[*Nippon Nōgeikagaku Kaishi* Vol.61, No. 12, pp. 1577~1582, 1987]

シャジン（沙参）の揮発性成分について

植山 嘉隆, 古川 靖
(長岡香料株式会社東京研究所)
昭和 62 年 6 月 17 日 受 理

Volatile Constituents of Shajin

Yoshitaka UYAMA and Kiyoshi FURUKAWA
Nagaoka Perfumery Co., Tokyo Research Laboratory, 3-9,
2-chome, Nishishinbashi, Minato-ku, Tokyo 105

Shajin is a Chinese "medicine" which has been used as an expectorant and tonic. Two steam distilled oils were obtained from the dried roots of Korean shajin (*Condonopsis lanceolata*) and Chinese shajin (*Adenophora stricta*). These oils had a medical and a green note, and were investigated by chromatographic and spectroscopic methods, respectively. A total of 70 compounds were identified from the neutral oils of Korean and Chinese shajin. The characteristic main constituents of Korean shajin were 2-acetylpyrrole, squalene, menthol and 5-methylfurfural, while those of Chinese shajin were paeonol, furfural, 2-acetylpyrrole and furfuryl alcohol. In addition, the acidic and phenolic fractions from Korean and Chinese shajin contained 16 and 3 compounds, and the main compounds were palmitic, linoleic acid and phenol, cresol, guaicol. Paeonol was isolated as the main compound from the phenolic fraction of Chinese shajin.

(Received June 17, 1987)

緒 言

シャジン（沙参）は去痰薬、強壮薬として用いられる和漢薬である。

日本ではキキョウ科植物のツリガネニンジン (*Adenophora triphylla* A. DC. var *japonica* Hara) の根の乾燥したものを沙参と称し、漢方処方に加えられているが、韓国ではキキョウ科のツルニンジン (*Condonopsis lanceolata* Benth. et Hook. fill.), 中国ではキキョウ科のトウシャジン (*Adenophora stricta* Miq.) の根が同じ目的に用いられている。

シャジンの化学成分に関しては、ツルニンジン根のステロール類⁽¹⁾およびトリテルペノイド類^(2,3)の報告があるが、トウシャジン根についての報告はみられない。

そこで著者らは韓国産生薬の化学成分の研究がまだ十分でないことに着目し、まずシャジンと称される韓国産ツルニンジンおよび成分比較のため中国産トウシャジン乾燥根の水蒸気揮発性成分の検索を行い、知見を得た

ので報告する。

実験材料および実験方法

1. 試料ツルニンジンおよびトウシャジンとその揮発性油 試料ツルニンジン [A] は韓国産の乾燥根 975 g, トウシャジン [B] は中国貴州省産の乾燥根 2020 g をそれぞれ細断し、水蒸気蒸留を行い、留出液をエーテルで抽出し、窒素気流中エーテルを留去して、揮発性油 [A] 0.97 g (0.0999%), [B] 1.55 g (0.077%) を得た。

2. 揮発性油の分別 揮発性油 [A] 0.80 g, [B] 0.90 g をそれぞれエーテルに溶解し、5% 炭酸ナトリウム水溶液で処理し、炭酸ナトリウム可溶部を分離した。続いてエーテル溶液は 5% 水酸化ナトリウム水溶液で処理し、エーテル層と水酸化ナトリウム可溶部とに分離した。エーテル層からエーテルを留去し中性部 [An] 0.20 g, [Bn] 0.21 g を得た。炭酸ナトリウム可溶部および水酸化ナトリウム可溶部は 5% 塩酸溶液で弱酸性としたのち、エーテルで抽出し、炭酸ナトリウム可溶部

