ノ ー ト

[*Nippon Nōgeikagaku Kaishi*
Vol. 63, No. 2, pp. 181~184, 1989]

数種の柿の葉の揮発性成分

亀岡 弘, 越智浩史, 杉本 淳

宮沢三雄, 梅本和泰*

(近畿大学理工学部応用化学科, *名古屋学院大学
化学研究室)

昭和 63 年 6 月 6 日 受 理

Volatile Oil Constituents of Several
Cultivars of Persimmon Leaves
(*Diospyros Kaki* Thunb.)

Hiromu KAMEOKA, Hiroshi OCHI, Jun SUGIMOTO,

Mitsuo MIYAZAWA and Kazuyasu UMEMOTO*

Department of Applied Chemistry, Faculty of
Science and Engineering, Kinki University,

3-4-1, Kowakae, Higashiosaka 577

*Laboratory of Chemistry, Nagoya Gakuin
University, Kamishinano-cho, Seto 480-12

Four samples used were: dried medicinal herb [A] and fresh leaves of Fuyugaki [B], Fujigaki [C] and Jitsuseisibugaki (Senboro) [D]. The fresh leaves of the latter were collected at Nishikamo, Aichi in October 1986. The volatile oils were obtained by steam distillation with the following yields: [A] 0.05%, [B] 0.02%, [C] 0.02% and [D] 0.02%. The components of the volatile oils were investigated by IR, GC and GC-MS. The volatile oils were composed of alkanes, alcohols, carbonyl compounds, carboxylic acids, esters, phenols and heterocyclic compounds, in which the major common components were *p*-cresol, phenethyl alcohol, hexanoic acid and methyl-4-pentenolate. The eugenol and dihydroactinidiolide found predominantly in [A] oil were minor components of [C] oil. Eugenol content in [C] oil was less than 4% of [A] oil, and dihydroactinidiolide abundant in [A] oil was at a trace level in [C] oil. (Received June 6, 1988)

柿 (*Diospyros Kaki* Thunb.) は、カキノキ科に属し、日本各地および中国では、河南、山東、福建、広東省に

主産しており、その果実は食用とされるため、人工的に栽培も行われている。柿蒂は吃逆（しゃくり）を止めるといわれ⁽¹⁾また葉は生薬として高血圧症の治療に応用されている⁽²⁾。

柿の葉の成分として、ursolic acid⁽³⁾, betulinic acid⁽³⁾, oleanolic acid^(4,5), triterpenic acid および glucose, fructose などが含まれており、果実の柿渋中には、gallic acid, catechins, tannic acid などのフェノール性タンニン様物質、acetylcholine 様物質、glucose, fructose, sucrose などが知られている^(6,7)。しかし柿の葉の揮発性成分についての報告が見られないので、著者らは生薬として、市販されている乾燥した柿の葉のほかに、数種の生葉について、揮発性成分の研究を行った。また甘柿と渋柿との葉の揮発性成分の比較も併せて行い、知見を得たので報告する。

試料の柿の葉は生薬として市販されている乾燥品（種類については不明）[A] 4.2 kg および 1986 年 10 月中旬愛知県西加茂郡にて採集した生葉、富有柿 [B] 4.2 kg, フジ柿（渋柿）[C] 4.0 kg, 実生渋柿（千ぼろ）[D] 4.2 kg をそれぞれ常法により水蒸気蒸留を行った。留出部はエーテルで抽出し、無水硫酸ナトリウムで一昼夜乾燥したのち、窒素気流中エーテルを留去し、揮発性油 [A] 2.4 g (収率 0.05%), [B] 0.90 g (収率 0.02%), [C] 0.98 g (収率 0.02%), [D] 1.00 g (収率 0.02%) を得た。

各揮発性油 0.8 g をそれぞれエーテルで希釈し、炭酸水素ナトリウム可溶部と不溶部とに分別した。可溶部は 5% 塩酸で弱酸性 (pH 5) とし、エーテルで抽出し、酸性部 (S) とした。不溶部はエーテルを留去し、中性部 (含フェノール類) (I) とした。

