

ノート

かんきつ系精油のキャラクタリゼーション (主としてオレンジ油, マンダリン油及びタンジェリン油について)

猪 間 進, 宮 城 好 弘, 秋 枝 毅*

Characterization of Citrus oil
(mainly orange oil, mandarin oil, tangerine oil)

INOMA Susumu, MIYAGI Yoshihiro and AKIEDA Takashi*

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

Citrus fruit oils included a lot of d-Limonene as one of terpene. It seemed to be possible to suppose used fruit by aroma about many of them, but a few was difficult. Main aroma materials were oxygen atom containing terpene included in oils a little. It seemed to be possible to distinguish citrus oils by detection of their characteristic compounds or comparison with their composition. As content rate of characteristic compounds were low, then it was necessary to analyze them carefully.

Orange oil, Mandarin oil and Tangerine oil also included a lot of d-Limonene and their aroma were similar. But they had difference in peak pattern of Gas-Chromatography (GC), so we found that it was also possible to distinguish them by comparison with their composition obtained from GC-peak pattern and detection of characteristic compounds, etc.

In Orange oil, d-Limonene was contained at rate of 93~96%, Myrcene was contained at rate of 1.5~1.9%, a sort of aldehyde was rich as compared with other compounds and sesquiterpenes were contained hardly.

In Mandarin oil, d-Limonene was contained at rate of 67~76% and γ -Terpinene contained at rate of 1.5~1.9%. They had difference by method of manufacture.

The characteristic compound of mandarin oil was Methyl N-methyl anthranilate and its content rate was about 0.34~0.59%. Mandarin oil has aminelike odor and bluish fluorescence by this. Thymol methyl ether was not detected in them. Their optical rotation were about +70°.

In Tangerine oil, d-Limonene was contained at rate of about 90% and γ -Terpinene contained at rate of 2.2~3.1%. The characteristic compound of tangerine oil was Thymol methyl ether and its content rate was about 0.04~0.13%. Methyl N-methyl anthranilate was not detected in them.

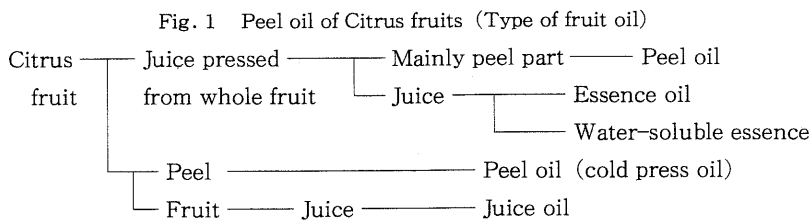
— Recieved April, 1989—

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

1 緒 言

かんきつ類植物からは、Orange oil, Lemon oil, Lime oil 等種々の精油類が得られ、キャンディー、ジュース等の食品に、また化粧品、整髪剤、トイレ芳香剤、洗剤等の香粧品に、さらに医薬品等に、幅広く使用されている。Orange oil, Lemon oil, Lime oil 等のかんきつ系果実からの精油は、多量に輸入されており、

その輸入量は、1988 年には 886 万トンにも上っている。なかでも Orange oil の輸入量が特に多く、その 92%を占めている。かんきつ類は果実からばかりでなく、花、葉・枝からも精油が得られ、それぞれ Neroli oil, Petit-grain oil として流通している。果実からのものも Fig. 1 に示すように製法、原料により分類され、それぞれその性質を異にしている。



今回は、かんきつ系精油のうち主として Orange, Mandarin 及び Tangerine の果皮から得られる精油 (peel oil) の成分について、ガスクロマトグラフィー (GC) 及びガスクロマトグラフィー・質量分析 (GC-MS) により、キャラクタリゼーションを試みた。また、かんきつ類の果実からの主要精油の Lemon oil, Lime oil, Bergamot oil 及び Grapefruit oil との比較も試みたので、その結果について報告する。

2 かんきつ系精油の関税率表の分類

旧関税分類の CCCN 分類においては、Orange oil, Mandarin oil 及び Tangerine oil は、三種とも Orange oil として、税番第 33.01 号-1 (111) (基本無税) に分類されていた。

1988 年 1 月から導入された現行の関税分類システム (HS 分類) においては、オレンジ果実からの精油は税番第 3301.12 号 (基本無税) に、特掲 (Bergamot, Lemon, Lime) されていないかんきつ類の果実からの精油は税番第 3301.19 号 (暫定 3.2%) に分類されることになった (Table 1)。

税番第 08.05 項 (Table 2) において、Orange 類と Mandarin・Tangerine 類は区別されており、関税率表解説にも特段の規定がないので、税番第 33.01 項に特掲されていない Mandarin oil・Tangerine oil は税番第 3301.19 号に分類されることになり、Orange oil と Mandarin oil・Tangerine oil との判別が必要となった。

Table 1 HS TARIFF (CHAPTER 33 HEADING 01)

No.	Stat. Code No.	DESCRIPTION
33.01		Essential oils:
		Essential oils of citrus fruit:
3301.11	000	Of bergamot
3301.12	000	Of orange
3301.13	000	Of lemon
3301.14	000	Of lime
3301.19	000	Other
		Essential oils other than those of citrus fruit:
3301.29		Other:
	190	1 Petit-grain oil, etc
		Other
		2 Other
		[3] Other
	239	Other

Table 2 HS TARIFF (CHAPTER 08 HEADING 05)

No.	DESCRIPTION
08.05	Citrus fruit, fresh or dried:
0805.10	Oranges:
0805.20	Mandarins (including tangerines and satsumas); clementines, wilkings and similar citrus hybrids
0805.30	Lemons (Citrus limon, Citrus limonum) and limes (Citrus aurantifolia)
0805.40	Grapefruit:
0805.50	Other

ノート かんきつ系精油のキャラクタリゼーション

Table 3 Botanical Classification list of Citrus fruit

(1) Classification by Tanaka Chozaburo

Citrus fruit belong to Rutaceae family and consist of Citrus, Fortunella, Poncirus, Clymenia genus, respectively.
Main is Citrus genus.

