

琉球大学学術リポジトリ

ガスクロマトグラフィーによるひらみれもん（しいくわしやー）の葉の精油の分析 –モノテルペノイドについて–

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2011-11-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 外間, 宏三 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/22408

ガスクロマトグラフィーによるひらみれもん
(しいくわしやー)の葉の精油の分析
—モノテルペノイドについて—

外 間 宏 三

**Analysis of Essential Oils in Leaves of *Citrus depressa*
HAYATA by Gas Chromatography. On the Monoterpenoids.**

Kozo HOKAMA

Summary

The essential oils (this will hereafter be referred to as SE) obtained by steam distillation of leaves and branchlets of *Citrus depressa* Hayata (so called Hiramilemon or Shiikwasha) were removed fatty acids and phenols containing in it by washing with alkali solution and carried out as the following methods.

- a) Fractional Distillation
- b) Gas Chromatography
- c) Infra-Red Spectroscopy

As the result, the next facts were known.

- (1) The SE was separated into six fractions.
- (2) α -Pinene, β -Pinene and Linalool were found in the SE.

These substances were identified by a comparison of their Gas Chromatography and IR Spectra with those of pure reference components of the distilled fractions, SE, SE3 and SE6, respectively.

- (3) Also, either Myrcene, 1-P-Menthene, 4-P-Menthene or 3-Carene; α -Terpinene or Dipentene; m-Cymene or P-Cymene; and r-Terpinene seem to exist as unknown components.

1. 緒 言

ひらみれもんは、田中の著⁽¹⁾によれば、沖縄並に台湾山地に野生する小果寛皮柑橘で、その分布は北は奄美大島に初まり沖縄を経て台湾に及び恒春半島のヒーラン山をその南の限界としているようである。しいくわしや-Shiikwashâ の名は沖縄地方の呼称である。また、ひらみれもんという名前からレモンとの関連が想像されるが、本種はレモンとは全然関係がなく寧ろ、黄金、タチバナ、酸桔等に近いものである。⁽²⁾ 果実は酸味が強く、生果としての価値が乏しく、沖縄地方では芭蕉布の洗濯用に供する外殆んど食用としなかったが、近年、ジュース飲料としての需要が高まり、沖縄北部では盛んに栽培されようとしている。

沖縄地方でしいくわしやーと呼ばれるものに、インガークニブ、カーアチー、カービシー等数種の品種があるようであるが、田中⁽³⁾はこれらは何れも、しいくわしやーに間違いないと断定している。著者の、カーアチー、カービシー両品種に対する赤外分析の結果もそのことを裏書きしている。(Fig. 1.) すなわち、沖縄北部屋部村字旭川より採集したカーアチーおよび沖縄

南部首里近郊より採集したカービシー兩種の葉および小枝を水蒸気蒸留して得た精油を無水硫酸ソーダにて脱水して赤外吸収を調べた結果、殆んど両者にその成分上の差異がないことが分

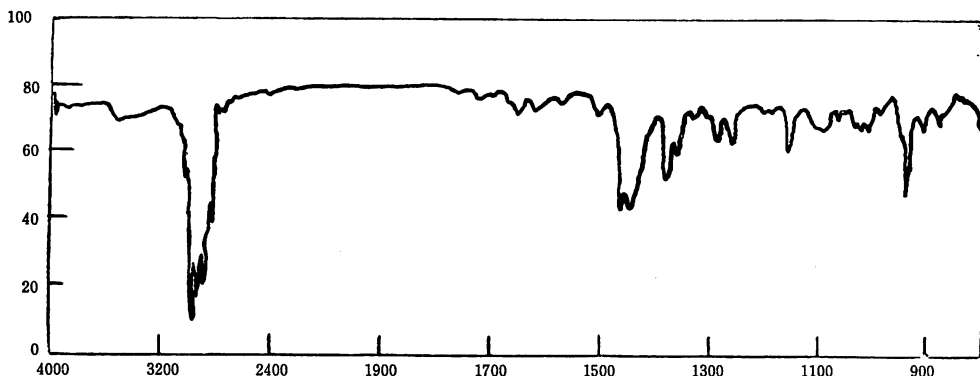


Fig. 1 IR Spectra of Essential Oil of So-called Kâ-achii (*Citrus depressa* Hayata) grown in South Okinawa

