薬学雑誌
YAKUGAKU ZASSHI
106 (1) 17—21 (1986)

各地産植物精油に関する研究 (第 47 報) 日本産ニッケイの精油成分²⁾

藤田眞一

武庫川女子大学教育

Miscellaneous Contributions to the Essential Oils of Plants from Various
Territories. XLVII.¹⁾ On the Components of Essential Oils
of *Cinnamomum sieboldii* MEISN.

SHIN-ICHI FUJITA

Department of Education, Mukogawa Women's University, Ikebiraki-cho,
Nishinomiya, Hyogo, 663, Japan

(Received July 1, 1985)

The essential oils from leaves and rootlets of *Cinnamomum sieboldii* MEISN. [= *C. loureirii* auct. Jap. non NEES] (Lauraceae) were examined by using gas chromatography, gas chromatography-mass spectry and infrared. The abundant existence of linalool (20.6—37.4% in the oils), cinnamaldehyde (10.0—25.9%), citral-a (5.5—11.9%), citral-b (2.9—5.8%) 1,8-cineole (2.0—8.2%), and geraniol (1.3—3.3%) was characteristic of the leaves oils (samples I—IV). While, rootlet oils (samples I and II) contain cinnamaldehyde (69.1 and 81.0% in the oils respectively), coumarin (7.8 and 1.1%) and camphor (8.4 and 1.0%) predominantly.

Keywords—*Cinnamomum sieboldii*; Lauraceae; essential oil; cinnamaldehyde; linalool

ニッケイ *Cinnamomum sieboldii* MEISN. (= *C. loureirii* auct. Jap. non NEES) は日本の暖地に栽植されるクスノキ科 (Lauraceae) の常緑高木である。³⁾ このものは享保年間 (1716—1735) に中国から渡来したものといわれ、生薬には本植物の樹皮及び根皮を採り、芳香性健胃薬などに用いられる。細根の根皮はチリチリ (縮々) と総称し、香味は最も優れている。⁴⁾

日本産ニッケイの精油成分に関しては、すでに Asakawa ら⁵⁾ の愛媛県産の材及び根部、亀岡ら⁶⁾ の和歌山県産の根皮についての報告があり、古くには山下ら、⁷⁾ 慶松⁸⁾ の報告もある。なお、これらの文献では日本産ニッケイの学名に *Cinnamomum loureirii* NEES を当てているが、この学名は元来インドシナ半島自生種に相当するもので、日本産ニッケイの種としての位置付けが充分でなく誤解を生じている。^{4, 9)}

Cinnamon の精油については古くから数多くの報告があるが、それらの大部分は商品学的見地からの成分検索であり、現在に至ってもそれらの識別は充分でない。

著者はクスノキ属植物の化学分類学的見地から、わが国各地に栽植されているニッケイの精油成分について詳細な検索を行ったのでここに報告する。

試料は各地に栽植¹⁰⁾されているものから直接枝葉部及び細根部を採取し、常法通り水蒸気蒸留によって精油を得た。各試料の採油状況及び成分検索結果は Table I 及び Table II にまとめて示した。

日本産ニッケイ試料木 I, II, III 及び IV の枝葉部 (主として葉部からなる) の精油の特徴は linalool 20.6—37.4%, cinnamaldehyde 10.0—25.9%, citral-a (geranial) 5.5—11.9%, citral-b (neral) 2.9—5.8%, 1,8-cineole 2.0—8.2%, geraniol 1.3—3.3% などを含むことである。一方、細根部 (試料木 I 及び II) の精油は cinnamaldehyde 69.1—81.0%, coumarin 1.1—7.8%, 及び camphor 1.0—8.4% を主成分として含むことが特徴であり、葉部の組成 (%) と大きく異にする。これらは文献^{5, 6, 8)} ともあわせて、日本産ニッケイの共通した特徴である。

なお、試料木 V (東京都八丈島産) の枝葉部の精油の特徴は前述 (試料木 I—IV) の主要成分のほか, methyl-eugenol 24.2%, eugenol 7.1%, citronellol 4.9%, citronellal 3.2% などを含むことなど大差があり, さらに葉の大きさも他の試料木のそれらより若干小さいことなどから, 日本産ニッケイとは別系統のものと考えられる.¹¹⁾

今回の日本産ニッケイの精油の検索ですでに報告のある 23 成分のほかに, 新たに 60 成分を確認同定した.

