報 文

ウラボシ科植物の揮発性油の成分

奥野 正昭*・亀岡 弘**・山下 真**・宮沢 三雄**

* 熊野工業高等専門学校 (〒519-43 三重県熊野市有馬町 2800)

** 近畿大学理工学部応用化学科 (〒577 大阪府東大阪市小若江 3-4-1)

Components of Volatile Oil from Plants of *Polypodiaceae*

Masaaki OKUNO*, Hiromu KAMEOKA**, Makoto YAMASHITA**, and Mitsuo MIYAZAWA**

* Kumano Technical College (Arima, Kumano-shi, Mie-ken, 〒519-43)

** Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University (Kowakae, Higashiosaka-shi, Osaka-fu, 〒577)

Inomotosou (*Pteris multifida* Poiret) [Ⅰ], Oobainomotosou (*Pteris cretica* L.) [Ⅱ] and Hitotsuba (*Pyrrosia lingua* Farw.) [Ⅲ] are plants belonging to the *Polypodiaceae* family. The chemical compositions of the essential oils of fresh by ground materials of [Ⅰ], [Ⅱ] and [Ⅲ] were examined by techniques such as capillary GC, GC-MS and IR used in combinations. Compounds 32, 31 and 40 were identified from [Ⅰ], [Ⅱ] and [Ⅲ], respectively.

The major common compounds found in oils from [Ⅰ], [Ⅱ] and [Ⅲ] were hexanal, vanillin, 4-hexen-1-ol, 1-hepten-3-ol, 3-hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate, and those found in both oils from [Ⅰ] and [Ⅱ] were carbonyl compounds, alcohols and esters such as heptanal, vanillin, 1-hepten-3-ol, isobutyl isobutyrate, 3-hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate and ethyl cinnamate.

The components included in oils from [Ⅱ] were quite similar to those from [Ⅰ]. Both oils from [Ⅰ] and [Ⅱ] possessed odor like green and seaweed, and oil from [Ⅲ] had a greenish and fatty acid-like odor though no odor like that of seaweed.

1 緒 言

イノモトソウ (*Pteris multifida* Poiret) はウラボシ科の多年生植物で、関東以西から九州、アジア東南部に分布している。熊野地方 (三重・和歌山) では新鮮な全草をせん(煎)じて、飲用することにより利尿作用があり、じん臓病に薬効があると言われている。日本にはイノモトソウの他、ウラボシ科植物として、オオバイノモトソウ (*P. cretica* L.)、及び抗炎症、利尿薬として知られているヒトツバ (別名セキイ、*Pyrrosia* Farw.) がよく知られている。イノモトソウの成分としてはフラボノイド類、アミン類など¹⁾が、またヒトツバの新鮮な全草についてはサポニン、タンニンなど²⁾が知られているが、他の成分については未知である。著者はこれらウラボシ科植物の成分研究の一環として、まずこれら三種の新鮮な全草の揮発性油中の成分を明らかにする目的で研究を行った。

連絡者：奥野正昭

2 実 験

2・1 実験試料

イノモトソウ [Ⅰ]: 1988 年 4 月三重県熊野市で採取した新鮮なもの 200 g を常法により水蒸気蒸留し、留出物をエーテルで抽出し、一夜硫酸ナトリウム (無水物) で乾燥後、溶媒を留去し、青葉様及びのり (海苔) 様香氣を有する揮発性油 0.04 g (収率: 0.02 %) を得た。

オオバイノモトソウ [Ⅱ]: 1988 年 5 月東大阪市上小阪で採取した新鮮なもの 100 g を用い、イノモトソウと同様に水蒸気蒸留し、[Ⅰ] から得たものと同様な香氣を有する揮発性油 0.03 g (収率: 0.03 %) を得た。

