

琉球大学学術リポジトリ

ガスクロマトグラフィーによるみつばはまごうの葉の精油の分析 — そのモノテルペノイドについて —

| | |
|-------|---|
| メタデータ | 言語: 出版者: 琉球大学文理学部 公開日: 2011-11-22 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 外間, 宏三, Hokama, Kozo メールアドレス: 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/20.500.12000/22407 |

ガスクロマトグラフィーによる みつばはまごうの葉の精油の分析

そのモノテルペノイドについて

外 間 宏 三

Analysis of Essential Oils in Leaves of *Vitex trifolia*, L. by Gas Chromatography. ... On the Monoterpenoids.

Kozo HOKAMA

Summary

The essential oil (this will hereafter be referred to as HE) obtained by steam distillation of leaves and branchlets of *Vitex trifolia*, L. (so-called Mitsuba-Hamago or Tachi-Hamago) was removed fatty acids and phenols containing in it by washing with alkali solution and carried out as the following methods.

- a) Fractional Distillation
- b) Gas Chromatography
- c) Infra-Red Spectroscopy

As the result, the next facts were known.

- (1) The HE was separated into twelve fractions.
- (2) Monoterpenoids, such as α -Pinene, β -Pinene and Limonene, are contained in the HE as main components.

These substances were identified by a comparison of their Gas Chromatography and IR Spectra with those of pure reference compounds.

- (3) The distilled fractions, HE 7,8~HE 10, seem to be alcohol, Ketone and ester (acetate) of monoterpenoids.
- (4) Considering the b. p., 130-140°C/14mmHg, the distilled fractions, HE 11 and HE 12, seem to be sesquiterpenoids, $C_{15}H_{24}$.
- (5) In a paper,⁽¹⁾ the author Shinozaki reported that the essential oil extracted from *Vitex trifolia*, L. var. *ovata* Makino produced in Ogasahara islands contains Camphene. However, the Camphene did not be contained in our HE.

1. 緒 言

みつばはまごうは、クマツヅラ科の植物で一名たちはまごうとも称し沖縄地方ではホーガーギーと呼ばれている。沖縄地方では山野や畑の畦等に自生してありふれた植物である。太い杖や短い樹幹をもった小さな灌木様の喬木になり、葉は複葉で3つ乃至1つの小葉を持っていて約5乃至10cmの長さをもち表面は緑色、裏面は灰白色で氈毛を持っている。南日本からオーストラリア、熱帯アジアやポリネシアに広く分布しているようである⁽²⁾。

この種の植物については篠崎⁽⁸⁾の研究がある。すなわち篠崎はみつばはまごうの亜種である小笠原産はまごう *Vitex trifolia*, L. var. *ovata*, MAKINO* の葉の精油より、モノテルペンとして α -ピネン、カンフェンおよび醋酸テルピネオールの存在について報告している。著者はみつばはまごう *Vitex trifolia*, L. の葉および小枝を水蒸気蒸留して得た精油について、特に、そのモノテルペノイドについて、些か知見を得たので茲に研究予報として報告することにする。なお、篠崎は小笠原産はまごうに前述の如く、カンフェンの存在を報告しているが、みつばはまごうの精油には、それが存在しないことが確認された。

2. 実 験

2-1 試料の採取

試料のみつばはまごう (Fig. 1) は主として5月下旬より8月上旬にかけて首里近郊において採集された。試料として、葉および小枝を切りとり、之を麻袋に詰めて持ち帰り、1日置いて水蒸気蒸留に付して精油を得た。

2-2 精油の取得方法

2個の蒸留缶にそれぞれ原料葉および小枝を5kg~8kg程度ずつ入れて、水蒸気蒸留に付し、それぞれの缶より留出水6l~8lを留出させ、留出水の表面に浮遊している精油分を分取し、無水硫酸ソーダにて脱水乾燥し、之をHL₁とした。HL₁を分取した母液にはなお、相当量の留出成分が溶存しているので之をエーテルで抽出し、同じく無水硫酸ソーダにて脱水乾燥し、之をHL₂とした。

原料葉および小枝の処理量 256kg
粗精油の収量 212.5g 収率 0.083%
HL₁の収量 199.5g 収率(原料に対して) 0.078%

HL₁の色調 黄金色

HL₂の収量 86.5g 収率 0.033%

HL₂の色調 褐色

HL₁約70gをとり、脱酸のため、2.5% NaOH溶液とよく振りまぜ、二層に分離させ、精油分を分取し、分取した精油をアルカリ分のなくなるまで水洗いし、後、之を無水硫酸ソーダにて脱水乾燥して得た精油(之をHEとする。)約65gを得た。HEを本研究の試料とし、本報

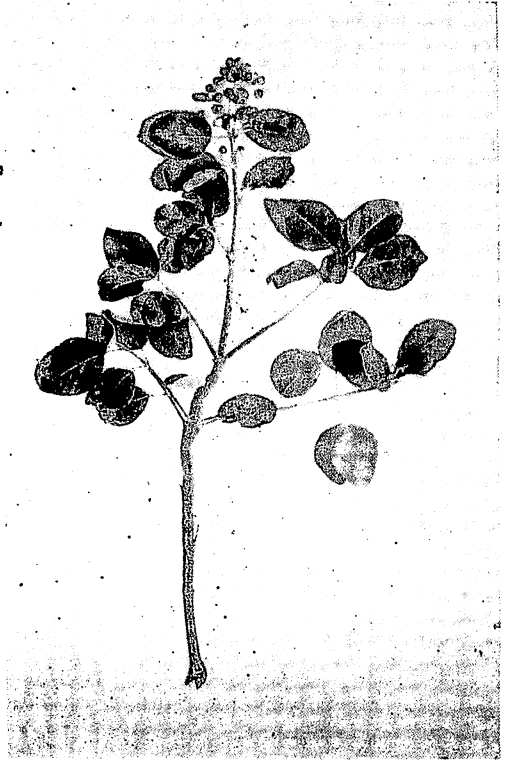


Fig. 1 *Vitex trifolia*, L.

