

報 文

ガスクロマトグラフィーによるラブダナム レジノイド のキャラクタリゼーションと偽和物の検索

大 野 幸 雄*

Gas Chromatographic Characterization of Labdanum Resinoid and Detection of Adulterants

Yukio OHNO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo - Shi, Chiba - Ken, 271 Japan

Gas chromatography and gas chromatography mass spectrometry were applied for the investigation of neutral fraction in sticky exudate of the glandular hairs of leaves of Cistus plant, known as labdanum resinoid. 2, 2, 6 - Trimethylcyclohexanone and ethyl dihydrocinnamate were found in the neutral fraction of steam distillates. The later contributes to the balsamlike - sweet note of the oil. Gas chromatograms of neutral fraction from commercial labdanum resinoids showed the following adulterants to be present in very much larger quantities: dimethyl phthalate, diethyl phthalate, benzyl benzoate, benzyl alcohol and hercolyn. It was also found that gas chromatographic profile of neutral fractions both in steam distillates and the residues was characteristic, and could be used for the detection of adulterant or the characterization of labdanum resinoids.

- Received Sep.12, 1981 -

1 緒 言

香料原料として輸入される多くのレジノイドの中で、オークモスと共に重要なものにラブダナム製品がある。ラブダナム製品は *Cistus ladaniferous* L. の生葉、乾草及び小枝を原料として水蒸気蒸留 (Labdanum oil) や溶剤抽出 (Concrete 及び Absolute), さらにガム樹脂のアルコール抽出 (Resinoid) などで得られる。精油を除けば一般に常温では暗かつ色 ~ 黒かつ色の粘稠物でアンバーグリスに似た特徴的なバルサム香を有

する。

我が国に輸入されるものは通常 Labdanum Resin, Labdanum Absolute 或いは Resinoid Labdanum 等の名称のもので精油は殆んどない。ラブダナム製品には偽和物の添加が多いため調査されたか否かの鑑別が重要になっている。

ラブダナムの精油成分に関してはかなり古くから研究は成されてきているが実体は明確でない¹⁾。近年, Königs ら²⁾, Warnecke³⁾ により精油成分については究明され, 2, 2, 6 - トリメチルシクロヘキサノンやカンホレン酸などのモノテルペン酸が特徴的に存在することが判明した。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

しかし、高沸点成分を主体とする所謂レジノイドの構成成分については未だ不明の点が多く、鑑別の際に障害となっている。ここでは輸入されるラブダナム製品のキャラクタリゼーションと偽和物の検索を目的として成分変動の少ない中性成分について比較検討を行い、2, 3 の知見が得られたので報告する。

2 実験方法

2・1 試料

実験に使用したラブダナム製品は次に示す 10 種で、これらは Lautier Fils, Payan Bertrand, Charabot & Cie, Schmaller & Bonpard 社等の製品であり、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。

1. Labdanum Resin (Lautier Fils)
2. Labdanum Resin (Lautier Fils)
3. Resinoid Labdanum Absolute, distillation Spain
4. Labdanum Baum Arome ST
5. Labdanum Total P / B
6. Resinoid Labdanum (Schmaller & Bompard)
7. Concentre Labdanum New (Schmaller & Bompard)
8. Labdanum Resin
9. Hyperessence Labdanum Incolore (Charabot & Cie)
10. Absolute Labdanum Colourless Extra

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、水蒸気蒸留物検索用カラムは 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 × 2m のガラスカラムに充てんしたもので 80~240 毎分 4 の昇温条件で測定した。また、水蒸気蒸留残渣の高沸点成分の検索は同様に処理した OV-101, 5%, 2m カラムを用い、150~270 毎分 4 の昇温条件によった。検出は FID である。

質量分析計：島津 LKB-9000, データ処理は GC-MASPAC 300 を用い、イオン化電圧 70eV, イオン電流 60 μA, 加速電圧 3.5KV, イオン源温度 200 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側