った。また土質の異なる沖縄北部と南部地方産のカーアチー種の精油の赤外吸収スペクトルに差異が認められず、地域差による成分上の差異のないことも確かめられた。著者はひらみれもん（カーアチー種の葉および小枝より得た精油について主として、ガスクロ分析を試み、モノテルペノイドについて若干の知見を得ることができたので一応予報として発表することにする。

2. 実 験

2-1 試料の採取

試料のひらみれもん（カーアチー種）の葉および小枝（Fig. 2）は4月下旬より8月上旬にかけて、主として首里近郊および沖縄南部において採集された。すなわち、葉および小枝を切り取り、之を麻袋に詰めて持ち帰り、その当日か翌日、水蒸気蒸留に付して精油を得た。

2-2 精油の取得

2個の蒸留缶にそれぞれ原料葉および小枝を5kg~8kg程度ずつ入れて水蒸気蒸留に付しそれぞれの缶より留出水6l~8lを留出させ、留出水の表面に浮遊している精油分を分取し、分取した精油を無水硫酸ソーダにて脱水乾燥し之をSLとした。

原料葉および小枝の処理量 39.6 kg



Fig. 2 *Citrus depressa* Hayata

精油 (SL) 収量 165.0 g 収率 0.42%

SL の色調 微黄色

SL 146.0 g をとり、脱酸のため、2.5% NaOH 溶液とよく振りまぜ、二層に分離させ、精油分を分取し分取した精油分をアルカリのなくなるまで水洗いし、後、之を無水硫酸ソーダにて脱水乾燥して得た精油を SE とし SE 約138.9 g を得た。SE を本研究の試料とする。

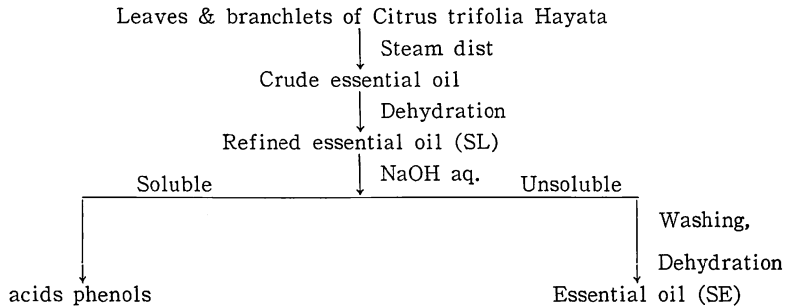


Fig. 3 Extracting methods of essential oil (SE)

2-3 精油 (SE) の精密分留

精油 (SE) 20cc をとり、同芯管式精密分留装置 (KYOWA IV-L Concentric Tube. plate 80; 九州大学生産科学研究所所管) を使用して、精密分留を行ない6留分を得た。(Table.1)

Table 1. Effects of the fractional distillation of SE

Fraction No.	6. p. (°C)/mmHg.	yield (c.c.)	yield (v%)
SE 1	56~58/20	0.25	1.25
SE 2	53~54/15	0.15	0.75
SE 3	58/15	0.10	0.50
SE 4	66~72/15	5.75	28.75
SE 5	72/15	4.35	21.75
SE 6	88~90/15	1.30	6.5
Residue		2.50	12.50

2-4 SE 各留分のガスクロマトグラフィー

ひらみれもんの各留分 SE 1~6 をガスクロマトグラフィーにより分析した結果を Table 2 にあげる。Table 2 の相対保持値は α -pinene を 1.00 とした値である。

固定相: PEG-4000/celite 545

カラム: 内径 5.0mm 長さ 1.0m の U 字型ステンレスパイプに充てん剤を充てんしたものを 2 本直列に連結して用いた。

カラム温度: 100°~130° C

キャリアーガス: 水素ガス

内部標準物質: α -pinene

装置: 株式会社柳本製作所 GCG-2型 (鹿児島大学工学部応用化学教室所管)

