

ラベンダー油の紫外線吸収スペクトル

後藤 健三

(昭和38年10月7日受理)

Ultraviolet Absorption Spectrum of Lavender Oil

By Kenzo GOTO

Abstract

The ultraviolet absorption spectrum of Lavender oil had four maxima at 210~215 $m\mu$ (I), 230~240 $m\mu$ (II), 270~280 $m\mu$ (III), 285~290 $m\mu$ (IV). Gaschromatographic, column-chromatographic and thinlayer chromatographic analyses were attempted to identify the constituents, as it was assumed that some of them was due to presence of carbonyl compounds.

As a result, it was shown that absorption maximum of (III) accorded with Furfural (273 $m\mu$), of (IV) was detected as *l*-Linalol (286 $m\mu$), and an intensity of the latter was effected by *l*-Linalol contents.

The absorption maximum of (I) and (II) was identified respectively as Acetyl group, partly *l*-Linalol and as Citral (238 $m\mu$).

1. 緒言

周知の通りラベンダー (*Lavandula officinalis Chaix*) は、主として南フランスのグラス地方を中心とする地中海沿岸のアルプス山岳地帯に野性、あるいは栽培されている唇形科の香料植物であり、この花の水蒸気蒸留および溶剤抽出によって得られる精油は香料の原料として重要なものである。この精油成分に関する研究はすでに久しく行なわれて来ているが、*l*-リナロール、リナリルアセテートがその主要成分であると報告した Bertram & Walbaum (1892)¹⁾ の研究を以って嚆矢とする。その後、主としてスイス、フランス、イタリアの研究者たちによって最近までに第1表に示されるような20成分以上の存在が報告されている。

また、一般に同属植物の含有成分が、その種および成育の風土条件によって質的、量的に異なることはきわめて普通の事実であり、第1表より知られる通り、ラベンダーもその例外ではない。Naves(1945)²⁾ は、最近フランス、イタリアで広く栽培されるようになった真正ラベンダー (*Lavandula officinalis Chaix*) とスパイクラベンダー (*Lavandula latifolia Vill.*) との交配種ラバンチン (*Lavandin*) の精油成分と比較して、ラベンダー油が *d*-カンファー、*d*-ボルネオール、*d*-カンフェンを含まないと報告し、Fenaroli (1960)³⁾ はガスクロマトグラフィーによって産地を異にするフランス産ラベンダー油とラバンチ油成分の比較研究を行なっている。さらに、Naves, Ochsner, Tullen (1960)⁴⁾ は従来の古典的方法で見逃がされてきた微量成分を赤

