

報 文

ガスクロマトグラフィーによるプチグレン油の キャラクタリゼーション

大 野 幸 雄*

ガスクロマトグラフィー及びガスクロマトグラフ直結質量分析計を用いて各種プチグレン油の精油成分を検索した結果、主要成分は種間に共通し、含有量の違いが個々のプチグレン油を特徴づけていることが判明した。

種間により特に含有量の変動が大きいβ-ピネン、d-リモネン、リナロール、酢酸リナロール、シトラールなどを選び、これらの含有量を縦軸に、それぞれの保持時間を横軸にして図表化することによってプチグレン油のキャラクタリゼーションが可能となった。

1 緒 言

Citrus 属植物の枝葉を水蒸気蒸留して得られる精油は、一般にプチグレン油と称せられ種々のものがある。なかでも Bitter orange より得られるビガラードと Bitter orange と Sweet orange の交配種の葉油であるパラグアイは代表的なプチグレン油で香料原料として重要な位置を占めている。その他に、ポルトガル (C. sinensis L, Osbeck の葉油), ベルガモット (C. bergamia Risso), レモン (C. limon L, Burmf), シトロネ (C. media L var vouraris Risso), マンダリン (C. reticulata Blanco var Mandarin) などがあり、いずれも市場に現われている。

関税率表第 33・01 号のプチグレン油には Citrus 属植物の枝葉から採取される精油は全て含まれることになると考えられるのでプチグレン油の認定は心ずしも簡単ではない。この理由には、これら Citrus 属植物の果皮油が違いうように枝葉から採取される精油も植物種で著しく異なり、しかも同一植物においても果皮油と葉油の間には相関性の少ない点あげられる。したがって、プチグレン油の認定は常に原料植物と関連づけて行う必要がある。

プチグレン油の主要成分については古くから研究され、Guenther¹⁾、奥田²⁾の成書にも記載されている。また、近年パラグアイ・プチグレン油の成分³⁾や香料工業におけるプチグレン油に関した Peyron の報告⁴⁾エチオピアで採取されるプチグレン油の報告⁵⁾なども見られるが、各種プチグレン油の相互比較の見知からは成分の究明とともに主要成分の定量的考察も必要であると考えられる。著者は、現在市場に現われている各種のプチグレン油の成分を検索すると共にそのキャラクタリゼーションの方法について検討し若干の知見が得られたので報告する。

2 実験方法

2・1 試料

実験に使用したプチグレン油はパラグアイ、ビガラード、シトロネ、マンダリン、レモン、ポルトガル及びベルガモットのもの 25 種である。これらの精油は Roure Bertrand Dupont, Lautier Aromatiques, V, Mane Fils, Charabot & Cie, Mistano & stracuzzi, Esperis 及び Du Crocq Aromatics 社の製品で、いずれも国際商品として市場に現われているものである。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

2・2 装置及び測定条件

ガスクロマトグラフ：島津 GC-7A 型を用い、カラムは PEG-20M をクロモソルブ GAW, DMCS (80~100 メッシュ) に 5% コーティングしたものを 3 mm ϕ $\times$ 2m のガラスカラムに充てんしたもので、80~240

°C, 毎分 4°C の昇温条件で測定した。

質量分析計：島津 LKB-9000, データ処理は GC-MASPAC300 を用い、イオン化電圧 70eV, イオン電流 60 μ A, 加速電圧 3.5KV, イオン源温度 200°C の諸条件で測定した。GC-分離条件はガスクロマトグラムの測定条件に近似させた。

なお、精油成分の検索にはセスキテルペン炭化水素類の重複による影響を避けるため精油をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで処理し、炭化水素成分と含酸素成分に分画したものをを用いるとともに、日立 M-6 型高分解能 GC-MS 計及び日立 002B データ処理装置を用いて精密質量スペクトルの測定も併せて行った。