TABLE I. The Materials and the Essential Oils Obtained

Samples	I			II		III	IV	V
Locality (a garden-tree)	Nishinomiya, Hyogo Pref.			Hata, Kochi Pref.		Mine, Yamaguchi Pref.	Tsushima Is. Nagasaki Pref.	Hachijo Is. Tokyo Pref.
Diameter of the trunk (cm)	15			50		25	30	60
Part of the plant	Leaves	Branchlet	Rootlet	Foliage	Rootlet	Foliage	Foliage	Foliage
Length of a twig (cm)	45			40	—	45	31	35
Average size of leaves (mm)	130×35	—	—	87×37	—	106×39	110×36	80×25
Leaves (%)	(77)	—	—	67	—	78	82	69
Branchlet (%)	—	(23)	—	33	—	22	18	31
Weight of the used material (g) (II—V: half dried)	900	270	235	950	470	2200	200	4200
Weight of the obtained oil (g)	1.40	0.30	1.44	6.30	2.40	8.40	1.30	35.1
Yield of the oil (%)	0.16	0.11	0.61	0.66	0.51	0.38	0.65	0.84
$[\alpha]_D^{25}$ $c=2.0$ in EtOH	-1.5°	—	+12.2°	+5.1°	+11.0°	+4.9°	+8.5°	+7.3°

TABLE II. Components of the Essential Oils of *Cinnamomum seiboldii* (%)

Peak ^{a)} No.	Component	Retention time (min)	I Leaves	I Bran- chlet	I Root- let	II Foli- age	II Root- let	III Foli- age	IV Foli- age	V Foli- age	Method of identifi- cation
1	Acetone	11.3	0.1	+ ^{b)}	—	+	+	0.3	0.1	+	GC, MS
2	Ethyl acetate	11.9	+	+	+	+	+	+	+	—	GC, MS
3	Ethyl alcohol	12.2	0.1	0.1	0.1	+	+	+	+	0.1	GC, MS
4	2-Methyl-3-buten-2-ol	13.7	0.2	+	—	0.1	—	0.4	0.6	0.1	GC, MS
5	α -Pinene ^{c)}	14.3	0.1	+	0.3	0.1	—	0.5	+	0.8	GC, MS
6	α -Fenchene (?)	15.2	—	—	2.3	—	+	—	—	—	GC
7	Camphene ^{c)}	15.4	0.1	0.1	0.1	+	—	0.3	—	0.4	GC, MS
8	?	16.0	0.1	+	—	+	—	—	—	—	
9	β -Pinene ^{c)}	16.5	0.1	0.1	0.5	0.1	+	0.5	+	0.5	GC, MS
10	Sabinene	16.7	0.1	—	+	—	—	+	—	0.1	GC
12	β -Myrcene	17.8	+	0.1	+	0.1	+	0.1	0.1	0.1	GC
13	α -Phellandrene	18.3	—	—	+	—	—	0.1	—	0.7	GC
16	α -Terpinene	19.1	—	—	0.1	—	—	+	—	+	GC
17	Limonene ^{c)}	19.6	0.1	0.2	1.0	+	0.1	0.2	0.1	0.1	GC, MS
18	1,8-Cineole ^{c)}	20.0	3.6	3.5	1.8	4.2	1.3	8.2	2.0	4.3	GC, MS, IR
21	γ -Terpinene	21.4	+	0.2	+	+	+	0.2	—	+	GC
24	<i>p</i> -Cymene ^{c)}	22.6	0.1	+	0.2	0.1	+	0.5	+	2.3	GC, MS, IR

