

## スギ埋木の精油成分—三瓶埋没樹の特徴

成田 廣枝\*

### Chemical composition of the essential oils from bogwood of *Cryptomeria japonica* D. Don

Hiroe Narita

#### Abstract

The essential oils from a bogwood trunk of sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) preserved for c. 3,500-3,800 years in Sanbe-cho, Shimane (Shimane-bogwood), were analyzed using gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The components were compared with oils from fresh wood stump of *C. japonica* from Muikaichi-cho, Shimane and oils from another sugi bogwood preserved for c. 3,000 years in Abu-cho, Yamaguchi (Yamaguchi-bogwood). According to the results, saturated and aromatized hydrocarbon terpenes were identified as main components of the Shimane-bogwood oils, whereas alcohols, the main components of the fresh wood oils and Yamaguchi-bogwood oils, were not identified in the Shimane-bogwood oils. Based on the results, some chemical changes and possible precursors of diagenetic hydrogenations and dehydrogenations in Shimane-bogwood are proposed.

#### はじめに

三瓶小豆原埋没林から出土したスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) の埋没樹の樹幹（以下島根埋木と記す）から得られる精油について、天然杉（以下生木と記す）と比較することにより化学的な成分変化を検討した。精油は、古くから知られた植物のエキスで、香料や民間薬として用いられてきたが、最近はエッセンシャルオイルとも呼ばれアロマグッズの主役となっている。製法としては、植物を水蒸気や熱水で蒸留し、留出物から非水溶性の液体を精油として分離する方法が一般的である。主成分は揮発性のテルペン類（炭素数10のモノテルペン、炭素数15のセスキテルペンおよび炭素数20のジテルペン）であり、その組成は植物の種類や部位によって異なっていることが知られている。

埋木は、出土後に形状を保ったまま乾燥することが困難であり、保存のために薬品処理をしてしまう場合が多いことや、強いにおいを放つものが少なかったた

めもあってか、その精油についての研究報告は多くはない。においの強い木の1つに広葉樹のクスノキ (*Cinnamomum camphora* (L.) J.Presl) があり、その精油の主成分は樟脑 (camphor, モノテルペン) で、埋木も強いにおいを放つ。そのためクスノキに関しては、藤田ら (1974a) による徳島県麻植郡森山村鴻の山から出土した約2.5万年前の埋木の精油成分についての報告、その結果を現存のクスノキと比較した藤田ら (1974b) の報告、そして愛媛県松山市宮前川北斎院遺跡の川床から掘起された放射性炭素年代測定値 Y.B.P.2,580±110年の根株の揮発性成分に関する藤田 (1988) の報告がある。これらによれば、クスノキにおいてモノテルペンには成分変化が死後反応として起きているが、セスキテルペンは現存のものとほぼ同様であり、死後反応の影響はほとんど認められなかつたとしている。また、谷田貝ら (1984) はヒノキの埋木について精油を抽出しているが、その抗菌性のみが報告されており、成分変化については検討されていない。

筆者らはこれまでに、山口県阿武郡阿武町宇生賀の水田から出土したスギの根株（以下山口埋木と記す）

\* 東京大学大学院農学生命科学研究科, 〒113-8657 東京都文京区弥生1-1-1

Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo

についてその精油成分を生木と比較し、セスキテルペノンおよびジテルペンはそれぞれ炭化水素とアルコール類を含み、埋没中に種々の成分変化が起きていることを明らかにした (Narita et al., 2006). また、島根埋木の精油成分については、その特徴として、生木中の主成分であるセスキテルペノンのアルコール類が検出されず、成分の大半はセスキテルペノンとジテルペンの炭化水素であること、その炭化水素の組成は水素化と脱水素が併行して進行したことにより生成した成分からなること、ジテルペンの場合、脱水素の段階で開環に伴いフィロクラダン型からアピエタン型への骨格変化が起き、さらに脱メチル化が起きていると考えられる組成であること等を明らかにすると共に、木粉の灰分から火山灰中に埋没していたことを示唆するイオウが検出されたことを報告した (Narita & Yatagai, 2006). これらの結果から、島根埋木は山口埋木（年代測定値 $2,950 \pm 70$  BP）より地質学的に続成作用 (diagenesis) が進んでいる可能性があることが示唆された。比較対照用の生木として用いたスギは、小豆原から約100km、宇生賀から約40km離れた島根県鹿足郡六日市町鹿足河内に自生していた天然杉である。島根埋木および山口埋木は天然杉であると考えられるが、小豆原付近および宇生賀付近にはすでに天然杉は残っていないとされていたため (坂口, 1983)，一番近い天然杉自生地から採集した。なお、津村ら (2001) のスギの遺伝子地図の研究により、日本海側一帯のスギはウラスギとされており、この生木はウラスギと考えられる。同じくウラスギの範囲とされている秋田県産の秋田杉についてもその成分を検討し、島根産の生木と比較したところ、組成比に多少の違いはあるものの成分自体はほとんど共通していた (成田, 2006).