各試料の画分 (I) は内径 10 mm のガラス管に吸着剤として、Silica gel (Wako-gel 100~200 mesh) を高さ 30 cm まで *n*-ヘキサンを用いて充填したカラムを用い、*n*-ヘキサン、*n*-ヘキサン：エーテル (9:1, 8:2, 5:5), エーテル, メタノールの順に各 100 ml を用いて、展開溶出を行った。

画分 (S) は、ジアゾメタンによりメチルエステルとした。

各試料の画分 (I) と (S) の分別量およびカラムクロマトグラフィーによる分画量については、Table I に示す。

画分 (I) の各溶出区画および画分 (S) については、

Table I. Yield of Acidic and Neutral Volatile Oils from [A],[B],[C] and [D].
[A], Dried medicinal herb; [B], Fuyugaki; [C], Fujigaki; [D], Jitsuseishibugaki (Senboro).

	[A] g	[B] g	[C] g	[D] g
Fraction (S)	0.05	0.07	0.07	0.04
Fraction (I)	0.70	0.68	0.69	0.72
Hexane	Tr*	0.01	0.01	0.03
Hexane : Ether 9 : 1	0.29	0.21	0.17	0.27
Hexane : Ether 8 : 2	0.17	0.14	0.16	0.16
Hexane : Ether 5 : 5	0.13	0.07	0.09	0.08
Ether	0.05	0.05	0.07	0.04

Tr* < 0.01

ガスクロマトグラフィー (GC) およびガスクロマトグラフィー-質量スペクトル (GC-MS) を主として用い、揮発性成分の検索を行った。

分析用 GC は、島津 GC-2 D 型 (FID), カラムは、Thermon 600 T FFS (ϕ 0.24 mm $\times$ 50 m), キャリアガスは N_2 0.6 ml/min を用いた。測定温度は 80~210°C, 4°C/min 昇温である。

GC-MS は、日本電子 JMS-HA 100 高性能分析計を用い、EI 法により 70 eV で測定した。またデータ処理

には、日本電子 JMA-DA 5000 を使用した。GC-MS の GC 部分については、分析用 GC と同じカラムを使用し、キャリアガスは He 1.0 kg/cm², 測定温度は 80°C, 2分保持後 4°C/min 昇温で 215°C まで測定した。

赤外吸収スペクトル (IR) は、日本分光 IRA-1 型により KBr セルを用い、液膜法により測定した。

物質の同定は、GC-MS の測定結果および、マススペクトルデータ集^(9~11)との比較、ならびに標準物質との GC による保持時間の比較により行った。

各揮発性油の GC を Fig.1 に示す。

Fig.1 より少なくとも [A] では 90 成分, [B] では 104 成分, [C] では 92 成分, [D] では 99 成分の存在が認められ、また各揮発性油に $IR_{\nu_{max}}(KBr)cm^{-1}$ 3400 ($-OH$), 2900, 1720 ($>C=O$), 1380, 1260, 1070 ($C-O$), 760 などの吸収が見られた。

主要成分の検討 Fig.1 に示したガスクロマトグラムのうち, [A],[B],[C],[D]に共通な成分として, Peak No. 27 は、弱アルカリ処理を行った後の画分 (I) に現れなかったことにより、有機酸であると考えられる。そこで画分 (S) のメチルエステル化したものを標準物質の GC の t_R との比較ならびに GC-MS m/z 116 (M^+), 73, 60 (100%), 41 から hexanoic acid である

Fig. 1. Gas Chromatograms of the Steam Volatile Oils in Persimmon Leaves. Column: Thermon 600 TFFS (ϕ 0.24 mm $\times$ 50 m), Temp. programmed 80~210°C (4°C/min.), Inj. temp. 240°C, Det. temp. 240°C, Carrier gas N_2 , 0.60 ml/min. [A], Dried medicinal herb; [B], Fuyugaki; [C], Fujigaki; [D], Jitsuseishibugaki (Senboro)

ことを確認した。次に Peak No. 30 は GC-MS m/z 108 (M^+ , 100%), 91, 79, 51 から *p*-cresol, また Peak No. 31 も同様に m/z 122 (M^+), 104, 91 (100%), 77, 65 から phenethyl alcohol であり, さらに Peak No. 35 は m/z 114 (M^+), 99, 81, 73 (100%), 60, 43 から methyl-4-pentenoate であることを確認した。