ヒトツバ [Ⅲ]: 1988 年 6 月愛媛県越智郡吉海町で採取した新鮮なもの 110 g を用いて、同様に水蒸気蒸留し、青葉様で脂肪臭を有する揮発性油 0.02 g (収率: 0.02 %) を得た。

2・2 機器分析

GC は島津 GC-MINI 2 (FID) を使用し、カラムは

Thermon 600 T FFS fused silica column (i.d. 0.24 mm×50 m) を使用した。測定温度: 80~210°C (4°C/min), Detector temp.: 240°C, Injection temp.: 240°C, Flow rate: 1.0 mL/min (スプリット比; 1/63), Carrier gas は N₂ を用いた。ピーク面積測定には島津 C-R 3 A クロマトパックデータ処理装置を用いた。

MS は日本電子 JMS FX-100 高性能分析計, JMA DA 500 データ処理装置を用い, Electron energy 70 eV にて測定をした。

IR は日本分光 IRA-1 型, A-2 型により測定し, 旋光度は日本分光 DIP-140 Digital polarimeter にて, 屈折率はアタゴアッペ屈折計にて測定した。

3 結果と考察

イノモトソウ [I], オオバイノモトソウ [II] 並びにヒトツバ [III] の各水蒸気蒸留による揮発性油のガスクロマトグラムを Fig.-1 に示す。

3.1 イノモトソウ [I] とオオバイノモトソウ [II] の揮発性油

Fig.-1 より, イノモトソウからは 130 成分の存在が示唆され, Peak No. 2, 11, 14, 55, 57, 61, 62, 128 が主要成分であった。揮発性油の性状は $[\alpha]_D^{25}$, -1.48° (C=0.05, エチルエーテル); n_D^{25} , 1.4911。

オオバイノモトソウからは最低 144 成分の存在が示唆され, Peak No. 19, 37, 59, 60, 127, 130, 136 が主要成分であった。揮発性油の性状は $[\alpha]_D^{25}$, -1.10, (C=0.05, エチルエーテル); n_D^{25} , 1.4899。

香気的特徴としては [I], [II] とともに青葉様香気を中心としたイノモトソウ独特の海苔様の香りが感じられた。

[I], [II] 両者に見いだされた共通成分として, Peak No. 2(4)ヘプタナール, No. 8(11)1-ヘキサノール, No. 10(14)4-ヘキセン-1-オール, No. 11(15)4-メチル-1-ペンテン-3-オール, No. 14(19)1-ヘプテン-3-オール等のアルコール, アルデヒド類が挙げられる。これらは標準品の GC-Rt (GC-Retention time) 及び GC-MS により確認した。ただし, Peak No. の前の数字は [I], 後の () 数字は [II] からのものを示す。これらのアルコール, アルデヒド類が青葉様香気の主体と思われる。また Peak No. 55(59)イソ酪酸イソブチル, No. 57(60)イソ酪酸3-ヒドロキシ-2,2,4-トリメチルペルチル, No. 78(86)3-フェニル-2-ペンテン酸エチル等のエステル類の存在を確認した。これらは GC-MS がその文献値^{3),4)}と一致したことにより同定確認した。

イノモトソウ及びオオバイノモトソウに共通で特異的な成分としては Peak No. 128(136)であり, その MS を Fig.-2 に示す。また, 同じ系列の成分と考えら

Fig.-1 GC of steam volatile oils from plants of Polypodiaceae.

