三種の香料ゼラニウム (*P. roseum*, *P. denticulatum*, 種間戻雑種 B₁ No.10) における収油率, 精油成分の時期的変動*

吉田 照雄・猪川 重徳・森 貞 聡

(愛媛県教育センター)

従来わが国では, *Pelargonium denticulatum* 種が主として栽培されていたが, 1954年にフランス, イタリアから *P. roseum* 種が導入され, 油質が良好な点で最近まで広く普及栽培されていた. ところが *P. roseum* 種の収油率は *P. denticulatum* 種に比べかなり低いのが難点で, 収油率が高く, 油質も良好な新品種の育成が望まれていた. 近年, 愛媛大学農学部栽培学・育種学研究室の多年の努力により, 前記の両種より種間戻雑種 B₁ No. 10 が育成され¹⁾, 有望種として現在普及の段階にはいつている. 本報は収油率および精油主成分 (特に citronellol と geraniol) の環境による変動について, 上記三種の特性を比較検討したもので, 主として1967年度の成績をとりまとめたものである.

材料および実験方法

材料は *P. roseum* (2x), *P. denticulatum* (2x), 種間戻雑種 B₁ No. 10 の三種で, 4月上旬当研究室圃場に定植した1年株を用いた. 総施肥量は10アール当 N: 15~20kg, P: 8~10kg, K: 11~15kg とした. 収油率の測定は微量油分定量装置で生草蒸留により収油し (生草約 50g を処理, 蒸留時間は留出開始より30分間とする), 生草重に対する容積%で表わした (vol/wt %). 精油成分の分析は主としてガスクロマトグラフィによつた. 分析条件は, 島津 GC-II B 型を用い Column は Polyethylene glycol-6000 (Support: Celite 545), 3 mm×3 m, 160°C, 45 ml/min He, Range 2mV, 160mA Bridge Current, Chart Speed 5mm/min である. また一部の原料には citronellol の定量に熱蟻酸法 (99%熱蟻酸使用) を併用した.

実験結果

第1表は収油率の時期的変動を示したもので, B₁ No. 10 の収油率は *P. denticulatum* の水準にはおよばないが, *P. roseum* に比べると20~50%の収油率の増加が見られる. また春期, 晩秋期の比較的低温期において, 収油率の低下が少ないことは, *P. denticu-*

第1表 収油率の時期的変動

月・日	種類	B ₁ No. 10	<i>P. roseum</i>	<i>P. denticulatum</i>
6.10		0.147±0.045	0.093±0.061	0.155±0.062
7.13		0.228±0.016	—	—
8.18		0.182±0.072	—	—
9. 7		0.145±0.086	0.117±0.021	0.289±0.093
10.19		0.081±0.023	—	—
11.29		0.082±0.034	—	—
12. 8		0.111±0.029	0.076±0.038	0.263±0.084

備考: 原料は分枝の長さ 20~25 cm, 11~13 葉位までの葉身のみ.

生草蒸留30分間, 母平均の信頼限界 $\alpha=0.05$

第2表 気象条件 (1967年)

	気温 °C	湿度 %	降水量 mm	日照時間 h
6月初旬	22.4	64	0.4	95.8
7月中旬	27.9	79	12.1	64.6
8月中旬	28.8	70	3.2	93.2
9月初旬	28.4	71	1.7	102.4
10月中旬	18.2	68	16.0	66.0
11月下旬	11.4	71	15.9	50.2
12月初旬	6.4	63	0.6	41.0

備考: 気温, 湿度は旬間平均値.

降水量, 日照時間は旬間積算値.

latum の特徴に似ており, 収油上好都合な性質であると考えられる.

P. roseum においては, 従来の詳細な研究²⁾からも収油率の季節的変動が著しく, 特に低温期の収油率が極めて低いのが欠点である. 夏期の高温期に収油率の上昇を示すことは三種に共通した性質である (第1, 2表).

精油成分については, 主成分である citronellol と geraniol の変動に特に着目してガスクロマトグラフィで検討した結果 (第1, 3, 4図, 第3表), 顕著な時期的変動が認められた. すなわち, 春期には geraniol % は citronellol % よりやや高いが, 8, 9月の高温期に向い citronellol % が著しく増加するのに対し, geraniol % は減少している. 更に11~12月の低温期に向い, citronellol % は減少し geraniol % は再び増加している. この傾向は, B₁ No. 10, *P.*

* 昭和 43 年 4 月 5 日受理

第1図 citronellol, geraniol 含量(%)の時期的変動

備考 B: B₁ No. 10, R: *P. roseum*, D: *P. denticulatum* 第2図 citronellol %の変動 (熱蟻酸法による) *P. roseum* "France"

