

ノート

オークモスアブソリュートのキャラクタリゼーション

古賀 哲, 櫻村 英昭, 秋枝 毅*

Characterization of Oakmoss absolute

KOGA satoshi, AKIEDA takeshi and KASIMURA hideaki*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 27 Japan

The characteristic composition of absolute oil and aqueous distillates obtained by steam distillation of so - called oakmoss absolute were investigated by GC and GC - MS.

So many phenol derivatives and phenol carboxylic acid derivatives were contained in absolute oil and aqueous distillates.

From the higher grade oakmoss absolute, more orcinol monomethyl ether and ethyl everniate were obtained in absolute oil, but from the low grade type lots of other components were detected because of those from treemoss.

We found that it was possible to distinguish oakmoss absolute by comparison of the composition obtained from GC - peak pattern, and detection of characteristic components and infrared spectra of absolute oil and aqueous distillates.

1 緒 言

香料素材としてオークモスを原料としたものは現在も広範囲に利用されており、他の素材とよく調和し、持続性及び拡散性に富み多様性のあることなど多くの特色を有している。

香料として利用されるモス類は、植物学上、シダ植物の近種の蘚苔類に分類されるモスとは異なり、地衣類植物に属しキノコ、カビ等に密接した関係にある。

近年、環境破壊、特に酸性雨から地衣類植物を保護しようとする運動が一部の地域で始まり、現在でも一般に高価であるオークモスはさらに高価となることが

予想され、他の安価な香料原料などを混入偽和してオークモスと称し輸入されることが考えられる。オークモスと他の香料原料を混和したものは、関税率表上の分類を異にすることから、混入の有無等成分について分析する必要がある。

香料となるモス類は、Usneaeae (サルオガセ科) に属する樹木の幹や枝に着生する樹枝状の地衣類植物である。中央及び南ヨーロッパに多く分布し、オークモス及びトリーモスが代表的なものである。(Fig.1)¹⁾²⁾。