* 平尾子三吉著 日本精油化学(昭和23年発行) p. 150による。篠崎の原報では *Vitex trifolia*, L. としてある。

では HE について発表し HL₂ およびアルカリ可溶部 (之を HA とする) については後日に譲りたい。

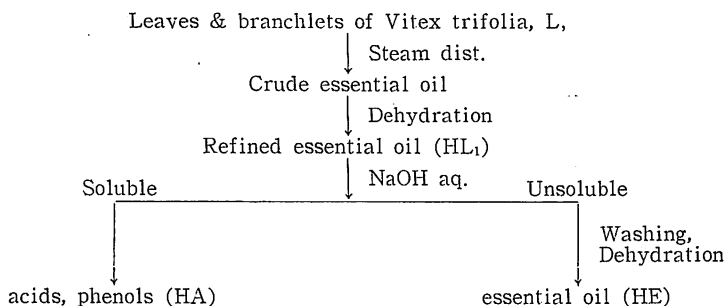


Fig. 2 Extracting methods of essential oil (HE)

2-3 精油 HE の精密分留

精油 (HE) 20 CC をとり、協和科学株式会社製同芯管式精密分留装置 (KYOWA IV-L Concentric Tube, plate 80 ; 九州大学生産科学研究所々管) を使用して、精密分留を行ない 12 留分を得た。

Table 1. Effects of the fractional distillation of HE

| Fraction No. | b. p.(°C) | pressure (mmHg) | yield (c.c.) | yield (v. %) |
|--------------|-----------|-----------------|--------------|--------------|
| HE 1 | 78 | 64 | 1.10 | 5.50 |
| HE 2 | 78~ 81 | 64 | 1.05 | 5.25 |
| HE 3 | 81~ 88 | 62 | 1.10 | 5.50 |
| HE 4 | 65~ 66 | 21 | 0.45 | 2.25 |
| HE 5 | 62~ 68 | 14 | 1.85 | 9.25 |
| HE 6 | 64~ 70 | 14 | 0.10 | 0.50 |
| HE 7 | 78~ 80 | 14 | 0.50 | 2.50 |
| HE 8 | 102~110 | 14 | 0.05 | 0.25 |
| HE 9 | 102~112 | 14 | 0.40 | 2.00 |
| HE 10 | 122~124 | 14 | 0.45 | 2.25 |
| HE 11 | 136~140 | 14 | 2.50 | 12.50 |
| HE 12 | 140~143 | 14 | 0.05 | 0.25 |
| Residue | | | 4.25 (g) | |

2-4 HE 各留分のガスクロマトグラフィー

固定相: PEG-4000 (celite 545)

カラム: 内径 5.0mm, 長さ 1.0m の U 字型ステンレスパイプに充てん剤を充てんしたものを 2 本直列に連結して用いた。

Table 2. Gas chromatograph effects of HE

| Sample | Column | α -Pinene (Standard) | Peak (I) | | | Peak (II) | | | |
|--------------------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| | | | R. T. (min) | R. R. V. | Content (%) | R. T. (min) | R. R. V. | Content (%) | |
| HE | Temp. (°C) | R. T. (min) | R. T. (min) | R. R. V. | Content (%) | R. T. (min) | R. R. V. | Content (%) | |
| HE 1 | 120 | 5.2 | 5.1 | 1 | 100 | | | | |
| HE 2 | 120 | 5.2 | 5.3 | 1 | 100 | | | | |
| HE 3 | 120 | 4.4 | 4.4 | 1 | 35.0 | 7.2 | 1.65 | 55.0 | |
| HE 4 | 120 | 4.4 | 4.4 | 1 | 7.33 | 7.3 | 1.67 | 84.46 | |
| HE 5,6 | 120 | 4.2 | | | | 7.2 | 1.70 | 17.4 | |
| | | | α -Pinent | | | β -Pinene | | | |
| HE 7,8 | 130 | 3.4 | | | | | | | |
| Sample | Peak (III) | | | Peak (IV) | | | Peak (V) | | |
| | R. T. (min) | R. R. V. | Content (%) | R. T. (min) | R. R. V. | Content (%) | R. T. (min) | R. R. V. | Content (%) |
| HE 1 | | | | | | | | | |
| HE 2 | | | | | | | | | |
| HE 3 | 8.8 | 2.01 | 2.72 | 10.3 | 2.35 | 4.56 | 11.7 | 2.67 | 2.72 |
| HE 4 | 8.8 | 2.02 | 1.46 | 10.5 | 2.38 | 4.40 | 11.7 | 2.67 | 2.35 |
| HE 5,6 | | | | | | | 14.2* | 3.38 | 74.72 |
| | | | | | | | Peak (I') | | |
| HE 7,8 | | | | | | | 8.8 | 2.59*** | 7.60 |
| | | | | | | | Corresponding | | |
| Sample | Peak (VI) | | | Peak (VII) | | | Peak (VIII) | | |
| | R. T. (min) | R. R. V. | Content (%) | R. T. (min) | R. R. V. | Content (%) | R. T. (min) | R. R. V. | Content (%) |
| HE 1 | | | | | | | | | |
| HE 2 | | | | | | | | | |
| HE 3 | | | | | | | | | |
| HE 4 | | | | | | | | | |
| HE 5,6 | 14.8 | 3.52 | 4.19 | 16.1 | 3.82 | 3.69 | | | |
| | Peak (II') | | | Peak (III') | | | Peak (III') | | |
| HE 7,8 | 10.0 | 2.90** | 9.08 | | | | 46.8 | 13.85 | 41.56 |
| | to (V)(VI)(VII) | | | | | | | | |
| Sample | Peak (IX) | | | Peak (X) | | | Peak (XI) | | |
| | R. T. (min) | R. R. V. | Content (%) | R. T. (min) | R. R. V. | Content (%) | R. T. (min) | R. R. V. | Content (%) |
| HE 1 | | | | | | | | | |
| HE 2 | | | | | | | | | |
| HE 3 | | | | | | | | | |
| HE 4 | | | | | | | | | |
| HE 5,6 | | | | | | | | | |
| | Peak (IV') | | | Peak (V') | | | Peak (VI') | | |
| HE 7,8 | 53.3 | 15.77 | 7.36 | 70.0 | 20.74 | 30.26 | 72.3 | 21.40 | 4.14 |
| Containing alcohols, ketones, esters | | | | | | | | | |