Genus	Subgenus	Section	Subsection	Example of Species
Citrus 159 species	Archicitrus	Papeda		
		Limonellus	Eulimonellus	Lime : Citrus aurantifolia Swingle
			Megacarpa	Bergamot : Citrus bergamia Risso et Poit.
			Pseudopapeda	
		Citrophorum	Citrioides	Citron : Citrus medica Linne'
			Limonioides	Lemon : Citrus Limon Burm. f.
			Decumanoides	
		Cephalocitrys	Decumana	Shaddock : Citrus grandis Osbeck
			Intermedia	Grapefruit : Citrus paradisi Macfad
		Aurantium ORANGE GROUP	Medioglobosa	Natsudaikai : Citrus natsudaikai Hayata
			Aurantioides	Bitter orange, Seville orange, Sour orange : Citrus aurantium Linne'
			Sinensioides	Sweet orange : Citrus sinensis Osbeck (Orange, Navel, Blood etc)
			Osmocitrioides	
	Metacitrus	Osmocitrus	Protosmocitrus	
			Euosmocitrus	Yuzu : Citrus junos Sieb. ex Tanaka
			Pseudoacrumen	
		Acrumen MANDARIN GROUP	Euacrumen	Satsuma mandarin, unshu : Citrus unshu Marc.
			Microacrumen	
			Citriodora	Mandarin : Citrus deliciosa Tenore or Citrus reticulate Blanco var. mandarin Dancy tangerine : Citrus tangerina Hort. ex Tanaka or Citrus reticulate Blanco var. tangerine
		Pseudofortunella		

(2) Classification by Swingle

Citrus fruit belong to Rutaceae family and consist of Citrus, Fortunella, Clymenia, Poncirus, Eremocitrus, Microcitrus genus, respectively. Main is Citrus genus.

Genus	Subgenus	Section	Species
Citrus	Papeda	Papedocitrus	
		Eupapeda	
	Eucitrus		Citron : Citrus medica Linne'
			Lemon : Citrus limon Linne' Burm. f.
			Lime : Citrus aurantifolia Swingle
		ORANGE GROUP	Sour orange, Bitter orange, Seville orange : Citrus aurantium Linne'
			Myrtle-leaved orange, Chinotto orange : Citrus aurantium L. var. myrtifolia
			Sweet orange : Citrus sinensis Osbeck
		MANDARIN GROUP	Mandarin orange : Citrus reticulate Blanco
			Mandarin : Citrus reticulate Blanco var. mandarin
			Tangerine : Citrus reticulate Blanco var. tangerine
			Sour mandarin : Citrus reticulate Blanco var. austera Swingle
			Pummelo, Shaddock : Citrus grandis Osbeck
			Grapefruit : Citrus paradisi Macf.
			Indian wild orange : Citrus indica Tanaka
			Tachibana orange : Citrus tachibana Tanaka

なお、現行の HS 分類において、Orange とは、甘扁 (Sweet Orange 学名 *Citrus sinensis* Osbeck) 及び苦扁 (Bitter Orange 学名 *Citrus aurantium* Linne), Mandarin とは、Mandarin Orange (学名 *Citrus reticulata* Blanco) 中の学名 *Citrus reticulata* Blanco var. mandarin, Tangerine とは、同じく学名 *Citrus reticulata* Blanco var. tangerine にそれぞれ属するものをいうと考えられる。(Table 3)。

3 実 験

3. 1 試 料

本実験で用いた標準試料は、香料会社から提供された Orange oil, Mandarin oil, Tangerine oil, 他のかんきつ類の果実から得られた精油 (主として果皮油) 及び Tangerine oil として申告されている輸入品である (Table 4)。

Table 4 type and number of sample

Orange oil	12 oils
Mandarin oil	7 "
Tangerine oil	4 "
Lemon oil	1 "
Lime oil	1 "
Bergamot oil	1 "
Grapefruit oil	1 "
Satsuma mandarin oil	1 "
Request sample	2 "

3. 2 ガスクロマトグラフィー (GC) の条件

装置: 島津 GC-9A, FID 検出

クロマトパック C-R3A

注入量: 0.05 μ l

スプリット比: 約 80:1

キャリアーガス: He

(1) OV 系キャピラリーカラム

カラム: OV-101 0.2mm ϕ $\times$ 25m 0.2 μ m

カラム温度: 50°C (5 分保持) $\sim$ 260°C (1 分保持)

3°C/min 昇温 分析時間: 76 分

注入口温度: 270°C

(2) PEG 系キャピラリーカラム

カラム: Carbowax 20M 0.2mm ϕ $\times$ 25m 0.2 μ m

カラム温度: 50°C (5 分保持) $\sim$ 220°C (12 分保持)

3°C/min 昇温 分析時間: 73 分

注入口温度: 260°C

3. 3 ガスクロマトグラフィー・質量分析 (GC-MS) の条件

装置: 日立 M-80B 型二重収束質量分析計

キャリアーガス: He

スプリット比: 約 80:1

イオン化電圧: 70eV イオン化室温度: 160°C

(1) OV 系キャピラリーカラム

カラム: OV-101 0.2mm ϕ $\times$ 25m 0.2 μ m

カラム温度: 50°C (5 分保持) $\sim$ 260°C (1 分保持)

