

カラタネオガタマ (*Michelia figo* Spreng.) の 花の揮発性成分について

達家 清明, 末兼 幸子, 小浜 正江

Volatile Components of the Flower of *Michelia figo* Spreng.

Kiyoaki TATSUKA, Sachiko SUEKANE and Masae KOHAMA

Volatile components of the flower of *Michelia figo* Spreng. were concentrated by three methods: headspace, simultaneous distillation and extraction (SDE), and solvent extraction. The concentrates were examined by combined capillary gaschromatograph-mass spectrometry (GC-MS). Forty-two components were identified by mass spectrometry and their retention indices. Of particular interest was the presence of ethyl methacrylate and ethyl crotonate. From oleoleptic examinations, it appears that ethyl isobutyrate plays an important role on the characteristic fragrance of the flower. The content of the volatile components was about 0.1% of the weight of the flower, not including the sesquiterpenes and sesquiterpenoids.

(Received January 7, 1986)

緒 言

カラタネオガタマ (*Michelia figo* Spreng.), 中国名含笑は, 中国原産の常緑低木で, 本邦においては温地で栽培されている。関西地方では5月中旬から下旬にかけて淡黄色の花が咲きバナナにやや似た強い香りをただよわせる。この花の精油成分については戸田ら⁽¹⁾の報告がある。なお同じオガタマノキ属では白玉蘭 (*Michelia alba* D.C.) の花の精油については長谷部ら⁽²⁾, ヘッドスペースの香りについては Zhu ら⁽³⁾の報告が, また云南含笑 (*Michelia yunnacsis* French.) については Lu ら⁽⁴⁾の報告がある。今回筆者らは花の揮発性成分をできるだけ変化させない状態で調べるために学内で咲いた花を採取し直ちにヘッドスペース成分を捕集するとともに, 連続蒸留抽出法および溶剤抽出法でも香气成分を捕集し, その組成を明らかにしたので報告する。

実験材料および方法

1. 実験材料 カラタネオガタマの花は, 1985年

5月中旬から下旬にかけて学内において開花したものをを用いた。花の香は午後2時ごろ以後に強くなるので, 午後2時から3時の間に必要に応じて全花を採取して実験に供した。

2. 揮発性成分の捕集 (1) ヘッドスペース香气成分: 花 16.14 g を 250 ml 容のガス洗滌ビンに入れ, 一方の口からモレキュラーシーブ 5A を通して清浄にした窒素ガスを導入する。他方の口に内径 2 mm のテフロンチューブをつなぎ, その先端を -35°C に冷却したジエチルエーテル約 2 ml を入れた小形のバイアルビンに浸し, 毎分 20 ml の流速で2時間窒素ガスを流して香气成分をエーテル中に捕集した。無水硫酸ナトリウムで脱水後, 新しいバイアルビンに移し, 清浄にした窒素ガスをバイアルビン内に吹き込んでエーテルを揮散させ, 約 0.1 ml まで濃縮した。

(2) 連続蒸留抽出 (SDE): Likens と Nickerson⁽⁵⁾ によって考案され, Schultz ら⁽⁷⁾ によって改良された装置を用いた。花 53.9 g, 水 500 ml およびジクロロメタン 50 ml を用い2時間連続蒸留抽出する。終了後内部標