[Aa] 0.48 g, [Ba] 0.52, 水酸化ナトリウム可溶部[Ap] 0.04 g, [Bp] 0.15 g を得た。

3. 中性部のカラムクロマトグラフィー [An] 0.15 g および [Bn] 0.15 g をそれぞれ内径 15 mm, 長さ 25 cm のガラス管に 70~230 メッシュのシリカゲルを充填したカラムを用いてカラムクロマトグラフィーを行った。展開溶媒としていずれもヘキサン (200 ml), ヘキサン: エーテル 95: 5 (100 ml), ヘキサン: エーテル 90: 10 (100 ml), ヘキサン: エーテル 80: 20 (100

ml), ヘキサン: エーテル 50: 50 (100 ml), エーテル (100 ml) を用いて各溶出区画に分画し, 溶出液はアスピレーター減圧下, 窒素気流中で留去した。それぞれの溶出区画から次のような結果を得た。ヘキサン溶出区画: [An] 0.040 g, [Bn] 0.045 g, ヘキサン: エーテル 95: 5 溶出区画: [An] 0.010 g, [Bn] 0.020 g, ヘキサン: エーテル 90: 10 溶出区画: [An] 0.020 g, [Bn] 0.020 g, ヘキサン: エーテル 80: 20 溶出区画: [An] 0.015 g, [Bn] 0.015 g, ヘキサン: エーテル 50: 50 溶

Table I. Constants of the Steam Volatile Oil from Korean and Chinese Shajin

	n_D^{25}	$[\alpha]_D$
Korean Shajin (<i>Condonopsis lanceolata</i>)	1.4632	+4.90 (C=0.92, CCl ₄ at 20°C)
Chinese Shajin (<i>Adenophora stricta</i>)	1.4672	-22.23 (C=1.00, CCl ₄ at 21°C)

Fig. 1. Gas Chromatogram of the Steam Volatile Oil from Korean Shajin (*Condonopsis lanceolata*). Column: Fused Silica Thermon 600 T WCOT (50 m × 0.24 mm). C. T.: 80~230°C. 3°C/min.

Fig. 2. Gas Chromatogram of the Steam Volatile Oil from Chinese Shajin (*Adenophora stricta*). Column: Fused Silica Thermon 600 T WCOT (50 m × 0.24 mm). C. T.: 80~230°C. 3°C/min.

出区画: [An] 0.020 g, [Bn] 0.020 g, エーテル溶出区画: [An] 0.025 g, [Bn] 0.020 g.

4. 機器分析 分析用ガスクロマトグラフィー (GLC) は、日立 663-30 型を使用した。使用したカラムは Fused Silica Thermo 600 T, キャピラリーカラム (ϕ 0.24 mm $\times$ 50 m) を用いた。測定温度は 80~230°C, キャリヤーストとしてヘリウムを用いた。

赤外吸収スペクトル (IR) の測定には、島津 IR-400 型を使用した。

質量スペクトル (GC-MS) は、日立 M-80 型を使用しガスクロマトグラフィー分析で用いたものと同様のカラムを使用した。測定条件はイオン化電圧 20 eV, イオン源温度 200°C である。

核磁気共鳴スペクトル (NMR) は、日立 R-24 型を使用し、重クロロホルム中、テトラメチルシランを内部標準として、 δ 値 (ppm) で示した。

5. 標準同定物質 Squalene, paeonol, (2-hydroxy-4-methoxyacetophenone), 3-butylidene phthalide, 2-acetylpyrrole およびその他の物質は市販品を用いた。脂肪酸メチルエステル類は、市販の脂肪酸をジアゾメタンを用いて常法によりメチル化を行い標準物質とした。

結果と考察

1. 揮発性油の性状およびガスクロマトグラフィー

ツルニンジン [A] およびトウシャジン [B] の揮発性油の性状を Table I に、またガスクロマトグラムを Fig. 1 および Fig. 2 に示す (以下トウシャジン [B] の GLC ピーク No. をゴチック体で示す)。[A] では最低 130, [B] では最低 129 成分の存在が認められ、それぞれピーク 45, 55, 82, 89, 98, 109, 130, およびピーク 29, 52, 85, 88, 105, 110, 119, 121 が主要成分として認められた。