第3表 精油成分含量(%)の時期別変動

成分名	種類時期	B ₁ No. 10							P. roseum		P. denti	
		6/10*	7/13	8/18	9/7	10/19	11/27	12/8	9/5	12/8	9/16	12/8
1. isomenthone		13.9	19.8	15.7	11.9	16.1	16.5	14.9	12.6	11.5	24.7	25.0
2. citronellylformate		5.9	8.5	9.3	13.1	14.2	11.4	9.0	13.8	12.0	—	—
3. geranylformate		13.3	7.5	6.0	5.7	6.7	7.6	7.5	5.6	9.6	—	—
4. citronellol		20.2	19.8	32.3	38.9	27.8	27.8	22.5	33.8	28.1	45.8	43.7
5. geraniol		30.0	24.0	11.7	8.9	12.6	15.2	21.8	6.9	15.8	—	—
その他		16.7	20.4	25.0	21.5	22.6	21.5	24.3	27.3	23.0	29.5	31.3

備考: 1~5は第3, 4図のピークを示す。含量はGCの半値幅法による面積比より求めた。

* ガスクロマトグラフ分析条件が7~12月のものと比べやや異なる。(180°C, 33ml/min, Range 32mV, Chart speed 10mm/min)

roseum 共に認められた。*P. denticulatum* は citronellol のみ含有し, geraniol を欠いていることが特徴としてあげられる。

第2図は熱蟻酸法(強蟻酸で処理すると, citronellol は蟻酸エステルを生成するから geraniol, linalool などと共存する場合に有効な定量法となる)による citronellol %の変動を示したもので, 前述したガスクロマトグラフィによる分析結果とほぼ類似した傾向を示している。すなわち, 時期的に見ると9月は11月に対し citronellol %が高い。また時刻的には早朝から夕刻に向い含有量が増加している。

第5図は生体内における citronellol と geraniol 含量を絶対量で比較したもので, 前述したガスクロマトグラムから半値幅法による面積比で計算した含量%の時期的変動の傾向と類似している。

一方, エステル含量の変動を見ると(第3表), geranyl-formate %, citronellyl-formate %の消長は geraniol %, citronellol %の消長と類似してい

る。

更に第3表に示すように, B₁ No. 10 の isomenthone 含量は, *P. denticulatum* と *P. roseum* の中間的な値を示している。*P. denticulatum* 種の特徴のある薄荷臭は, 多量に含まれる isomenthone に起因するもので, 油質の点からいえばメントン含量の少ないものが優良なものとされている。

考 察

P. roseum と *P. denticulatum* 両種の種間戻雑種 B₁ No. 10 の特徴は, 収油率の点においては *P. denticulatum* の水準におよばないが, *P. roseum* 種に比較すると20~50%の増加が見られること, および春期, 晩秋期に収油率の低下が少ないことで, これらは収油上好都合な性質である。但し, 生草収量の点では, B₁ No. 10 は *P. roseum* にやや劣る傾向があるので, 単位面積当りの収油量に関しては栽培技術上今後に残る問題点が多い。

第3図 香料ゼラニウム (種間戻雑種 B₁ No. 10) 精油成分のガスクロマトグラム
1～5のピークは第3表の成分を示す。
() 内数字は採油時期(月)を示す。

精油成分については、薄荷臭に関係するメントン含量は一般に、B₁ No. 10 は両親の中間的な値を示しており、採油時期を考えると *P. roseum* の含量にかなり近づけることも出来る。

ゼラニウム油の主成分は citronellol と geraniol で主として遊離の形で存在している。本報ではガスクロマトグラフィにより citronellol と geraniol の変動に特に着目して検討した結果、顕著な時期的変動が

第4図 香料ゼラニウム (*P. roseum*, *P. denticulatum*) 精油成分のガスクロマトグラム

R₁: *P. roseum*, 9月5日採油。

R₂: *P. roseum*, 12月8日採油。

D: *P. denticulatum*, 12月8日採油。1～5のピークは第3表の成分を示す。

□ citronellol ▨ geraniol

第5図 生体内における citronellol と geraniol の絶対量

備考: 絶対量は生体量 (100g) と各時期の収油率と citronellol % および geraniol % の積で示す。

認められた。すなわち、生育初期における両者の含量を比較すると geraniol %が高い値を示しているが、高温期に向い geraniol の減少と共に citronellol %が著しく増加してくる。更に11~12月の低温期に向い citronellol は減少し、geraniol は再び増加してくる。従来の研究⁹⁾でゼラニウム油の物理恒数のうち変動の大きいのは旋光度（左旋性）で、高温期に収油した精油の旋光度は高く、低温期（春・秋期）には低下することを指摘した。旋光度の上昇は左旋性物質の生成増加することを意味する。化学成分から考えると、前述した 1-citronellol（ゼラニウム油の citronellol の大部分は左旋性である）含量の増減と関連がある。

citronellol 含量と geraniol 含量の時期的変動の内的原因として、高温期においては生化学的還元による geraniol から citronellol への変化が著しく、晩秋期には geraniol が還元されて citronellol に変化する量が少なくなるものと考えられる。また citronellol の脱水素による geraniol 含量の増加の可能性も考えられる。本実験では葉令を規定した原料を各時期共に供試している（但し、植物体そのものの生育は進行している）、これらの生化学反応を支配するものは主として気象要素（気温、日照など）によるものと推定される。