第1表 各種ラベンダーの精油成分

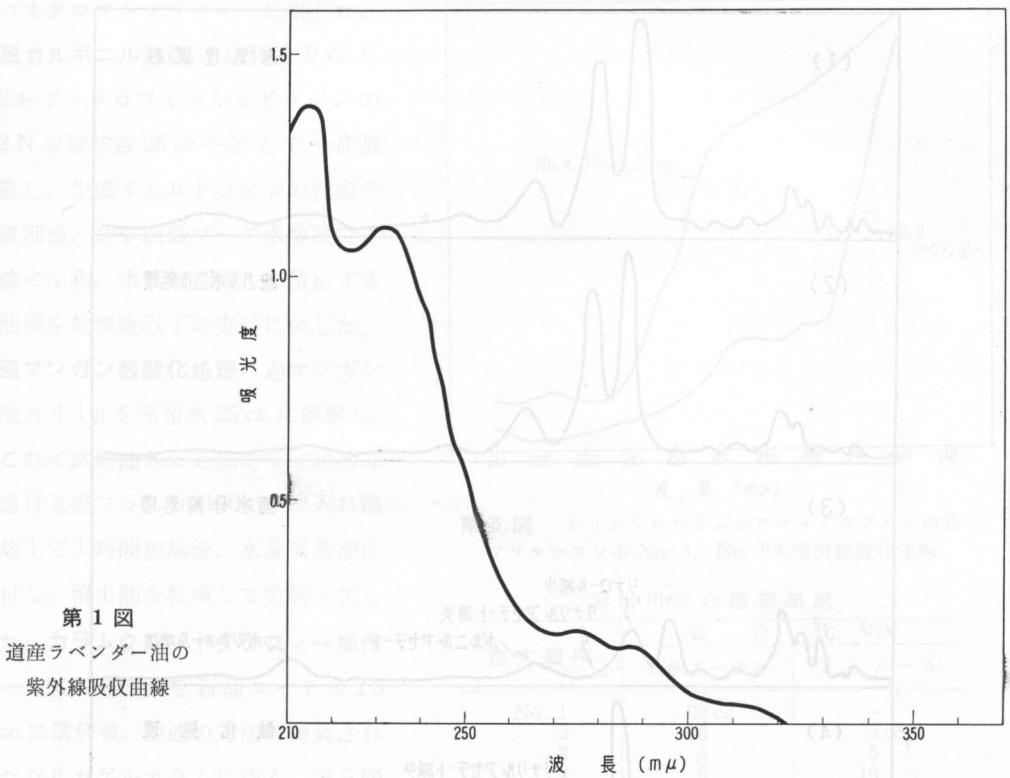
学名	精油成分	主産地
<i>Lavandula officinalis</i> Chaix.	<i>linalyl acetate</i> (30~40%), <i>l-linalol</i> , <i>geraniol</i> およびその <i>butyrate</i> , <i>caprylate</i> , <i>acetate</i> , <i>nerol</i> , α - <i>pinene</i> , <i>l-limonen</i> , <i>caryophyllene</i> , <i>valeraldehyde</i> , <i>amylalcohol</i> , <i>ethyl-n-amylketone</i> , <i>d-borneol</i> , <i>camphor</i> , <i>lavandulol</i> , <i>cineole</i> , <i>citral</i> , <i>myrcene</i> , <i>ocimene</i> , <i>furfural</i> . なお、イギリス産のものは <i>linalylacetate</i> 9~10%	フランス、イタリー、イギリス、日本、ソ連、ハンガリーその他各国に広く栽培される。
<i>Lavandula latifolia</i> Vill.	<i>d-borneol</i> , <i>d-camphor</i> , <i>l-linalol</i> , <i>terpineol</i> , <i>cineole</i> , <i>d-camphene</i> .	スペイン、イタリー
<i>Lavandula stoechas</i> L.	<i>l-linalol</i> , <i>linalylacetate</i> , <i>fenchone</i> , <i>d-camphor</i> , <i>d-borneol</i> , <i>bornylacetate</i> .	スペイン、フランス、イタリー
<i>Lavandula viridis</i> .	<i>cineole</i> (30%), α - <i>pinene</i> , <i>camphene</i> , <i>l-linalol</i> .	ポルトガル

外分光分析、ガスクロマトグラフィー等の手段により検索し、エポキシジヒドロリナロール、エポキシジヒドロカリオフィレンの存在を証明し、また Naves, Tullen (1960)⁶⁾ は β -ミルセン、 Δ^8 -カレン、ジペンテン、 α -オシメン、ノピネン、サビネンの存在を続いて報告している。また、きわめて最近新しい分析法として登場した薄層クロマトグラフィーもすでに Jaspersen-Schib. Fluek (1962)⁶⁾, Pertsevt, Pivnenko (1962)⁷⁾ によってこの精油成分の研究に応用され、詳細は不明であるが新しい知見が得られているものと確定される。