2. 中性部の検討

ヘキサノール溶出区画: Fig. 1 のピーク 10, 16, 20, 29, 43, 53, 68, 79, 87, 94, 105, 111, 114, 120, 126, 127, 128, 129 が、Fig. 2 のピーク 9, 14, 20, 27, 39, 50, 63, 71, 82, 90, 98, 107, 111, 117, 123, 126, 127, 128 が認められた。これらの混合物はいずれも $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{NaCl}} \text{ cm}^{-1}$: 2960, 2925, 2850, 1470, 1460, 720 に直鎖飽和炭化水素特有の吸収がみられ、標準試料における GLC の t_R , MS スペクトルにおける分子イオンピークおよびその他のフラグメンテーションから、それぞれ $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ から $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$ の直鎖アルカン

Table II. Volatile Constituents Identified from the Acidic Fraction of Korean and Chinese Shajin

Acid ^a	[A] % ^b	[B] %
Hexanoic	1.18	0.84
Heptanoic	1.31	0.15
Octanoic	0.29	0.24
Decanoic	0.06	0.31
Undecanoic	0.09	0.24
Benzoic	0.28	0.27
Lauric	0.71	0.76
Myristic	3.10	0.94
Pentadecanoic	0.70	1.17
Palmitic	28.01	28.77
Hexadecanoic	0.42	0.08
Stearic	1.05	2.02
Oleic	1.86	8.47
Linoleic	28.94	32.75
Linolenic	6.42	5.21
Others	25.58	17.78

[A]: Korean shajin (*Condonopsis lanceolata*),
[B]: Chinese shajin (*Adenophora stricta*).

^a Determined as methyl ester with CH_2N_2 by GC and GC-MS.

^b Peak area percentage which was determined by GLC, and those relative concentrations were calculated by Hitachi 833 Chromatoprocessor.

であると認めた。

ヘキサノール: エーテル 95:5 溶出区画: 本溶出区画から Fig. 1 のピーク 11, 58, 60, 67, 75 が、また Fig. 2 のピーク 11, 54, 56, 62, 66 が主要成分として認められた。これらの化合物は GLC による t_R および MS スペクトルが文献値^(4,5)と一致したことによりピーク 11, 11: limonene, ピーク 58, 54: β -farnesene, ピーク 60, 56: α -humulene, ピーク 67, 62: β -selinene, ピーク 75, 66: α -curcumene であると確認した。

ヘキサノール: エーテル 90:10 溶出区画: 本溶出区画から Fig. 1 のピーク 110, 112, 113, 122, 125, 130 が、また Fig. 2 のピーク 106, 108, 119, 122, 129 が主要ピークとして認められた。これら化合物は GLC による t_R および MS スペクトルが標準物質と一致したことによりピーク 110, 106: methyl palmitate, ピーク 112, 108: ethyl palmitate, ピーク 113: farnesol, ピーク 122, 119: methyl linoleate, ピーク 125, 122: methyl linolenate であると確認した。ピーク 130, 129 は韓国産シャジン (ツルニンジン) 揮発性油の主要成分の一つで

