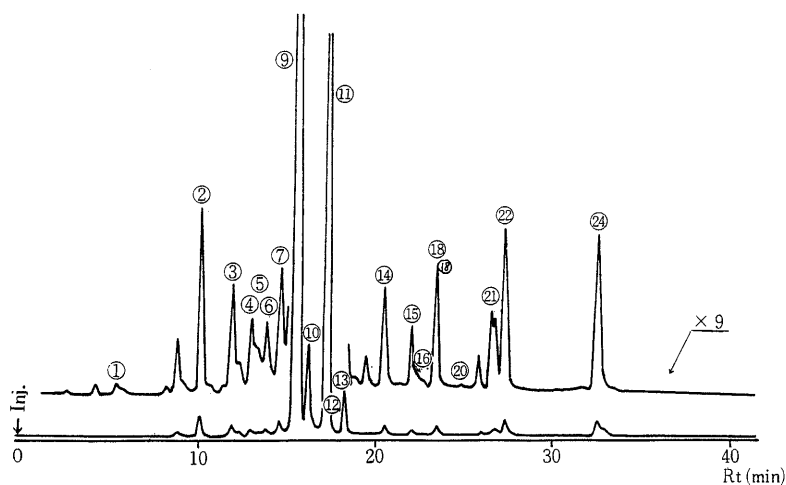


Fig. 3 Gas chromatograms of ether fraction of Rose Bulgaria absolute

Column : PEG-20M, 5%chromosorb GAW/DMCS, 2m

Temp. : 80~240°C, 5°C/min, He : 55ml/min

クロマトグラフィーによる分離画分, Fr-2, Fr-5 のガスクロマトグラムを Fig.7 に示した。

各ピークの質量スペクトルと Rt は標準に用いた酢酸シトロネロール, ぎ酸ゲラニオール, 酢酸ネロール, 酢酸ゲラニオール, ネラール及びゲラニールのものと一致

しており, それぞれ Peak4 を酢酸シトロネロール, Peak5 をネラール, Peak6 をぎ酸ゲラニオール, Peak7 をゲラニールと酢酸ネロール, Peak8 を酢酸ゲラニオールと同定した。なお, このガスクロマトグラフィーの条件では, β -シトロネロールと酢酸ゲラニールは分離で