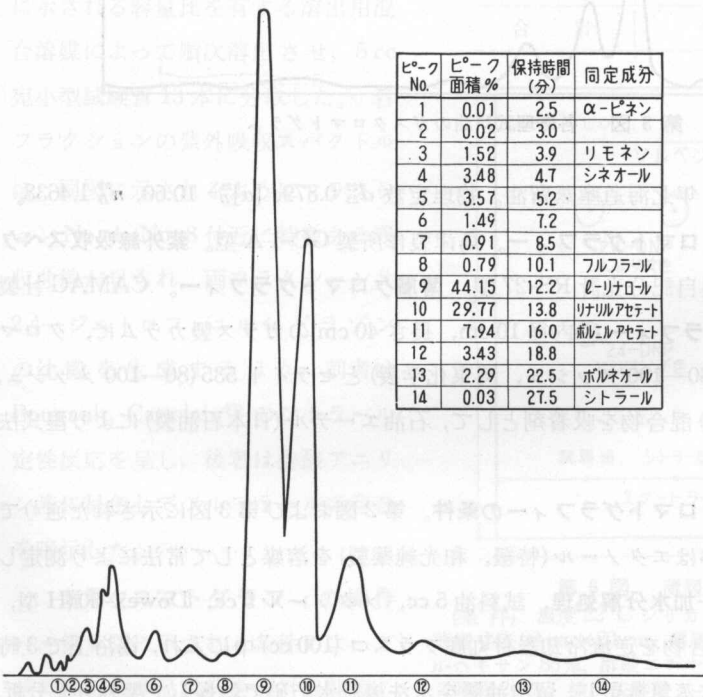
北海道のラベンダーは戦前、昭和12年頃にフランスより輸入された苗を育成栽培したものであり、分類上は、やはり真正ラベンダー (*Lavandula officinalis* Chaix) であって、その蒸留精油の芳香もフランス産のものとはほとんど同じであるが、紫外線吸収スペクトルを比較すると 260~290 $m\mu$ 付近に2カ所特性吸収を示す事実が、伊藤 (1956)⁸⁾ によって報告されている。なお衛藤、永吉、朝倉ら (1962)⁹⁾ は道産ラベンダー抽出油、蒸留油の性状比較について報告している。著者は上記特性吸収の原因究明、および関連含有成分の確認を目的として次の実験を試みた。

2. 実験

まず試料油の紫外線吸収スペクトルを常法によりエタノールを溶媒として測定した結果、第1図に示すように 210~215 $m\mu$, 230~240 $m\mu$, 270~280 $m\mu$, 285~295 $m\mu$ に吸収極大が見られ、この原因についてはカルボニル化合物、不飽和アルコール、エステル結合などの存在が推定されるので、次に述べる方法、すなわち、加水分解、脱カルボニル、過マンガン酸酸化の3前処理後における試料油成分の変化をガスクロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィーおよび薄層クロマトグラフィー等の手段により追究した。