Table III. Steam Volatile Constituents Identified in Korean and Chinese Shajin

Compounds	Peak No.	[A] (%)	Peak No.	[B] (%)	Compounds	Peak No.	[A] (%)	Peak No.	[B] (%)
Ethyl acetate	1	0.92 ^a	1	0.22	α -Curcumene	75	0.52	66	0.26
<i>n</i> -Hexanal	5	0.14	5	0.15	2,4-Decadienal	76	0.74	69	0.40
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	10	0.14	9	0.02	Geranyl acetate	77	0.16	70	0.02
Limonene	11	0.01	11	0.09	<i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	79	0.46	71	0.18
<i>trans</i> -2-Hexenal	12	0.01	12	0.10	Neryl acetate	80	0.32	73	0.16
2-Pentylfuran	13	0.01	13	0.10	Benzyl alcohol	82	2.00	75	0.70
<i>n</i> -C ₁₃ H ₂₈	16	0.08	14	0.10	Benzyl <i>n</i> -butylate	83	1.80	76	0.29
<i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀	20	0.11	20	0.08	Benzothiazole	86	0.48	81	0.24
<i>n</i> -Hexanol	22	1.04	21	0.04	<i>n</i> -C ₂₀ H ₄₂	87	1.32	82	0.10
<i>cis</i> -3-Hexenol	24	0.50	22	0.01	2-Acetylpyrrole	89	17.10	85	2.56
<i>trans</i> -2-Hexenol	26	1.12	23	0.12	Phenol	90	0.08	88	2.00
<i>n</i> -C ₁₅ H ₃₂	29	0.09	27	0.06	2-Formylpyrrole	91	1.01	89	0.76
1-Octen-3-ol	30	0.23	28	0.06	<i>n</i> -C ₂₁ H ₄₄	94	0.64	90	0.08
Furfural	31	0.66	29	4.75	Cinnamaldehyde	95	0.64	91	0.29
2-Ethylhexanol	34	0.73	33	0.11	2-Formyl-5-methylpyrrole	98	2.10	93	0.38
2-Acetylfuran	36	0.39	34	0.71	Elemol	99	1.06	95	0.62
Benzaldehyde	39	0.74	36	0.73	<i>m</i> -Cresol	100	0.22	96	0.74
2-Decenal	41	0.32	37	0.56	<i>n</i> -C ₂₂ H ₄₆	105	0.72	98	0.15
Linalool	42	0.99	38	0.17	Guaiacol	109	1.85	105	3.52
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	43	0.01	39	0.03	Methyl palmitate	110	0.01	106	0.01
<i>n</i> -Octanol	44	0.15	40	0.03	<i>n</i> -C ₂₃ H ₄₈	111	0.25	107	0.22
5-Methylfurfural	45	2.37	41	0.82	Ethyl palmitate	112	0.30	108	0.01
Fenchyl alcohol	46	0.01	42	0.01	Paeonol	—	— ^b	110	47.82
2,3,5-Trimethyl-2-cyclopenten-1-ol	47	0.24	44	0.04	Farnesol	113	0.01	—	— ^b
Terpinen-4-ol	50	0.10	47	0.19	<i>n</i> -C ₂₄ H ₅₀	114	0.06	111	0.16
<i>n</i> -C ₁₇ H ₃₆	53	0.56	50	0.04	<i>n</i> -C ₂₅ H ₅₂	120	0.01	117	0.28
Menthol	55	2.59	51	0.87	Methyl oleate	121	1.47	118	0.47
Furfuryl alcohol	56	0.42	52	1.44	Methyl linoleate	122	0.67	119	1.81
Phenylacetaldehyde	57	0.92	53	0.14	3-Butylidene phthalide	124	0.10	120	0.16
β -Farnesene	58	0.01	54	0.15	Methyl linolenate	125	0.01	122	0.20
α -Humulene	60	0.73	56	0.09	<i>n</i> -C ₂₆ H ₅₄	126	0.01	123	0.30
α -Terpineol	63	1.00	57	0.18	<i>n</i> -C ₂₇ H ₅₆	127	0.01	126	0.27
5-Methylfurfuryl alcohol	65	0.73	59	0.16	<i>n</i> -C ₂₈ H ₅₈	128	0.01	127	0.14
β -Selinene	67	0.98	62	0.18	<i>n</i> -C ₂₉ H ₆₀	129	0.10	128	0.01
<i>n</i> -C ₁₈ H ₃₈	68	0.49	63	0.22	Squalene	130	14.51	129	0.01

[A], Korean shajin (*Condonopsis lanceolata*); [B], Chinese shajin (*Adenophora stricta*).^a Peak area percentage which was determined by GLC, and those relative concentrations were calculated by Hitachi 833 Cromato-Processor.^b Not detected.