香料としてのモス類はオークモスが大部分を占め、また、商取引上、トリーモスが混和されていてもオークモスと称され、その程度によりグレードが異なる。

* 大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

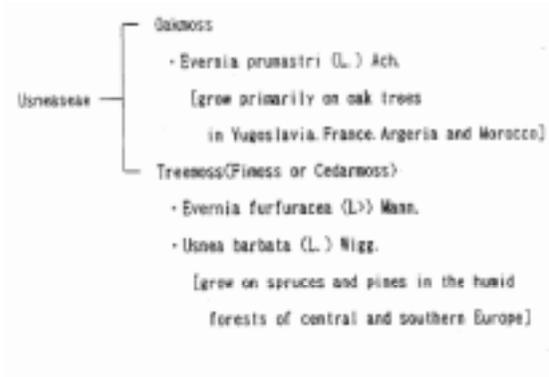


Fig.1 Classification list of Usneaeae

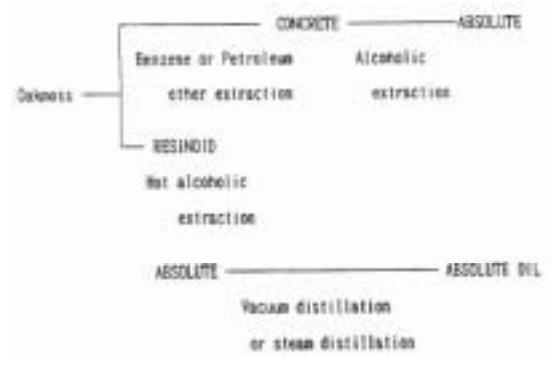


Fig.2 Method of extraction

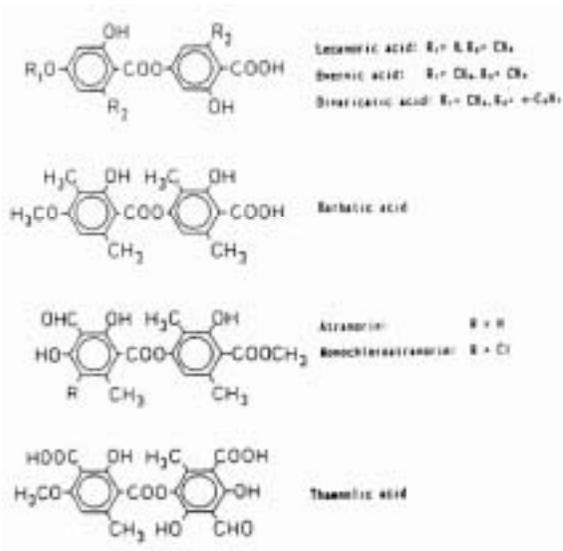


Fig.3 Depsides reported in oakmoss

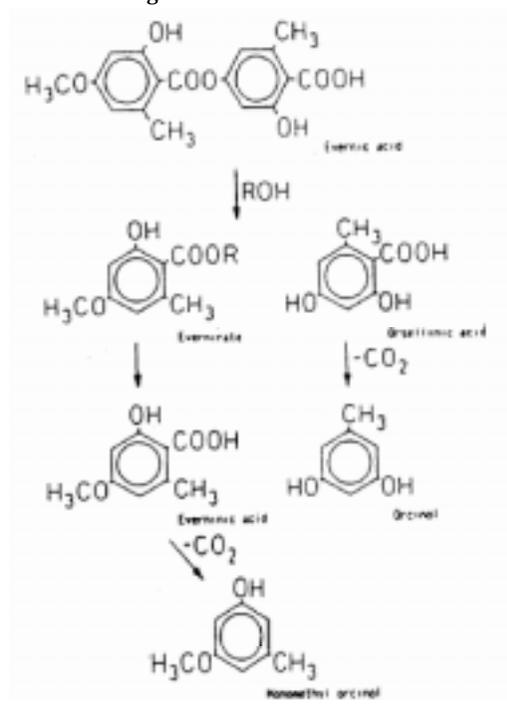


Fig.4 Alcoholysis decomposition of Evernic acid

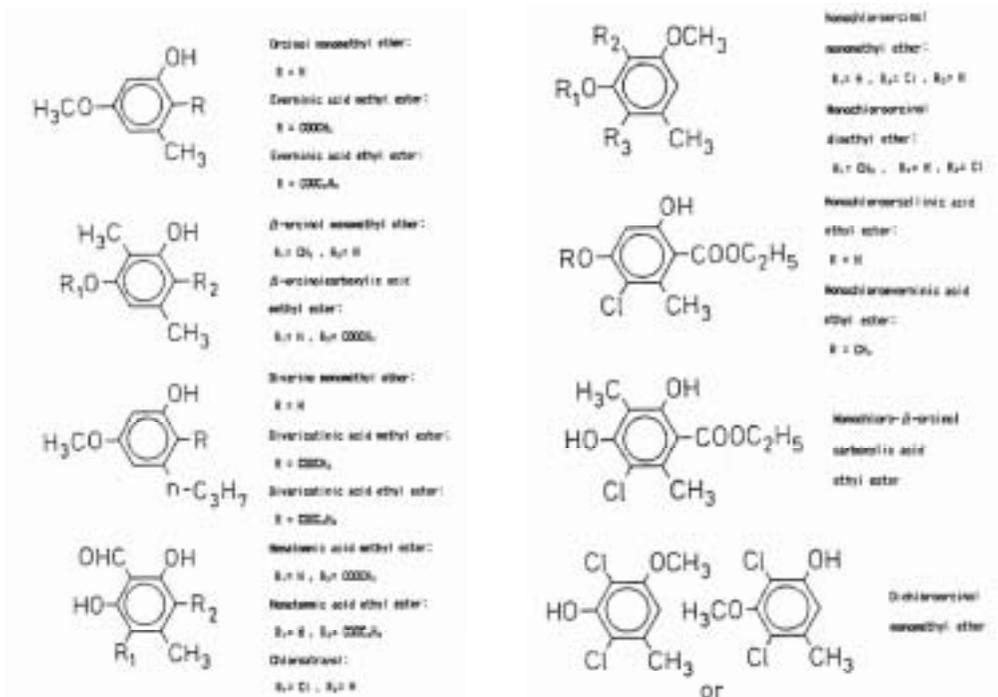


Fig.5 Chemical structures of aromatic compounds produced by depsides decomposition in oakmoss