れる Peak No. 124(127)の MS を Fig.-3 に示す。それぞれの分子イオン (M^+) 並びに ($M^+ 2$) が特徴的であり, MS m/z 250 (M^+) と 252 ($M^+ 2$) の強度比が 3 : 1, また MS m/z 236 と 238 との強度比が 3 : 1 になっていることなどから分子中に塩素 1 個の存在が示唆される。このことは MS m/z 215 ($M^+ - Cl$), 201 ($M^+ - CH_2 = Cl$), フラグメントからも考えられる。このような含塩素化合物がこれら植物に本来存在しているものなのか, あるいはまた農薬などを取り込んだ結果なのかは今のところ明確でないが, 後日構造を決定して報告したいと考えている。

その他 [I] と [II] の共通成分として MS m/z 150 (M^+ , 100 %), 135 ($M^+ - CH_3$, 87 %), 107 ($M^+ - CH_3 - CH_2 = CH_2$, 52 %), 77 (, 41 %) より Peak No. 82(90)を2-メトキシ-4-ビニルフェノールと, MS m/z 152 (M^+ , 100 %), 151 (98 %), 153 (10 %) 及び標準品の GC-Rt より Peak No. 114(116)をバニリンと同定確認した。また, Peak No. 52(41)ヘプタデカン, No. 65(72)ノナデカン, No. 93(96)ド

Fig.-2 MS OF Peak No. 128 [I] and No. 136 [II]

Fig.-3 MS of Peak No. 124 [I] and No. 127 [II]

デカンアルカン, Peak No. 80 (90) オクタン酸, No. 21 (25) α -ピネンを標準品の GC-Rt との一致及び GC-MS により確認した。

各特徴的成分として, イノモトソウからは Peak No. 61 MS m/z 135 (M^+ , 100 %), 108 ($M^+ - CN$), 136 (5 %), 137 (3 %) ベンゾチアゾールを確認した。Peak No. 101 MS m/z 120 (M^+ , 100 %), 91 (⊕, 29 %), 65 (⊕, 9 %) を 2,3-ジヒドロベンゾフランと, Peak No. 117 は MS m/z 182 (M^+ , 60 %), 151 ($M - OCH_3$, 100 %) 等のフラグメントが文献値³⁾と一致したことにより 4-ヒドロキシ-3-メトキシ安息香酸メチルと同定した。その他の成分として Peak No. 102, 4-デカノリド; No. 126, メチルフェナントレン; No. 127, 4,9-ジメチルナフトチオフェンを同定した。

オオバイノモトソウからは Peak No. 84 MS m/z 222 (M^+ 2 %), 95 (100 %), 43 (71 %), 150 (53 %), 151 (52 %), 41 (47 %), 69 (46 %), 55 (30 %), 93 (23 %), 107 (23 %), 109 (22 %), 115 (20 %), 135 (20 %), 121 (19 %), 189 (4 %) が Cedrol の文献値³⁾と一致した。同様に Peak No. 83, 2'-ヒドロキシ-5'-メトキシ-4'-メチルアセトフェノン; No. 98, 2-メチルヘキサデカン酸メチル; No. 101, トリコサン; No. 110, テトラコサン, No. 144; トリアコンタンのアルカン, 並びに Peak No. 130; ヘプタデカン酸の存在を確認した。

3・2 ヒトツバ [III] の揮発性油

ヒトツバからはガスクロマトグラムにより最低 142 成分の存在が示唆され, Peak No. 16, 19, 61, 62, 74, 113, 120, 120, 130, 135, 138, 139, 141, 142 が主要成分

であった。揮発性油の性状は $[\alpha]_D^{25}$, $+0.42^\circ$ ($C=0.50$, エチルエーテル); n_D^{25} , 1.4712 であった。香気の特徴としては青葉様香気は強いが, イノモトソウのような独特の海苔様香気は感じられず, 脂肪臭が感じられた。

ヒトツバの成分としては Peak No. 46, ヘプタデカン; No. 94, ヘンイコサン; No. 103, ドコサン; No. 113; トリコサン; No. 125, ペンタコサン; No. 131, ヘキサコサン; No. 135, ヘプタコサン; No. 138, オクタコサン, No. 141, ノナコサン; No. 142, トリアコンタンのアルカンを標準品の GC-Rt 及び GC-MS より確認した。