次に各試料の成分については, [A] では, *n*-ヘキサン: エーテル (8:2) 溶出区画のうち主成分として溶出する Peak No. 14 は linalool, Peak No. 19 は β -cyclocitral であり, また *n*-ヘキサン: エーテル (5:5) 区画に溶出する Peak No. 24 は methyl salicylate, Peak

No. 45 は vanillin であると確認した。[B] では Peak No. 1 は *n*-ヘキサン: エーテル (9:1) に溶出し, GC-MS より 2-hexenal, Peak No. 5 は 3-hexen-1-ol, Peak No. 18 は terpinen-4-ol と確認した。[C] では, Peak No. 9 は m/z 170 (M^+), 111, 94, 81, 68, 59 (100%), 55, 43 より *cis*-linalool oxide (Furanoid), Peak No. 22 は α -terpineol, [D] では Peak No. 7 は 2-butoxy ethanol, Peak No. 13 は benzaldehyde と確認した。

試料による特徴成分は, Peak No. 41 eugenol で, これは各揮発性油に共通でありながら [A] と [D] に多

Table II. Volatile Components in Persimmon Leaves. [A], Dried medicinal herb; [B], Fuyugaki; [C], Fujigaki; [D], Jitsuseishibugaki (Senboro).

Peak No.	Components	[A] Area (%)	[B] Area (%)	[C] Area (%)	[D] Area (%)	Peak No.	Components	[A] Area (%)	[B] Area (%)	[C] Area (%)	[D] Area (%)
1	2-Hexenal	0.27	4.03	0.97	3.13		hydro-2 <i>H</i> -pyrano-3-ol				
2	6-Methyl-5-hepten-2-one	0.12		0.22		24	Methyl salicylate	1.42	0.54		0.67
3	<i>n</i> -Hexanol	0.41	1.65	0.67	1.06	25	α -Methyl benzylalcohol		0.53		0.51
4	4-Hexen-1-ol	0.75			2.70	26	Octadecane	1.19			
5	3-Hexen-1-ol		3.70	2.18		27	Hexanoic acid	3.84	8.97	8.89	4.36
6	2-Hexen-1-ol		0.02			28	α -Ionone	0.17			1.26
7	2-Butoxy ethanol			0.47	0.81	29	Geranylacetone	0.72	0.10	0.93	
8	1-Hepten-3-ol		0.26			30	<i>p</i> -Cresol	7.32	6.48	11.50	7.67
9	<i>cis</i> -Linalool oxide (Furanoid)	0.27		1.29	0.44	31	Phenethyl alcohol	3.11	3.16	5.16	4.56
10	2,3,3-Trimethyl-1,4-pentadiene			1.06		32	Cyclohexyl butyrate			2.28	1.01
11	2-Ethyl-1-hexanol	0.04	0.36	0.57	0.53	33	β -Ionone	1.48	0.77		0.86
12	3-Methyl-2-cyclohexenone	0.24	0.92	0.58	0.35	34	Benzisothazole	1.79			
13	Benzaldehyde	0.17	0.67	0.47	1.02	35	Methyl-4-pentenoate	5.23	11.60	24.03	11.62
14	Linalool	1.64	0.66	2.87	1.55	36	Methyl-3-methyl benzoate			0.75	
15	Longifolene	Tr*				37	Glycerol triacetate			1.60	0.70
16	5-Acetyl-2-methylfuran	0.25		0.20		38	Eicosane	1.13			
17	4-Hydroxy-4-methyl-cyclohexanone	0.09				39	Heneicosane	0.38			
18	Terpinen-4-ol	0.08	0.53	0.20	1.23	40	Nonadecanone	1.15			
19	β -Cyclocitral	1.44	1.01	0.60		41	Eugenol	7.63	2.83	0.29	7.43
20	Phenyl acetaldehyde			2.16	1.26	42	Methoxy acetophenone			0.11	
21	Furfuryl alcohol			0.89		43	Dihydroactinidiolide	5.42	0.90	Tr*	2.41
22	α -Terpineol	0.85	0.75	2.28	1.70	44	Dihydro benzofuran	0.68	0.96	Tr*	
23	2,2,6-Trimethyl-6-vinyltetra-			0.43	1.82	45	Vanillin	0.53			
						46	Nonyl phenol	0.31			

Tr* < 0.01.