Table I. Volatile Compound Identified in the *Michelia figo* Spreng

| Peak No. | Compound | Kováts indices | | Head space area (%) | SDE (mg%) | Solv. ext. (mg%) |
|----------|---|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------|------------------|
| | | Hicap | CBP 20 | | | |
| | | Iu ^a | Ik ^b | | | |
| 1 | Propanal | 800 | 800 | ND ^g | 0.02 | 0.02 |
| 2 | 2-Methyl propanal | 811 | 812 | ND | 0.10 | 0.02 |
| 3 | Ethyl acetate | 878 | 880 | 22.56 | 10.39 | 5.15 |
| 4 | Ethanol | 923 | 924 | 3.90 | SL ^h | SL |
| 5 | Ethyl <i>n</i> -propionate | 950 | 950 | 0.05 | 0.19 | 0.09 |
| 6 | Ethyl isobutyrate | 957 | 959 | 6.86 | 3.74 | 1.75 |
| 7 | <i>n</i> -Propyl acetate | 971 | 970 | 0.01 | ND | ND |
| 8 | 2,3-Butanedione | 971 | 970 | ND | 0.27 | 1.23 |
| 9 | Isobutyl acetate | 1014 | 1014 | 60.09 | 61.70 | 37.69 |
| 10 | Ethyl butyrate | 1035 | 1036 | 1.47 | 1.89 | 1.39 |
| 11 | Ethyl methacrylate | 1047 | 1045 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 12 | Ethyl 2-methyl butyrate | 1052 | 1051 | 0.03 | 0.02 | 0.03 |
| 13 | Ethyl isovalerate | 1070 | 1068 | 0.01 | 0.01 | 0.05 |
| 14 | Isobutanol | 1084 | 1085 | 4.49 | 17.54 | 16.52 |
| 15 | Isobutyl isobutyrate | 1095 | 1092 | 0.01 | 0.16 | 0.15 |
| 16 | beta-Pinene | 1104 | 1103 | 0.01 | 0.06 | ND |
| 17 | Isoamyl acetate | 1123 | 1123 | 0.18 | 0.29 | 0.24 |
| 18 | <i>n</i> -Butanol | 1140 | 1138 | 0.12 | 0.02 | 0.21 |
| 19 | Unknown (MW=68) ^e | 1157 | | 0.01 | 0.02 | 0.04 |
| 20 | Isobutyl butyrate | 1161 | 1160 | 0.01 | 0.04 | ND |
| 21 | Ethyl crotonate | 1163 | 1163 | 0.02 | 0.03 | ND |
| 22 | Isobutyl 2-methyl butyrate ^c | 1178 | | ND | 0.01 | ND |
| 23 | <i>n</i> -Heptanal | 1185 | 1184 | ND | 0.12 | 0.11 |
| 24 | Isobutyl isovalerate | 1194 | 1192 | ND | 0.04 | ND |
| 25 | Limonene | 1198 | 1197 | ND | 0.06 | ND |
| 26 | Isoamyl alcohol | 1204 | 1203 | 0.03 | 0.79 | 1.23 |
| 27 | <i>trans</i> -2-Hexenal | 1217 | 1215 | ND | 0.02 | ND |
| 28 | Ethyl <i>n</i> -hexanoate | 1235 | 1236 | 0.12 | 0.44 | 0.78 |
| 29 | gamma-Terpinene | 1246 | 1245 | ND | 0.01 | ND |
| 30 | <i>p</i> -Cymene | 1269 | 1268 | ND | 0.01 | ND |
| 31 | 3-Hydroxy-2-butanone | 1276 | 1276 | ND | 0.42 | 3.85 |
| 32 | Unknown (MW=142) ^e | 1290 | | ND | 0.01 | ND |
| 33 | Unknown (MW=86) ^e | 1318 | | ND | 0.01 | ND |
| 34 | Unknown (MW=116) ^e | 1336 | | ND | 0.02 | 0.09 |
| 35 | Unknown (MW=118) ^e | 1340 | | ND | 0.02 | ND |
| 36 | Isobutyl hexanoate | 1356 | 1357 | ND | 0.07 | 0.03 |
| 37 | Nonanal | 1396 | 1396 | ND | 0.07 | 0.02 |
| 38 | Cyclohexyl alcohol (IS) ^d | 1400 | 1400 | | | |
| 39 | Acetic acid | 1448 | 1444 | ND | 0.03 | 11.48 |
| 42 | Ethyl 3-hydroxy butyrate | 1513 | 1512 | ND | 0.02 | 0.14 |
| 44 | 2,3-Butanediol | 1533 | 1532 | ND | ND | 0.13 |
| 45 | Linalool | 1545 | 1548 | ND | 0.55 | 0.40 |
| 46 | Isobutyric acid | 1564 | 1564 | ND | 0.03 | 0.36 |
| 47 | Unknown (MW=90) ^e | 1569 | | ND | ND | 0.42 |
| 50 | beta-Caryophyllene (MW=204) | 1595 | 1596 | ND | 5.23 | 0.58 |
| 51 | <i>n</i> -Butanoic acid | 1625 | 1625 | ND | ND | 0.68 |
| 52 | Unknown (MW=160) ^e | 1634 | | ND | 0.04 | 0.05 |
| 53 | Isovaleric acid | 1665 | 1668 | ND | ND | 0.28 |
| 64 | Hexanoic acid | 1849 | 1848 | ND | 0.46 | 1.94 |
| 67 | Phenethyl alcohol | 1908 | 1907 | ND | 0.03 | 0.11 |
| | MW=204, total ^f | | | ND | 46.72 | 6.6 |
| | MW=216, total ^f | | | ND | 0.48 | ND |
| | MW=220, total ^f | | | ND | 5.96 | 1.07 |