今回は、島根埋木の精油中には、生木や山口埋木の精油における主成分であるセスキテルペノンのアルコール類が検出されないことに関し、これらのアルコール類が埋没中にどのように変化したかについての解明を主な目的として、島根埋木の精油の未同定成分も含めて分子量ごとの組成比を詳細に検討した。

## 試料および方法

### 島根埋木

島根埋木は、三瓶小豆原埋没林（島根県大田市三瓶町多根）において採集された埋没樹の樹幹で、樹種はスギ科スギであり、93年生以上の倒木ないしは流木である。木肌はやや淡い茶色で、においはかなり薄いものであった。埋没年代については、同じ地域で発掘された木片について年代測定が行われており、約3,500

～3,800 BPの間のものが多いことが報告がされている (渡辺, 2003)。これは3,500～4,000年前に三瓶山が大規模な噴火活動をした時期 (福岡・松井, 2002) に一致する。よって、本研究に用いた埋木も同時期に埋没したものと推定される。

### 生木

生木は、島根埋木が採集された小豆原から約100km離れた島根県鹿足郡六日市町鹿足河内に自生していた天然杉の根株を用いた。この生木の根株は223年生であった。

### 精油採取

それぞれの試料の心材をWiley型粉碎機により粉碎し、直径2 mmの孔を有するスクリーンを通過させ木粉を得た。それらの木粉を日本薬局方における精油定量装置を用いて、試料の約7倍量の水と共に8時間加熱し、精油を採取した。島根埋木の精油は精油定量装置のml単位の目盛では定量できないために、留出物をエチルエーテルにより抽出した後、エチルエーテルを留去して重量を測定した。

### 成分の分析

各精油はガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS, 島津製作所 QP5050A Ver.1) を用いてその成分を分析同定した。カラムはTC-FFAPのキャピラリーカラム (30m×0.25mm) を用い、温度条件は検出器 (FID) 220°C、インジェクタ220°C、カラムについては60°Cで15分保持後5°C/minで220°Cまで昇温し220°Cで23分間保持するプログラムによった。キャリアガスとしてはヘリウムを用い、流量は0.7ml/minとした。マススペクトルはイオン化電圧70eVで得られた。

## 結果および考察

### 精油量

生木の精油は乾燥木粉100gあたり1.84g (2.3ml; 比重0.8として換算) であるのに対し、島根埋木の精油は0.18gであった。島根埋木は生木の約1/10しか精油を含有していないといえる。一般に埋木の精油は、木質部分の劣化により相対的に精油量が増加するといわれているが、今回島根埋木においてこのように少量であったのは、試料が流木ないし倒木とされていることと関連があると考えられる。前述したように島根埋木は木肌がやや淡い茶色で、においはかなり薄いものであったが、三瓶自然館に展示されている、他の埋没樹の一部であったという板は、木肌がより濃