3°C/min 昇温 分析時間: 76 分

注入口温度: 270°C

(2) PEG 系キャピラリーカラム

カラム: Carbowax 20M 0.2mm ϕ $\times$ 25m 0.2 μ m

カラム温度: 50°C (5 分保持) $\sim$ 180°C (20 分保持)

3°C/min 昇温 分析時間: 68 分

注入口温度: 260°C

4 結 果

Orange oil, Mandarin oil 及び Tangerine oil の Gas-
Chromatogram を Fig. 2 に例示する。

かんきつ類の果実からの精油は、テルペン類の d-Limonene が大部分を占めているが、原料の果実によりそれぞれ次のような特徴が見られた。

(1) Orange oil

合計 12 種類について調べた結果を Table 5 に示す。

d-Limonene の含有率は、Sample K を除き 91 $\sim$ 95% と非常に高い率を示している。 α -Pinene は 0.7% 程度、Myrcene は 3% 程度含まれている。 β -Pinene, γ -Terpinene, p-Cymene, Terpinolene の含有率は低い。N-Decanal, Citronellal, Neral, Geranial 等のアルデヒド類が多い。セスキテルペン炭化水素はあまり含まれていない。特徴成分は特にない。なお、Sample K はその組成から 5 倍程度の Telpeneless oil に加工されているものと思われる。