第1図
道産ラベンダー油の
紫外線吸収曲線

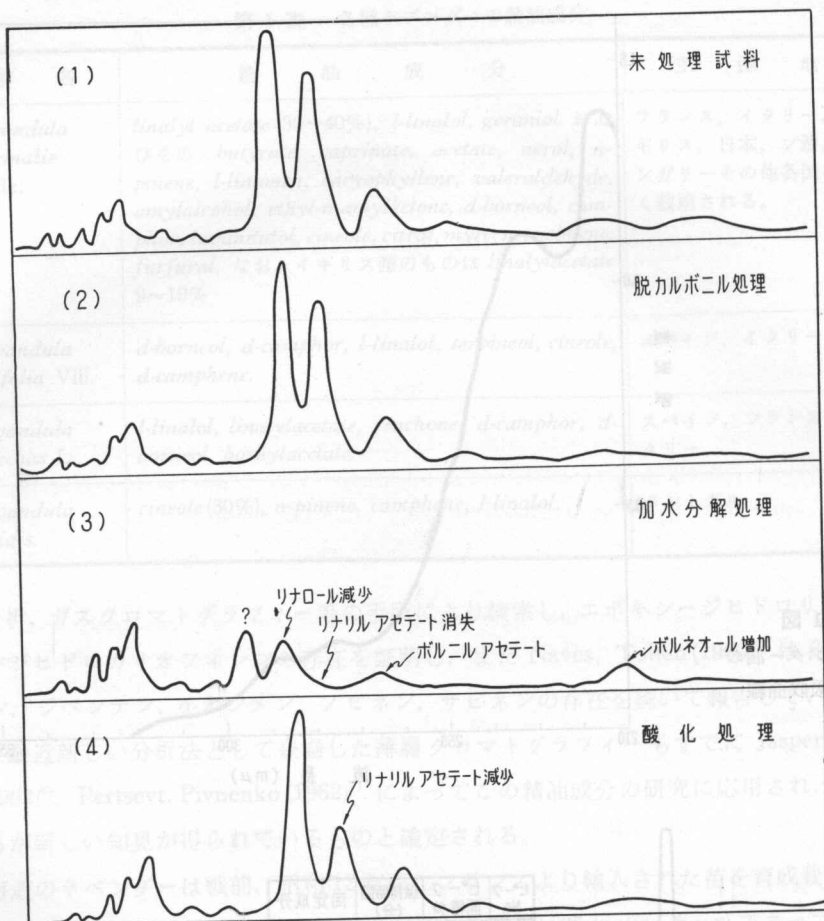


ピーク No.	ピーク 面積%	保持時間 (分)	同定成分
1	0.01	2.5	α-ピネン
2	0.02	3.0	
3	1.52	3.9	リモネン
4	3.48	4.7	シネオール
5	3.57	5.2	
6	1.49	7.2	
7	0.91	8.5	
8	0.79	10.1	フルフラール
9	44.15	12.2	ℓ-リナロール
10	29.77	13.8	リナリルアセテート
11	7.94	16.0	α-ヒルゲニールアセテート
12	3.43	18.8	
13	2.29	22.5	ボルネオール
14	0.03	27.5	シトラール

第2図

ラベンダー油ガスクロマトグラム
(条件)

カラム温度 165°C, カラム長さ
225 cm, 内径 0.5 m, キヤリヤガ
ス He, ガス流速 55 cc/min, 圧力
0.6 kg/cm², ブリジカレント 150
mA, カラム充填剤 P. E. G. 6000
30% 含有, セライト 545 (80-100
メッシュ)。



第3図 各処理試料油のガスクロマトグラム

2.1 試料油——昭和35年北海道産蒸留油。物理定数 d_4^{25} 0.879, $[\alpha]_D^{25}$ -10.60, n_D^{25} 1.4638。

2.2.1 装置——ガスクロマトグラフィー。島津製作所製 GC-1A 型。紫外線吸収スペクトル測定装置。島津製作所製自記分光計 RS-27 型。薄層クロマトグラフィー。CAMAG 社製 (スイス)。カラムクロマトグラフィー。内径 10 cm, 長さ 40 cm のガラス製カラムに、クロマトグラフィー用シリカゲル (80—100 メッシュ, 関東化学製) とセラライト 535 (80—100 メッシュ, 和光純薬製) の 2 対 1 (重量比) 混合物を吸着剤として, 石油エーテル (日本石油製) により湿式法で充填したものを用いた。

2.2.2 方法——ガスクロマトグラフィーの条件。第2図および第3図に示された通りである。紫外線吸収スペクトルはエタノール (特級, 和光純薬製) を溶媒として常法により測定した。試料油の前処理操作——加水分解処理, 試料油 5 cc, メタノール 5 cc, Dowex-50 (H 型, 200 メッシュ) 1 g, 以上の混合物を逆流冷却器付丸底フラスコ (100 cc) 中に入れ, 湯浴上で 3 時間加熱した。反応混合物を水蒸気蒸留し, 留出油層を水洗後脱水芒硝で乾燥して紫外分光分析,

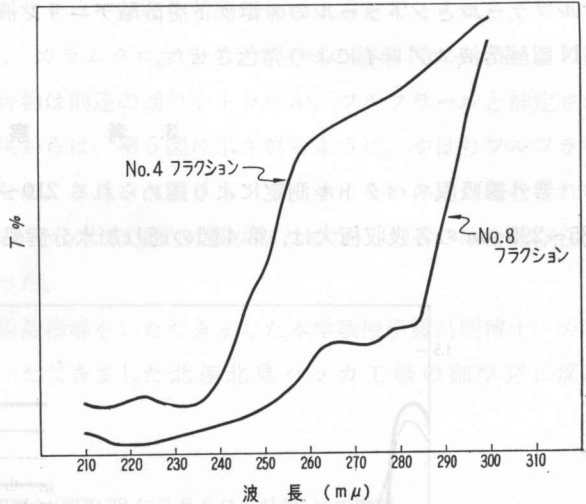
ガスクロマトグラフィーに供した。

脱カルボニル処理, 試料油 5 cc に 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの 2 N 塩酸溶液 25 cc を加えて一夜放置し, 生成するヒドラジンの沈殿を濾別後, 2% 炭酸ソーダ水溶液で正確に中和, 水蒸気蒸留して留出する油層を乾燥後以下の実験に供した。

過マンガン酸酸化処理, 過マンガン酸カリ 1 g を蒸留水 25 cc に溶解し, これに試料油 5 cc を加えて逆流冷却器付丸底フラスコ (100 cc) に入れ湯浴上で 1 時間加熱後, 水蒸気蒸留に付し, 留出油を乾燥して実験に供した。