主要成分としては Peak No. 61, ヘキサ酸; No. 96, ノナン酸; No. 120, ドデカン酸を中心とする飽和カルボン酸で Peak No. 82, オクタン酸, No. 107, デカン酸; No. 134, テトラデカン酸; No. 139, ヘキサデカン酸と共に GC-MS, 標準品の GC-Rt 並びにジアゾメタンによりメチルエステル化を行い, その標準品との GC-Rt の比較により確認した。

また, Peak No. 43, 酪酸シクロヘキシル; No. 63, イソ酪酸 3-ヒドロキシ-2,2,4-トリメチルペンチル; No. 92, ケイ皮酸エチル; No. 108, 2-メチルヘキサデカン酸メチルのエステル類の存在を確認した。

また, Peak No. 11, 1-ヘキサノール; No. 14, 4-ヘキセン-1-オール, No. 19, 1-ヘプテン-3-オール; No. 28, 3,7-ジメチル-1,6-オクタジエン-3-オール; No. 16, ノナノールのアルコール, アルデヒド類を標準品の GC-Rt 及び GC-MS により確認した。これら, エステル類並びにアルコール, アルデヒド類がこの揮発性油の青葉様香気が大きく関与するものと思われる。

Table-1 Components of steam volatile oils from inomotou, Ooba-inomotou and Hitotsuba.

	Inomotou		Ooba-inomotou		Hitotsuba	
	Peak No.	Area (%)	Peak No.	Area (%)	Peak No.	Area (%)
Heptanal	2	2.67	4	0.91		
1-Hexanol	8	0.93	11	0.81	11	0.73
4-Hexen-1-ol	10	0.85	14	1.50	14	0.75
Nonanal					16	0.82
4-Methyl-1-penten-3-ol	11	7.41	15	1.37		
1-Hepten-3-ol	14	2.96	19	2.81	19	3.12
2-Methyltridecane					24	0.33
α -Pinene	21	1.23	25	0.72		
1,7-Octadiene	25	0.55				
3,7-Dimethyl-1,6-octadien-3-ol					28	0.51
1,2-Diethylcyclobutane					29	0.09
4-Octene	28	1.76	37	1.45		
Hexadecane	34	0.21				
α -Terpineol					41	0.47
Cyclohexyl butyrate					43	0.15
Heptadecane	52	0.81	41	0.47	46	0.11
3-Ethyl-4-methyl-2,5-furandione					47	0.64
3-Methyl-2-phenyl-2-butanol					49	1.66
β -Pinene	54	0.15				
Isobutyl isobutyrate	55	3.10	59	4.51		
M ⁺ 240 H.C.*1)					59	0.05
Hexanoic acid					61	4.02
1-Methoxy-4-isopropylbenzene					62	2.07
3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate	57	2.05	60	3.56	65	1.66
Octadecane	60	0.07				
Benzothiazole	61	1.60				
Heptanoic acid	62	2.53				
β -Ionone					70	0.48
Nonadecane	65	0.05	72	0.39		
2'-Hydroxy-5'-methoxy-4'-methylacetophenone			83	0.44		
Cedrol*2)			84	0.16		
Ethyl cinnamate	78	1.10	86	0.99		
Octanoic acid	80	0.39	90	0.06	82	0.37
1-Phenyl-1-penten-3-one					92	0.44
S.T.A.*3)			91	0.39		
Henicosane					94	0.71
2-Methoxy-4-vinylphenol	82	0.60	92	0.59		
S.T.A.*3)			93	0.06		
Nonanoic acid					96	1.53
S.T.A.*3)	85	0.94	95	0.29		
2-Ethyl-3-methylmaleimide	86	0.22				
Docosane	93	0.80	96	0.07	103	0.44
Decanoic acid					107	0.33
Methyl 2-methylhexadecanoate			98	0.41	108	0.63
2,6-Di-s-butylphenol					111	0.31
Tricosane			101	0.55	113	2.51
2,3-Dihydrobenzofuran	101	1.64			117	0.55
4-Decanolide	102	0.11				
Tetracosane			110	0.22	119	0.71
Dodecanoic acid (Lauric acid)					120	2.69
1,4-Diisopropyl-2,5-dimethylbenzene					123	0.20
Vanillin	114	0.93	116	0.71	124	1.98
Pentacosane			117	0.67	125	0.56
2-Methoxy-4-methylphenol	117	0.49				
M ⁺ 236 (Cl Compound)	124	2.01	127	2.58		
Hexacosane					131	0.77
Tetradecanoic acid (Myristic acid)					134	1.71
Heptacosane					135	5.58
Octacosane					138	6.67
Hexadecanoic acid (Palmitic acid)					139	2.57
Heptadecanoic acid			130	3.36		
Nonacosane					141	6.86
Triacotane					142	6.63
Methylphenanthrene	126	0.25				
4,9-Dimethylnaphthothiophene	127	0.44				
M ⁺ 250 (Cl Compound)	128	35.83	136	14.22		
M ⁺ 232			143	1.26		
Triacotane			144	1.87		