(2) Mandarin oil

合計 7 種類について調べた結果を Table 6 に示す。

d-Limonene の含有率は 65 $\sim$ 73% で、バラツキは大

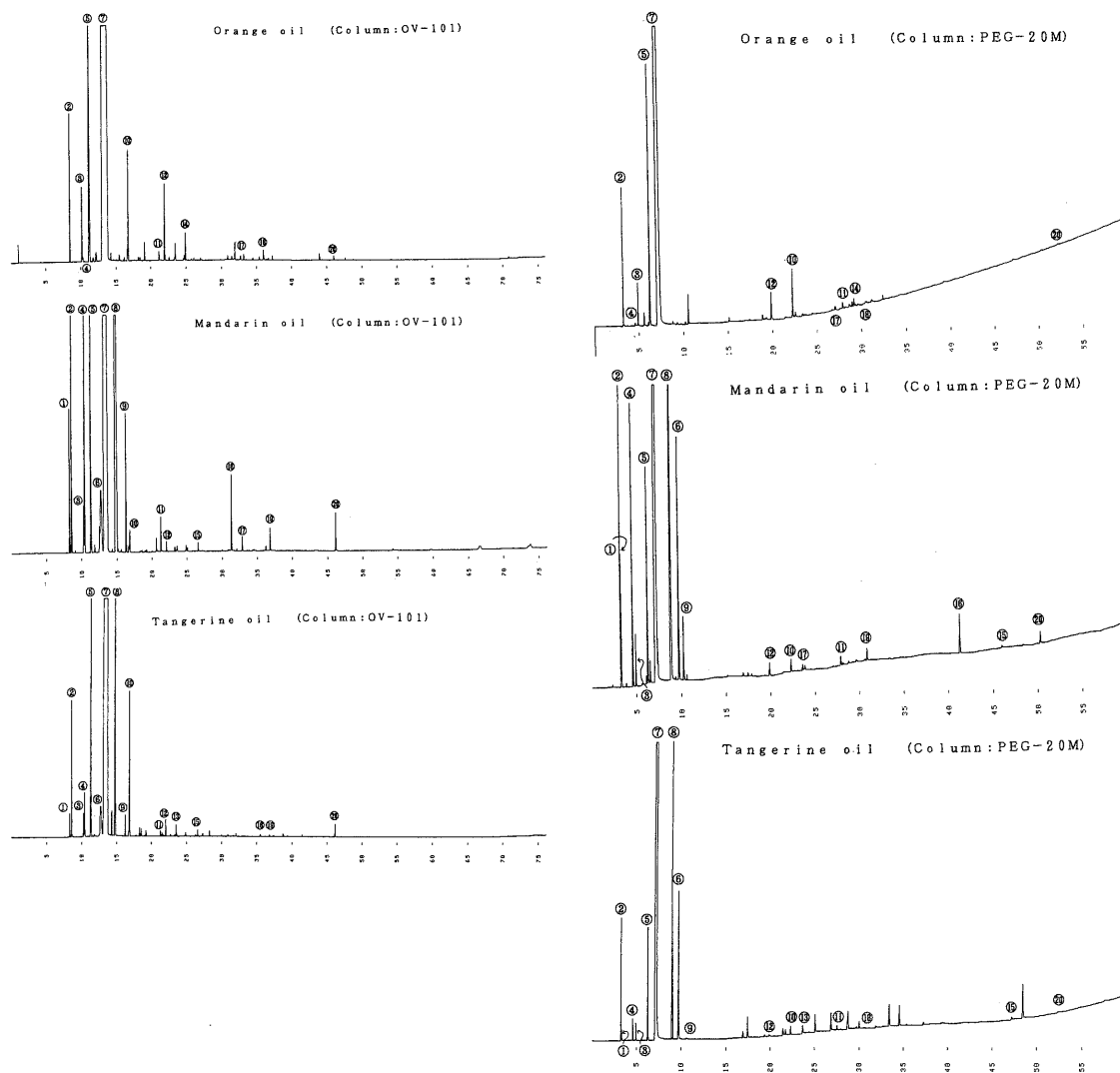


Fig. 2 Gas-Chromatogram of Orange oil, Mandarin oil and Tangerine oil

Table 5 Main Volatile Components in Commercial Orange Oil

COMPOUND			S W E E T										(Column : OV-101)		(UNIT : %)	
			Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E	Sample F	Sample G	Sample H	Sample I	Sample J	Sample K	BITTER		
P e a k	Variety	Valencia	Valencia	Valencia	Valencia	Navel					Blood	Tankan	Valencia	Sample L		
	Habitat country	USA	USA	USA	ITALY	SPAIN	USA	MEXICO	ITALY	SPAIN	TAIWAN	USA	USA	Bigarade		
	Habitat region	Florida	Florida				Florida		Sicily							
	Maker				BRANCA			UHE								
No.	Rt							Midseason								
② ③ ④ ⑤ ⑦ ⑧ ⑩ ⑪ ⑫	②	α -PInene	0.68	0.71	0.78	0.70	0.80	0.61	0.59	0.72	0.70	0.62		0.71		
	③	Sabinene	0.31	0.42	0.36	0.32	0.30	0.25	0.58	0.43	0.32	0.13		0.25		
	④	β -PInene	0.02	0.03	0.03	0.03	0.06	0.02	0.05	0.11	0.07	tr		0.46		
	⑤	Myrcene	2.83	3.08	3.17	2.99	2.49	2.59	2.56	2.98	3.00	2.09	0.34	2.44		
	⑦	Δ 3 - Carene	0.20	0.11	0.14	0.21	0.08	0.20	0.07	0.17	0.09	0.03	tr	tr		
	⑧	d - Limonene	94.35	93.48	93.22	93.77	91.58	94.88	94.13	93.48	92.87	94.51	88.70	93.50		
	⑧	trans - Ocimene	0.02	0.05	0.04	0.04	tr	0.03	0.06	0.03	0.03	0.21	0.08	0.09		
	⑧	γ - Terpinene	0.02	0.04	0.05	0.03	0.06	0.03	0.05	0.05	0.05	0.06	0.21	0.10		
	⑩	n - Octanol	0.05	0.06	0.09	0.03	0.06	0.06	0.03	0.05	0.05	0.11	0.27	tr		
	⑩	n - Nonanal	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.05	0.05	0.06	0.05					
⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳	⑬	Linalool	0.55	0.60	0.63	0.61	0.73	0.49	0.43	0.58	0.61	1.23	2.88	0.23		
	⑬	Limonene oxide	tr	0.02	0.02	tr	0.38	0.03	tr	tr	0.16	0.09	0.33	0.15		
	⑮	Limonene dioxide	0.02	0.02	0.03	0.02	0.20	0.03	tr	0.03	0.09	0.05	0.20	0.09		
	⑮	Citronellal	0.09	0.11	0.07	0.10	tr	0.05	0.07	0.06	0.06		0.31			
	⑰	α - Terpineol	0.06	0.05	0.09	0.06	0.12	0.05	0.05	0.07	0.07	0.11	0.68	0.17		
	⑱	n - Decanal	0.29	0.43	0.36	0.34	0.35	0.25	0.38	0.30	0.38		1.58	0.17		
	⑱	trans - Carveol	tr	0.02	0.03	tr	0.12	0.02	tr	0.02	0.06	0.06	0.14	0.11		
	⑱	Carvone	tr	tr	0.02	tr	0.09	0.02	tr	0.02	0.05	0.04	0.15	0.06		
	⑲	Neral	0.07	0.10	0.08	0.09	0.15	0.05	0.07	0.07	0.10	0.06	0.41	tr		
	⑲	Geraniol	tr	tr	0.02		tr	tr	tr	0.02	tr		0.10	tr		
⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟	⑳	Perillaldehyde	0.03	0.03	0.04	0.04	tr	0.03	0.02	0.03	0.04	0.05	0.19	0.21		
	㉑	Geranial	0.12	0.15	0.11	0.14	0.22	0.09	0.11	0.10	0.14		0.61	0.06		
	㉒	n - Undecanal	tr	tr	0.02	tr	tr	tr	tr	tr	tr		0.08	tr		
	㉓	Neryl acetate	tr	tr	tr		0.24	tr	tr	tr	0.06	0.05	0.13	0.09		
	㉔	Geranyl acetate	0.03	0.03	0.03	0.03	tr	0.03	0.03	0.03	0.03	tr	0.21	0.11		
	㉕	α - Copaene	0.03	0.03	0.03	0.04	tr	0.03	0.02	0.04	0.03		0.17			
	㉖	n - Dodecanal	0.07	0.11	0.07	0.09	0.06	0.04	0.06	0.05	0.07	0.04	0.28	tr		
	㉗	β - Caryophyllene	tr	0.03	0.03	tr	tr	tr	0.04	0.02	tr	tr	0.13	0.06		
	㉘	α - Humulene	0.02	0.04	0.04	0.03	tr	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.19			
	㉙	Valencene	0.02	0.02	0.04	0.03	tr	0.02	0.02	0.03	tr	tr	0.07	tr		
㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟	㉚	γ - Cadinene	tr	0.06	0.05	0.02	tr	tr	0.11	0.11	0.04		0.37			
	㉛	α - Farnesene	tr	tr	tr		tr	0.03	tr	0.04	0.02	0.05	tr			
	㉜	β - Cadinene	0.03	0.03	0.05	0.04	tr	tr	0.04	0.04	0.02	tr	0.12			
	㉝	α - Sinensal	tr	0.03	0.02	tr	tr	tr	0.04	0.02	tr	0.06	0.08			
T	O T A L	99.91	99.89	99.82	99.86	98.15	99.92	99.73	99.78	99.63	99.53	99.01	99.06			