3 結果及び考察

3・1 プチグレン油のガスクロマトグラム

各種プチグレン油の代表的なガスクロマトグラムを Fig. 1~10 に、確認した精油成分を Table. 1 に示し

Table 1 Constituents of petitgrain Oils

Peak No	Constituent	Peak No	Constituent
1	α -Pinene	13	Linalylacetate
2	Camphene	14	Terpinene-4-ol,
3	β -Pinene		β -Caryophyllene
4	Myrcene	15	Neral, α -Terpineol
5	d-Limonene	16	Citral, Nerylacetate
6	β -Ocimene	17	Geranylacetate
7	γ -Terpinene	18	Nerol
8	p-Cymene	19	Geraniol
9	α -Terpinene	20	Safrole
10	M ⁺ =132, not identified	21	Methyl methylanth-
11	M ⁺ =204, Sesquiter-		ranilate
	pene hydrocarbon	22	Thymol
12	Linalool	23	Methyl anthranilate

た。プチグレン油の主要成分は原料植物に関係なくほぼ共通しており、それらの含有量の違いが各クロマトグラムを特徴づけていると考えられる。Table 1 に示した成分のうち、Peak10 (M⁺=132, 未同定成分), Peak20(Safrole) 及び Peak22(Thymol)は新たに見出されたものである。しかし、いずれも含有量が少ないので、通常の測定では種別に関係なくピークとして検出されない場合もあった。

製造者を異にしたビガラード・プチグレン油5種と葉及び花との共蒸留で得られたビガラードタイプの精油 (Bigarade sur fleurs, Bigarade over orange) 2 種のガスクロマトグラムを比較すると、これらは全てリナロール (16~32%), 酢酸リナロール (43~57%) を主成分とし、その他の含酸素成分やモノテルペン炭化水素の含有量には極端な違いがないためクロマトグラムは同じパターンを示した。

パラグアイ・プチグレン油 5 種類について成分、組式をみると、このタイプの精油もリナロール (16~24%), 酢酸リナロール (37~48%) が主成分で、その他ゲラリオール, ネロール, 酢酸ゲラニオールなどの含酸素成

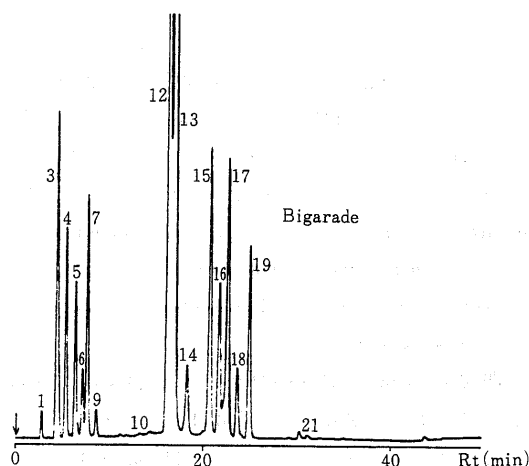


Fig. 1 Typical gas chromatogram of bigarade petit-grain oil

Peak numbers are the same as cited in table 1.

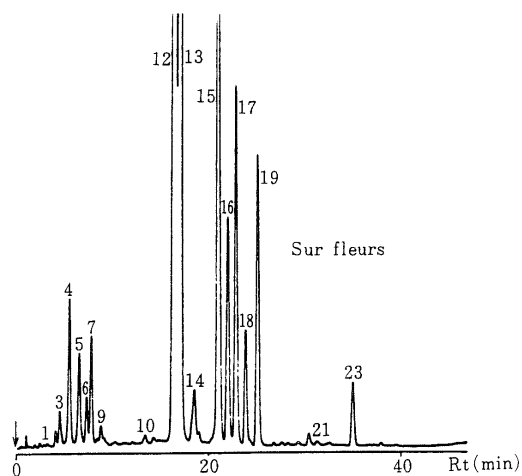


Fig. 2 Typical gas chromatogram of bigarade sur fleurs petit-grain oil

Peak numbers are the same as cited in table 1.