い茶色で、においもかなり強いものであった。したがつて、試料の島根埋木は埋没後精油が流出するような環境にあったと考えられる。

成分

島根埋木の精油において同定されたセスキテルペノンはTable 1に示すように9種類で、すべて炭化水素であった。その内の分子量206（以下分子量は[206]のように記す）の化合物は新規化合物であり、NMRスペクトルの解析によりcadina-1(10)-ene 4と判明した(Narita et al., 2007)。これらの他に[182]～[208]の未同定の化合物が7.9%あったが、セスキテルペノンのアルコールであれば分子量は通常[222]であるので、これらは少なくともセスキテルペンアルコールではないと考えられ、炭化水素の可能性が高い。島根埋木と生木のセスキテルペノンを分子量別の組成で表したFig.1において、生木中の[218]以上に含まれる成分はcryptomerione 32以外はすべてアルコール[222]であり、合計70.2%になる。これに対して島根埋木では[218]以上の成分は全く見られなかった。また、生木中に21.5%含まれる炭化水素[204]も島根埋木ではわずか1.2%であった。島根埋木中の成分において組成比が高い分子量群はamorphane-A 2およびselinane 5を含む[208]（15.5%），*cis*-calamenene 16を含む[202]（11.8%），cadalene 30 [198]（5.6%）等であり、一方、生木中では化合物[208]および[198]はいずれも検出されず、化合物[202]は組成比が低かった。化合物[204]を出発物質とすると、化合物[208]は水素2モル分多いが、化合物[202]お

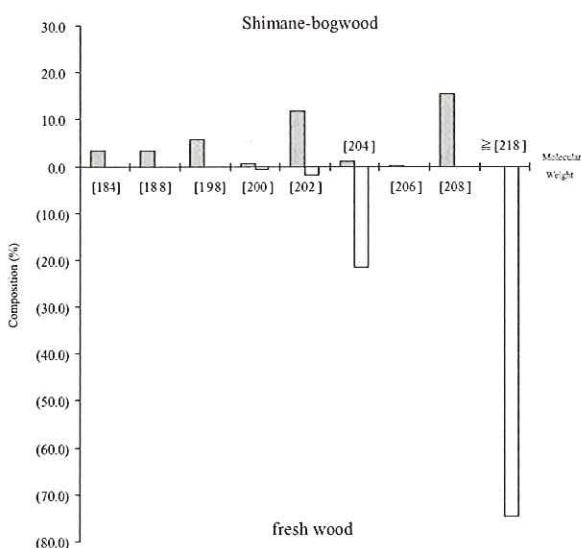


Fig. 1.  
Molecular weight classification of sesquiterpenes in  
the essential oils from *Cryptomeria japonica*.

より [198] はそれぞれ水素 1 モル分および 3 モル分少ない。また、生木中のアルコール類 [222] は水 1 分子が離脱すれば [204] となる。したがって、島根埋木中では炭化水素化合物 [204] およびアルコール類 [222] を前駆体として、主に水素化、脱水素および脱水が起きたと考えられる。さらに、化合物 [206] は水素化、化合物 [200] は脱水素、化合物 [184] は脱水素および脱メチル化の生成物と考えられる。これらのことから島根埋木中に同定されたセスキテルペソについて、水素化と脱水素の観点からまとめると Fig.2 のようになる。すなわち、カジナン型化合物においては、生木中の化合物 [204] ( $\delta$ -cadinene 14,  $\alpha$ -muurolene 13 等) が脱水素により化合物 [202] (*cis*-calamenene 16 等)、化合物 [200] ( $\alpha$ -calacorene 18) そして完全に脱水素された芳香族炭化水素化合物 [198] (cadalene 30) へ段階的に変化すると共に、水素化により化合物 [206]、完全に水素化された飽和炭化水素化合物 [208] (amorphane-A 2 等) へと変化する。また、生木中の主成分であるアルコール類 [222] (cubenol 21, 1-*epi*-cubenol 22 等) は脱水により、炭化水素化合物 [204] ( $\delta$ -cadinene 14, cadina-1(6),4-diene 8 等) となり、さらに上記のような脱水素および水素化により変化していくと考えられる。