IR_{max}^{NaCl} cm⁻¹: 2955, 2910, 2850, 1440 (-CH₃, -CH₂-), 1670, 830 (-C=C-), MS *m/z* (%): 410 (M⁺, 1), 137 (11), 95(11), 81(57), 69(100), NMR δ_{TMS}^{DC13} : 1.73 (s, 24 H), 1.97 (bs, 20 H), 3.05 (bs, 6 H) が標準物質と一致したことにより squalene であると認めた。

ヘキサン: エーテル 80:20 溶出区画: Fig.1 のピーク 76, 77, 124 が, また Fig.2 のピーク 69, 70, 120 が

認められ, MS スペクトルが標準物質と一致することによりピーク 76, 69: 2,4-decadienal, ピーク 77, 70: geranyl acetate, ピーク 124, 120 は MS *m/z*(%): 188 (M⁺, 9), 159(100), 146(23), 131(10), 103(21), 77 (11) から 3-butylidene phthalide と推定し標準物質と GLC による *t_R* および MS スペクトルが一致することから確認した。

ヘキサン：エーテル 50：50 溶出区画：Fig. 1 のピーク 22, 30, 34, 36, 42, 45, 46, 47, 50, 57, 63, 86 が, Fig. 2 のピーク 21, 28, 33, 34, 38, 41, 42, 44, 47, 53, 57, 81 が認められ, MS スペクトルが標準物質と一致することによりピーク 22, 21: *n*-hexanol, ピーク 30, 28: 1-octen-3-ol, ピーク 34, 33: 2-ethylhexanol, ピーク 36, 34: 2-acetylfuran, ピーク 42, 38: linalool, ピーク 45, 41: 5-methylfurfural, ピーク 46, 42: fenchyl alcohol, ピーク 47, 44: 2, 3, 5-trimethyl-2-cyclopenten-1-ol, ピーク 50, 47: terpinen-4-ol, ピーク 57, 53: phenylacetaldehyde, ピーク 63, 57: α -terpineol, ピーク 86, 81: benzothiazole であると確認した。

エーテル溶出区画: Fig. 1 のピーク 24, 26, 44, 56, 80, 82, 83, 89, 98 が, Fig. 2 のピーク 22, 23, 40, 52, 73, 75, 76, 85, 93 が認められた。これら化合物は MS スペクトルが標準物質と一致したことによりピーク 24, 22: *cis*-3-hexenol, ピーク 26, 23: *trans*-2-hexenol, ピーク 44, 40: *n*-octanol, ピーク 56, 52: furfuryl alcohol, ピーク 80, 73: neryl acetate, ピーク 82, 75: benzyl alcohol, ピーク 83, 76: benzyl *n*-butylate, ピーク 98, 93: 2-formyl-5-methylpyrrole であると認めた。ピーク 89, 85 は韓国産シャジン (ツルニンジン) 揮発性油の主要成分で MS $m/z(\%)$: 109 (M^+ , 92), 94(100), 66(86) から 2-acetylpyrrole であると推定し, 標準物質と GLC による t_R および MS スペクトルが一致することから確認した。

3. 水酸化ナトリウム可溶部の検討

ツルニンジンおよびトウシャジンの水酸化ナトリウム可溶部については, MS スペクトルを測定した結果, phenol, cresol, guaicol の存在を認めた。さらにトウシャジンの水酸化ナトリウム可溶部を 3. と同様カラムクロマトグラフィーを行い, ヘキサン：エーテル 70：30 溶出区画から白色針状結晶が得られた。本化合物は Fig. 2 のピーク 110 でトウシャジン揮発性油の主要成分であり, mp 47~49°C (未補正), $IR_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 2950(-OH), 1640(>C=O), MS $m/z(\%)$: 166 (M^+ , 49), 151(100), 108(8), 95(11), 65(4), 43(8), $\text{NMR}_{\text{MS}}^{\text{CDCl}_3}$: 2.60(s, 3H, -OCH₃), 3.75 (s, 3H, -COCH₃), 6.40(m, 4H, arom.), 7.60(d, 1H, -OH) から paeonol (2-hydroxy-4-methoxyacetophenone) であると推定し, 標準試料との混融試験および分析データともよく一致したことにより確認した。