TABLE II. (Continued)

Peak ^{a)} No.	Component	Retention time (min)	I Leaves	I Bran- chlet	I Root- let	II Foli- age	II Root- let	III Foli- age	IV Foli- age	V Foli- age	Method of identifi- cation
26	Terpinolene	23.2	+	+	+	—	—	+	—	+	GC
31	6-Methyl-5-hepten-2-one	25.1	0.4	+	+	0.6	+	1.0	0.5	0.3	GC, MS, IR
35	<i>cis</i> -3-Hexen-1-ol	26.9	0.2	+	+	0.1	+	0.2	+	0.1	GC, MS
37	<i>trans</i> -2-Hexen-1-ol	28.0	+	—	—	+	—	+	+	—	GC
39	Fenchone	28.5	+	—	0.3	0.1	0.2	+	—	+	GC
42	Acetic acid	30.0	+	0.4	—	+	—	0.2	+	+	GC
43	<i>trans</i> -Linalool oxide	30.5	1.2	0.8	+	1.3	0.2	3.8	1.6	0.1	GC, MS, IR
46	<i>cis</i> -Linalool oxide	32.1	1.0	0.8	+	1.3	0.2	3.7	1.5	0.1	GC, MS, IR
48	Citronellal	32.9	+	+	0.1	+	—	—	—	3.2	GC, IR
52	α -Copaene ^{e)}	34.5	4.1	1.0	+	0.8	+	0.1	3.9	+	GC, MS
53	Benzaldehyde ^{e)}	35.0	0.5	0.3	0.1	0.3	0.4	0.9	0.3	0.2	GC, MS
54	Camphor ^{e)}	35.2	0.2	0.2	8.4	0.1	1.0	0.1	0.4	1.0	GC, IR
56	Linalool ^{e)}	36.0	20.6	13.5	1.3	26.6	6.0	37.4	26.2	22.9	GC, MS, IR
60	<i>neo</i> -Isopulegol	37.8	+	+	0.3	+	0.4	+	+	0.4	GC, IR
63	Bornyl acetate ^{e)}	38.8	1.2	1.6	0.4	0.5	0.3	1.0	0.5	0.4	GC, MS, IR
64	Terpinen-4-ol	39.4	0.5	0.5	0.4	0.3	0.4	0.8	0.8	0.5	GC, MS, IR
65	<i>trans</i> - α -Bergamotene ^{e)}	39.8	0.5	0.1	+	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2	MS
67	β -Caryophyllene ^{e)}	40.6	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	2.3	GC, MS
69	α -Himachalene	41.3	0.3	0.3	—	0.1	—	0.1	0.2	0.1	MS
74	Citronellyl acetate	43.1	0.1	0.1	+	0.1	+	0.1	0.1	1.6	GC, IR
75	Salicylaldehyde	43.4	0.3	0.3	+	0.2	0.1	0.3	0.2	—	GC, MS
76	Citral-b (Neral)	44.1	3.1	0.2	+	5.8	0.1	2.9	5.7	1.4	GC, MS, IR