Table1 Terpene hydrocarbon and other volatile compounds reported in oakmoss

Terpene hydrocarbon

α -Pinene, β -Pinene, Camphene, Limonene, p-Cymene, 1,8-Cineole,
 α -Thujone, β -Thujone, Camphor, Linalool, α -Terpineol, etc.

Other volatile compounds

n-alkanals C₈ ~ C₁₁, Benzaldehyde, Acetophenone, Phenol,
n-Alkanoic acid C₈~C₉, Linoleic acid, o-Ethyltoluene, etc.

この抽出方法及び処理方法を Fig.2 に示す¹⁾。

オークモス〔*Evernia prunastri* (L.) Mann.〕は、デブシト類と呼ばれるフェノールカルボン酸 2 分子が相互に炭酸基と水酸基でエステル結合したものが主成分であり (Fig.3)¹⁾³⁾、これらの成分は、熟成中及び抽出処理中に化学的变化が起こる。特にアルコール処理においてはアルコールシスが起る¹⁾。オークモスの主成分であるエベルン酸のアルコールシス分解過程を Fig.4 に示す¹⁾。また、アルコールシスにより生じた分解生成成分を Fig.5 に示す¹⁾³⁾⁴⁾。さらにオークモスには、デブシト類以外にテルペン系化合物等も含有することが知られている (Table1)¹⁾⁵⁾。オークモスを特長づけているグリーンな感じプラス腐植的で土くさい感じの香気は、これらのアルコールシス分解生成成分及びテルペン系化合物等により、与えられている。

今回は、オークモスの中でも特に多様性があるアブソリュートの成分について検討した。

2 実 験

2.1 試料

本実験の標準試料は、香料会社から入手したものと及び当所保存(ユーゴスラビア産)の Oakmoss Absolute を用いた。

2.2 方法

香気性成分の分析法として一般的に利用されている水蒸気蒸留法によって得られる蒸留油(アブソリュート油)及び蒸留残分を冷却後食塩を飽和させ、ジエチルエーテル抽出して得られるアクアディスチレートについて、ガスクロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィー・質量分析により分析した。

2.3 ガスクロマトグラフィー及びガスクロマトグラフィー・質量分析の条件

〔アブソリュート油〕

ガスクロマトグラフ

装 置: 島津 GC - 15A, FID 検出 クロマトパック C - R4A

カラム: DB - WAX (0.25mm × 30m)

温 度: 50 (2min) ~ 230 (38min) 3 / min 昇温

注入口温度: 250 キャリヤーガス He40ml/min
ガスクロマトグラフィー・質量分析計

装 置: 島津 QP - 2000A (四重極型)

(カラム及び分離条件はガスクロマトグラフに同じ)

〔アクアディスチレート〕

ガスクロマトグラフ

装 置: 島津 GC - 99A, FID 検出 クトマトパック C - R3A

カラム: ULTRA #1 (0.2mm×25m)

温 度: 70 (2min) ~ 320 (15min) 6 /min 昇温

注入口温度: 330 キャリヤーガス He50ml/min

ガスクロマトグラフィー・質量分析計

装 置: 日立 M - 80B (二重収束磁場型)

(カラム及び分離条件はガスクロマトグラフに同じ)

3 結 果

水蒸気蒸留して得たアブソリュート油のガスクロマトグラムを Fig.6 に示す。

標準として入手した A 及び B からは、比較的ピーク数が少ないクロマトグラム、当所保存の C からはピーク数が多く現れるクロマトグラムを得た。C はおそらくトリーモスの混和によりピーク数が多く現れたものと推定される。また、各成分及び含有率について調べた結果を Table2 に示す。