R. T. = Retention Time R. R. V. = Relative Retention Volume

* Limonene seems to be a principal component, but the components of (III), (IV), and (V) are mixed.

** The relative retention volume, 1.58, for β -Pinene agrees completely with that measured under the identical conditions with those of Zubyk and Conner,⁽⁴⁾ since the relative retention volume, 2.90, is very close to 2.88 of r-Terpinene given by Zubyk and Conner, the component could be r-Terpinene.*** The relative retention volume, 2.59, is close to 2.46 of β -Phellandrene and 2.29 of Dipentene given by Zubyk and Conner.⁽⁶⁾

カラム温度：100~130°C

キャリアーガス：水素ガス

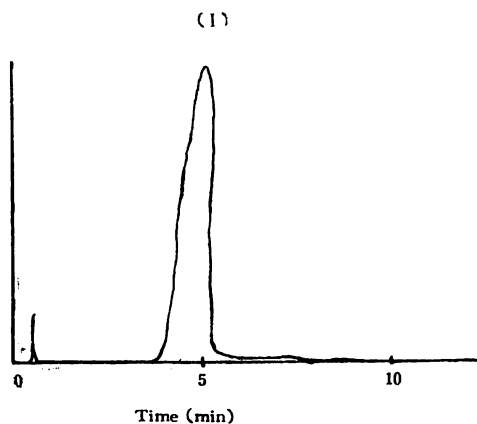
内部標準物質： α -pinene

装置：株式会社柳本製作所製 GCG-2型 (鹿児島大学工学部応用化学教室所管)

みつばはまごうの各留分 HE1~HE8 をガスクロマトグラフィーにより分析した結果を Table 2 にあげる. Table 2 の相対保持値は α -pinene を 1.00 として比較した値である.

2-4-1 留分 HE 1 および HE 2

HE 1 および HE 2 のガスクロマトグラムは完全に一致し、両者ともその成分は殆ど 100% α -pinene である. 同定に使った α -pinene よりも純粋であった. また、赤外吸収スペクトルでも、本留分が α -pinene であることを同定確認した. (Fig. 3, Fig. 8)

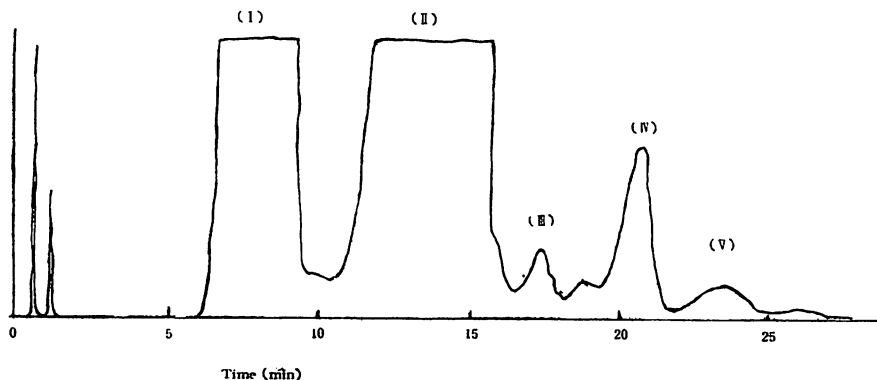


Stationary phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H₂; Flow Rate: 71.4 ml/m; Column Temp.: 120°C; Recorder Sens.: 32mv

Fig. 3 Gas Chromatogram of HE 1

2-4-2 留分 HE 3

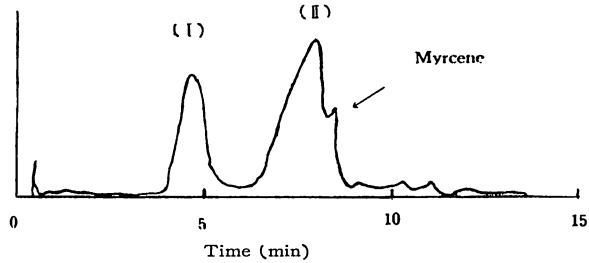
α -pinene (I) 35%, β -pinene (II) 55% その他10%の (III) (IV) (V) の未確認モノテ



Stationary Phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H₂; Flow Rate: 73.2ml/m; Column Temp.: 100°C; Recorder Sens.: 2mv