ノート かんきつ系精油のキャラクタリゼーション

Table 6 Main Volatile Components in Commercial Mandarin oil

		(Column : OV-101) (UNIT : %)							From Table 7	
P		COMPOUND	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E	Sample F	Sample G	
Retention time	Reten-	Habitat country	ITALY	FRANCE	ITALY	ITALY	ITALY	ITALY	FRANCE	ENGLAND
	tion	Habitat region			Sicily	Sicily	Sicily	Sicily		
	time	Maker	BRANCA	Charabot	Lionel.H				ESPERIS	Bush B.A PFW
	No. Rt	Ripe degree			GREEN	GREEN	YELLOW	RED	DISTILLED	
①	8.15	α -Thujene	0.91	0.34	0.83	0.82	0.91	0.88	0.52	0.64
②	8.43	α -Pinene	2.65	2.87	2.40	2.29	2.53	2.44	1.67	1.95
	8.96	Camphene	0.03	0.04	tr	tr	0.02	tr	0.12	0.04
③	10.15	Sabinene	0.36	0.45	0.30	0.31	0.30	0.29	0.28	0.37
④	10.29	β -Pinene	2.48	1.73	1.96	1.89	1.86	1.79	1.75	2.05
⑤	11.22	Myrcene	2.27	2.11	1.68	2.03	2.18	2.10	1.42	2.18
	11.72	α -Phellandrene	0.06	0.05	0.05	0.07	0.08	0.07	tr	0.08
	12.13	Δ^3 -Carene		0.06	tr	tr	tr	tr	tr	0.05
	12.40	α -Terpinene	tr	tr	0.14	0.30	0.29	0.16	tr	0.23
⑥	12.56	p-Cymene	3.06	1.20	3.65	1.38	1.24	1.62	11.12	2.68
⑦	13.31	d-Limonene	66.59	68.64	65.51	68.05	66.83	67.23	72.88	71.16
	14.19	trans-Ocimene	0.04	0.06	tr	tr	0.03	0.02	tr	0.04
⑧	14.61	γ -Terpinene	18.46	19.95	19.86	19.90	20.89	20.61	6.71	15.86
⑨	16.12	Terpinolene	0.73	0.60	0.85	0.88	0.96	0.94	0.39	0.64
	16.57	n-Nonanal	0.05	tr	0.04	0.03	0.06	0.05	tr	tr
⑩	16.70	Linalool	0.13	0.19	0.25	0.15	0.16	0.16	0.30	0.16
	18.19	Limonene oxide	0.11	tr	0.09	tr	tr	tr	0.14	0.08
	18.42	Limonene dioxide	0.14	tr	0.08	tr	tr	tr	0.23	0.08
	19.10	Citronellal	tr	0.02	tr	tr	tr	tr	tr	0.09
	20.65	Terpinene-4-ol	0.06	tr	0.08	0.10	0.08	0.05	0.26	0.07
⑪	21.14	α -Terpineol	0.17	0.05	0.23	0.24	0.18	0.14	0.28	0.13
⑫	21.91	n-Decanal	0.07	0.13	0.05	0.07	0.10	0.11	tr	0.17
	22.56	trans-Carveol	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.16	0.04
	23.13	cis-Carveol	tr	tr	0.05	0.03	tr	tr	0.13	0.04
	23.34	Carvone	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.09	tr
⑬	23.43	Citronellol	tr	0.03	tr	0.05	0.03	0.03	tr	tr
	24.74	Perillaldehyde	0.07	0.08	0.08	0.05	0.06	0.05	0.05	0.04
	26.43	Thymol	0.06	0.07	0.08	0.07	0.05	0.04	0.05	0.06
	27.04	n-Undecanal	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
	28.10	trans-2-Hexenyl butyrate	0.14	tr	tr	tr	tr	tr	0.26	tr
⑭	29.83	Neryl acetate	tr	0.03	tr	tr	tr	tr	tr	tr
	30.86	Geranyl acetate	0.04	0.04	0.09	tr	tr	0.03	tr	0.06
⑮	31.15	Methyl N-methyl anthranilate	0.54	0.53	0.72	0.58	0.56	0.51	0.26	0.72
	31.44	α -Copaene	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
	31.90	n-Dodecanal	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
⑯	32.70	β -Caryophyllene	0.07	0.06	0.11	0.11	0.10	0.10	tr	0.10
	35.97	γ -Cadinene	0.03	0.03	0.05	0.04	0.04	tr	tr	0.05
⑰	36.66	α -Farnesene	0.13	0.16	0.18	0.18	0.15	0.15	tr	0.23
	37.25	δ -Cadinene		0.02	tr	tr	tr	tr	tr	tr
⑱	46.01	α -Sinensal	0.26	0.15	0.31	0.26	0.28	0.27	tr	0.24
T O T A L			99.71	99.69	99.72	99.88	99.97	99.84	99.07	99.96

きいが、熱度、製法による差は見られない。 γ -Terpinene が 15~21% も含まれているのが特徴的である。蒸留法により製造したものはその含有率は 5.0% と低く、製法による差が見られる。特徴成分としては、Methyl N-methyl anthranilate があげられる。その含有率は、0.51~0.72% で、GC でもはっきり判別できる。含有率に熱度による違いが見られ、未熟なもののほど含有率が高い傾向がある。また、蒸留法により製造したものは、0.26% と低い。Thymol methyl ether は熱度、製法、産地を問わず検出されなかった。また、Tangeritin

も検出されなかった。

(3) Tangerine oil

合計 4 種類について調べた結果を Table 7 に示す。

Sample D は、d-Limonene が 71.16%、 γ -Terpinene が 15.86%、 α -Pinene が 1.95%、 β -Pinene が 2.05% 含まれており、これは Table 6 と類似する。特徴成分である Methyl N-methyl anthranilate が 0.72% 含まれているが、Thymol methyl ether は検出されないことからこれは香料会社で Tangerine oil として使用されているが、本当は Mandarin oil もしくは

Table 7 Main Volatile Components in Commercial Tangerine Oil, Satsuma mandarin Oil(Unshu mikan oil)and Request Sample

(Column:OV-101) (UNIT: %)