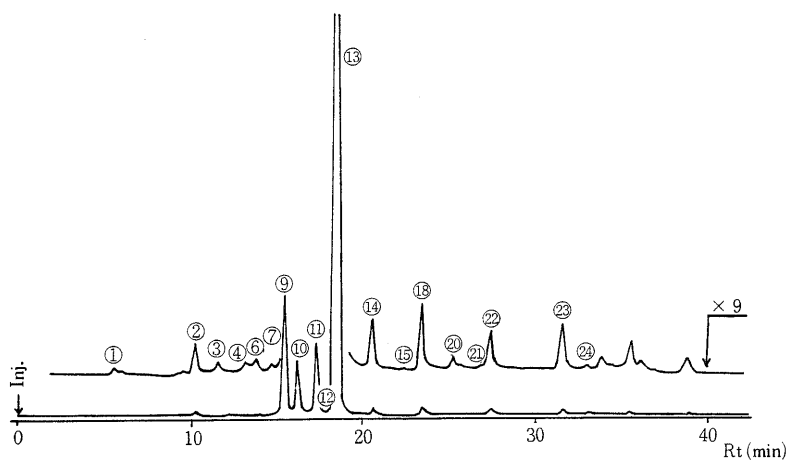


Fig. 4 Gas chromatograms of ether fraction of Rose de mai

Column : PEG-20M, 5%chromosorb GAW/DMCS, 2m

Temp. : 80~240°C, 5°C/min, He : 55ml/min

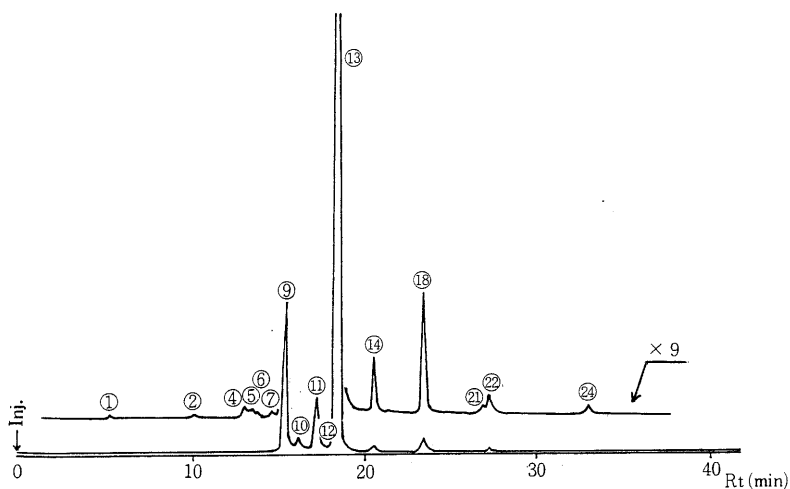


Fig. 5 Gas chromatograms of ether fraction of Rose Morocco absolute

Column : PEG-20M, 5%chromosorb GAW/DMCS, 2m

Temp. : 80~240°C, 5°C/min, He : 55ml/min

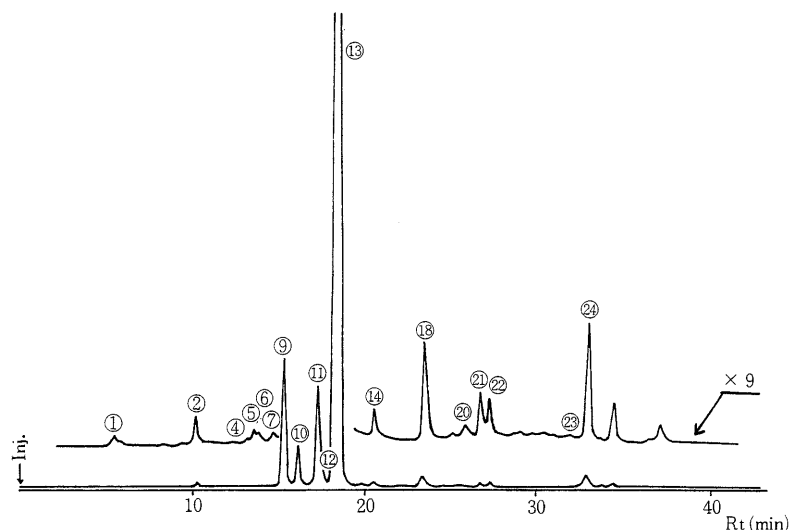


Fig. 6 Gas chromatograms of ether fraction of Hamanasu absolute

Column : PEG-20M, 5%chromosorb GAW/DMCS, 2m

Temp. : 80~240°C, 5°C/min, He : 55ml/min

きないことが質量スペクトルから示された。

これらの成分は量的には 2%以下であるが、この実験で使ったローズ油のすべてから検出され、そのピークパターンは原産地により差がみられる。

ベンジルアルコールはブルガリア産ローズ油の成分として未だ報告されていないが、中国産ローズ油及び各比較試料から検出された。この成分の含有量も少ないため、

エーテル画分のガスクロマトグラムでは、主要成分であるゲラニオールとピークのすそにかくされて単一ピークとしては現われないが、酸性画分の GC-MS で容易に確認することができた (Fig.11)。

中国産ローズ油のガスクロマトグラムにみられる最も特徴的なピークは Peak21 である。この成分の質量スペクトルでは $M^+=168$, m/e 69 (ベースピーク), m/e 123 (M^+-