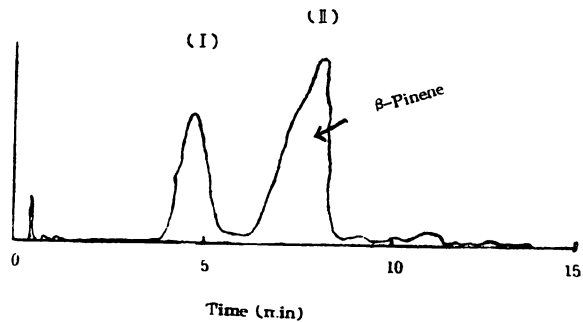
Fig. 4 (a) Gas Chromatogram of HE 3

ルペノイドが少量づつ含まれる。(Fig. 4 (a)). β -pinene の相対保持値は Myrcene のそれと近似しているので、HE 3 留分に標準の Myrcene を混合してガスクロマトグラムをとった所、新しく Myrcene のピークが生じたので、ピーク (II) の成分が Myrcene ではないことが確かめられた。(Fig. 4 (b)). さらに、ピーク (II) の成分が β -pinene であることを確認するために、HE 3 留分に標準の β -pinene を混合してクロマトグラムをとり、それが、ピーク (II) と完全に一致することを確かめた。



Stationary Phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H_2 ; Flow Rate: 71.4ml/m; Column Temp.: $120^\circ C$; Recorder Sens.: 32mv

Fig. 4 (b) Gas Chromatogram of HE 3 mixed Myrcene

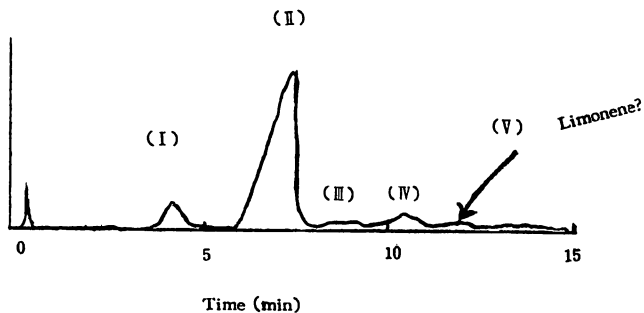


Stationary Phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H_2 ; Flow Rate: 71.4ml/m; Column Temp.: $120^\circ C$; Recorder Sens.: 32mv

Fig. 4 (c) Gas Chromatogram of HE 3 mixed β -Pinene

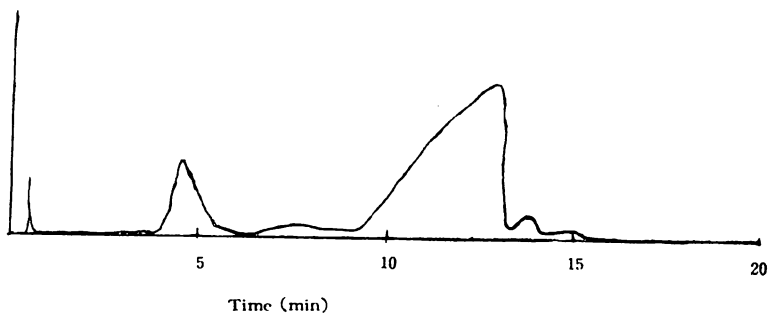
2-4-3 留分 HE 4

成分の含有量は α -pinene (I) が約7%で、主成分の β -pinene (II) は約85%である。



Stationary Phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H_2 ; Flow Rate: 71.4ml/m; Column Temp.: $120^\circ C$; Recorder Sens.: 32mv

Fig. 5 (a) Gas Chromatogram of HE 4



Stationary Phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H₂; Flow Rate: 71.4ml/m; Column Temp.: 120°C; Recorder Sens.: 32mv

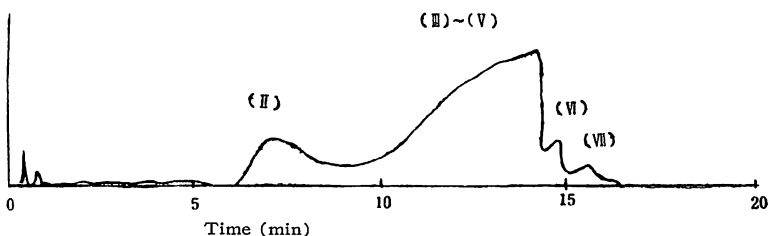
Fig. 5 (b) Gas Chromatogram of α -Pinene mixed β -Pinene

その他, (III) (IV) (V) の未確認モノテルペン炭化水素を約 8% 含有している.

α -pinene に Limonene を混合して得たガスクロマトグラムよりピーク (V) の成分は Limonene であると思われるが, (III)(IV) などの成分が混在している. (Fig. 5 (a), Fig. 5 (b))

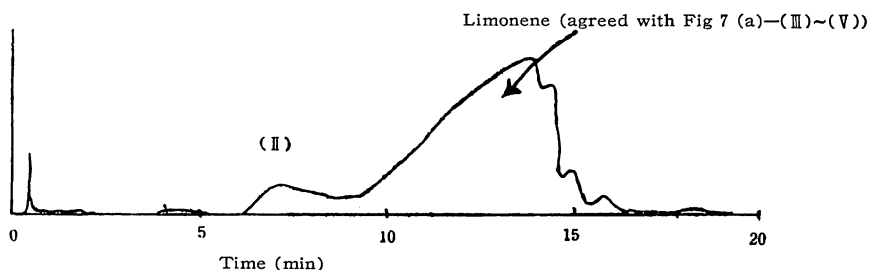
2-4-4 留分 HE 5, 6

α -pinene (I) は殆んど含まれていないが, β -pinene (II) を約 15% 含有している. 主成分は分 HE 4 の (III) (IV) (V) の数種の成分が混在する部分で, 75% を占めている. (Fig. 6 (a)) HE 5, 6 留分に標準の Limonene を添加して測定したガスクロデーターより, この部分((III)~(V)) の主成分はほぼ Limonene に間違いのないものと考えられる.