77	α -Terpineol ^{e)}	44.6	0.9	1.3	0.9	1.2	1.0	1.6	1.3	1.6	GC, MS, IR
78	α -Humulene	44.8	0.3	0.7	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	GC
79	α -Terpinyl acetate	45.3	0.4	0.1	—	0.2	—	1.2	0.4	+	GC
80	γ -Muurolene	45.6	0.6	1.1	+	0.2	+	0.1	0.3	0.2	GC, MS
81	?	46.1	0.2	0.1	+	+	+	+	0.1	0.2	
83	Citral-a (Geranial)	46.7	5.7	0.4	0.1	11.9	0.2	5.5	11.3	3.7	GC, MS, IR
84	α -Zingiberene	47.2	0.2	+	—	+	+	+	+	0.3	MS
85	β -Bisabolene ^{e)}	47.6	1.5	1.2	+	1.2	0.1	0.2	0.5	0.3	GC, MS
87	Geranyl acetate	48.3	2.4	0.4	0.1	1.8	0.5	3.6	0.7	0.2	GC, MS
88	Citronellol	48.4	0.1	0.3	0.1	0.1	0.2	0.1	+	4.9	GC, IR
89	Hydrocinnamaldehyde ^{e)}	48.9	0.1	+	0.1	0.1	1.5	0.1	0.1	+	MS
90	δ -Cadinene	49.3	1.1	1.9	0.2	0.3	0.4	+	0.6	0.8	GC, MS
91	γ -Cadinene	49.5	0.1	0.1	+	0.1	0.1	+	0.2	0.1	GC
92	α -Curcumene ^{e)}	49.8	1.5	0.7	+	1.5	0.1	0.4	0.8	0.6	MS
93	Nerol	50.0	+	0.1	—	—	+	+	+	+	GC, MS
96	α -Cadinene	51.0	0.1	0.1	+	+	+	+	+	+	GC, MS
98	<i>p</i> -Cymen-8-ol	51.6	0.1	0.1	+	+	+	+	+	+	GC, MS
99	Geraniol	52.4	3.1	0.7	0.1	1.3	0.1	3.3	1.4	0.5	GC, MS, IR
100	Calamenene	52.9	0.2	0.4	+	0.1	+	0.1	0.2	0.1	GC, MS
102	Safrole	54.1	+	+	+	+	+	+	0.2	+	GC, MS
104	<i>p</i> -Vinylbenzaldehyde	54.7	+	+	0.7	0.9	0.2	+	+	+	MS
108	3,7-Dimethyl-3,6-dihydroxy- 1,7-octadiene	56.5	0.2	0.1	+	0.3	+	0.5	0.4	0.2	GC, MS
109	α -Calacorene	57.1	0.3	0.4	+	0.4	+	0.3	0.5	0.1	GC, MS
113	?	58.3	0.1	0.3	+	+	0.1	0.1	—	—	
117	Caryophyllene oxide	60.8	0.6	0.1	+	0.5	0.1	0.3	0.1	0.1	GC, MS
118	Methyleugenol ^{e)}	61.3	+	+	—	+	+	+	+	24.2	GC, IR
120	Cinnamaldehyde ^{e)}	62.6	22.8	37.3	69.1	25.9	81.0	10.0	19.8	2.3	GC, MS, IR