カラムクロマトグラフィー操作 — 試料油 2.5 を石油エーテル 2.5 cc に溶解後, 前述の方法で調製されたシリカゲルカラムに注入, 第 5 図に示される容量比を有する溶出用混合溶媒によって順次溶出させ, 5 cc 宛小型試験管 13 本に分取した。各フラクションの紫外吸収スペクトルは, 同図に示されるようにフラクション No. 4, No. 8 付近に特徴ある吸収曲線が見られ, 両フラクション共 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの沈殿を生成するほか, 前者は Bougault, Cattelain⁴⁰⁾ のシトラール定性反応を呈し, 後者は酢酸アニリン液に呈色してフルフラールの存在を暗示した。

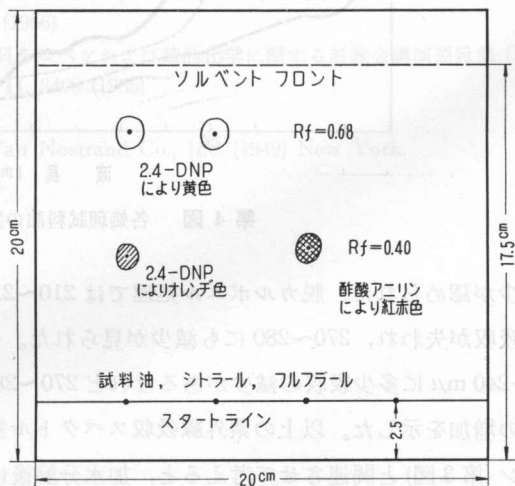
薄層クロマトグラフィーの操作 — 第 6 図に示される条件によって試料油と標準品試料を並行展開後,



第 5 図 シリカゲルカラムクロマトグラフィーの各フラクション中 No. 4, No. 8 の紫外線吸収曲線

溶出用混合溶剤組成

注入順序	混 合 比 V/V	
	石油エーテル	メタノール
No. 1	20 cc	—
2	10	5 cc
3	5	5
4	5	10
5	—	10
合 計	40	30

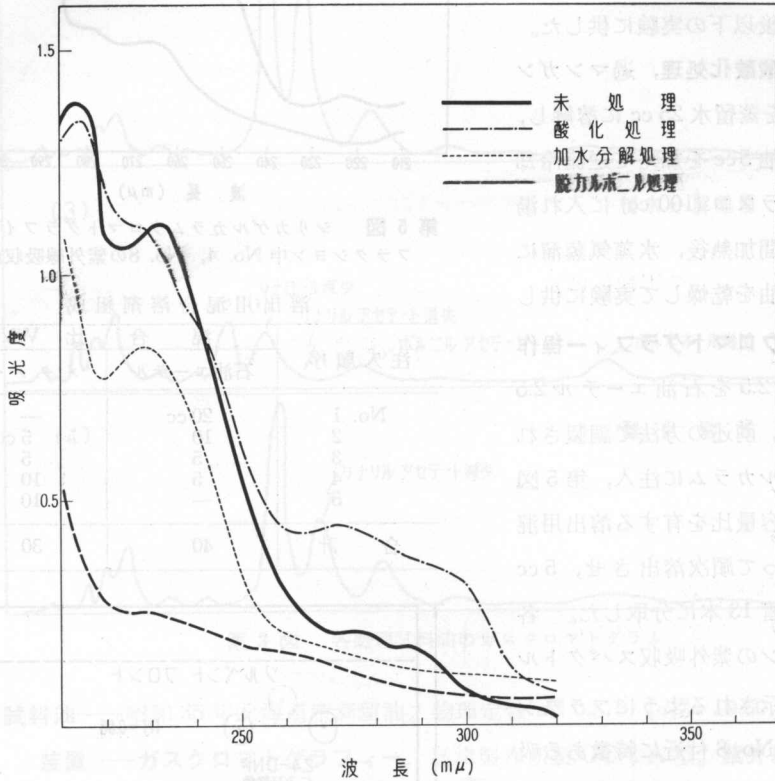


第 6 図 薄層クロマトグラフィー (条件) 温度 22°C シリカゲル (第一製薬製シリカライダー)。薄層寸法 20 cm × 20 cm, 薄層厚さ 0.3 mm (乾燥前)。展開溶剤 n-ヘキサン 85%, 酢酸エチル 15% (容量比混合溶剤)。展開時間 2 時間 20 分。検出法酢酸アニリンおよび 2,4-DNP スプレイ。