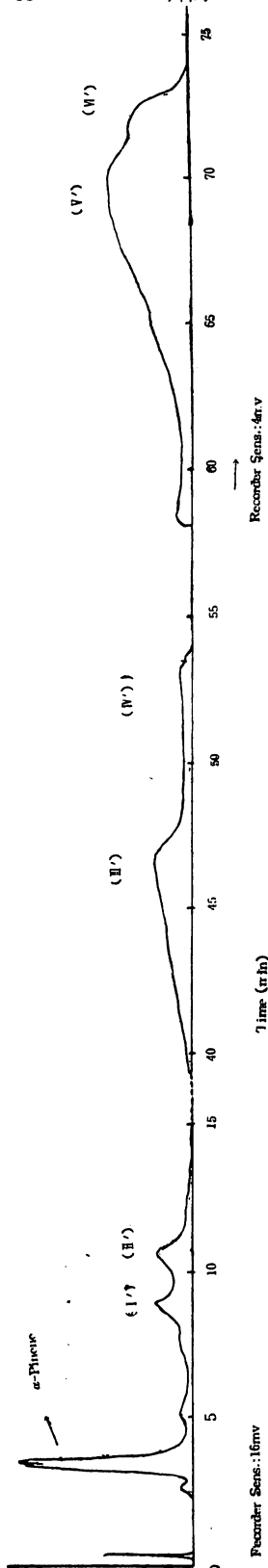
Stationary Phase: PEG-4000/Celite 2m; Carrier Gas: H₂; Flow Rate: 71.4ml/m; Column Temp.: 120°C; Recorder Sens.: 32mv

Fig. 6 (a) Gas Chromatogram of HE 5.6



Stationary Phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H₂; Flow Rate: 71.4ml/m; Column Temp.: 120°C; Recorder Sens.: 32mv

Fig. 6 (b) Gas Chromatogram of HE 5.6 mixed Limonene



Stationary Phase: PEG-4000/Celite 545 2m; Carrier Gas: H₂; Flow Rate: 71.4ml/m; Column Temp.: 130°C; Recorder Sens.: 4 & 16mv
Fig. 7 Gas Chromatogram of HE 7.8 mixed α -Pinene

2-4-5 留分 HE 7, 8

(I') (II') はモノテルペン炭化水素で、合せて約 17% 含まれ、HE 5, 6 の (V)~(VII) の成分と思われる。Zubyk & Conner⁽⁴⁾ は α -pinene を 1.00 としたときの β -pinene の相対保持値として 1.58 を提示している。著者も Zubyk & Conner の測定条件と全く同一条件 (PEG-4000 を使用、カラム温度 130°C, α -pinene を 1.00 とする。) で測定して β -pinene の相対保持値として、Zubyk & Conner と全く同一値を得た。それ故、Zubyk & Conner のデータから (II') の相対保持値 2.90 に近いものとして γ -Terpinene (相対保持値 2.88) があるので、(II') は γ -Terpinene ではないかと思われる。また、同じく Zubyk & Conner によると、(I') の相対保持値 2.59 に近いものとして、 β -phellandrene (相対保持値 2.46)、Dipentene (相対保持値 2.29) がある。

HE 7, 8 留分の主成分は (III')(IV')(V')(VI') などの数種の成分で、赤外吸収スペクトルからモノテルペンアルコールおよびケトンまたは少量のエステル (アセテート) の混在が認められる。(Fig. 7, Fig. 12)

2-5 HE 各留分の赤外吸収スペクトル

HE の各留分 HE 1~HE 12 の赤外吸収スペクトルを測定してみた。(装置は、鹿児島大学工学部応用化学教室所管日本分光 DC-301型を使用)

2-5-1 留分 HE 1 および HE 2

HE 1 および HE 2 両者の赤外吸収スペクトルは一致した。3400cm⁻¹ 附近に OH 伸縮振動の吸収も認められず、また、1700cm⁻¹~1740cm⁻¹ に >C=O の伸縮振動の吸収もないが、1380cm⁻¹~1450cm⁻¹ に各種の型の CH₂, CH₃ 基の変角振動の吸収帯が顕著に出ている。ガスクロマトグラフィーで同定した結果 α -pinene であることを確認した。(Fig. 8)

2-5-2 留分 HE 3

3400cm⁻¹ 附近に OH 伸縮振動の吸収は認められず、1700cm⁻¹~1740cm⁻¹ の間にも吸収はない。また、1250cm⁻¹ 附近のエステル吸収帯も認められない。それ故、HE 3 はモノテルペン炭化水素である。ガスクロマトグラフィーで同定した結果 α -pinene, β -pinene が主成分であることが分った。(Fig. 9)