一方、オイデスマン型化合物においては、生木中には化合物 [204] として  $\beta$ -selinene 12が0.1%しか含まれていないが、埋木中の飽和炭化水素化合物 selinane 5 [208] と脱水素化および脱メチル化されたノルセスキテルペン芳香族炭化水素のeudalene 24 [184] の組成比は、それぞれ4.3%, 2.7%と大きな値であった。そこで生木中のオイデスマン型のアルコール類 [222] を検討すると、 $\beta$ -eudesmol 29 (7.8%),  $\alpha$ -eudesmol 28 (5.4%),  $\gamma$ -eudesmol 25 (3.0%) およびkongol 31 (1.9%) が含まれていた。また、これまでの研究で島根埋木より変化の度合いが穏やかであると考えられる山口埋木において、上記3種のeudesmolの脱水により誘導されると考えられる [204] の化合物は、 $\beta$ -selinene 12とその異性体である $\alpha$ -selineneのみであるが、いずれも微量であり、一方eudesmol類の二重結合に1モルの水素が付加したdihydroeudesmol [224] がかなりな量含まれていることがわかっている (Narita et al., 2006)。したがって、オイデスマン型の場合は、主成分であるeudesmol類が主な前駆体となり、脱水に優先して水素化が起きているのではないかと考えられる。さらに、山口埋木においては、カジナン型の飽和炭化水素 amorphane-A 2 と芳香族炭化水素cadalene 30は検出されているが、オイデスマン型のselinane 5 [208]

Table 1. Chemical composition of the essential oils from *Cryptomeria japonica*

No.	Compound [Molecular Weight]	T <sub>R</sub> <sup>a</sup> (min)	(%)	
			Shimane-bogwood	fresh wood
<b>Sesquiterpenes</b>				
1	$\alpha$ -cubebene[204]	24.760	N/D	0.1
2	amorphane-A[208]	26.118	8.5	N/D
3	$\beta$ -elemene[204]	29.345	N/D	0.1
4	cadina-1(10)-ene[206]	29.354	0.1	N/D
5	selinane[208]	29.403	4.3	N/D
6	E-caryophyllene[204]	29.470	N/D	0.4
7	<i>trans</i> -3,5-muuroladiene[204]	30.526	N/D	0.2
8	cadina-1(6),4-diene[204]	31.533	N/D	1.9
9	$\alpha$ -humulene[204]	31.630	N/D	0.6
10	$\gamma$ -muurolene[204]	32.168	N/D	0.3
11	$\gamma$ -cadinene[204]	32.851	N/D	0.6
12	$\beta$ -selinene[204]	32.999	N/D	0.1
13	$\alpha$ -muurolene[204]	33.158	0.2	2.7
14	$\delta$ -cadinene[204]	33.993	0.6	13.9
15	1,2,3,4,4a,7-hexahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methyl ethyl)-naphthalene[204]	34.634	N/D	0.6
16	<i>cis</i> -calamenene[202]	35.952	11.6	1.9
17	$\alpha$ -dehydro-ar-himachalene[200]	37.632	N/D	0.1
18	$\alpha$ -calacorene[200]	37.959	0.6	0.3
19	$\beta$ -calacorene[200]	38.925	N/D	0.1
20	gleenol[222]	40.441	N/D	4.0
21	cubenol[222]	41.024	N/D	12.5
22	1- <i>epi</i> -cubenol[222]	41.168	N/D	24.7
23	elemol[222]	41.424	N/D	3.4
24	eudalene[184]	41.980	2.7	N/D
25	$\gamma$ -eudesmol[222]	43.261	N/D	3.0
26	T-muurolol[222]	43.616	N/D	4.1
27	$\alpha$ -muurolol[222]	43.853	N/D	5.4
28	$\alpha$ -eudesmol[222]	44.341	N/D	3.4
29	$\beta$ -eudesumol[222]	44.517	N/D	7.8
30	cadalene[198]	44.533	5.6	N/D
31	kongol[222]	44.964	N/D	1.9
32	cryptomerione[218]	45.524	N/D	4.3
	others[182]-[208]		7.9	0.0
<b>Diterpenes</b>				
33	isophyllocladene[272]	45.007	2.7	N/D
34	$\alpha$ -phyllocladane[274]	46.031	8.8	N/D
35	abietra-7,13-diene[272]	49.059	N/D	0.3
36	abietatriene[270]	50.542	1.8	0.1
37	simonellite[252]	58.404	19.2	N/D
38	sandaracopimarinal[286]	61.225	N/D	1.0
39	16-phyllocladanol[290]	67.202	N/D	0.2
	others $\geq$ [242]		25.2	0.0