4. 炭酸ナトリウム可溶部の検討

ツルニンジンおよびトウシャジンの炭酸ナトリウム可溶部は常法により, ジアゾメタンでメチルエステル化し, GLC による t_R および MS スペクトルにより検索した結果を Table II に示した。いずれの場合もパルミチン酸およびリノレン酸が主成分であった。

以上の結果, 韓国産および中国産シャジン, ツルニンジンおよびトウシャジンの水蒸気揮発性成分を Table III に示した。両揮発油成分のうち含有率 2% 以上のものを挙げるとツルニンジンは 2-acetylpyrrole(17.10%), squalene (14.51%), menthol (2.59%), 5-methylfurfural (2.37%), 2-formyl-5-methylpyrrole (2.10%), benzyl alcohol (2.00%) など全体 40.67% を占めている。トウシャジンは paeonol (47.82%), furfural (4.75%), guaicol (3.52%), 2-acetylpyrrole(2.56%), phenol (2.00%) など全体 60.65% を占めている。2-acetylpyrrole はアスパラガス, ビール, 茶, マッシュルーム, マンゴなどの香気成分の一部としてその存在が確認されており, またココア, コーヒー, アーモンド, ビーナッツなどのローストした食品の主要香気成分として報告されている⁽⁶⁾。今回ツルニンジンおよびトウシャジンに比較的多量に存在することは興味深い。またトウシャジンの主要成分である paeonol はボタン科のボタンビの主成分として存在することが確認されている⁽⁷⁾。去痰, 強壮薬として用いられているキキョウ科植物のシャジンは韓国産 (ツルニンジン) では 2-acetylpyrrole, squalene が, 中国産 (トウシャジン) では paeonol が主要成分であり主成分は異にしている。これらの結果から揮発性成分を検索することにより植物の判別に役立つものと思われる。また香りの特徴は, いずれの場合も土臭い薬香とグリーン臭を有しており, これは 2-acetylpyrrole と少量でも拡散力の強い *cis*-3-hexanol, *trans*-2-hexanol, benzothiazole および 3-butyldiene phthalide によるところが多いと思われる。

要 約

韓国産および中国産 シャジン, ツルニンジン (*Condonopsis lanceolata*) およびトウシャジン (*Adenophora stricta*) の乾燥根を水蒸気蒸留し, 得られた揮発性油を化学的方法, カラムクロマトグラフィー, GLC および機器分析などを用いて各成分の検索を行った。

その結果, Table II および Table III に示した化合物

を確認した。韓国産シャジン（ツルニンジン）の主要揮発性成分は 2-acetylpyrrole, squalene, 中国産シャジン（トウシャジン）の主要揮発性成分は paeonol, furfural であった。

終りに、本研究の発表を許可された長岡香料株式会社に感謝します。

- (1) H. S. Yang, S. S. Choi, B. H. Han, S. S. Kang and W. S. Woo : *J. Pharm. Soc. Korea*, **19**, 209 (1975).
- (2) B. H. Ham, S. S. Kang and W. S. Woo : *J.*

Pharm. Soc. Korea, **20**, 145 (1976).

- (3) B. S. Chung and D. S. Lah : *Korea J. Pharmacog.*, **8**, 49 (1977).
- (4) 仁井暗迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志 : 農化, **52**, 533 (1978).
- (5) 仁井暗迪, 古川 靖, 岩切三雄, 久保田尚志 : 農化, **55**, 37 (1981).
- (6) H. Maarse, C. A. Vissher and S. V. Straten : "Volatile Compounds in Food, Qualitative Data," supplement 3, TNO-CIVO Food Analysis Institute, Netherlands, 1986.
- (7) M. Miyazawa, H. Maruyama and H. Kameoka : *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 2925 (1983).