定条件に近似させた。

2・3 前処理法

ラブダナム レジノイドの成分は極めて複雑で、その上、製造方法や原料植物の違いでセスキテルペン炭化水素や遊離酸などに組成変動が著しい。また、これまで確認された偽和物には、比較的揮発性の高いベンジルアルコールから難揮発性のグリセリンエステルに至るまで、多種多様の成分が知られている。したがって、すべての組成について直接ガスクロマトグラフィーで、キャラクタリゼーションを行うことは不可能に近い。

ここでラブダナムのキャラクタリゼーションと偽和物の検索を同時に行うことを意図し、Fig. 1 に示した系統図に基づき水蒸気蒸留物の含酸素中性成分と水蒸気蒸留残渣の含酸素中性成分を分画し、これを成分検索用試料として用いた。

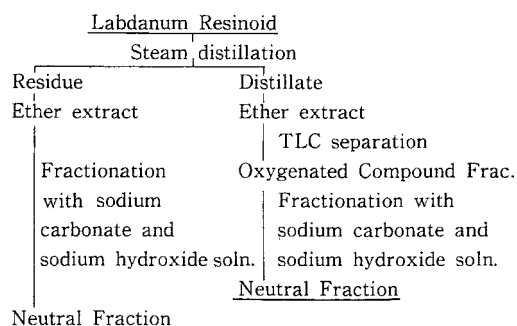


Fig. 1 Scheme of separation of neutral fraction

3 結果及び考察

3・1 水蒸気蒸留物の中性成分

偽和物を含有しないラブダナム レジノイドの水蒸気蒸留、含酸素中性画分のガスクロマトグラムを Fig. 2 及び Fig. 3 に示した。Fig. 2 は通常の製法で得られたものであるが Fig. 3 は特殊な溶剤抽出法が採用されているもので高沸点部のセスキテルペンアルコール類のピーク強度が大きくなっている。

GC/MS 法で同定した成分のうち最も特徴的なものは Peak 1 と Peak 12 である。前者は質量スペクトルより 2, 2, 6-トリメチルシクロヘキサノンと同定し

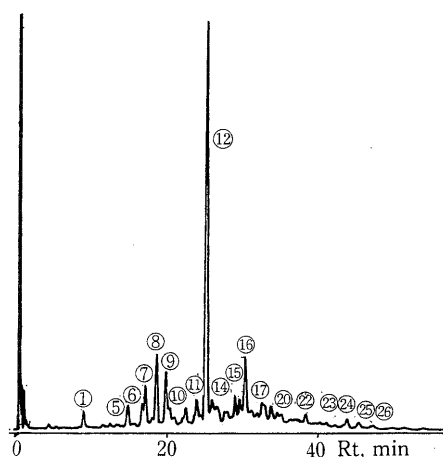


Fig. 2 Gas chromatogram of neutral fraction in steam distillate (Labdanum resin L / F)

Peak 1 : 2, 2, 6 - Trimethylcyclohexanone

Peak 12 : Ethyl dihydrocinnamate

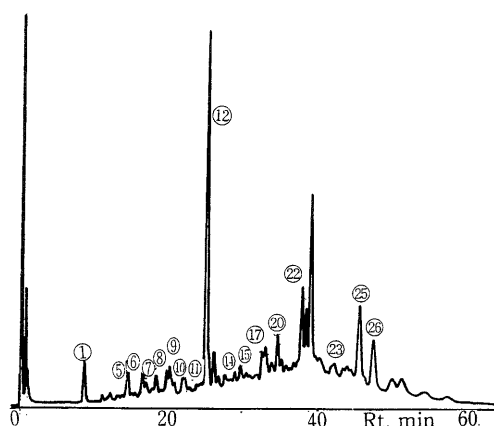


Fig. 3 Gas chromatogram of neutral fraction in steam distillate (Hyperessence Labdanum Incolore)

Peak numbers are the same as cited in

Fig. 2.