特長的な成分としては、デブシト類の分解生成物が大半を占め、Orcinol monomethyl ether, Ethyl everniolate 等が主となる香気成分である。またテルペン系化合物としては a - Terpineol が確認される。

次に、アクアディスチレートについて、そのガスクロマトグラムを Fig.7 に、各成分及び含有率を Table3 に示す。

各クロマトグラムはほぼ同様のパターンであり Orcinol, Orcinol monomethyl ether 等が主となる成分であり、Orcinol monomethyl ether, Methyl - orcinol carboxylate などはアブソリュート油にも確認され、通常利用している水蒸気蒸留法では完全に留出しないことが判明した。各成分は、フェノール誘導体もしくはフェノールカルボン酸が大部分である。

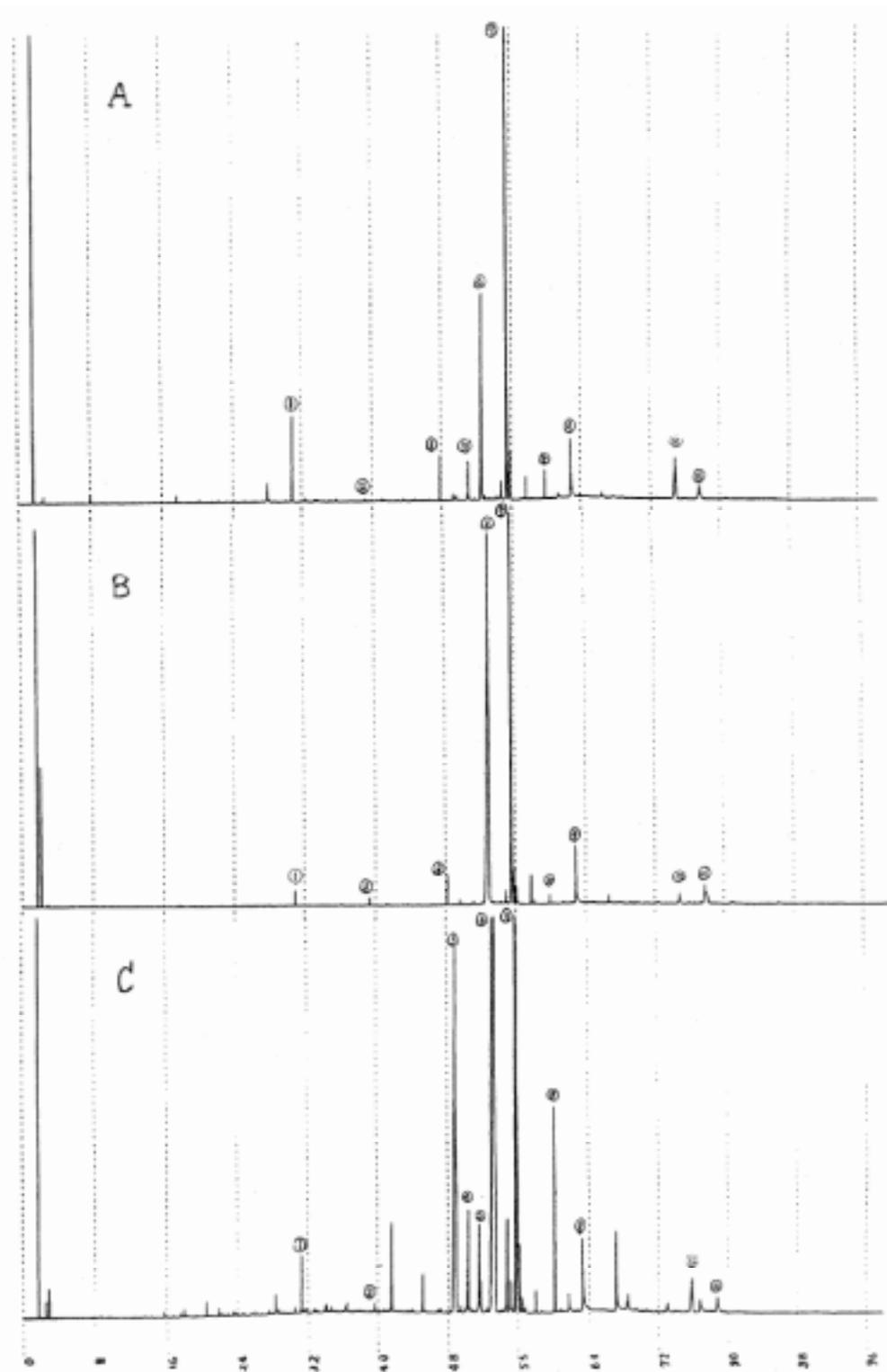


Fig.6 Gas chromatogram of oakmoss absolute oil

更に C からは酒石酸ジエチルが Orcinol との重複ピークとして検出された。

アブソリュート油及びアクアディスチレートの外観としては、アブソリュート油は、室温で一部結晶化するが、アクアディスチレートは、結晶化せず粘稠液状物であった。

また、アブソリュート油及びアクアディスチレートの赤外吸収スペクトルを Fig.8 に示す。

4 考 察

オークモスアブソリュートに偽和物として混入されるものとして溶剤、希釈剤があるが、特に安息香酸ベ