Table 2. Gas chromatograph effesct of SE

Sample	Column	α -Pinene (Standard)			Peak (I)			Peak (II)			Peak (III)		
		Temp (°C)	R. T. (min)	R.R.V.	R. T. (min)	R.R.V.	Content (%)	R. T. (min)	R.R.V.	Content (%)	R. T. (min)	R.R.V.	Content (%)
SE 1	100	6.7	6.7	1.00	6.7	1.00	63.07	10.6	1.58	18.11	12.6	1.87	1.77
SE 2*	100	6.9	6.9	1.00	6.9	1.00		10.9	1.58		13.1	1.89	
SE 3*	100	7.6	7.6	1.00	7.6	1.00		12.1	1.59		14.8	1.94	
SE 4	100	7.2	6.7	1.00	6.7	1.00	0.50	11.1	1.54	2.17	13.3	1.84	1.3
ES 4	130	3.4	Trace			Combined (II) and (III) into one						4.52	
SE 5	130	3.5	Trace			Trace ((II)+(III))							
SE 6	120	4.4	(6.8)** (0.78)			(3.17)							
SE 6 + Linalool	130		(5.0)** (0.74)			—							

Sample	Peak (IV)			Peak (V)			Peak (VI)			Peak (VII)		
	R. T. (min)	R.R.V.	Content (%)	R. T. (min)	R.R.V.	Content (%)	R. T. (min)	R.R.V.	Content (%)	R. T. (min)	R.R.V.	Content (%)
SE 1	16.5	2.46	2.39	21.0	3.12	5.26	24.2	3.61	9.40			
SE 2*	16.9	2.44		21.50	3.20		24.9	3.70				
SE 3*	18.8	2.46		24.0	3.15		28.2	3.71				
SE 4	17.7	2.45	5.86	25.2	3.49	70.30	27.2	3.77	19.9			
SE 4	7.4	2.19	6.46	10.6	3.18	74.1	11.2	3.33	14.9			
SE 5	7.7	2.17	1.56	11.7	3.34	87.1	12.1 12.4	3.44 3.54	6.7	31.3	8.92	4.67
SE 6				11.9	2.67	14.0	14.1	3.24	3.5	52.0	11.94	76.05
SE 6 + Linalool				8.9	2.60	—	10.5	3.09	—	40.1	11.79	—

Sample	Peak (VIII)			The R.R.V. of substances recording in the literature (under the conditions of colum temp, 130°C, stationary phase, PEG-4000)	Corresponding Peaks
	R. T. (min)	R.R.V.	Content (%)		
SE 1				α -Pinene (1.00)	I
SE 2*				β -Pinene (1.58)	II
SE 3*				Myrcene (1.70), 1-P-Menthene (1.72), 4-P-Menthene (1.71)	III
SE 4				3-Carene (1.82)	
SE 4				α -Terpinene (2.09), Dipentene (2.29)	IV
SE 5				r-Terpinene (2.88)	V
SE 6	59.5	13.66	3.17	m-Cymene (3.14), P-Cymene (3.15)	VI
SE 6 + Linalool	44.0	12.94	—	Linalool	VII
				Unknown	VIII

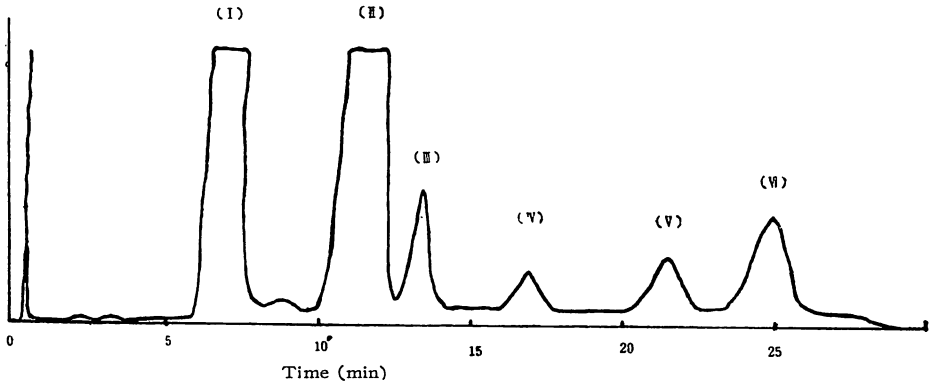
R. T. = Retention Time R. R. V. = Relative Retention Time

* The Contents of SE2 and SE 3 could not be measured, for lack of them.