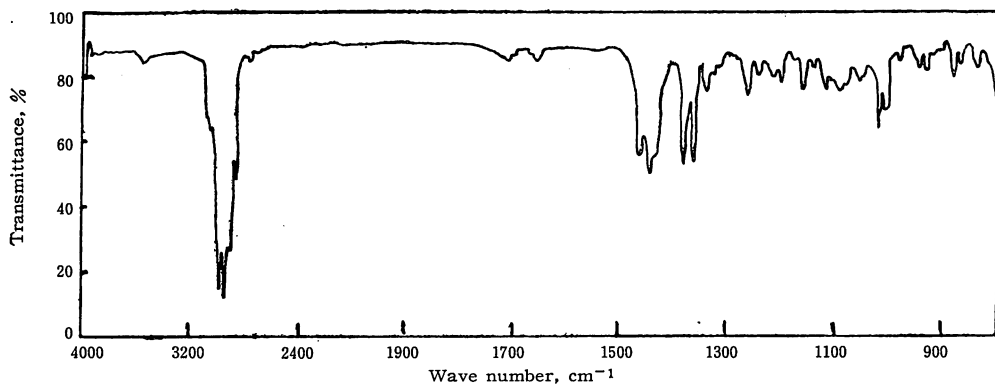


Fig. 8 IR Spectra of HE 1

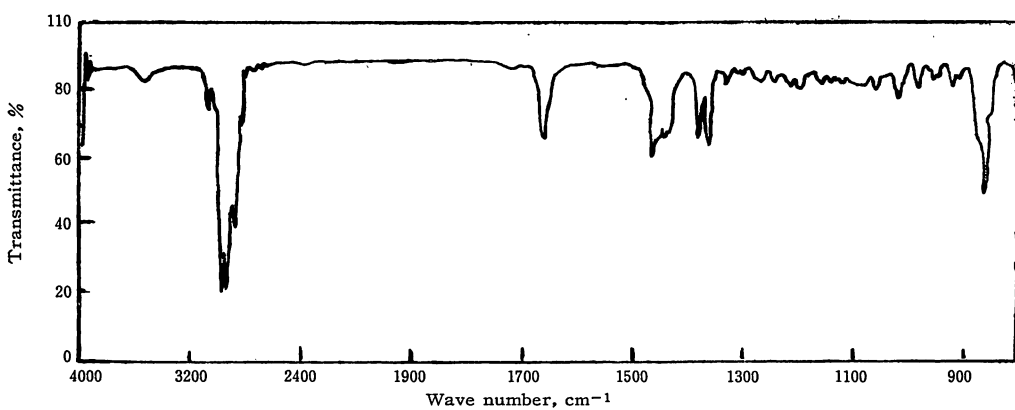


Fig. 9 IR Spectra of HE 3

2-5-3 留分 HE 4

HE 4 は HE 3 と類似のスペクトルを示し、モノテルペン炭化水素である。ガスクロマトグラフィーにより β -pinene が主成分であり、その他に α -pinene および赤確認のモノテルペンが3種含有されていることが分った。(Fig. 10)

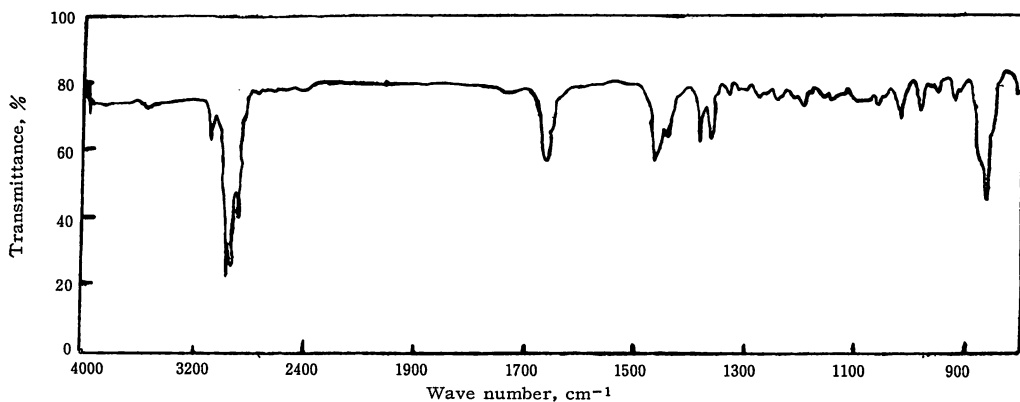


Fig. 10 IR Spectra of HE 4

2-5-4 留分 HE 5,6

3400cm^{-1} , $1700\text{cm}^{-1}\sim 1740\text{cm}^{-1}$ 附近に吸収帯が認められないので炭化水素である。(Fig. 11)

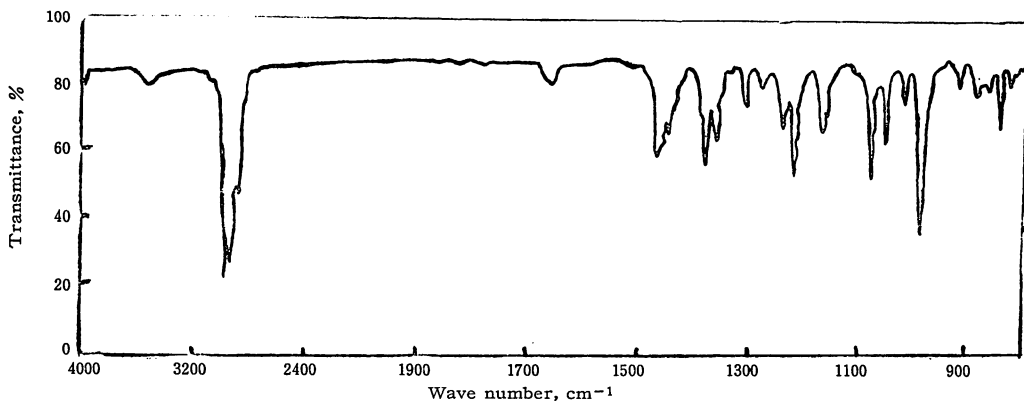


Fig. 11 IR Spectra of HE 5,6

2-5-5 留分 HE 7,8

3400cm^{-1} (2.94μ) に OH 伸縮振動の吸収があり, OH 基が存在する. 1720cm^{-1} 附近の吸収は $>\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動で, $>\text{C}=\text{O}$ 基の存在が認められる. 8.0μ (1250cm^{-1}) 附近のエステル吸収帯は認められない. それ故, ガスクロマトグラフィーの結果とも照合して2~3種類のアルコールを主成分として, ケトンが混在するものと考えられる.(Fig. 12)