*1) Hydrocarbon *2) Octahydro-3,6,8,8-tetramethyl-1H-3a,7-methanoazulen-6-ol

*3) Sesquiterpen alcohol

Fig.-4 Comparison of components of steam volatile oil from inomotosou, Ooba-inomotosou and hitotsuba.

その他の成分として Peak No. 41 は MS m/z 154 (M^+ , 2 %) 136 ($M-H_2O$, 66 %), 121 ($136-CH_3$, 60 %), 93 ($136-CH_3-CH-CH_3$, 68 %), 59 ($>OH$, 100 %) 等のフラグメントより α -テルピネオールと, Peak No. 70 は MS m/z 192 (M^+ , 10 %), 177 ($M-15$, 100 %), 159 (27 %), 43 (52 %) 等のフラグメントが文献値⁴⁾に一致したことにより β -イオンと同定した。Peak No. 62 は MS m/z 150 (M^+ , 15 %), 135 ($M-15$, 100 %), 91 ($\oplus$, 15 %), 43 ($C_3H_7^+$, 85 %) よ

り p -メトキシクメンと確認した。また, Peak No. 123, 1,4-ジイソプロピル-2,5-ジメチルベンゼン; No. 124, バニリンを GC-MS により同定した。

ここで, ウラボシ科植物であるイノモトソウ [I], オオバイノモトソウ [II] 並びにヒトツバ [III] の揮発性油成分について官能基別に分類したものを Fig.-4 に示す。[I], [II], [III] の三者を官能基別に比較すると炭化水素類は [III] が他の二者 [I], [II] より5倍量多く, アルコール, アルデヒド類は [I] が他の [II], [III] の2倍量多く, 酸及びエステル類は [III] が最も多い。N, S 化合物は [I] のみに見られたが, 他の二者からは認められていない。上記の結果より [I], [II] はかなり成分的に類似しており, 特に $M^+ 236$, $M^+ 250$ の化合物については, [I], [II] 特有の成分であると思われる。

(平成4年(1992年)4月1日受理)

文 献

- 1) 三橋 博 “原色牧野和漢薬草大図鑑” 北隆館 (1988) p. 689
- 2) 三橋 博 “原色牧野和漢薬草大図鑑” 北隆館 (1988) p. 693
- 3) “EPA/NIH Mass Spectral Data Base” Vol. 1~4 (1983), Supplement 1, NSRDS-NBS 60, Suppl. 1 (1980), Supplement 2, NSRDS-NBS 63, Suppl. 2 (1983)
“Eight Peak Index of Mass Spectra Third Edition” The Mass Spectrometry Data Center (1983)
- 4) Resistry Mass Spectral Data Vol. 1~4 (1973)
- 5) 難波恒雄 “原色和漢薬図鑑(下)” 保育社 (昭. 55) p. 6