TABLE II. (Continued)

Peak ^{a)} No.	Component	Retention time (min)	I Leaves	I Bran- chlet	I Root- let	II Foli- age	II Root- let	III Foli- age	IV Foli- age	V Foli- age	Method of identifi- cation
121	Nerolidol	63.6	0.1	+	—	+	—	0.1	0.1	+	GC, MS
124	C ₁₅ H ₂₆ O (M ⁺ : 222)	64.6	0.1	0.4	—	+	—	+	0.1	+	MS
126	<i>epi</i> -Cubenol	65.4	0.1	0.4	—	+	—	+	0.1	0.1	GC, MS
127	Elemol	65.9	0.6	0.3	—	0.2	+	0.3	0.9	0.2	GC
128	?	66.5	0.1	0.2	—	+	+	0.1	0.2	0.1	
133	Spathulenol	69.1	1.6	0.6	—	0.7	+	1.1	2.8	2.4	GC, MS, IR
136	Cinnamyl acetate ^{c)}	70.7	1.1	3.7	0.5	0.2	0.7	0.2	0.1	0.1	GC, MS, IR
137	Eugenol ^{c)}	71.3	1.4	0.6	1.0	1.3	0.3	1.3	2.5	7.1	GC, MS, IR
140	T-Cadinol	73.0	0.3	0.3	—	+	—	0.1	0.1	0.2	GC, MS
141	?	73.7	0.1	0.1	—	+	+	—	0.2	+	
142	T-Muurolol	74.4	0.2	0.6	—	0.1	+	+	+	0.1	GC, MS
143	?	74.9	+	+	—	+	—	0.1	0.3	0.2	
144	δ -Cadinol	75.5	0.2	0.4	—	0.1	+	0.1	0.2	+	GC, MS
146	C ₁₅ H ₂₄ O (M ⁺ : 220)	77.2	0.3	0.2	—	+	—	0.1	0.3	+	MS
147	?	77.8	0.1	+	—	0.4	+	—	+	0.3	
148	α -Cadinol	78.6	0.3	0.5	—	+	+	0.1	0.6	0.1	GC, MS
149	?	79.4	—	+	—	—	—	—	—	1.2	
150	Pimaradiene ^{d)} (C ₂₀ H ₃₂)	80.0	0.1	0.1	+	+	—	+	+	+	MS
151	C ₁₅ H ₂₆ O (M ⁺ : 222)	80.6	0.1	+	—	+	—	0.1	0.5	+	MS
152	Cinnamyl alcohol ^{c)}	82.0	0.3	5.3	0.6	0.2	0.4	0.2	0.2	+	GC, MS
153	?	82.8	+	0.6	—	—	—	—	—	—	
154	Sandaracopimaradiene ^{d)} (C ₂₀ H ₃₀)	83.9	2.8	2.8	—	0.3	+	0.4	1.4	0.1	MS
156	?	85.4	0.1	—	—	+	+	0.1	0.2	+	
159	Chavicol (<i>p</i> -Allyl phenol)	88.2	0.8	0.5	+	0.3	+	0.3	0.4	0.4	GC, MS
160	an acid	90.0	0.1	—	—	0.5	—	0.6	0.2	0.2	
164	Farnesol	94.5	0.3	0.1	—	0.1	—	0.2	0.2	0.1	GC, MS
165	?	96.0	0.2	0.2	—	0.1	—	0.1	0.2	+	
166	Isopimaradiene ^{d)} (C ₂₀ H ₃₂)	97.3	0.1	1.0	—	+	—	+	0.1	0.2	MS
168	?	100.0	+	—	—	+	0.1	+	0.5	—	
169	?	101.1	0.1	—	—	+	—	0.3	+	—	
170	Coumarin	102.8	1.1	0.5	7.8	0.2	1.1	0.2	0.1	0.3	GC, MS, IR
176	C ₂₀ H ₃₂ (M ⁺ : 272)	113.1	0.1	+	—	0.1	—	—	+	+	MS
178	?	118.0	0.1	0.4	—	+	—	—	+	—	
179	Dihydroabietane ^{d)} (C ₂₀ H ₃₀)	120.2	0.5	0.7	—	0.1	—	0.1	0.3	0.1	MS
186	?	135.8	+	0.8	—	0.1	—	—	—	—	
188	?	147.8	0.2	1.2	—	—	0.1	—	0.1	1.0	
190	Phytol	165.0	0.5	0.1	—	+	—	—	—	+	GC, MS
193	?	191.0	0.1	1.5	—	—	—	+	0.1	—	
195	?	201.0	0.4	—	—	—	—	—	—	—	
197	?	224.0	0.4	0.6	—	0.5	—	0.5	0.3	0.2	

a) GC: PEG20M (WCOT, glass capillary column, 0.28 mm i.d. $\times$ 50 m), temp. programmed 70—180°C at 2°C/min, Shimadzu GC-4CPTF type. b) The symbol “+” represents “trace amounts”. c) Previously identified in Lit.^{5,6)} d) Components tentatively identified.