た。この成分はラブダナムの精油中にも存在し、ガスクロマトグラムでは p-サイメンと重複して出現する³⁾。Peak 12 は水蒸気蒸留物の含酸素中性成分では通常最強ピークとして出現する。薄層クロマトグラフィーによる単離物の赤外吸収スペクトル、質量スペクトル

及び保持時間などを合成品と対比し、Peak12 はジヒドロ桂皮酸エチルと同定した。この成分はこれまでの報告には見当たらないが、ラブダナム油の酸性画分中にはジヒドロ桂皮酸が存在することはすでに明らかにされている³⁾。また、ラブダナム レジノイド中には多量の遊離酸が存在し、その多くは水蒸気蒸留の過程で留出する。この酸性画分をメチルエステル化して検索すると C₁₀ ~ C₂₀ の脂肪酸、カンフォレン酸などのモノテルペン酸と共にジヒドロ桂皮酸もメチルエステルとして確認できた。中性画分中には C₁₆ (Peak16), C₁₈ (Peak22) 脂肪酸エチルエステルなども存在することからジヒドロ桂皮酸エチルは、レジノイド製造時のエチルアルコール抽出の際に二次的に遊離酸から生成したものと考えられる。Fig. 4 に特徴成分の質量スペクトルを示した。

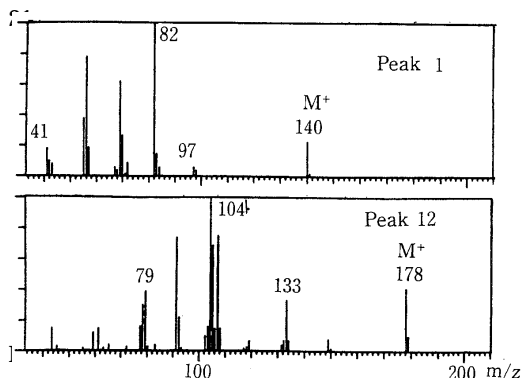


Fig. 4 Mass spectra of characteristic components

Peak 1 : 2, 2, 6 - Trimethylcyclohexanone

Peak 12 : Ethyl dihydrocinnamate

これらの成分の他、含酸素モノテルペン化合物として酢酸ボルネオール (Peak6), テルピネン-4-オール (Peak7), -テルピネオール (Peak9) や安息香酸ベンジル (Peak23) などが確認された。安息香酸ベンジルのピーク強度は極めて弱く、またベンジルアルコール、ベンツアルデヒドなどは全く検出されない。高沸点成分の主体はセスキテルペンアルコール類で、これらのピーク強度は抽出方法の違いで変動が著しくレジノイドのキャラクタリゼーションには適当でなかった。

Fig. 5 ~ Fig. 9 に偽和物を含有するラブダナム製品

の水蒸気蒸留，含酸素中性画分のガスクロマトグラムを示した。

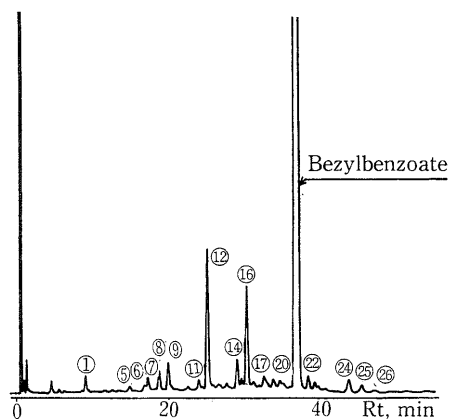


Fig. 5 Gas chromatogram of neutral fraction in steam distillate (Resinoid Labdanum Absolute)

Peak numbers are the same as cited in Fig. 2.

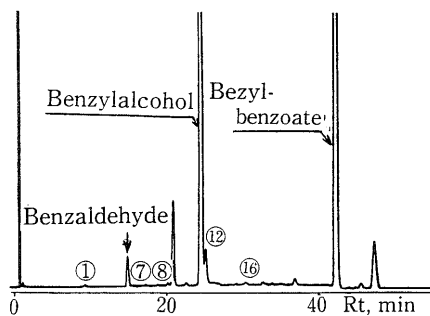


Fig. 6 Gas chromatogram of neutral fraction in steam distillate (Labdanum Baum Arome)

Peak numbers are the same as cited in Fig. 2.