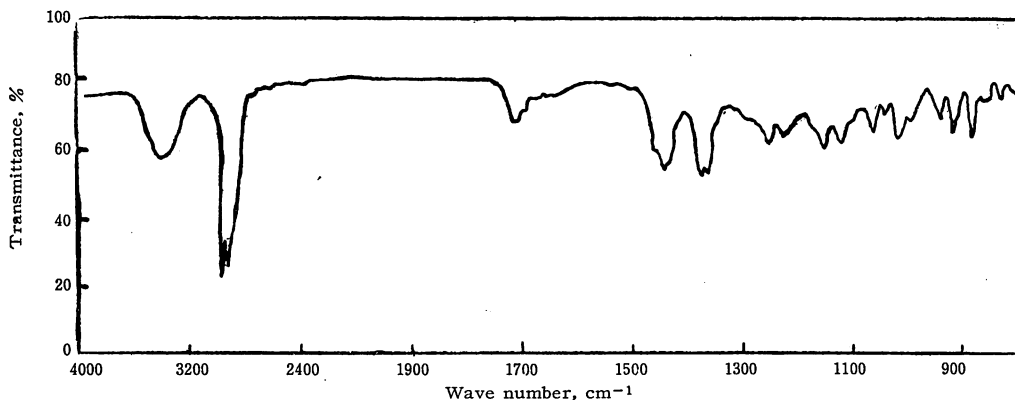


Fig. 12 IR Spectra of HE 7,8

2-5-6 留分 HE 9

3420cm^{-1} に OH 伸縮振動の吸収帯があり, アルコールの存在が予想される. $1700\text{cm}^{-1}\sim 1750\text{cm}^{-1}$ の間に $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動がいくつも重なってあらわれているのは恐らく, ケトン若くはアルデヒドおよびエステルの混在が考えられる. 1264cm^{-1} の吸収はエステルの逆対称伸縮振動¹¹⁰と思われる. これに対応する $-\text{C}-\text{O}-\text{R}$ の $>\text{C}=\text{O}$ の吸収帯は $1700\text{cm}^{-1}\sim 1740\text{cm}^{-1}$ の間の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の中に含まれる. それ故, HE 9 はモノテルペンアルコール, ケトンおよびエ

ステル (アセテート) 等の混合物と思われる. (Fig. 13)

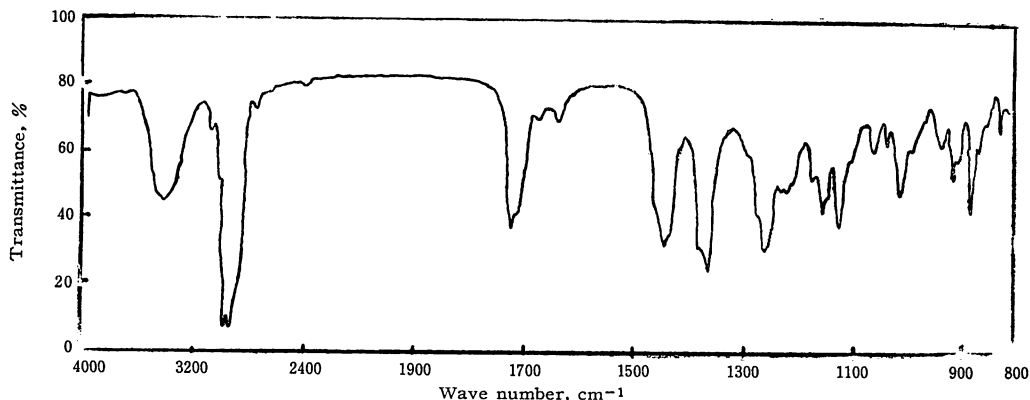


Fig. 13 IR Spectra of HE 9

2-5-7 留分 HE 10

1460cm^{-1} 附近の OH 伸縮振動の吸収は弱く, HE 9 に比してアルコールの含量は少ない. $1700\text{cm}^{-1}\sim 1750\text{cm}^{-1}$ の間の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動および 8.0μ 吸収帯が大きいことから, エステルを主成分とし, ケトンの混在が予想される. (Fig. 14)

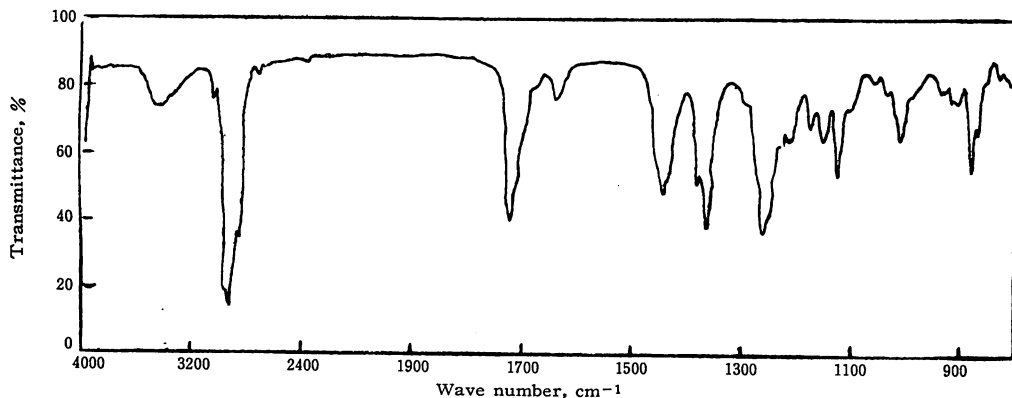


Fig. 14 IR Spectra of HE 10

2-5-8 留分 HE 11

OH 基は存在しない. 1728cm^{-1} の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の吸収帯は弱く, エステル吸収帯 (8.0μ) も殆んど認められない. それ故, ケトン (またはエステル) が僅かに混在するが, 主成分は炭化水素で, 沸点などを考慮すれば, セスキテルペン炭化水素と予想される. (Fig. 15)