実 験 の 部

試料木 I——兵庫県西宮市武庫川女子大学薬学部薬草園標本樹。II——高知県幡多郡大方町栽植品。III——山口県美祢市重安町栽植品。IV——長崎県下県郡対島厳原町栽植品。V——東京都八丈島中之郷栽植品。

各試料木の胸高直径、採取部位、枝葉部の長さ、葉部及び枝部との割合、葉の大きさ、試料量 (I: 生試料, II—V: 半乾燥品)、水蒸気蒸留による収油量、収油率及び $[\alpha]_D$ は Table I にまとめて示した。

試料油の検索 各試料油の成分確認にはガスクロマトグラフィー (GC: PEG-20M, WCOT ガラスキャピラリーカラム, 50 m×0.28 mm i.d., カラム温度 70→180°C, 2°C/min 昇温, FID, Shimadzu GC-4CPTF 型使用) によった. なお, 成分の組成 (%) の算出はデータ処理装置 (Shimadzu C-R1A) による値を用い, 小数点以下2位を四捨五入して Table II にまとめて示した. 表中の+記号は 0.04—0.01% の微量成分である.

各成分の同定確認には主として試料油 I (葉部) の GC-MS (測定条件: 上記同様 PEG-20M, 50 m×0.28 mm i.d., 80→220°C, 2°C/min 昇温, Hitachi RMU-6M) によった. なお, 各成分の同定はマスペクトル (MS)¹²⁾ と GC の保持時間 (t_R) を既知標品のそれらと比較した.

さらに, 試料油 V は Widmer 分留管を用いて減圧分留し, 低沸点部及び高沸点部に分けた. 各部は Al_2O_3 (300 mesh) を用いるカラムクロマトグラフィーによって炭化水素部及び含酸素化合物とに大きく分離し, それぞれの油分の主要成分は PEG-6000 (30%), 3 m×3 mm i.d. カラムを用いるガスクロマトグラフィーによってガスクロ分取し, その赤外線吸収スペクトルと既知標品のそれと比較同定した.

謝辞 本研究にあたり, GC-MS を測定していただいた小川香料株式会社中央研究所に深謝致します.

引用文献及び注

- 1) 第46報: 藤田眞一, 浅見 美, 野崎和子, 農化, **54**, 1251 (1980).
- 2) 本報の一部は日本化学会第25回香料・テルペン及び精油化学に関する討論会にて発表, 山口, 1981年10月.
- 3) 大井次三郎, “日本植物誌,” 改訂新版, 至文堂, 東京, 1972, p. 653; 北村四郎, 村田 源, “原色日本植物図鑑 木本編 II,” 保育社, 大阪, 1979, p. 201.
- 4) 刈米達夫, “和漢生薬,” 広川書店, 東京, 1971, p. 228.
- 5) Y. Asakawa, T. Komatsu, S. Hayashi, T. Matsuura, *Flavor Ind.*, **2**, 114 (1971).
- 6) 亀岡 弘, 大木克二, 平尾子之吉, 近畿大学理工学研究報告, **10**, 47 (1975).
- 7) 下山順一郎, 平野一貫, 薬誌, **10**, 155 (1890).
- 8) 慶松勝左衛門, 薬誌, **26**, 105 (1906).
- 9) 新田あや, 薬誌, **104**, 261 (1984); E. D. Merrill, *Trans. Am. Philos. Soc.*, **24**, II, 164 (1935); K. C. Allen, *J. Arn. Arb.*, **20**, 52 (1939); 大田長世, 生薬, **11**, 26 (1957).
- 10) 試料木のほとんどが庭木であり, 生薬としては利用されていない.
- 11) 精油中の cinnamaldehyde の含率 2.3% と他の試料木に比して小さい. ヤブニッケイ (*C. japonicum* SIEB.) との交雑種とも考えられる.
- 12) E. Stenhagen, S. Abrahamsson, F. W. McLafferty, “Registry of Mass Spectral Data,” John Wiley & Sons, New York, 1974; E. von Sydow, K. Anjou, G. Karlsson, “Mass Spectral Data of Terpenes,” SIK-Rapport, No. 279, 1970.