Peak No. 40, 41, 43, 48, and 54~63, MW=204, sesquiterpene (tentative) : Peak No. 65, 66, 68~84, 86 and 88, MW=220, sesquiterpenoid (tentative) : Peak No. 85 and 87, MW=216. ^aKováts index of unknown. ^bKováts index of authentic sample. ^cTentatively identified by mass spectrometry only. ^dInternal standard. ^eDetermination without calibration factors (F=1.00). ^fDetermination with a calibration factor of beta-caryophyllene. ^gNot detected. ^hA peak of ethanol overlapped with that of dichloromethane (solvent).

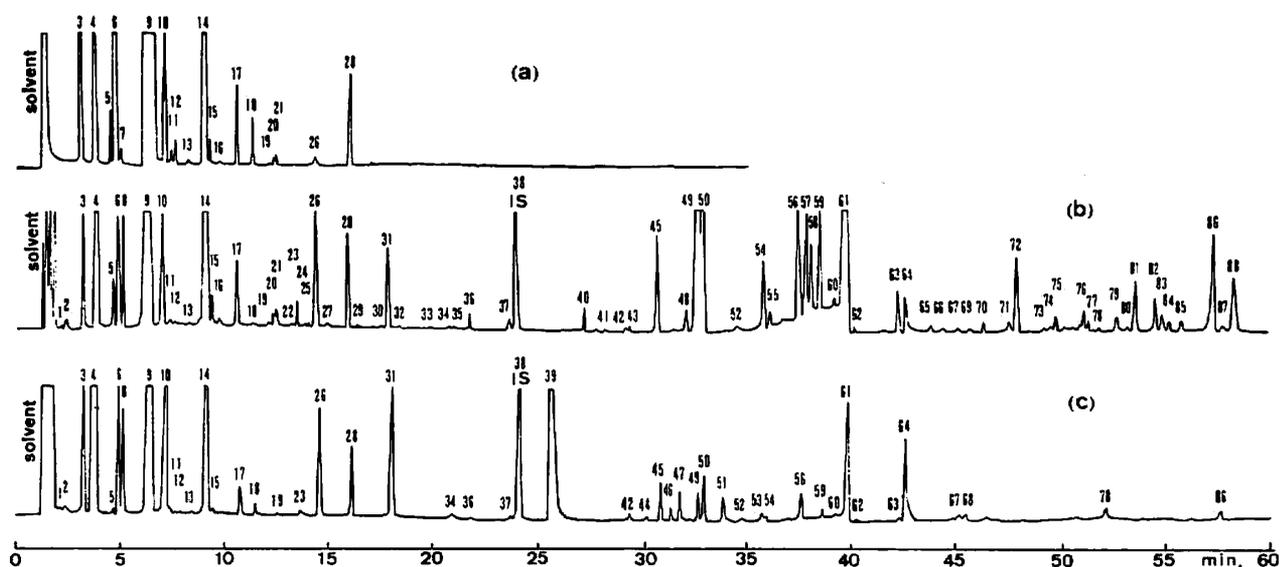


Fig. 1. Total ion chromatograms of volatile components of *Michelia figo* Spreng. (a) headspace, (b) simultaneous distillation extraction (SDE), (c) solvent extraction. Condition: 25m×0.2mm WOCT fused silica capillary column Shimadzu HiCap CBP-20 (equivalent to PEG 20 M); carrier gas linear velocity 30 cm/min of helium gas. Column held at 40°C for 5 min, programmed at 3°C/min to 180°C and held. Injector and ion source temperature were 260°C and 250°C, respectively.

準としてシクロヘキサノールのヘキサン溶液 (1 ml 中にシクロヘキサノール 1 mg 含有) 1 ml を添加, 無水硫酸ナトリウムで脱水後, スニーダー分留管を付けた濃縮フラスコ⁽⁵⁾に移し約 1 ml まで濃縮する. 小形バイアルビンに移し入れ, ヘッドスペースの場合と同様に清浄にした窒素ガスを流して約 0.2 ml まで濃縮した.