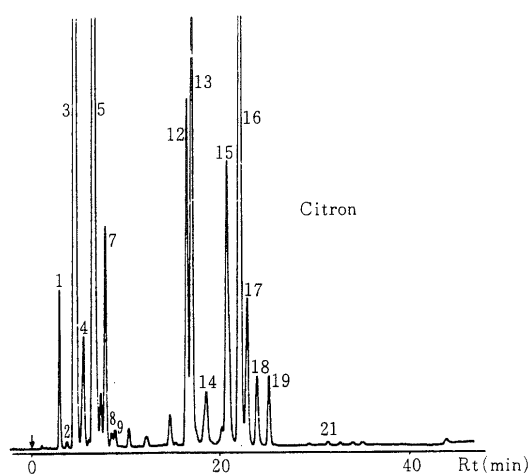


Fig. 4 Typical gas chromatogram of citron petit-grain oil

Peak numbers are the same as cited in table 1.

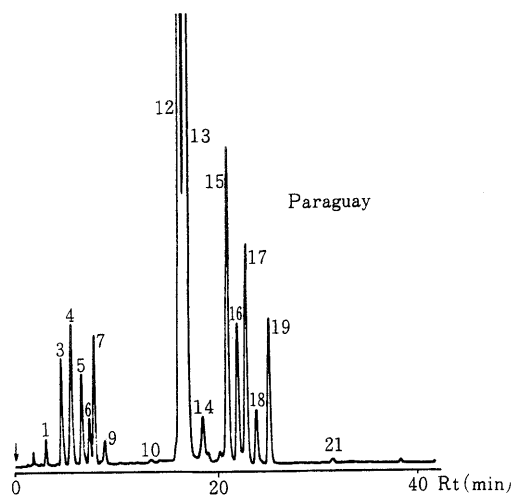


Fig. 3 Typical gas chromatogram of paraguay petit-grain oil

Peak numbers are the same as cited in table 1.

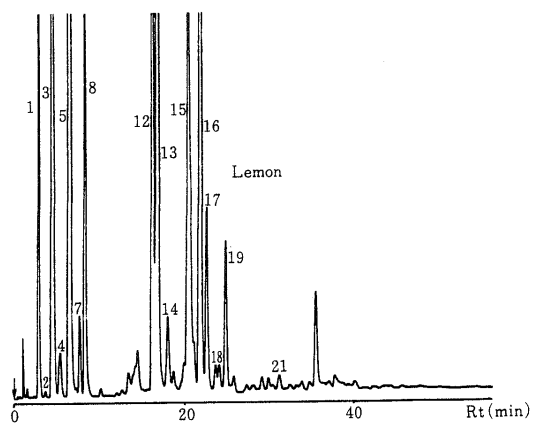


Fig. 5 Typical gas chromatogram of lemon petit-grain oil

Peak numbers are the same as cited in table 1.

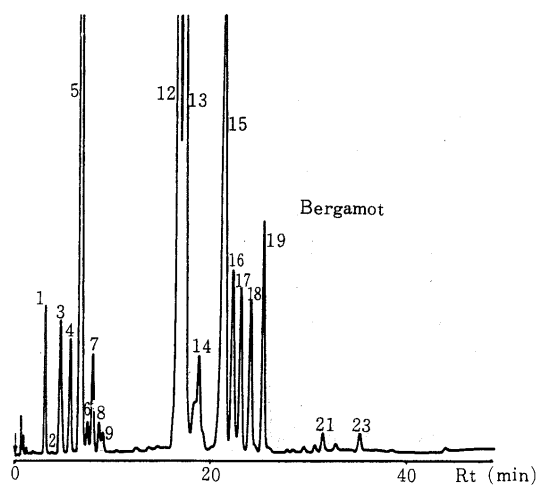


Fig. 6 Typical gas chromatogram of bergamot petit-grain oil

Peak numbers are the same as cited in table 1.