** Might be the decomposition Products of Linalool

2-4-1 留分 SE 1~SE 3

SE 1~SE 3 は成分的に大した相違はない。主成分は α -pinene, β -pinene で SE 1 は α -pinene, SE 3 は β -pinene, SE 2 は α -pinene, β -pinene が主成分である。その他、ピーク (VI) の成分も比較的多く含まれている。なお, SE 2, SE 3 はサンプルが少なく定量できなかった。(Fig. 4)

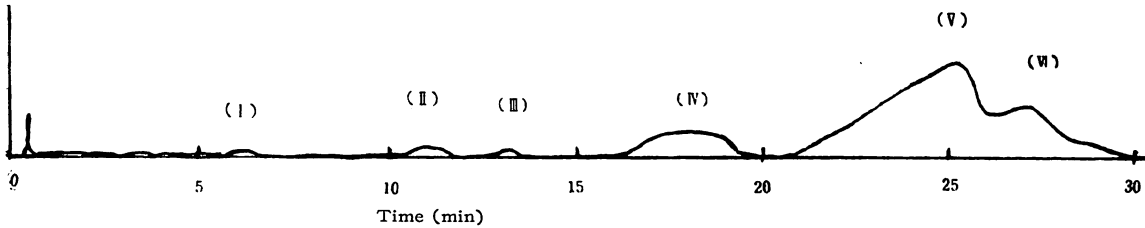


Stationary Phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H₂
 Flow Rate: 69.7 ml/m; Column Temp.: 100°C; Recorder Sens.: 2mv

Fig. 4 Gas Chromatogram of SE 2

2-4-2 留分 SE 4

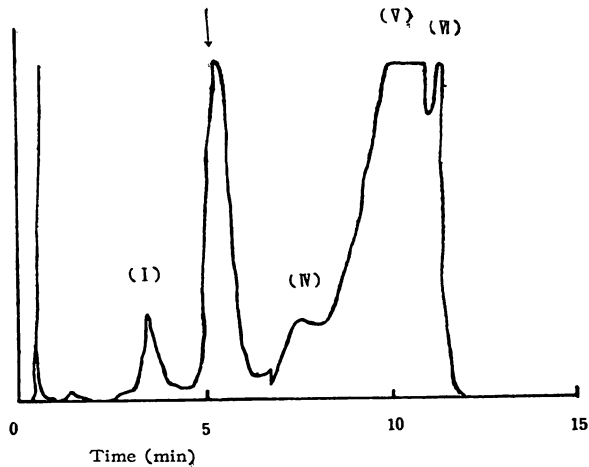
α -pinene, β -pinene の含有は少なく、主成分は γ -Terpinene ではないかと思われる (V)



Stationary Phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H₂
 Flow Rate: 70.5 ml/m; Column Temp.: 100°C; Recorder Sens.: 8 mv

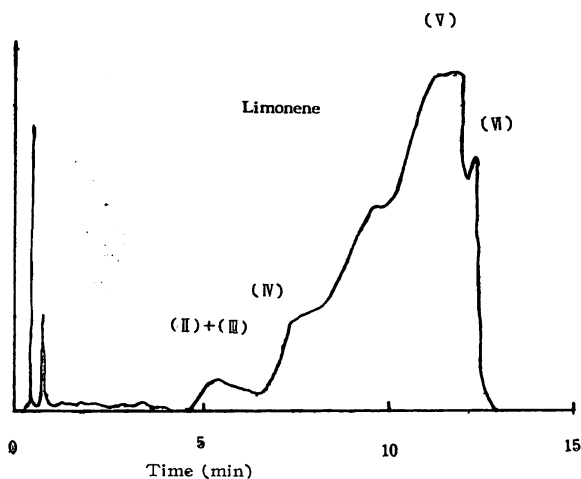
Fig. 5 (a) Gas Chromatogram of SE 4

β -Pinene (agreed to (II)+(III))