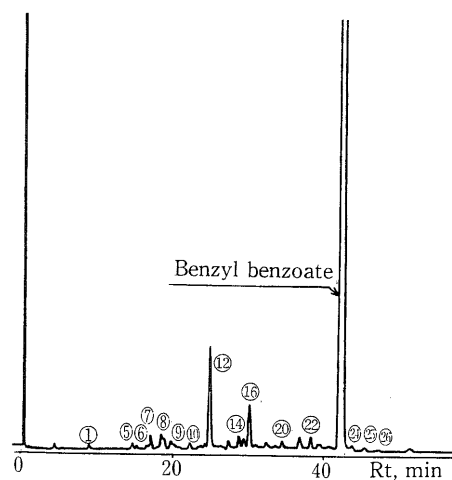


Fig. 7 Gas chromatogram of neutral fraction in steam distillate (Labdanum Total)

Peak numbers are the same as cited in Fig. 2.

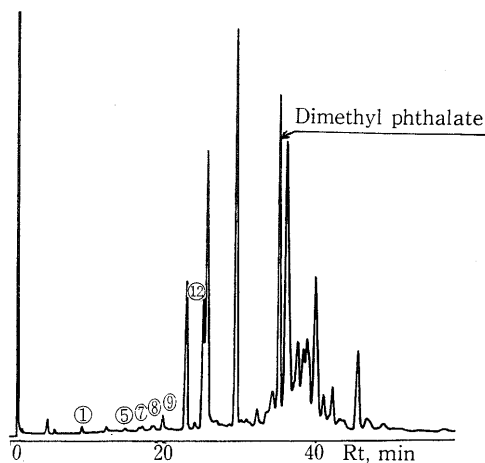


Fig. 8 Gas chromatogram of neutral fraction in steam distillate (Concentre Labdanum New)

Peak numbers are the same as cited in Fig. 2.

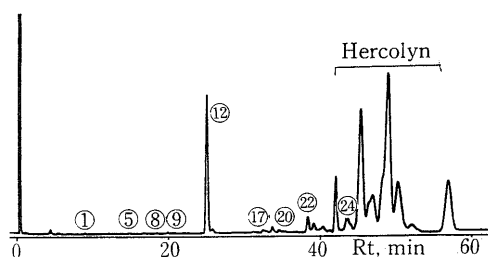


Fig. 9 Gas chromatogram of neutral fraction in steam distillate (Resinoid Labdanum S&B)

Peak numbers are the same as cited in Fig. 2.

Fig. 5 は Resinoid Labdanum Absolute と称するもので偽和物として多量のジエチルフタレートを含む。このクロマトグラムには 2, 2, 6-トリメチルシクロヘキサノンやジヒドロ桂皮酸エチルのピークの他に Fig. 2 に対応するピークが存在しており、製品中に多量のジエチルフタレートが添加されていても Fig. 2 の各ピークとの対比でラブダナムに由来する成分の有無を知ることは容易である。

Fig. 6 に示した製品では偽和物としてベンツアルデヒド、ベンジルアルコール、安息香酸ベンジルなどが多量に添加されているためラブダナムの含酸素中性成分のピーク強度は相対的に減少している。しかし、Peak 1, Peak 12 の存在からラブダナム成分が含まれることは明らかである。

Fig. 7 は偽和物として安息香酸ベンジルが多量に添加されたラブダナム製品のガスクロマトグラムで、Fig. 5 と同様に各ピークパターンよりラブダナム成分の認定と偽和物の存在が認確できた。

Fig. 8 に通常のアルコール抽出法のものとは異なり、アルコールを含む混合溶剤で抽出したラブダナム製品のガスクロマトグラムを示した。この試料には偽和物としてジメチルフタレートが添加されているが高温部のセスキテルペンアルコール類のピーク強度は通常の製品とくらべ異常に大きい。香気特性にも特徴を有している。ラブダナムの特徴成分である 2, 2, 6-トリメチルシクロヘキサノンやジヒドロ桂皮酸エチルのピークは明瞭に存在する。