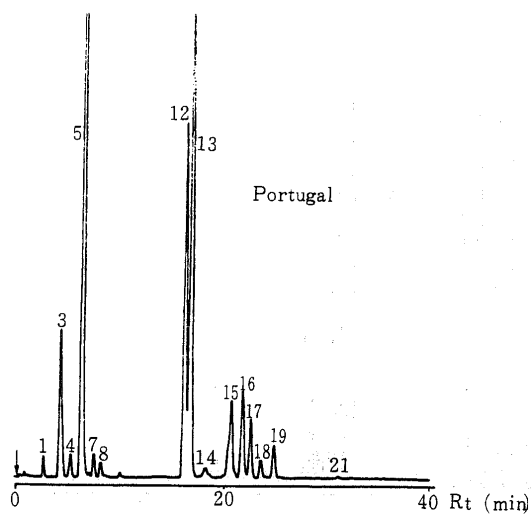


Fig. 7 Typical gas chromatogram of portugal petit-grain oil

Peak numbers are the same as cited in table 1.

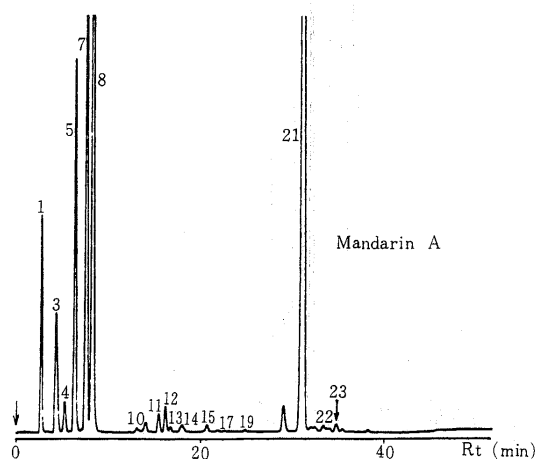


Fig. 8 Gas chromatogram of mandarin petit-grain oil

Peak numbers are the same as cited in table 1.

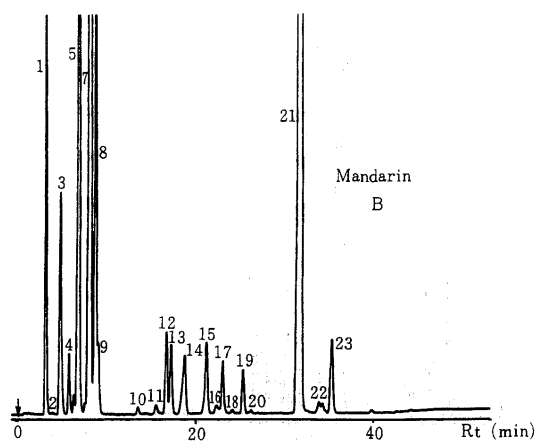


Fig. 9 Gas chromatogram of mandarin petit-grain oil

Peak numbers are the same as cited in table 1.

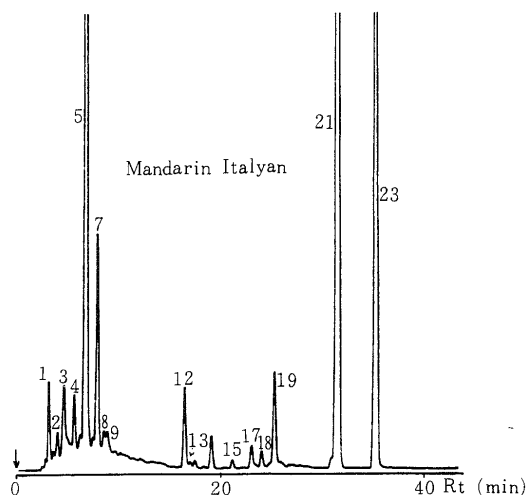


Fig. 10 Gas chromatogram of mandarin Italian petit-grain oil

Peak numbers are the same as cited in table 1.