COMPOUND			Tangerine Oil				Satsuma	Request Sample	
			Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E	Sample F	Sample G
P e a k No.	Reten- tion Time	Habitat country	USA	USA	USA	ENGLAND	JAPAN	USA	
		Habitat region	Florida	Florida	Florida		Wakayama	California	
	Rt	Maker	PIC	UHE	LH	Bush B. A		Sunkist	PFW
①	8.15	α -Thujene	0.22	0.16	0.12	0.64	0.20	0.08	0.64
②	8.43	α -Pinene	1.19	0.89	0.84	1.95	0.95	0.88	1.96
③	10.15	Sabinene	0.24	0.18	0.21	0.37	0.15	0.19	0.29
④	10.29	β -Pinene	0.43	0.34	0.25	2.05	0.42	0.25	1.31
⑤	11.22	Myrcene	3.11	2.17	2.39	2.18	1.95	1.42	2.23
	11.72	α -Phellandrene	0.05	0.03	0.04	0.08	0.02	tr	0.10
	12.13	Δ^3 -Carene				tr	tr	tr	0.05
	12.40	α -Terpinene	tr	tr	0.02	tr	tr	tr	0.23
⑥	12.56	p-Cymene	0.26	0.92	0.55	2.68	1.05	2.38	1.25
⑦	13.31	d-Limonene	87.40	89.26	91.12	71.16	90.03	86.74	73.35
	14.19	trans-Ocimene	0.23	0.23	0.12	0.04	0.08		0.05
⑧	14.61	γ -Terpinene	4.48	3.49	2.61	15.86	3.55		14.81
⑨	16.12	Terpinolene	0.21	0.16	0.14	0.64	0.19	tr	0.83
	16.57	n-Nonanal	0.02	tr	0.05	tr	tr	tr	0.04
⑩	16.70	Linalool	1.22	1.16	0.69	0.16	0.17	0.19	0.86
	18.19	Limonene oxide	0.02	0.07	tr	0.08		0.14	tr
	18.42	Limonene dioxide	0.02	0.07	tr	0.08		0.48	tr
	19.10	Citronellal	0.06	0.05	0.06	tr	tr	tr	0.09
	20.65	Terpinene-4-ol	tr	tr	tr	0.07			0.04
⑪	21.14	α -Terpineol	0.06	0.05	0.05	0.13	tr	tr	0.21
⑫	21.91	n-Decanal	0.18	0.13	0.16	0.17	tr	0.05	0.09
	22.56	trans-Carveol	tr	0.02		0.04			tr
⑬	23.37	Thymol methyl ether	0.13	0.12	0.10			0.47	
	24.65	Geraniol	0.02	tr	tr	tr			
	24.74	Perillaldehyde	0.04	0.04	0.04	0.04		tr	0.09
⑭	24.92	Geraniol	tr		0.02	tr		tr	0.06
⑮	26.43	Thymol	0.05	0.06	0.04	0.06		0.09	0.05
	27.04	n-Undecanal	0.03	0.03	0.02		tr	0.32	
	29.01	Citronellyl acetate	0.02		0.03		tr	tr	
	29.83	Neryl acetate	0.02			tr	tr	0.41	
	30.86	Geranyl acetate	tr	0.02	0.02	0.06	0.01	0.25	tr
⑯	31.15	Methyl N-methyl anthranilate				0.72			0.70
	31.44	α -Copaene	0.02	tr	0.03	tr	0.03	0.10	
	31.90	n-Dodecanal	0.04	0.03	0.03	tr	0.07		tr
⑰	32.70	β -Caryophyllene				0.10	0.06		0.07
	33.18	α -Humulene					0.04		
⑱	35.37	Valencene	0.05	0.02	0.05		0.08		
	35.97	γ -Cadinene				0.05	0.15		tr
⑲	36.66	α -Farnesene	0.02	tr	0.03	0.23	0.47		0.13
	37.25	δ -Cadinene	tr	tr	0.02	tr	0.08		tr
⑳	46.01	α -Sinensal	0.10	0.10	0.09	0.24			0.21
T O T A L			99.94	99.80	99.94	99.88	99.75	94.44	99.74

Mandarin との交雑種の oil であると思われる。

実際に Tangerine oil と考えられる Sample A～Sample C について見ると、d-Limonene の含有率は 87～91%， γ -Terpinene の含有率は 2.6～4.5% であり、ちょうど Orange oil と Mandarin oil の中間的な値を示している。特徴成分としては Thymol methyl ether があげられる。その含有率は 0.10～0.13% である。Methyl N-methyl anthranilate 及び Tangeritin は検出されなかった。

(4) Satsuma Mandarin oil (Unshu mikan oil)
結果を Table 7 に示す。

d-Limonene の含有率は 90.03%， γ -Terpinene の含有率は 3.55% で Tangerine oil と似ている。しかし、Methyl N-methyl anthranilate, Thymol methyl ether は検出されず、特徴的な成分もなかった。セスキテルペン類が比較的含まれている。