N/D=not detected

<sup>a</sup>T<sub>R</sub>: Retention time on FFAP

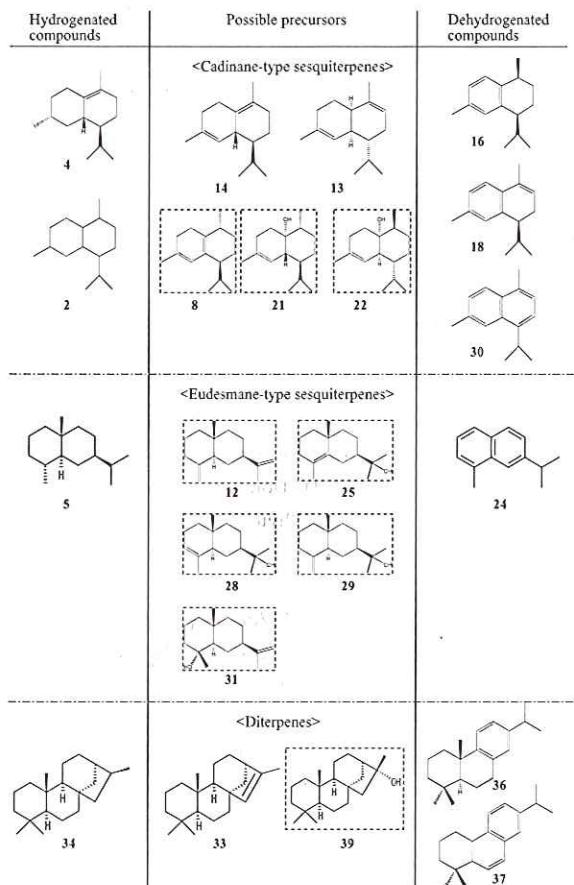


Fig. 2.

Structures of terpenes in the essential oils from Shimane-bogwood of *Cryptomeria japonica*. The compounds in dotted frames were identified in fresh wood, but not in the bogwood.

とeudalene 24 [184] は検出されていないので、カジナン型より水素化および脱水素の進行が遅いと考えられる。これらの原因の1つとしては、eudesmol類はいずれも側鎖のイソプロピル基に水酸基があり、この水酸基が脱離して脱水しても二重結合は側鎖にでき、埋没中に異性化して増加する  $\gamma$ -eudesmol 25 でさえ既に環内にある二重結合と共に変するという安定化が1段階では困難いために脱水が進みにくいのではないかと考えられる。また、環接合部にメチル基を有しており、脱水素による芳香族化の際には脱メチル化が必要であるために脱水素も進みにくい可能性がある。

ジテルペンについてもFig.2のように分類できるが、組成比的に最も高いのは炭素数が19のノルアビエタン型の芳香族炭化水素であるsimonellite 37 [252] (19.2%) であり、次はフィロクラダン型の飽和炭化水素である  $\alpha$ -phyllocladane 34 [274] (8.8%) であった。上述のように脱水素の段階でフィロクラダン型からアビエタン型へ骨格の変化が起き、さらに脱メ

チル化が起きている可能性を既に報告した。すなわち、フィロクラダン型のisophyllocladene 33 [272] が脱水素と開環によりアビエタン型のabietatriene 36 [270] となり、さらに脱水素と脱メチル化によりsimonellite 37が生成していると考えられる。一方、 $\alpha$ -phyllocladane 34はisophyllocladene 33に水素1モル分付加する水素化により生成すると考えられる。島根埋木の成分間のみの関係はこのようになっているが、isophyllocladene 33は生木には含まれていない埋木特有の成分であった。そこで、生木の成分を検討すると、アビエタン型化合物としてはabietatriene 36 [270] およびその前駆体と考えられるabieta-7,13-diene 35 [272] が検出され、フィロクラダン型化合物としてはアルコール体の16-phyllocladanol 39 [290] が検出された。よって、isophyllocladene 33に関しては、埋没中に16-phyllocladanol 39が脱水して生成したものと考えられる。また、山口埋木においてisophyllocladene 33の異性体であるphyllocladene [272] が少量検出されたことから、この脱水に際しては、isophyllocladene 33とphyllocladeneとが共に生成し、その後より安定なisophyllocladene 33への異性化も起きていると考えられる。