Stationary Phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H₂
 Flow Rate: 72.3 ml/m; Column Temp.: 130°C; Recorder Sens.: 4mv

Fig. 5 (b) Gas Chromatogram of SE 4 mixed β -Pinene



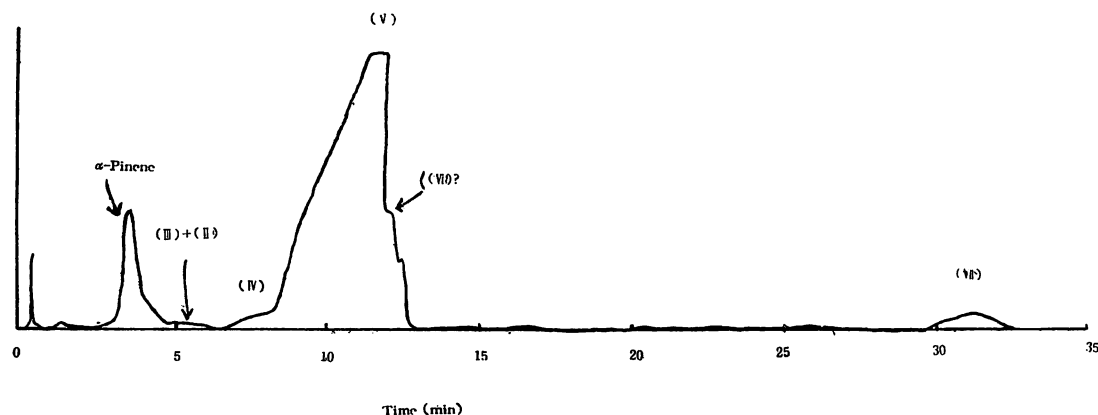
Stationary Phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H₂
 Flow Rate: 72.3ml/m; Column Temp.: 130°C; Recorder Sens.: 16mv

Fig. 5 (c) Gas Chromatogram of SE 4 mixed Limonene

の成分である。これは約70~74%も含まれている。その他 (IV), (VI) の成分をそれぞれ6%, 15%含んでいる。(II) と (III) はカラム温度 100°C では別々に, 130°C では一緒にピークしたので, SE 4に標準の β -pinene を混合した所, (II)+(III) のピークに一致したので, (II)+(III) は β -pinene であることが確認された。また, (V) のピークが Limonene のそれでないことも混合試験の結果確認された。(Fig. 5 (a)~Fig. 5 (c))

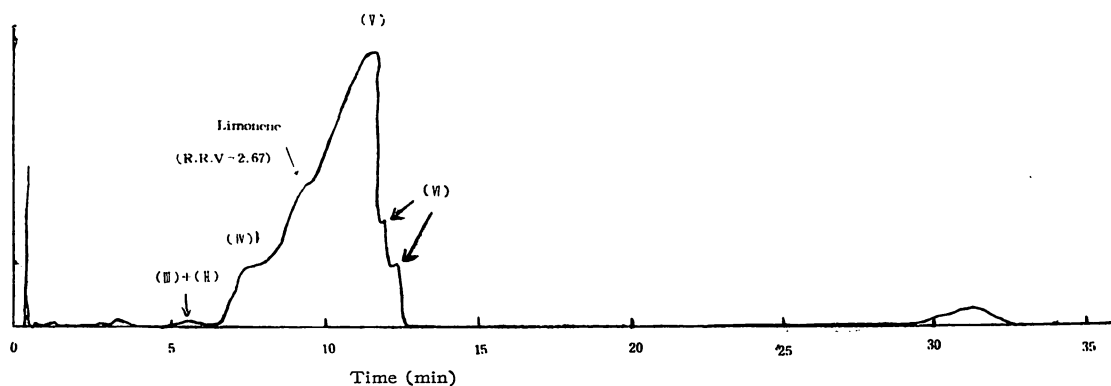
2-4-3 留分 SE 5

α -pinene は全く含まれていない。 β -pinene ((II)+(III)) も痕跡程度である。主成分は (V) の未確認成分で, 87% も含まれている。Linalool が約5%, その他, 未確認成分 (VI) が6.7%, (IV) が1.5%含まれている。主成分 (V) は Limonene でないことが, 混合試験で確認された。(Fig. 6 (a), 6 (b))