分の含有量もピガレード・プチグレン油には対応するため、両者のガスクロマトグラムには有意差が認められなかった。したがって、ガスクロマトグラフィーでパタン比較を行う際の標準にはいずれでも使用できるものと考えられる。

シトロン・プチグレン油はd-リモネン (27~50%) が主成分で、 β -ピネン (10~20%) の含有量も高く、リナロールや酢酸リナロールと比較するとシトラール、ネラールの含有量が相対的に大きくなっている点に特徴があった。

レモン・プチグレン油もd-リモネン (27~50%)、 β -ピネンも約8%である。p-サイメン、リナロール、酢酸リナロール、シトラールなどの含有量も他のプチグレン油に比べるとやや多いが、全体のパタンを見るとシトロン・プチグレン油にかなり類似してくる。

ベルガモット・プチグレン油はd-リモネン、リナロール、酢酸リナロールを主成分とする。 β -ピネンが少なく酢酸リナロールがかなり多い点でレモンやシトロンプチグレン油との違いが生じている。このベルガモット・プチグレン油のガスクロマトグラムは果皮

油であるベルガモット油のガスクロマトグラムと良く似ている。したがって、この精油に関しては葉油と果皮油との区別は難しく、香気特性の違い或いはベルガモット油に見られるC₈, C₉-アルデヒドのピークに着目する必要があった。ベルガモット・プチグレン油はプチグレン油のうちで果皮油に最も似た組成をもつものと考えられる。

ポルトガル・プチグレン油はSweet orangeの葉油であるが、d-リモネンとリナロール、酢酸リナロールを主成分とする点でレモンやベルガモット・プチグレン油に類似する。このガスクロマトグラムは両者の中間に位置するようなものである。

マンダリン・プチグレン油は組成変動の顕著なプチグレン油である。炭化水素ではd-リモネン、 γ -テルピネン、p-サイメンが主成分をなしているが、市場に現れている製品ではこれらの含有量は必ずしも一定していない。リナロール、酢酸リナロール、ネラール、ゲラニオール及び酢酸エステル類などの含酸素成分が上述したプチグレン油に比べてかなり少ない。しかし、メチルアンスラニル酸メチルの含有量が極めて大きく、精油の主成分を成している点に特徴がある。マンダリン・プチグレン油中のメチルアンスラニル酸メチルの含有量は一般に50%程度、アンスラニル酸メチルが約1%とされている。¹⁾ 実際香気特性からみて標準的と考えられるもの3種について測定した結果、メチルアンスラニル酸メチルが43~51%、アンスラニル酸メチルが0.4~1.6%の範囲を示した。しかし、イタリア産マンダリン・プチグレン油 (Fig.10) ではメチルアンスラニル酸メチルの含有量が27%に対し、アンスラニル酸メチルは18%であった。このようにイタリア産マンダリン・プチグレン油が多量のアンスラニル酸メチルを含む報告はこれまで見られない。

アンスラニル酸エステル類は水蒸気蒸留で容易に留出し、また必ずしも不安定な化合物ではないことを考慮すると、含有量の違いは製造法による差異と見るよりは、むしろ栽培条件等の地域性を含めた原料植物に由来するか、又は二次的に添加した可能性も考えられる。メチルアンスラニル酸メチルを主成分とするプチグレン油としてこの他タンジェリンの葉油が報告されているが、アンスラニル酸メチルに関しては記述されていない。¹⁾

次に、マンダリン以外のプチグレン油中のアンスラ

ニル酸エステルの有無を、薄層クロマトグラフィー（シリカゲル、0.25mm、クロロホルム展開、257.3nmの紫外線照射による蛍光検出法）を用いて検討した。

メチルアンスラニル酸メチルは各種プチグレン油から検出された。しかしその量は極めて少なく、ガスクロマトグラム相対面積比法で求めた含有量はビガラード：0.02～0.45%，パラグアイ：0.10～0.33%，シトロロン：0.11～0.48%，ベルガモット：0.45%，ポルトガル：0.22%，レモン：0.20%程度であった。

これに対し、アンスラニル酸メチルは通常検出できないがビガラード・プチグレンで2種(2.14%及び0.56%)、ビガラード S/Fleurs が1.04%，ベルガモット・プチグレン：0.35%と比較的多量に存在するものもあって必ずしも一定していない。これらの成分は植物種などに大きく依存し、含有量もかなり違いがあるものと考えられる。