## ま と め

三瓶埋没樹である島根埋木は、精油量が少なく埋没後精油が流出するような環境にあったと考えられる。また、含まれている成分の数が少なく、特に生木の主成分であるセスキテルペナルコールが全く検出されないという特徴があった。これは、上述したようなモノテルペン含有量の高いクスノキにおいては、埋没中、セスキテルペングループの変化はみられないという知見とは大きく異なるものであった。そこで、セスキテルペナルコールの分子量ごとの組成比と、各成分の炭素骨格を詳細に検討した。その結果、それらのアルコール類は最終的に炭化水素に変化したものと考えられる。さらに、埋没中には水素化と脱水素が併行して進む可能性があることも考慮し、生木中には含まれていないセスキテルペナルコールの前駆体を推測した。さらにまた、山口埋木との比較において、オイデスマン型の主成分であるeudesmol類の場合は、脱水に優先して水素化が起きている可能性が考えられると共に、オイデスマン型のselinane 5とeudalene 24は島根埋木に特徴的な成分であって、山口埋木に含まれていないことから、オイデスマン型はカジナン型より水素化および脱水素の進行が遅いと考えられる。

ほぼ同年代に埋没した島根埋木と山口埋木との精油成分におけるこのような差は、それぞれの埋没環境の違いと関係があると考えられ、やはり島根埋木の受けた続成作用は火山灰により大きな影響を受けた可能性が高い。今後、さらに異なる埋没環境下にあった埋木についての分析事例を増やしていくことにより、成分変化と埋没環境との因果関係を解明していく予定である。

### 謝 辞

島根埋木は島根県立三瓶自然館から、山口埋木は神戸市西区埋木ギャラリーから、生木は島根森林管理署日原事務所から、それぞれご提供頂きました。ここに厚く感謝申し上げます。

### 引 用 文 献

- 藤田貢一（1988）松山市宮前川北斎院遺跡出土のクスノキ根株の揮発性成分の検索。武庫川女子大学紀要 文学部編 第36集, 55-59.
- 藤田安二・藤田真一・田中吉則（1974a）徳島県麻植郡森山、鴻の山出土のクスノキ遺体の精油成分。農化, 48(12), 693-696.

- 藤田安二・藤田真一・田中吉則（1974b）クスノキ若年木の樹幹の精油成分。農化, 48(12), 697-700.
- 福岡孝・松井整司（2002）AT降灰以降の三瓶火山噴出物の層序。地球科学, 56, 105-122.
- 成田廣枝（2006）埋木の特性, 27-31, 八十一出版。
- Narita, H., Yatagai, M., 2006. Terpenes from bogwood of *Cryptomeria japonica* D. Don and characterization of its ash. Org. Geochem. 37, 818-826.
- Narita, H., Yatagai, M., Ohira, T., 2006. Chemical Composition of the Essential Oils from Bogwood of *Cryptomeria japonica* D. Don. The Journal of Essential Oil Research 18, 68-70.
- Narita, H., Furihata, K., Kuga, S., Yatagai, M., 2007. A sesquiterpene hydrocarbon from the bogwoods of *Cryptomeria japonica* D. Don, presumably formed by diagenetic hydrogenation. Phytochemistry 68, 587-590.
- 坂口勝美監修（1983）新版 スギのすべて, 11, 全国林業改良普及協会。
- 津村義彦・谷 尚樹・伊原徳子・松本麻子・吉村研介・吉丸博志・岩田洋佳・向井 譲・村井正文・長坂壽俊（2001）スギの遺伝子地図とその利用。平成13年度 森林総合研究所 研究成果選集, 36-37.
- 渡辺正巳（2003）<sup>14</sup>C年代測定結果（過年度分を含む）。三瓶埋没林調査報告書Ⅲ, 51-52, 島根県景観自然課。
- 谷田貝光克・佐藤敏弥・山口雄三・高橋利夫（1984）*Streptococcus mutans*に活性なヒノキ埋れ木の成分。木材学会誌, 30(3), 240-243.