Fig. 9 はラブダナム レジノイドに偽和物としてジヒドロアピエチン酸メチルを主体とするヘルコリンが添加されている場合のガスクロマトグラムである。ヘルコリンのピークは PEG-20M カラムで分離する場合 240 以後に出現するためラブダナムの高温部のピークと一部重複する傾向にあるがヘルコリンの物徴的パターンと比較することによりラブダナム成分との判別は可能と考えられる。

3・2 水蒸気蒸留残渣の中性画分

ラブダナム レジノイドを水蒸気蒸留し、蒸留残渣からアルカリ分別法で得た含酸素中性成分は Fig. 10 のような赤外吸収スペクトルを示し、エステル系化合物が主体を成す。この画分をけん化分解し、エステル構成酸をメチルエステル化して GC/MS 法で検索した結果カンホレン酸などのモノテルペム酸や C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} 脂肪酸及びジヒドロ桂皮酸が確認できた。一方、けん化により生成したアルコールは主としてセスキテルペンアルコール類であった。したがって、水蒸気蒸留残渣の中性画分は各種エステル類の混合物で、ありガスクロマトグラムも各ピーク成分が重複した複雑なパターンを示すことになる。

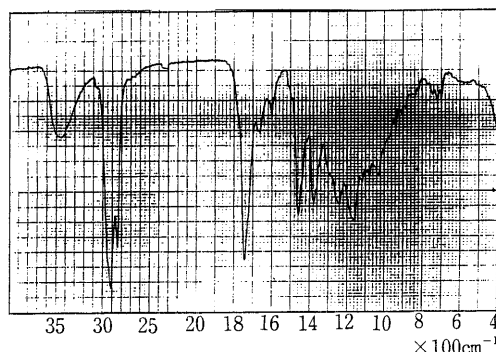


Fig. 10 Infrared spectrum of neutral fraction in steam distillation residue (Labdanum resin L/F)

Fig. 11 は偽和物を含まない中性成分の代表的なガスクロマトグラムで、通常の製造法によるレジノイド類はほぼ Fig. 11 に準じたパターンを示す。これに対し Hyperessence Labdanum のような特殊な溶剤抽出法が用いられている場合でも Fig. 12 のようなクロマト

グラムを示し、高温部のパターンにやや違いが見られる程度で主ピーク群には大きな変動は見られない。したがって、この中性画分もラブダナム製品のキャラクター化に利用できるものと考えられる。中性成分を構成するエステル類の同定はピークの重複が著しく GC/MS 法によっても困難であった。

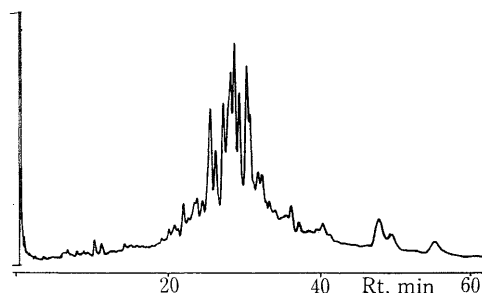


Fig. 11 Gas chromatogram of neutral fraction in steam distillation residue (Labdanum resin L/F)

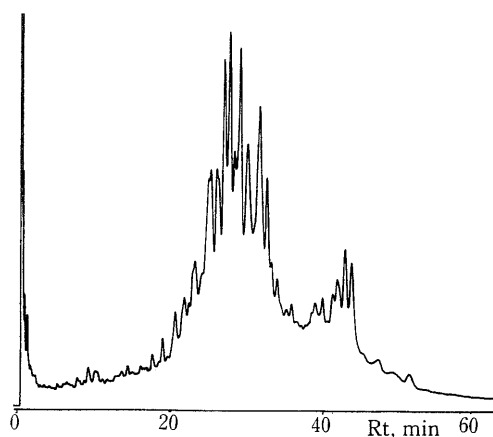


Fig. 12 Gas chromatogram of neutral fraction in steam distillation residue (Hyperessence Labdanum Incolore)