Stationary Phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H₂
 Flow Rate: 72.3 ml/m; Column Temp.: 130°C; Recorder Sens.: 16mv

Fig. 6 (a) Gas Chromatogram of SE 5 mixed α -Pinene

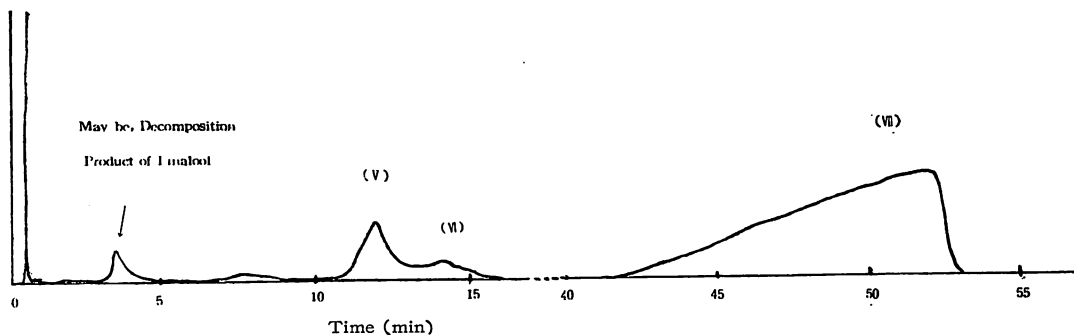


Stationary Phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H₂
 Flow Rate: 72.3 ml/m; Column Temp.: 130°C; Recorder Sens.: 16mv

Fig. 6 (b) Gas Chromatogram of SE 5 mixed Limonene

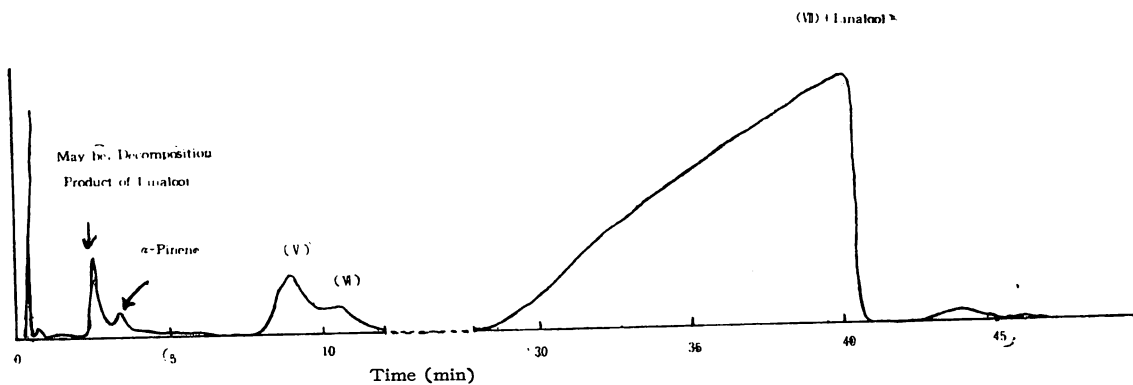
2-4-4 留分 SE 6

Linalool (VI) が主成分で 76% 含まれている。(VI) の成分は、SE 6 に標準品 Linalool



Stationary Phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H₂
 Flow Rate: 70.5 ml/m; Column Temp.: 120°C; Recorder Sens.: 8mv

Fig. 7 (a) Gas Chromatogram of SE 6



Stationary Phase: PEG-4000/Celite 2m; Carrier Gas: H₂
 Flow Rate: 72.3 ml/m; Column Temp.: 130°C; Recorder Sens.: 8mv