2-5-9 留分 HE 12

OH 基, $>\text{C}=\text{O}$ 基, エステル類の存在は認められない. 沸点より HE 12 はセスキテルペン炭化水素と考えられる. (Fig. 16)

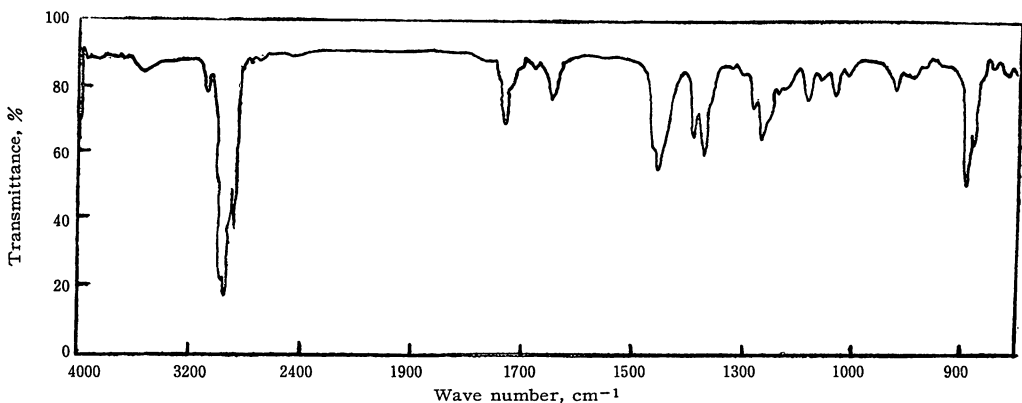


Fig. 15 IR Spectra of HE 11

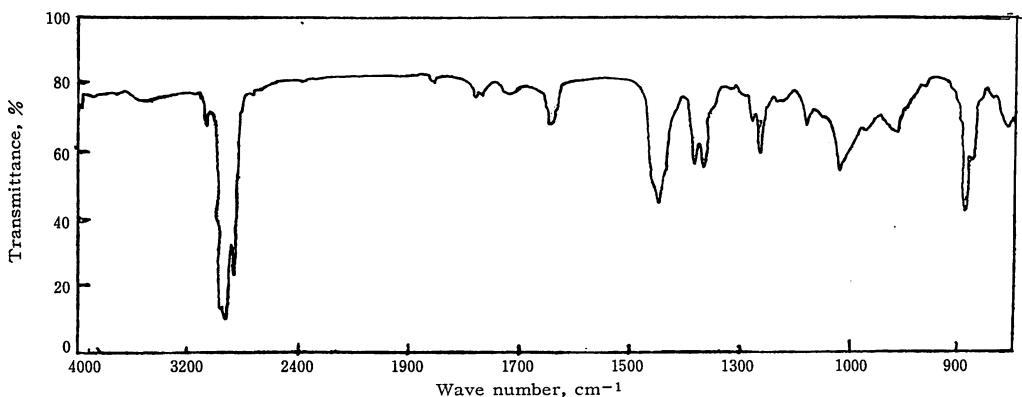


Fig. 16 IR Spectra of HE 12

3. 結 語

(1) 精油 HE 中にはモノテルペン炭化水素としては α -ピネン、 β -ピネンおよびリモネンなどが主成分として含有され、その他数種のモノテルペン炭化水素を含有する。

(2) HE 7, 8, HE 9, HE 10 は赤外の考察からアルコール、ケトン、エステル（アセテート）などのモノテルペノイドである。

(3) HE 11, HE 12 はセスキテルペン炭化水素 $C_{15}H_{24}$ である。沸点および水蒸気蒸留物である点からジテルペンではない。HE 11, HE 12 の沸点 $130\sim 140^\circ C/14mmHg$ は $C_{15}H_{24}$ に相当する。

(4) 小笠原はまごう精油中に Camphene の存在が報告されているが、⁽⁶⁾ 本実験において、みつばはまごうの精油には Camphene は含まれないことをガスクロマトグラフィーで確かめた。

(5) Myrcene も殆んど認められない。

終わりに、本研究にあたり終始指導と便宜を賜った鹿児島大学工学部応用化学教室隈元実忠教授、九州大学生産科学研究所竹下健次郎教授、高砂香料 K.K. 多和田真淳氏（琉球政府文化財保護委員会）に深甚なる謝意を表します。

参 考 文 献

- (1) E. Shinozaki; J. Ind. Chem. Soc. Japan, **24**, 191-202 (1921)
- (2) Egbert H. Walker; Important Trees of the Ryukyu Islands, p 285
- (3) E. Shinozaki, *op. cit.*
- (4) Zubyk & Conner; Anal. Chem., **32**, 912 (1960); 化学の領域臨時増刊 46号 ガスクロマトグラフ
1 - p. 86
- (5) *ibid.*
- (6) Egbert H. Walker, *op. cit.*