(5) Citrus Oil

Orange oil, Mandarin oil, Tangerine oil, Lemon

ノート かんきつ系精油のキャラクタリゼーション

Table 8 Main Volatile Components in Commercial Citrus oil

COMPOUND	Orange		Mandarin	Tangerine	Lemon	Line	Bergamot	Grapefruit
	SWEET	BITTER				DISTILLED		
α -Thujene			0.82	0.16			0.15	
α -Pinene	0.71	0.71	2.29	0.89	tr	1.05	0.70	0.65
Camphene			tr			0.70	tr	
Sabinene	0.42	0.25	0.31	0.18	tr	tr	0.72	0.50
β -Pinene	0.03	0.46	1.89	0.34		1.41	5.11	tr
Myrcene	3.08	2.44	2.03	2.17	0.58	1.13	0.36	1.98
α -Phellandrene			0.07	0.03	tr	0.41		tr
Δ^3 -Carene	0.11	tr	tr		tr	tr		tr
α -Terpinene			0.03	tr				
1,4-Cineol						2.90		
p-Cymene			0.10	0.92	tr	2.39	3.61	
1,8-Cineol			1.38			4.52		
d-Limonene	93.48	93.50	68.05	89.26	90.06	45.26	26.71	92.92
trans-Ocimene	0.05	0.09	tr	0.23	tr	0.47	0.13	0.13
γ -Terpinene		tr	19.90	3.49	tr	10.97	1.15	
n-Octanol	0.04	0.10			0.09	tr		tr
Terpinolene			0.88	0.16	0.08	8.60	tr	tr
n-Nonanal	0.06	tr	0.03	tr	0.21			
Linalool	0.60	0.23	0.15	1.16	1.95	tr	18.60	tr
Fenchyl alcohol						0.84		
Limonene oxide	0.02	0.15	tr	0.07	tr		tr	0.28
Limonene dioxide	0.02	0.09	tr	0.07	tr			0.18
p-menth-3-en-1-ol						1.14		
Citronellal	0.11		tr	0.05	0.28			tr
Borneol						1.02		
Terpinene-4-ol			0.10	tr		0.88	tr	
α -Terpineol	0.05	0.17	0.24	0.05	tr	8.55	0.12	tr
n-Decanal	0.43	0.17	0.07	0.13	1.56	1.39	tr	0.17
trans-Carveol	0.02	0.11	tr	0.02	0.10		tr	0.24
cis-Carveol	tr		0.03	tr	tr		tr	0.12
Carvone	tr	0.06	tr		0.08		0.13	0.21
Thymol methyl ether				0.12				
Citronellol			0.05					
Neral	0.10	tr			0.92		0.13	tr
Perilladehyde	0.03	0.21	0.05	0.04	0.15		0.11	tr
Geranial	0.15	0.06	0.03		1.58		0.16	tr
Linalyl acetate							38.13	
Thymol			0.07	0.06				
n-Undecanal	tr	tr	tr	0.03	tr		tr	tr
trans-Hexenyl butyrate					0.12			tr
Neryl acetate	tr	0.09	tr		tr	tr	0.47	tr
Geranyl acetate	0.03	0.11	tr	0.02	0.13	tr	0.64	0.13
Methyl N-methyl anthranilate			0.58					
α -Copaene	0.03		tr	tr	tr			0.16
n-Dodecanal	0.11	tr	tr	0.03	0.16		0.16	tr
β -Caryophyllene	0.03	0.06	0.11		0.10	1.02	0.18	0.46
α -Bergamotene				0.10		tr	0.20	
Valencene	0.02	tr		0.02	0.53			tr
γ -Cadinene	0.06		0.04		0.47			tr
α -Farnesene	tr		0.18	tr	tr	1.82		tr
β -Bisabolene						1.17	0.31	
δ -Cadinene	0.03		tr	tr	0.12			0.13
α -Sinensal	0.03		0.26	0.10	tr			
Nootkatone								0.84
Bergaptene							0.11	
T O T A L	99.89	99.06	99.72	99.80	99.27	97.91	97.93	99.10

Table 9 Physical and Chemical Constants of Citrus oil

	Sweet orange oil	Bitter orange oil	Mandarin oil	Tangerine oil
Botanical nomenclature	<i>Citrus sinensis</i> Osbeck	<i>Citrus aurantium</i> Linne	<i>Citrus reticulata</i> Blanco var. mandarin	<i>Citrus reticulata</i> Blanco var. tangerine
Color	pale yellow~dark orange	pale yellow~dark yellow	green, orange yellow~red	orange
Specific gravity d_{15}	0.842~0.846	0.845~0.851	0.847~0.853	0.844~0.854
Refractive index n_D	1.4720~1.4740	1.4725~1.4760	1.4730~1.4770	1.4731~1.4752
Optical rotation α_D	+94° ~+99°	+91° ~+96°	+63° ~+78°	+88° ~+96°
Evaporation residue		2.2~4.7%	2.4~4.7%	2.3~5.8%
Aldehyde content	1.2~2.5%	0.5~1.0%	0.4~1.8%	0.8~1.9%
Characteristics			Methyl N-methyl anthranilate	Thymol methyl ether
Note			Bluish fluorescence, fish-like odor	Orange-like odor

	Lemon oil	Lime oil	Bergamot oil	Grapefruit oil
Botanical nomenclature	<i>Citrus limonum</i> Linne	<i>Citrus aurantifolia</i> Swingle	<i>Citrus bergamia</i> Risso et Piteau	<i>Citrus paradisi</i> Macf.
Color	pale to greenish yellow	colorless to greenish yellow	green to yellowish brown	colorless to orange
Specific gravity d_{15}	0.849~0.855	0.855~0.863	0.875~0.880	0.851~0.853
Refractive index n_D	1.4738~1.4755	1.4745~1.4770	1.4650~1.4675	1.4746~1.4761
Optical rotation α_D	+57° ~+66°	+34° ~+47°	+8° ~+24°	+91° ~+93°
Evaporation residue			5~6%	5~8%
Aldehyde content	2.2~3.8%	0.5~2.5%		1.4~1.7%
Characteristics				Nootkatone
Note	citral rich	Distilled oil	Linalyl acetate:30~60%	

oil, Lime oil, Bergamot oil 及び Grapefruit oil の比較結果を Table 8 に示す。

Lemon oil は、d-Limonene を 90.1% 含み、Citral が 2.5% 程度と多い。

Lime oil は、d-Limonene が 45.3% と低く、Cineol が 7.4%、 γ -Terpinene が 11.0%、Terpinolene が 8.6%、 α -Terpineol が 8.6% と多く含まれている特徴がある。Borneol が 1.02% 含まれている。