フルフラールとシトラールのスポットを酢酸アニリン液、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの2N塩酸溶液スプレイにより発色させた。

3. 考 察

紫外線吸収スペクトル測定により認められる 210~215 $m\mu$ 、230~240 $m\mu$ 、270~280 $m\mu$ 、285~295 $m\mu$ の各吸収極大は、第4図の通り加水分解処理によって 210~215 $m\mu$ 、230~240 $m\mu$



第4図 各処理試料油の紫外線吸収曲線

に減少が認められた。脱カルボニル処理では 210~215 $m\mu$ の大巾な減少以外に 230~240 $m\mu$ の極大吸収が失われ、270~280 $m\mu$ にも減少が見られた。一方、過マンガン酸酸化処理によつては、230~240 $m\mu$ に多少吸収の減少があるけれど 270~280 $m\mu$ 、285~295 $m\mu$ の吸収極大は逆にかなりの増加を示した。以上の紫外線吸収スペクトル変化を各前処理後のガスクロマトグラムパターン(第3図)と関連させて考えると、加水分解後に見られる 210~215 $m\mu$ の大きな減少は、リナリルアセテートおよびボルニルアセテートの分解によるものと考えられ、脱カルボニル後に見られる 230~240 $m\mu$ と 270~280 $m\mu$ の減少は、それぞれシトラール、フルフラールの除去によるものであると推定される。酸化による 270~280 $m\mu$ の吸収増大の原因については明らか

でないが、275~295 $m\mu$ の吸収増大は *l*-リナロールの相対的増加によると考えられる。

また、第5図より知られるように、カラムクロマトグラフィーの結果 No. 4, No. 8 の両フラクションに現われるカルボニル化合物は前述の通りシトラール、フルフラールと推定される。試料油薄層クロマトグラフィの結果からは、第5図に示されるように、やはりフルフラール、シトラールの存在が確認された。なお、フランス産ラベンダー油にその存在が報告されているカルボニル化合物エチル-*n*-アミルケトン¹¹⁾は量的に僅少なためか、あるいは全然存在しないのか、この実験では確認されなかった。

最後に本研究を行うにあたり、終始御指導をいただきました本学教授伊藤昌明博士、ガスクロマトグラフ分析に多大の御助力をいただきました北連北見ハッカ工場の御厚意に深謝する。

本研究の概要は日本農芸化学会北海道支部会(昭和38年7月6日、札幌)にて講演。

引用文献

- 1) Bertram, Walbaum: *J. pract. Chim.* [2] **45**, 590 (1892)
- 2) Yves-René Naves: *Helv. Chim. Acta.* **28**, 1222 (1945)
- 3) G. Fenaroli: *Riv. ital. essenze. profumi. piante offic., olii vegetali, saponi* **42**, 489-94 (1960), (C. A.)
- 4) Yves-René Naves, P. Ochsner and P. Tullen: *Helv. Chim. Acta.* **XLIII**, Fasciculus **VI**, 1616 (1960)
- 5) Yves-René Naves and P. Tullen: *Helv. Chim. Acta* **XLI**, Fasciculus **VII**, 2150 (1960)
- 6) R. Jaspersen-Schib and H. Fluek: *Boll. chim. Farm.* **101**, 512-18 (1962) (C. A.)
- 7) I. M. Pertsevt and G. P. Pivnenko: *Farmatsevt* **17**, No.2, 35-40 (1962) (C. A.)
- 8) 伊藤昌明, 下村修二: 北工試報第147号, (1956)
- 9) 衛藤次男, 永吉実成, 朝倉浅子: 第6回香料テルペンおよび精油化学に関する討論会講演要旨集 (1962)
- 10) Bougault, Cattelain: *Chem. zentr. blat.* **II**, 3409 (1935)
- 11) Ripert: *Ann. fals.* **342**, 276 (1937)
- 12) E. Guenther: *The Essential Oils*, D. Van Nostrand Co., Inc. (1949) New York.