Neuberg^{5,6)}らは発酵酵母により citronellal を還元して citronellol を作り、また citral を還元して geraniol を作り、酵母による生化学的還元の注目すべき実例を示している。また、藤田はガジュマル *Ficus retusa* Linn. の生体内に d-citronellal を注入し長く放置し、citronellal が還元されて d-citronellol となり更に脱水素により geraniol, nerol の生成および 1-limonene の生成することを証明している。更に藤田³⁾はガジュマル樹体内に geraniol を注入放置すると、還元されて主として d-citronellol と 1-methylheptenol を生じ、一方酸化されて citral となることを証明している。

本研究は植物体内に出現する精油成分の消長を自然状態で追求したもので、citronellol や geraniol の含有比率が時期的に顕著に変動することは、生化学的に興味ある現象である。

ゼラニウム油の油質を評価する場合に、geraniol と citronellol の含有比率は重要な条件になつている。この含有比率は産地により異なることが報じられている⁴⁾。植物の種類や産地の立地条件の差異により含有比率に差異の生ずることは当然考えられるが、前述したごとく、採油時期により成分の含有比率が著しく異

なることも見逃せない現象である。

本研究に対し、ご助言をいただいた大阪工業技術試験所藤田安二博士に対し深く謝意を表する。

	総アルコール数	含有比率	
		ゲラニオール	シトロネロール
レユニオン産	80%	50%	50%
アルゼリア産	75%	80%	20%
スペイン産	70%	65%	35%

引用参考文献

1. 藤田安二 1941. 植物生体内に注入せるシトロネロールの変化（其一）. 日化誌 **62**: 1011.
2. 藤田安二 1944. 植物生体内に注入せるシトロネロールの変化（其二）. 日化誌 **65**: 85.
3. 藤田安二 1944. 植物生体内に注入せるゲラニオールの変化. 日化誌 **65**: 91.
4. GUENTHER, E. 1950. The Essential Oils Vol. IV. New York.
5. MAYER, P. and C. NEUBERG 1915. Phytochemische Reductionen XII. Die Umwandlung von Citronellal in Citronollol. Biochem. Z. **71**: 174.
6. NEUBERG, C. and E. KERB 1918. Phytochemische Reductionen. XVI. Die Umwandlung von Citral in Geraniol durch Hefe. Biochem. Z. **79**: 111.
7. 玉井虎太郎他 1964. ゼラニウム種間雑種育成に関する研究, 愛媛大学農, 栽培育種学研究室報告.
8. 吉田照雄 1961. 香料ゼラニウムの精油分泌機能に関する生理, 生態学的研究. 愛媛大学農. 特別報告 **2**: 1—82.
9. 吉田照雄 1962. 香料ゼラニウム精油の物理, 化学的性質の環境による変異. 日作紀 134 回講演要旨.
10. 吉田照雄 1962. 香料ゼラニウムの精油分泌生理. 第6回香料・テルペン及精油化学討論会, 講演要旨集72—75.

Seasonal Variation of both the Percentage Yield of Essential Oil and the Chemical Composition in *Pelargonium species*

Teruo YOSHIDA, Shigenori IKAWA and Satoshi MORISADA

(*Ehime Educational Research Institute, Ehime*)

Summary

Pelargonium denticulatum had been the most popular of all *Pelargonium* species in Japan, but in 1954 three types of *P. roseum*, viz., varieties "Italy", "France" and "America", were introduced into Japan in the hope of obtaining better and more oil. *P. roseum* plants are more spreading and shrubby with vigorous growth than *P. denticulatum*, but the former is lower in yearly yield of oil per hectare. However, the oil of *P. denticulatum* is inferior to *P. roseum* in quality.

B₁ No. 10 was newly grown by the back cross of *P. roseum* "France" and *P. denticulatum*. In the oil yield rate, B₁ No. 10 showed an intermediate value between *P. roseum* and *P. denticulatum* higher than *P. roseum* by 20-50 per cent, and also maintained a quite high oil yield in spring and late autumn seasons.

Concerning the quality of extracted oil, B₁ No. 10 was not inferior to *P. roseum*. The main components of the oil being citronellol and geraniol, the components existed generally in a free state. As a result of examining in the variation of citronellol and geraniol by gas chromatography, it was found that there was seasonal variation. That is, when the oil contents of them both in early period of growth were compared, the percentage of geraniol showed a higher value, but as the temperature got higher in summer the percentage of geraniol decreased, and on the other hand the percentage of citronellol significantly increased. However, as the temperature got lower in the months of November and December, the percentage of citronellol decreased and that of geraniol again increased. The optical rotation of essential oil was also high in the season of high temperature and low in the season of low temperature. This is probably due to the increase and decrease in percentage of 1-citronellol.

We can conclude that the seasonal variation of the percentage of citronellol and geraniol is due to a biochemical oxidation-reduction reaction. It is considered that geraniol is changed into citronellol mainly by phytochemical reduction during summer season, and that the percentage of geraniol is increased by dehydrogenation in late autumn season.

The quality of geranium oil greatly depends upon the proportion of content of geraniol and citronellol. It has been reported that the above mentioned proportion is different according to the producing land and species, but as described above, the phenomenon that the oil content percentage is significantly different in different seasons of oil extraction can not be overlooked.