3・2 プチグレン油のキャラクタリゼーション

プチグレン油の主要な成分の中で原料植物の種類によって含有量が変動する傾向の大きいものにはβ-ピネン、d-リモネン、リナロール、酢酸リナロール、α-テルピネオール、シトラールなどが挙げられる。このうち、PEG-20M、2mの充填型カラムを用いた場合にα-テルピネオールはネラールと、シトラールは酢酸ネラールと重複する結果、ピーク強度の変動がいずれかの成分に依存するか直接示し得ないが、これらの成分は含酸素成分の中で量的にかなり多いため種別を判定する上で重要な成分と考えられる。

これらの成分の含有量を相対面積比法で測定し、それぞれの含有量を縦軸に、保持時間を横軸にして図表化しプチグレン油のキャラクタリゼーションを試みた（Fig.11～13）。パラグアイとビガラードは3・1で述べたように組成的に極めて類似するもので相互の識別はできないが、炭化水素成分が少なく、リナロール、酢酸リナロールの強度が大きい点で他のプチグレン油とは容易に区別が可能である。

ポルトガル、シトロロン、ベルガモット、レモンの各プチグレン油相互もβ-ピネン、d-リモネン、リナロール、酢酸リナロール及びシトラール等のピーク強度を比較することによりある程度の特徴づけができるものと思われる。すなわち、ポルトガル・プチグレンはd-リモネンとリナロール、酢酸リナロールの強度、

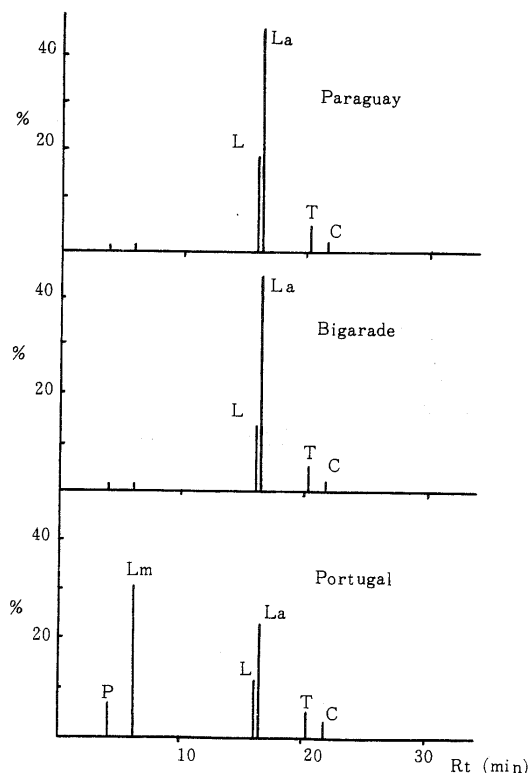


Fig. 11 Characterization of petit-grain oils

Key to graph peaks :

P : β-Pinene La : Linalyl acetate

Lm : d-Limonene T : α-Terpineol

L : Linalool C : Citral

シトロロン・プチグレンはβ-ピネン、d-リモネンとシトラールの強度（この場合は酢酸リナロールよりシトラールの強度が大きい）に着目する。ベルガモット・プチグレンはd-リモネンと酢酸リナロール、レモン・プチグレンはβ-ピネン、d-リモネン、酢酸リナロール、シトラールの強度などを比較すると植物種による違いがかなり明瞭となる。

マンダリン・プチグレン油の場合はメチルアンスラニル酸メチルを主成分とする点で他のプチグレン油とは容易に識別ができる。しかし、Fig.13に示すように市場に現れているものにはd-リモネン、γ-テルピネ