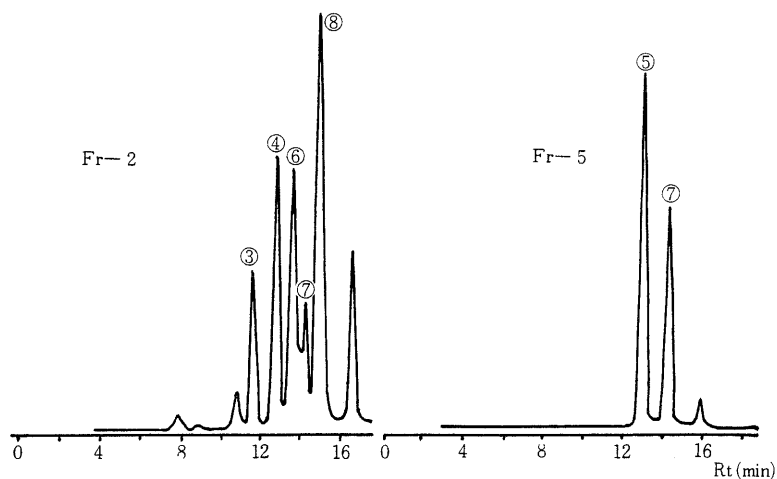


Fig. 7 Gas chromatograms of ester fractions

Peak numbers are the same as cited In Fig.2

Column : PEG-20M, 5%, Chromosorb GAW/DMCS, 2m

Temp. : 80~240°C, 5°C/min, He : 55ml/min

COOH)が観察され、 $M+1/M$ から元素組成として $C_{10}H_{16}O_2$ が考えられる。このような質量数を示す成分はローズ油の芳香成分としてこれまで報告されていない。また、この成分はエーテル画分の約 13% を占めているため、偽和物の可能性も考えられる。3・2で構造の確認を行った。

中国産ローズ油から検出され Peak23 成分は高沸点部に出現するピークとしてかなり顕著なものである (Fig.2)。この成分は質量スペクトル ($M^+=212$) 及び標準に用いた安息香酸ベンジルの Rt と一致することから安息香酸ベンジルと同定した。この成分もこれまで報告されてないものであるが、フランス産 Rose de mai の香氣成分中にも存在し、また、他のローズ油においても標準品の Rt と対応するピークが認められるので、安息香酸ベンジルは天然ローズ油の成分と考えられる。

Table 1 に確認した中国産ローズ・コンクリートの香氣成分を示す。

Table 1 Main aroma components identified in ether fraction of the distillate of Crimson Glory Rose Concrete.

Peak No ^{a)}	Compound	Method of identification
1	Rose oxide	MS, GLC
2	Linalool	MS, GLC
3	Sesquiterpene hydrocarbon ($M^+=204$)	MS, GLC
4	Citronellyl acetate	MS, GLC
5	Neral	MS, GLC
6	Geranyl formate	MS, GLC
7	Geraniol+Neryl acetate	MS, GLC
8	Geranyl acetate	MS, GLC
9	Citronellol	MS, GLC
10	Nerol	MS, GLC
11	Geraniol	MS, GLC
12	Benzyl alcohol	MS, GLC
13	β -phenyl ethyl alcohol	MS, GLC
14	Methyl eugenol	MS,
15, 16, 17	Sesquiterpene hydrocarbon ($M^+=204$)	MS
18	Eugenol	MS, GLC
19, 20	Sesquiterpene alcohol ($M^+=222$)	MS
21	β -geranic acid	MS, IR, NMR, GLC
22	Sesquiterpene alcohol ($M^+=222$)	MS
23	Benzyl benzoate	MS, GLC
24	Sesquiterpene alcohol ($M^+=222$)	MS

a) Peak numbers are the same as in Fig.2

3・2 ピーク 21 成分の確認

Peak 21 の成分は、エーテル画分を 5%炭酸水素ナトリウム溶液による抽出で得られる。これを塩酸性でエーテル抽出し、さらにシリカゲルカラムクロマト法で単離した。単離物は無色透明、わずかに酸臭を有するやや

粘りような液体である。

赤外吸収スペクトル, NMR スペクトルを Fig.8, Fig.9 に示した。赤外吸収スペクトルにおいて、 1690cm^{-1} ($\nu_{C=O}$), 1640cm^{-1} ($\nu_{C=C}$), 930cm^{-1} 及び 820cm^{-1} (3置換オレフィ