(3) 溶剤抽出: 花 20.3 g を 200 ml 容の褐色広口ビンに入れ, エーテル・ジクロロメタン (1:1) 約 100 ml を加えて, 約 10°C で 24 時間放置後濾過する. 内部標準添加, 脱水, 濃縮の操作は SDE の場合と同様にして約 0.2 ml に濃縮した.

3. 標準試料 和光純薬工業および東京化成工業製のものを, GC で純度を調べた後使用した.

4. 分析条件 GC: 島津ガスクロマトグラフ GC-9A およびデータ処理装置クロマトパック C-R 2A(X); カラム, 島津溶融シリカキャピラリー HiCap CBP-20 (化学結合型 PEG 20 M), 内径 2mm×25m; スプリット比 40:1; He 線速度 33 cm/sec; 注入口温度 260°C; カラム温度 40°C で 5 分間保持後 3°C/min で 180°C まで昇温, 保持; 検出器 FID.

GC-MS: 島津 GCMS-QP 1000 (EI および CI) およびライブラリー検索システム島津 LSS-20; カラム, 島津溶融シリカキャピラリーカラム HiCap CBP-20 (化学結合型 PEG 20 M), 内径 0.2 mm×25 m をイオン源に直結;

He 線速度 31 cm/min; 注入口温度 260°C; カラム温度 40°C で 5 分間保持後 3°C/min で 180°C まで昇温, 保持; イオン源温度 250°C; イオン化は EI (イオン化電圧 70 eV) および CI (反応ガスはイソブタン).

5. ピークの同定と定量 同定はまずライブラリー検索システム (NBS/NIH/EPA Mass Spectral Data Base, 39750 化合物) および CI から得られた分子量を参考としてデータ集^(6,9)と対比してその物質を推定し, さらに標準物質について測定し, マススペクトルと Kováts の保持指標⁽¹⁰⁾の一致するものを同定とし, 標準物質が得られずマススペクトルのみによる場合を推定 (tentative) とした.

各成分の定量は, FID で測定可能なものは, 内部標準物質 (シクロヘキサノール) と各標準物質との相対面積カウント比から補正係数を求め, その含有量を計算し花 100 g 中の mg 数 (mg%) で示した. FID に感度の低い酢酸などは, 内部標準物質に対する各標準物質の MS (EI) の全イオン強度比から補正係数を求め, その含有量を計算し mg% で示した. 未同定のテルペン類は β -caryophyllene の補正係数を用い, その他の未同定のものには補正係数を 1 として計算した.

結果および考察

ヘッドスペース法, SDE 法および溶剤抽出法によっ

て捕集濃縮した揮発性成分のガスクロマトグラムを Fig. 1 (a), (b) および (c) に示した. 検出された成分の Kováts の保持指標, ピーク面積比および花中の含有量 (mg%) を Table I に示した.

1. ヘッドスペース

20 成分が検出された. ピーク面積比では isobutyl acetate が 60.09%, ethyl acetate が 22.57%, 次いで ethyl isobutyrate が 6.86% で, この3成分でほぼその90% を占めている. カラタネオガタマの花の香は完熟したバナナのようなものであるといわれているが, バナナのヘッドスペース成分^(11,12)と比較すると isobutyl acetate と ethyl acetate は両者に共通にみられる主要成分であるが, ethyl isobutyrate はバナナにはほとんどなく, またバナナの香りの主役をなす isoamyl acetate はトウオガタマには少量存在するにすぎない. 官能テストから ethyl isobutyrate がこの花の香に重要な役割を果たしているといえる.

次に含有成分のなかで注目されるのは ethyl methacrylate と, その異性体である ethyl crotonate である. ethyl crotonate は各種の果実⁽¹³⁻²¹⁾などに見出されているが, ethyl methacrylate は筆者らの調べた限りではドリアン⁽²²⁾にその存在が知られているのみである. この両者が共存するという報告は見当らない. ethyl methacrylate は閾値の小さい化合物であるので, その花の香に微妙な影響を与えているのかもしれない. 検出された20成分をその面積比でもって混合したものは, 希薄な濃度ではこの花の香にきわめて近いものである.

2. 連続蒸留抽出 (SDE)

SDE では約 90 成分が検出され, その半分がテルペン類である. 揮発性成分は花 100 g 当り約 0.16 g で, その 1/3 はセスキテルペン類である. したがってテルペン抜き精油は花に対して約 0.1% 程度含有されている.