Fig. 7 (b) Gas Chromatogram of SE 6 mixed α -Pinene, Linalool

を加えて試験した結果、ピークが完全に一致したので、Linalool であることが確認された。また、 α -pinene, β -pinene および未確認成分 (IV) のピークが完全に消失し、(V), (VI), (VII) がそれぞれ未確認成分として、14%, 3.5%, 3%含まれている。(Fig. 7(a), Fig. 7(b))

2-4-5 考察

(i) ピーク (I), (II) および (VII) の成分はガスクロマトグラフィーおよび赤外分析により、それぞれ α -pinene, β -pinene および Linalool であることが確認された。

(ii) ピーク (III) の成分はその相対保持値から Myrcene (1.70), I-P-Menthene (1.72), 4-P-Menthene (1.71) および 3-Carene (1.82) のうち、何れではないかと考えられる。

(iii) ピーク (IV) の成分はその相対保持値から α -Terpinene (2.09), Dipentene (2.29), の何れではないかと考えられる。

(iv) ピーク (V) の成分はその相対保持値から γ -Terpinene (2.88) ではないかと考えられる。

(v) ピーク (VI) の成分は m-Cymene (3.14), p-Cymene (3.15) の何れではないかと考えられる。

(vi) ピーク (VII) の成分は文献値がなく、不明である。

2-5 SE 各留分の赤外吸収スペクトル

SE の各留分 1~6 の赤外吸収スペクトルを測定してみた。(鹿児島大学工学部応用化学教室 所管日本分光 DC-301 型使用)

2-5-1 留分 SE 1~SE 3

サンプル不足で測定できなかった。

2-5-2 留分 SE 4 および SE 5

両赤外吸収スペクトルは殆んど一致した。3400 cm^{-1} 附近, 1700 cm^{-1} 附近および 1250 cm^{-1} に伸縮振動の吸収が認められないので OH 基, $>\text{C}=\text{O}$ 基およびエステル基が存在しない。従って, モノテルペン炭化水素と考える。(Fig. 8)

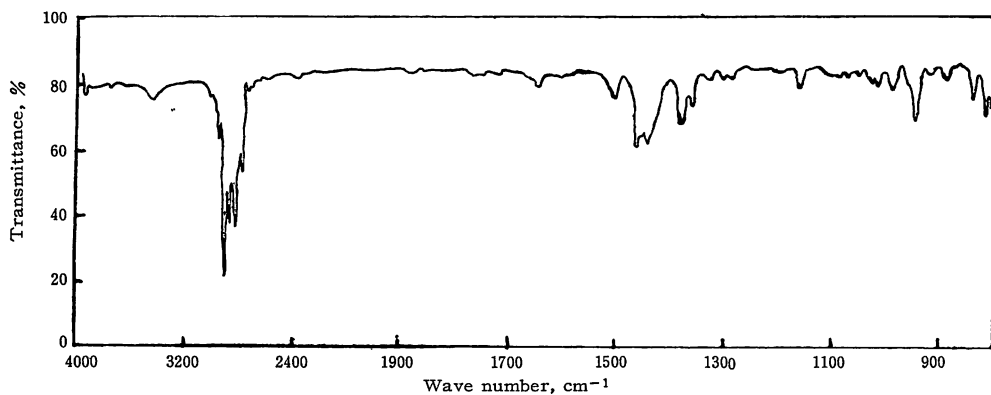


Fig. 8 IR Spectra of SE 4

2-5-3 留分 SE 6

3260 cm^{-1} に OH 伸縮振動の強い吸収帯がある。しかし, $>\text{C}=\text{O}$ 基, エステルの吸収は全

く認められない。それ故、主成分はアルコール（モノテルペン）である。（アルカリ可溶成分は除去してあるので、フェノールは存在しない。）標準 Linalool の赤外吸収スペクトルと SE 6 のそれとが、殆んど、完全に一致した。ガスクロマトグラフィーの結果とも照合して、SE 6 の主成分は Linalool であることが分かった。（Fig. 9, Fig. 10）