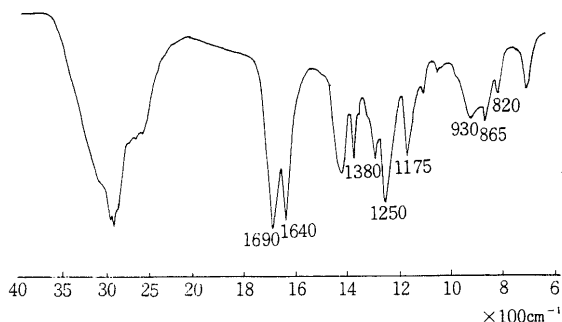


Fig. 8 IR spectrum of Peak 21

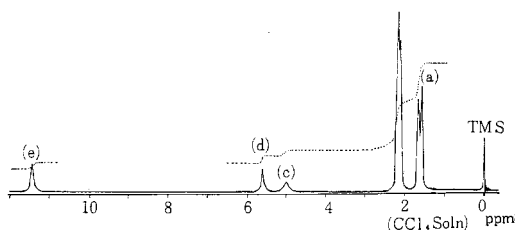


Fig. 9 NMR spectrum of Peak 21

ンの δ_{CH} の吸収から単雑物を α , β 共役不飽和酸と推定した。

また、NMR スペクトルの帰属を次のように考えた。

- (a) 1.62, 1.69ppm $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C = CH - CH_3$
- (b) 2.0~2.5 ppm $>CH - CH_2 - CH_2 -$, $-C = C < (2.19\text{ppm})$
- (c) 4.8~5.2ppm (broad) $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH \end{matrix} > C = CH - CH_2 -$
- (d) 5.63 ppm $>C = CH - CH_2 -$
- (e) 11.42 ppm (重水素化で消失) $-COOH$

なお、 α , β 共役不飽和酸の β 炭素に結合するメチル基に帰属した 2.19ppm の吸収は、シトラール a やゲラン酸メチル¹¹⁾ の NMR スペクトルで観測される β 炭素のメチルプロトンに対応する。従って、二重結合につくメチル基とメチレン基は相互にトランス型配置をとっているものと考えられる。

単離物及びジアゾメタン法により調製したそのメチルエステルの質量スペクトルは Fig.10 である。質量スペクトルにみられる準安定イオン 24.3 は m/e 69 $\rightarrow$ m/e 41 の開裂に相当する。この準安定イオンは鎖状モノテルペンアルコールのゲラニオールやシトロネロールの質量スペクトル

これらの赤外, NMR, 質量スペクトル及びガスクロマトグラムをシトラール a, b より合成したシス, トランス型ゲラン酸と比較した結果, β -ゲラン酸に完全に一致したので Peak21 を β -ゲラン酸と同定した。

3・3 天然ローズ油中の β -ゲラン酸の有無

天然ローズ油中の β -ゲラン酸を確認するため, Fig.1 に示した方法に従って比較試料から分離したエーテル画分を, 5%炭酸水素ナトリウム溶液で繰り返し抽出し酸性画分を得, そのガスクロマトグラムを比較した。各種ローズ油の酸性画分のガスクロマトグラムは, Fig.11 に示したように, いずれも β -ゲラン酸と Rt が一致するピークを示し, 質量スペクトルも β -ゲラン酸に一致した。これらの結果から天然ローズ油には, β -ゲラン酸が含まれていることを明らかにすることができた。なお, この酸性画分から, ゲラニオールの影響なしにベンジルアルコールを確認することができた。

3・4 ローズ油の香気成分

Table 2 に各国産ローズ油の主要香気成分を定量的に求めた結果を示す。中国産ローズ油の顕著な特徴として, β -ゲラン酸やメチルオイゲノール, オイゲノールなどを多量に含み, β -フェニルエチルアルコールが比較的少ないことがあげられる。これらの成分の含有量変化は, 中国産ローズ油が *Rosa damascena* や *Rosa centifolia* 種と異なる香気特性を有することに関係するものと思われる。

また, 在来種のばらの精油成分として, β -ゲラン酸が極めて少ないこと及びゲラニオールと β -ゲラン酸との含有量に相関がないことから, 中国産ローズ油に多量に存在する β -ゲラン酸の成因をゲラニオールやゲラニオールの空気酸化による副生物と考えるよりも, むしろ植物種特異性に依存していると考えるのが妥当である。

Table 2 The composition of main aroma components in ether fraction of the distillate of rose oils