く含まれているが、[D]と同じ渋柿である[C]は、[D]の約4%程度ときわめて含有量が少なく、甘柿である[B]と比較しても約10%とその含有量に差が見られた。また[A]のPeak No.43はdihydroactinidiolide⁽⁸⁾で、この化合物も[A]に多く存在していたが、同じ渋柿の[C]、[D]でもかなり含有量に差が見られた。

甘柿と渋柿の葉の揮発性成分の比較：甘柿と渋柿の葉の揮発性成分の比較を行ってみると、*cis*-linalool oxide (Furanoid)は甘柿[B]にまったく認められなかったが、[C]、[D]には多少なりとも認められた。また[B]の α -terpineolの含有量は[C]に対して約30%、[D]に対して約50%と少なく、このように、モノテルペンアルコールとその誘導体では、甘柿の葉よりむしろ渋柿の葉の揮発性油中に多く存在していることが判明した。しかし、2-hexenal, *n*-hexanol, 3-hexen-1-ol, hexanoic acidのようなC₆の直鎖アルデヒド、アルコール、カルボン酸などは、甘柿の葉の揮発性油中に多く認められた。

またフェノール性化合物であるPeak No.45 vanillinは[A]だけに少量認められただけで、[B]、[C]、[D]にはまったく認められなかった。しかし、*p*-cresolはすべてに認められ、その含有量もきわめて多く、とくに[C]は[B]の2倍も存在していた。さらにeugenolはすべてに存在が確認された。

渋柿[C]と[D]の比較：methyl-4-pentenoateは同じ渋柿[C]、[D]共に多量に存在しており、とくに[C]では約24%ときわめて多量で[D]の2倍以上にもなっている。しかしeugenolでは逆に4%以下と同じ渋柿でありながら、かなり成分組成に差が見られた。[C]、[D]は採集時期も場所もほぼ同一であることより、揮発性油中の成分がかなり異なるものもあり、これはそれぞれの葉に特有なものではないかと考えた。しか

し[A]については、種類が不明なので、甘柿と渋柿、渋柿同志の葉の揮発成分の観点からの比較はできなかった。

画分(S)については、hexanoic acidがすべてに確認されたが、その他の酸についての検討は今回行わなかった。

また、柿の葉の揮発性成分中にフェノール性の成分が含まれるのは、柿渋中の各種タンニン類、タンニン様成分と生合成上の関連を示すものではないかと考えられる。

Table II に各成分と含有率を示す。

- (1) 難波恒雄：「原色和漢薬図鑑(上)」，保育社，1986，p.294.
- (2) 刈米達夫：「和漢生薬」，広州書店，1971，p.83.
- (3) 松浦 信，飯沼宗和：薬誌，**97**，452 (1971)。
- (4) R. K. Gupta and R. D. Tiwari : *Indian J. Chem.*, **2**, 129 (1964).
- (5) W. H. M. Wimalaseela Herath, Nimal D. S. Rajasekera, M. Uvais S. Sultanbawa, G. Percy Wannigama and Sinnathamby Balasubramaniam : *Pytochemistry*, **17**, 1007 (1978).
- (6) 平井俊次，六波羅明香：農化，**60**，521(1984).
- (7) 平井俊次，山崎喜美江：日食工誌，**31**，24 (1984).
- (8) T. Sakan, S. Isoe and S. Be Hyeon : *Tetrahedron Lett.*, **17**, 1623 (1967).
- (9) E. Stengagen, S. Abrahamsson and F. W. McLafferty : "Registry of Mass Spectral Data," Vol. 1-4, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- (10) "Eight Peak Index of Mass Spectra Third Edition," The Mass Spectrometry Data Center, 1983.
- (11) "EPA/NIH Mass Spectral Data Base," Vol. 1-4 (1978), Supplement 1, NSRDS-NBS 60, Suppl. 1 (1980), Supplement 2, NSRDS-NBS-63, Suppl. 2, 1983.