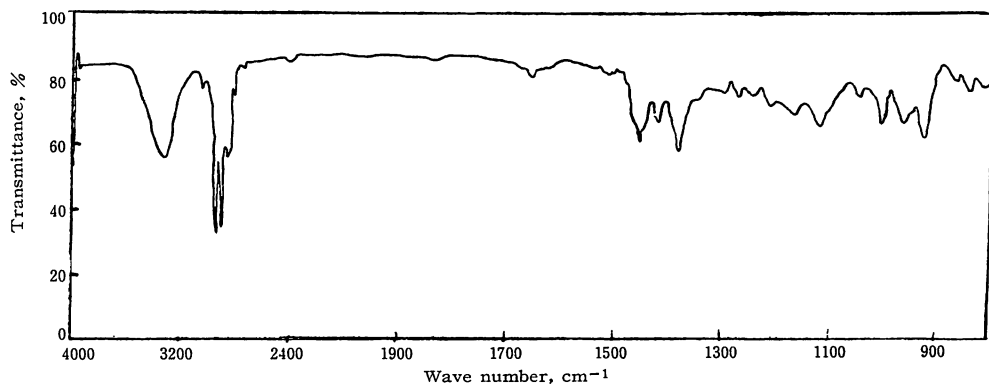


Fig. 9 IR Spectra of SE 6

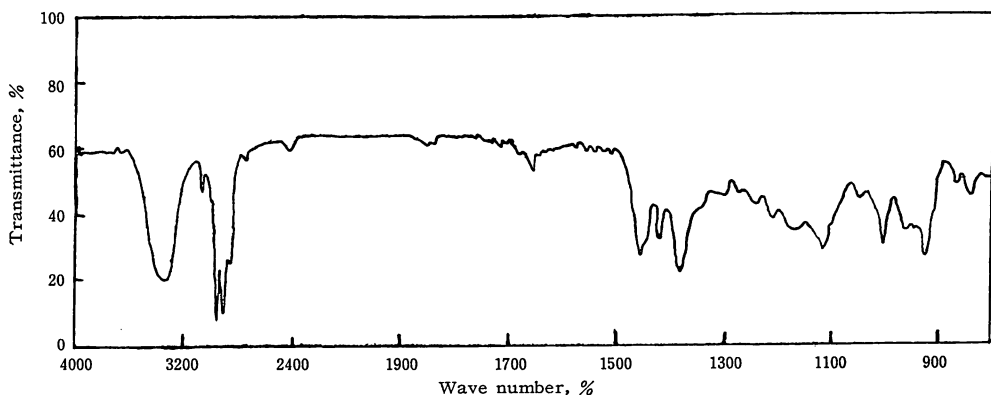


Fig. 10 IR Spectra of Linalool

3. 結 語

(1) ひらみれもん（カーアチー種）の葉および小枝から得た中性精油（SE）の成分について調べた。

(2) 赤外吸収スペクトルおよびガスクロマトグラフィーにより、モノテルペン炭化水素として α -pinene および β -pinene の存在が確認され、また、モノテルペンアルコールとしては Linalool が確認された。

(3) α -pinene, β -pinene および Linalool はそれぞれ SE 1, SE 3 および SE 6 の主成分である。

(4) 未確認成分として、Myrcene, 1-p-Menthene, 4-p-Menthene, 3-Carene のうち一種, α -Terpinene, Dipentene のうち一種, m-Cymene, p-Cymene のうち一種および γ -Terpinene の存在が予想されるが、確認に至らなかった。

終わりに、本研究にあたり、終始指導と便宜を賜った鹿児島大学工学部応用化学教室隈元実忠教授、九州大学生産科学研究所竹下健次郎教授、高砂香料 K. K., 有益な助言をいただいた多和田真淳氏(琉球政府文化財保護委員会)、実験および試料の蒐集に多大な援助を与えてくれた首里高校教諭新垣淑行氏に深甚な謝意を表します。

参 考 文 献

- (1) 田中諭一郎：日本柑橘図譜。(下巻) p. 481
- (2) *ibid*
- (3) 田中長三郎：琉球の柑橘 p. 35