Peak No. ^{a)}	Compound	Crimson glory China (%)	Bulgaria (%)	France (%)	Morocco (%)	Hamanasu (%)
1	Rose oxide	0.62	0.14	trace	0.07	0.07
2	Linalool	0.20	1.10	0.18	0.06	0.15
3	Sesquiterpene hydrocarbon(M ⁺ =204)	0.13	0.79	0.10	—	—
4	Citronellyl acetate	1.30	1.76	0.24	0.30	0.21
5	Neral					
6	Geranyl formate	0.87	1.10	0.08	0.10	0.10
7	Geranial+Neryl acetate					
8	Geranyl acetate	11.45	54.46	5.71	9.67	4.52
9	Citronellol					
10	Nerol	7.80	4.33	3.22	1.51	1.78
11	Geraniol	24.25	26.03	4.30	4.20	5.23
13	β -Phenyl ethyl alcohol	15.85	2.08	83.48	81.08	84.83
14	Methyl eugenol	2.93	0.73	0.24	0.60	0.21
15, 16, 17	Sesquiterpene hydrocarbon(M ⁺ =204)	0.90	0.59	0.22	0.07	0.02
18	Eugenol	10.22	0.85	0.39	1.30	0.51
19	Sesquiterpene alcohol(M ⁺ =222)	—	—	0.10	—	0.06
20	Sesquiterpene alcohol(M ⁺ =222)	2.92	0.16	0.29	—	0.19
21	β -Geranic acid	12.49	0.87	0.1 <	0.15	0.26
22	Sesquiterpene alcohol(M ⁺ =222)	1.39	1.07	0.29	0.30	0.25
23	Benzyl benzoate	0.98	trace	0.28	trace	trace
24	Sesquiterpene alcohol(M ⁺ =222)	0.86	0.98	0.24	0.24	0.68

a) Peak numbers are the same as In Fig.2~6

4 結 論

CG-MS 法を中心にして、中国産ローズ・コンクリートの香気成分の検索を行い、多量の β -ゲラン酸が存在することを確認した。この β -ゲラン酸は天然ローズ油の成分としてはこれまで報告されていないが、ブルガリア産、南フランス産、モロッコ産のローズアブソリュート及び北海道産はまなす油からは少量見出されることが及び α -体はほとんど認められないことから偽和物ではなく、天然ローズ油の一成分であることを明らかにした。

β -ゲラン酸以外の芳香成分は在来種のものと共に相異は認められなかったが、中国産ローズ・コンクリートには β -フェニルエチルアルコールが比較的少なく、ローズオキシド、オイゲノール、安息香酸ベンジルなどが量的に多い特徴がある。

終わりに、実験にあたり、有益なご教示をいただいた当所主任分析官出来三男博士に深謝いたします。

(本研究は昭和 49 年 3 月、第 10 回税関分析研究発表会において一部講演した)

文献

- 1) J. Deuvre : *Perfums de France*, **12**, 197 (1934).
- 2) Y. R. Naves : *Perf. Ess. Oil Rec.*, **50**, 290 (1958).
- 3) I. Ognyanov : *ibid.*, **56**, 653 (1964).
- 4) C. F. Seidel, M. Stoll : *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1830 (1959).
- 5) C. F. Seidel, D. Felix, A. Eschenmoser, K. Biemann, E. Palluy, M. Stoll : *ibid.*, **44**, 58 (1961).
- 6) 酒井 勉, 西村護一, 広瀬善雄 : 日化, **83**, 745 (1962).
- 7) K. Nishimura, T. Sakai, M. Ogawa, Y. Hirose : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 1407 (1964).
- 8) 堀内喜間多 : 高砂香料時報, No. 53, 19 (1973).
- 9) 大野幸雄 : 本誌, No. 14, 127 (1973).
- 10) 佐々木慎一, 黒川 忠 : 化学, **21**, (2), 28 (1966).
- 11) J. W. K. Burrell, L. M. Jackman, B. C. L. Weedon : *Proc. Chem. Soc.*, 263 (1959).
- 12) von Sydow E. : *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2504 (1963).

Studies on Essential Oils by GC-Mass Method(5) Aroma Components in Rose Concrete China

Yukio OHNO, Soei SATO, Masasuke KURASHIGE

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

To elucidate the characteristic aroma of China rose, qualitative and quantitative analysis of rose absolute Bulgaria, France, Morocco, and hamanasu absolute Japan have been investigated.

Aroma components of rose concrete China were separated by column, chromatography of the steam distillate, and individual components were identified by mass spectrometry combined with gas chromatography.

The major aroma components were geraniol, β -phenylethyl alcohol, β -geranic acid, esters of geraniol, nerol and citronellol, eugenol, methyl eugenol and benzyl benzoate.

Among these, β -geranic acid which was previously unreported, was newly identified as a constituent of natural rose oil.