Bergamot oil は、d-Limonene が 26.7% と低い。Linalool が 18.6%、Linalyl acetate が 38.1% と非常に多く含まれている特徴がある。

Grapefruit oil は、d-Limonene が 92.9% と高く、その組成は Orange oil に似ているが、n-Decanal 等のアルデヒド類が少ない。特徴成分として Nootkatone が 0.84% 含まれていることがあげられる。

(6) Tangerine oil として申告されている輸入品

Tangerine oil として申告されている輸入品の結果を Table 7 示す。

分析結果から、Sample F は Thymol methyl ether が検出され、組成も類似していることから、Tangerine oil と推定される。Sample G は d-Limonene が 73.4

% と 70% 程度で、 γ -Terpinene が 14.8% と多く、Methyl N-methyl anthranilate が 0.70% 含まれており、また、Thymol methyl ether が検出されないことから、Mandarin oil もしくは Mandarin との交雑種の oil であると思われる。

(7) まとめ

Orange oil は、d-Limonene の含有率が 91~95% と非常に高い率を示し、 α -Pinene が 0.7% 程度、Myrcene が 3% 程度含まれている。アルデヒド類が多い。セスキテルペン炭化水素は、あまり含まれていない。特徴成分は特にない。

Mandarin oil は、d-Limonene の含有率が 65~73%、 γ -Terpinene が 15~21% 含まれている。製法による差が見られる。特徴成分として Methyl N-methyl anthranilate が 0.51~0.72% 含まれている。Thymol methyl ether は検出されない。

Tangerine oil は、d-Limonene の含有率は 90% 前後、 γ -Terpinene の含有率は 2.6~4.5% である。特徴成分の Thymol methyl ether の含有率は 0.10~0.13% である。Methyl N-methyl anthranilate は検出されない。

5 考 察

かんきつ類の Peel oil の物理的恒数を Table 9 に示す。色調は種々あり、判別には役立たない。また、比重、屈折率もよく似ており、判別には利用できない。しかし、旗光度は相当異なっており、判別に利用できると思われる。ただ、測定に数 ml 必要なため、今回も試料の量の都合で測定できなかったのも、より少ない量で測定できるようにする工夫が必要である。

各精油の特徴成分を検出すること及び組成の比較により、各精油の判別は可能であると思われる。しかし、かんきつ類は相互に交雑種を作り易いため、両親の形質の表れ方の強さの差により、判別が困難なものが生じる可能性がある。(Fig. 3)。また、petit-grain oil は Methyl N-methyl anthranilate の含有率が高いため誤認する可能性がある。精油を混合した場合、添加物がある場合、テルペンを除去した場合等についても判別がつかないものと思われる。

特徴物質の含有量は少量のため、ガスクロマトグラムの保持時間 (Rt) のみによる同定方法では、判別を誤る可能性がある。カラムにより個々の Rt の違いが大きい PEG 系の場合に特にその恐れが高いと思われる。

Fig. 3 Naming of Hybrid of Citrus fruits
tangerine X orange=tangor
tangerine X pummelo, pomelo=tangelo
tangerine X tangelo=tangerine-tangelo
orange X pummelo, pomelo=orangelo
tangelo X pummelo, pomelo=tangelolo
lemon X orange=lemonange
lemon X lime=lemonaime
lemon X mandarin=lemandarin

6 要 約

かんきつ類の果実からの精油は、テルペン類の d-Limonene が大部分を占めていた。多くのものは、芳香により元の果実の種類を推定することは可能であると思われるが、判別が困難なものもあった。芳香の主体は少量含まれている含酸素テルペン類であるので、各精油の特有成分を検出すること及び組成の比較により、各精油の判別は可能であると思われる。しかし、特徴成分等の含有率は小さいので、その比較を行うためには注意深い分析が必要であった。

Orange oil, Mandarin oil 及び Tangerine oil についても、d-Limonene が大部分を占めており芳香も似ているが、GC ピークパターンの相違、特徴成分の検出等により、判別は可能であることが分かった。

Orange oil は、d-Limonene の含有率が 91~95% と非常に高い率を示し、 α -Pinene が 0.7% 程度、Myrcene が 3% 程度含まれている。アルデヒド類が多い。セキステルペン炭化水素は、あまり含まれていない。特徴成分は特にない。

Mandarin oil は、d-Limonene の含有率が 65~73%、 γ -Terpinene が 15~21% 含まれている。製法による差が見られる。特徴成分として Methyl N-methyl anthranilate が 0.51~0.72% 含まれている。これによりアミン臭、青色の蛍光を有する。Thymol methyl ether は検出されない。旋光度は +70° 程度である。

Tangerine oil は、d-Limonene の含有率は 90% 前後、 γ -Terpinene の含有率は 2.6~4.5% である。特徴成分の Thymol methyl ether の含有率は 0.10~0.13% である。Methyl N-methyl anthranilate は検出されない。

最後に、標準試料の収集にご協力いただいた、小川香料(株)、塩野香料(株)、高砂香料工業(株)及び神戸税関輸入部分分析部門に深くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 香料, No.138 p 53~p 86 (1983)
- 2) Perfumer & FLAVORIST, Progress in Essential Oils
- 3) 奥田 治: 香料化学総覧, 廣川書店 (1972)
- 4) 正田芳郎: 天然香料の分析, 廣川書店 (1975)
- 5) 志賀 実: 塩野香料商報, No.182~183 (1968)
- 6) 大野幸雄: 本誌, 21, 19 (1981)