Fig. 13 は Concentre Labdanum New から分画した水蒸気蒸留残渣の中性成分のガスクロマトグラムである。この試料は 3・1 で示したように偽和物としてジメチルフタレートが添加されている (Fig. 8)。残渣の中性成分も高部に特異ピークを示す。これらのピークは C_8 , C_{10} , C_{12} の脂肪酸から構成されるアシル基の炭素数 C_{24} , C_{30} , C_{36} のトリグリセリドである。グリセリ

ンエステル類は水蒸気蒸留では留出しにくく残渣の中性成分中に残ったもので、難揮発性の偽和物が存在する場合は残渣の中性画分を検索することは有効な方法であることを示唆している。

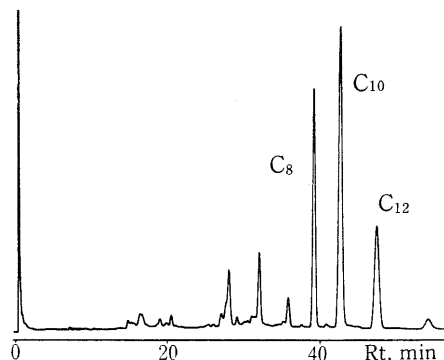


Fig. 13 Gas chromatogram of neutral fraction in steam distillation residue (Concentre Labdanum New)

C_8 : Trioctanoin

C_{10} : Tridecanoin

C_{12} : Tridodecanoin

一方、ラブダナムに由来するエステル成分のピーク強度は偽和物が多量に存在するために減少し、パターンも Fig. 11 や Fig. 12 の標準的なものと異なる。この理由は明らかでないが水蒸気蒸留による中性成分が特異的なパターンを示すことを考慮すると抽出法に特殊な条件を使用していることが考えられる。

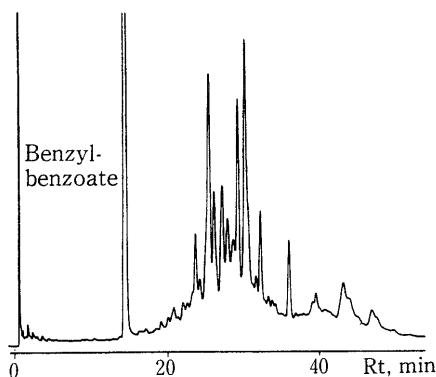


Fig. 14 Gas chromatogram of neutral fraction in steam distillation residue (Labdanum Total)

偽和物の検索に水蒸気蒸留残渣の中性画分を使用する場合，試料中にジエチルフタレートや安息香酸ベンジルなどの高沸点成分が存在すると，これらは水蒸気蒸留で完全に分離できず残渣の中性画分に混入してくる。Fig. 14 はこの例である。しかし，ラブダナム成分とは出現位置が異なるのでキャラクタリゼーションには特に障害とならない。

4 要約

ガスクロマトグラフィー及び GC/MS 法を用いて各種ラブダナム製品の中性成分を検索した結果，水蒸気蒸留中性成分中には 2,2,6-トリメチルシクロヘキサノンやジヒドロ桂皮酸エチルが特徴的に存在することが判明した。市販のラブダナム製品のなかにはフタル酸エステル，安息香酸ベンジル，ベンジルアルコール，ヘルコリンなどが偽和物として添加されているものがあつた。水蒸気蒸留物及び蒸留残渣の中性成分のガスクロマトグラムは特徴あるパターンを示し，偽和物の検索とラブダナムのキャラクタリゼーションに使用可能であつた。

文 献

- 1) 奥田治：香料化学総覧〔1〕264 広川書店（1972）
- 2) Königs, R., Gülz, P. G., : Z. Pflanzenphysiol., 72, 237, (1974)
- 3) H. U., Warnecke : Dragoco Report, 9, 192, (1978)