3. 溶剤抽出物

抽出物質は花 100 g 当り約 0.1 g 程度で, セスキテルペン類の溶出は少ない. 有機酸およびアルコール類がかなりの量含まれ, プロピオン酸を除いてエステルとして存在する酸およびアルコール類はすべて遊離の形でみ出されており, 生合成の前駆物質として存在している.

要 約

カラタネオガタマ (*Michelia figo* Spreng.) の花を採取後直ちにヘッドスペース法, 連続蒸留抽出法 (SDE)

および溶剤抽出法で香氣成分を捕集, 濃縮し GC-MS で 42 成分を同定した. ヘッドスペース法では, isobutyl acetate, ethyl acetate に次いで多い成分である ethyl isobutyrate がこの花の香を特徴づけている. また異性体関係にある ethyl methacrylate と ethyl crotonate が共存することは注目される. SDE 捕集成分の約 1/3 はセスキテルペン類で, それらを除く香氣物質は花 100 g 当り約 0.1 g である. 溶剤抽出法ではプロピオン酸を除いて, エステルとして存在する酸およびアルコール類はすべて遊離の形で検出されている.

終りに, オガタマ属の花の香氣成分についての論文をお送りいただいた中国科学院華南植物研究所の Zhu Liangfeng 先生に御礼申し上げます.

- (1) 戸田久之, 西村 修, 山口憲治, 三原 智, 相徳明義, 林 詢: 第 24 回香料・テルペン・精油化学に関する討論会講演要旨集, 1980, p. 25.
- (2) 長谷部昭雄, 蓬田勝之: 第 26 回香料・テルペン・精油化学に関する討論会講演要旨集, 1982, p. 16.
- (3) Zhu Liangfeng and Lu Biyao: 有机化学, No. 4, 275 (1984).
- (4) Lu Biyao and Zhu Liangfeng: 广西植物, 4, 145 (1984).
- (5) G. A. Junk, J. J. Richard, M. D. Grieser, D. Witiak, J. L. Witiak, M. D. Auguello, R. Vick, H. J. Svec, J. S. Fritz and G. V. Calder: *J. Chromatogr.*, 99, 745 (1974).
- (6) G. B. Nickerson and S. T. Likens: *J. Chromatogr.*, 21, 1 (1966).
- (7) T. H. Schultz, R. A. Flath, T. R. Mon, S. B. Egging and R. Teranishi: *J. Agric. Food Chem.*, 25, 446 (1977).
- (8) S. R. Heller and G. W. A. Milne: EPA/NIH Mass Spectral Data Base, Vol. 1-4 (1978); Supplement 1 (1980).
- (9) S. R. Heller, G. W. A. Milne and L. H. Gevantman: EPA/NIH Mass Spectral Data Base, Supplement 2 (1983).
- (10) E. Kováts: *Adv. Chromatogr.*, 1, 229 (1965).
- (11) A. I. McCarthy, J. K. Palmer, C. P. Shaw and E. E. Anderson: *J. Food Sci.*, 28, 379 (1963).
- (12) R. Tressl and W. G. Jennings: *J. Agric. Food Chem.*, 20, 189 (1972).
- (13) R. A. Flath and R. R. Forrey: *J. Agric. Food Chem.*, 25, 103 (1977).
- (14) R. A. Flath and J. M. Takahashi: *J. Agric.*

- Food Chem.*, **26**, 835 (1978).
- (15) P. Schreier : *J. Sci. Food Agric.*, **31**, 487 (1980).
- (16) A. J. MacLeod and N. M. Pieris : *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 49 (1981).
- (17) P. Schreier and J. H. Paroschy : *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, **14**, 112 (1981).
- (18) C. Chen, M. Kuo, L. S. Hwang, J. S. Wu and C. Wu : *J. Agric. Food Chem.*, **30**, 1211 (1982).
- (19) C. J. Shaw, J. M. Allen and F. R. Visser : *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 795 (1985).
- (20) H. Idstein and P. Schreier : *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 138 (1985).
- (21) B. Toulemonde and D. Beauverd : "Progress in Flavour Research 1984," ed. by J. Adda, Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 533.
- (22) J. Baldry, J. Dougan and G. E. Howard : *Phytochemistry*, **11**, 2081 (1972).