ンジル、フタル酸エステル、アピエチン酸メチル等がよく使用される。これらは、赤外吸収スペクトルの測定により混入の有無の判別が可能と考えられる。さらに、混入される香気成分として、標準のアブソリュート油には、テルペン系炭化水素があまり含有されていないことに着目して比較検討した結果、クマリンがよく混入されている。その他代表的なものとして、イソブチルキノリン、クローバット油、テキサスシダーウッド油等が偽和物として混入されているものである。

5 要 約

オークモスアブソリュートは、香気成分の特長とし

Table2 Main Volatile Components in absolute oil.

Peak No.	Compound	A	B	C
①	α -Terpineol	4.01	0.45	0.84
②	Phenol	>0.10	0.25	>0.10
③	Methyl palmitate	1.63	1.10	12.76
④	Methyl everniate	trace	>0.10	1.86
⑤	Diethyl phthalate	1.81	trace	2.33
⑥	Ethyl everniate	12.76	42.71	33.04
⑦	Orcinol monomethyl ether	60.51	44.39	30.69
⑧	Divarine monomethyl ether	1.05	0.31	2.22
⑨	Diphenyl sulfide	5.69	3.45	2.06
⑩	Methyl β -orcinol carboxylate	4.40	1.53	1.10
⑪	2-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyde	1.63	0.98	0.60

(WT%)