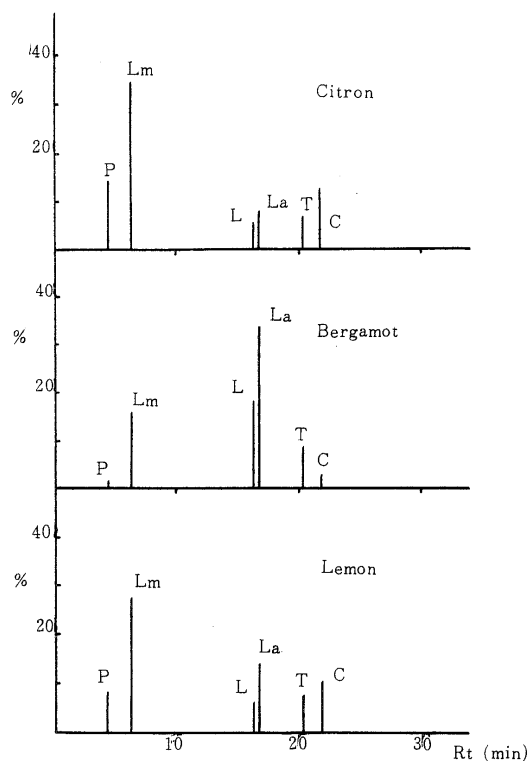


Fig. 12 Characterization of petit-grain oils

Key to graph peaks :

P : β-Pinene La : Linalyl acetate

Lm: d-Limonene T : β-Terpineol

L : Linalool C : Citral

ン, p-サイメン及びアンスラニル酸メチルの含有量が極端な違いがあるため図表化による特徴づけは難しいものと思われる。

4 要 約

ガスクロマトグラフィー及び GC/MS 法を用いて各種プチグレン油の精油成分を検索した結果、主要成分については種間には違いが認められず、含有量の違いが個々のプチグレン油を特徴づけていることが明らか

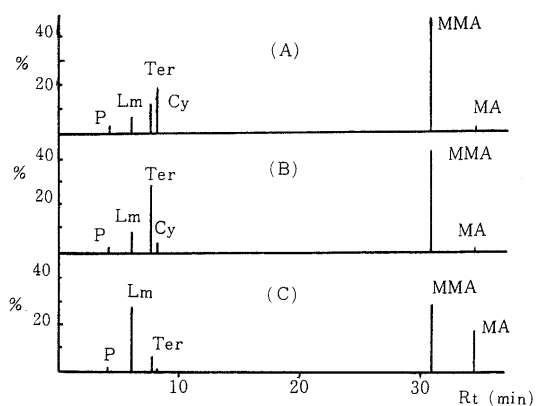


Fig. 13 Characterization of mandarin petit oils

(A),(B) : Typical market samples

(C) : Italian type

Key to graph peaks :

P : β-Pinene Cy : p-Cymene

Lm: d-Limonene MMA: Methyl methyl-

Ter: α-Terpineol anthranilate

となった。プチグレン油の種類によって含有量の変動が大きいβ-ピネン、d-リモネン、リナロール、酢酸リナロール、シトラールなどの含有量を縦軸に、それぞれの保持時間を横軸にして図表化すると、プチグレン油の種類によって特定のパターンを示した。したがって、この方法を用いると特に標準品を必要とすることなくプチグレン油のキャラクタリゼーションが可能になるものと考えられる。

文 献

- 1) E. Guenther : "The Ess,oils" [III] 285,345,D. Van Nostrand co. (1961).
- 2) 奥田 治 : "香料化学総覧" [I] 228 広川書店 (1972).
- 3) J. C. Urbietta—Rehnfeld, W. J. Jennings : Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm., **3**, 36 (1974).
- 4) L. Peyron : "Soap, Perf.&Cosm.", 769 (1965).
- 5) Rovesti P. : Essenze Deriv. Agrum., **47**, 134 (1977) ; Chem. Abstr., **89**, 11952a (1978).

Gas Chromatographic Characterization of Petit—grain Oils

Yukio OHNO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo—shi, Chiba—ken, 271 Japan

Many studies published to date do not include a comprehensive comparison among the various type of petit—grain oils. These essential oils differ from one another in odor according to their botanical origin. But gas chromatographic and mass spectrometric investigations on the commercial oils suggest that main constituents of petit—grain oils are strikingly similar, and the substantial differences of gas chromatographic profiles are only attributed to the quantity of each constituents.

It is also shown that differences among type of oils appeared graphically by plotting relative area ratio of β —pinene, d—limonene, γ —terpinene, linalool, linalyl acetate, and citral to vertical axis and its retention times to horizontal axis, respectively.

It was sufficiently good for profile comparison or characterization of various type of petit—grain oils.

—Received Sep. 16, 1980—