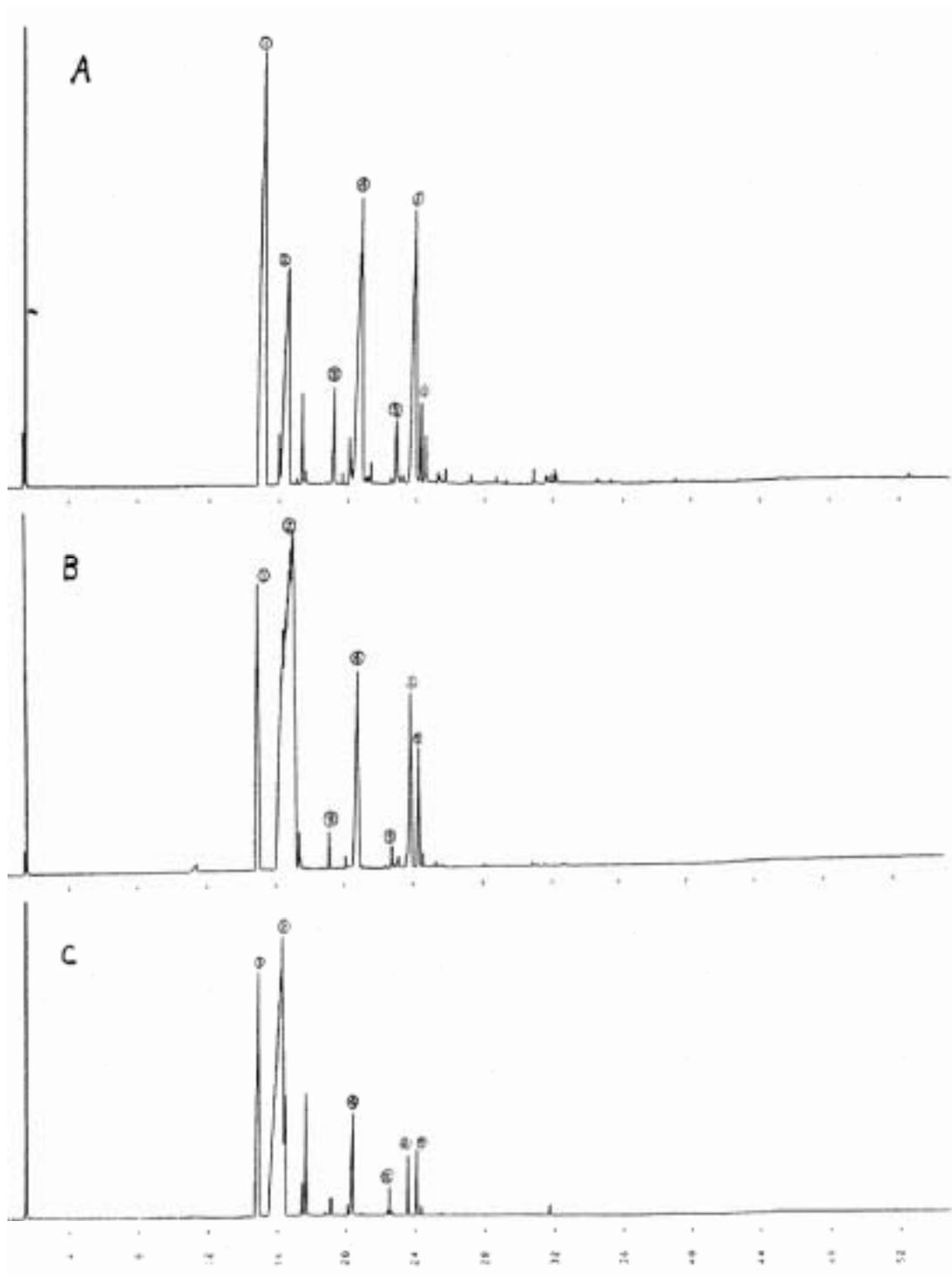


Fig. 7 Gas chromatogram of oakmoss aqueous distillates

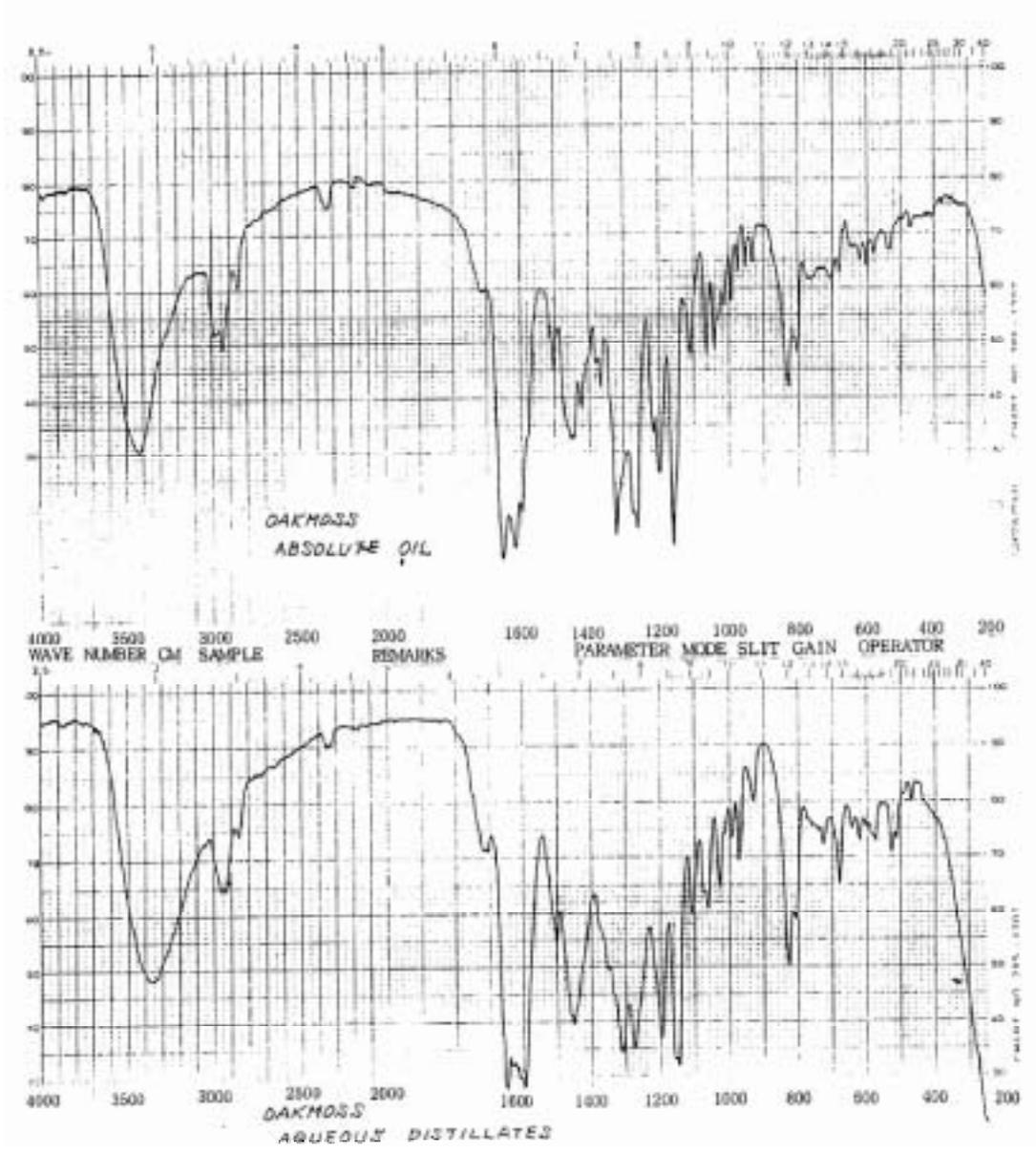


Fig.8 Infrared spectra of oakmoss absolute oil and aqueous distillates

Table3 Main Volatile Components in aqueous distillates

Peak No.	Compound	A	B	C
①	Orcinol monomethyl ether	30.41	12.59	16.97
②	Orcinol	16.94	63.69	*59.85
③	Diphenyl sulfide	2.69	0.64	>0.10
④	2-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyde	20.21	10.10	4.52
⑤	Methyl orsellinate	2.28	0.38	0.70
⑥	Methyl β -orscinol carboxylate	15.30	6.68	2.03
⑦	Ethyl orsellinate	1.75	3.26	2.44

* calculated with Diethyl tartrate

(WT%)

て、構成化成分のデブシド類の分解生成物であるフェノールまたはフェノールカルボン酸誘導体が大部分を占めていること、アブソリュート油は、室温で一部結晶化するが、アクアディスチレートは、結晶化しないことなどが確認された。

偽和物として混入されるものの有無は、アブソリュート油、アクアディスチレートの赤外吸収スペクトル及びガスクロマトグラムの比較で確認が可能である。さ

らに香料成分として頻繁に加えられる精油成分を調査しておくのが望ましい。

6 謝 辞

標準試料の収集にご協力いただいた曾田香料(株)市村氏、高砂香料工業(株)石井氏に深くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 米谷 健：香料 No.131, 60 (1981)
- 2) 萩原利光：高砂香料時報 No.71, 35 (1980)
- 3) Roelof H, Nicolai P, Piet C. T, Pieter J. V, J. Agric. Food Chem. 23, 950 (1975)
- 4) J. Gavin & R. Tabacchi, Helv58, 190 (1975)
- 5) J. Gavin & R. Tabacchi, Helv61, 352 (1978)