

桂皮について

—商品の品質 その1—

岩 村 淳 一

1. はじめに
2. 試料および方法
3. 結果
4. 考察

1. はじめに

桂皮（ケイヒ）は「神農本草経」の上品に「菌桂」および「牡桂」の名で収載され¹⁾、日本薬局方によると、本品は *Cinnamomun cassia* Blume またはその他同属植物 (*Lauraceae*) の樹皮をそのまままたは周皮を多少除いたものであり、日本市場のケイヒは主として *Cinnamomun cassia* Blume を原植物とする広南桂皮であるが、なお同属近縁種でケイヒアルデヒドを含む数種のもものが輸入市場に見られる。従ってベトナム桂皮、サイゴン桂皮、セイロン桂皮なども包含されるよう規定している。その性状は通例、半管状又は巻き込んだ管上に皮片で、長さ5～50cm、径1.5～5cm、厚さ0.1～0.5cmである。外面は暗赤褐色を呈し、内面は赤褐色を呈し、平滑である。破折しやすく、折面は赤褐色を呈し淡褐色の薄層があり、やや繊維性である。本品は特異な芳香があり、味は甘く、辛く、後にやや粘液性で、わずかに収れん性である。ケイヒの種類（採集部位、産地）によって厚さや外観が異なる。またケイヒアルデ

ヒドはケイヒ類共通の含有成分であるが、そのほかの成分は必ずしも共通でないので、ケイヒにより多少その芳香性や甘味、辛味、渋味などに差異がある。辛味が強く甘味があって渋味のないものが良品とされている。また極度に粘液性の強いものは品質が劣るといわれている。

一方、桂皮（ケイヒ）末は日本薬局では、本品は「ケイヒ」を粉末としたものであり、その性状は赤褐色～褐色を呈し、特異な芳香があり、味は甘く、辛く、後にやや粘液性でわずかに収れん性である。また、これらの原植物の葉と小枝もしくは樹皮または *Cinnamomun zeylanicum* Nees (*Lauraceae*) の樹皮を水蒸気蒸留して得た精油である。本品は定量する時、総アルデヒド 60 v/v% 以上含み、その性状は黄色～褐色の液で、特異な芳香があり、味は甘くやくようであると日本薬局方²⁾ に記載されている²⁾。

桂皮（ケイヒ）および桂皮（ケイヒ）末は主として、漢方の処方：安中散、胃風湯、胃苓湯、茵陳五苓散、湯經湯、黄耆建中湯、黄連湯、葛根湯、帰耆建中湯、桂枝湯、桂枝加葛根湯、桂枝加芍薬湯、桂枝加芍薬大黄湯、桂枝加朮附湯、桂枝加竜骨牡蛎湯、桂枝人参湯、桂枝茯苓丸、桂麻各半湯、堅中湯、牛膝散、五積散、五苓散、紫胡桂枝湯、紫胡桂枝乾姜湯、紫胡加竜骨牡蛎湯、紫苓湯、治打撲一方、炙甘草湯、十全大補湯、小建中湯、小青竜湯、折衝飲、桃核承気湯、当帰湯、当帰建中湯、当帰四逆湯、当帰四逆加呉茱萸生姜湯、独活葛根湯、女神散、人参養栄湯、八味地黄丸、麻黄湯、薏苡仁湯、苓桂甘藷湯苓朮甘湯などの処方に使用され、桂皮油は健胃薬に用いられる²⁾。

一方、桂皮油は菓子類、チューインガム、パン、飲料、ソース、漬物などの着香料として用い、その性状は、淡黄色、揮発性油、シンナモン特有のにおいと味を有している。主成分はシンナミックアルデヒド 62.2～75%、オイゲノール 6～13.2 である³⁾。これらの成分についてはケイヒ（シンナミック）アルデヒド（60～75%）、オイゲノール（4～10%）、ピネンの記載もある⁴⁾。以上のように化学分類学的、商品学的見地からの分析科学的情報は極めて乏しい。

桂皮について

分析に当たって、著者は、カヤツリグサ科植物の揮発性テルペノイドを分析し、それらの化合物を指標とした植物の化学分類を行ない報告した⁵⁻¹²⁾。

今回、桂皮を試料として、生薬としてのケイヒ（シナム）アルデヒドの評価、また、桂皮を食品の香料とみたときの評価をアミノ酸、糖質、ミネラル（陽イオン、陰イオン）、有機酸などをより自動化することにより、その精度を向上させ、生薬の化学分類学的指標、また「桂皮」の商品学的品質の評価方法として検討した。

2. 試料および方法

2. 1 試料

試料は、測定時に以下のように番号をつけ区別した。

試料 No. 1 油桂皮 (FC123118)、No. 2 東興桂皮 (DG132302)、No. 3 広南桂皮 (FC132724)、No. 4 桂通桂皮 1 (JL132122)、No. 5 桂通桂皮 2 (FC132630)、No. 6 セイロン、No. 7 ベトナム 1、No. 8 広西、No. 9 油桂 (中国産)、No. 10 企辺桂 (中国産)、No. 11 ベトナム 2

2. 2 測定試料の調整

2. 2. 1 脂溶成分の抽出

試料 5 g を、ソックスレー抽出用の円筒形濾紙 (No. 84、28×100mm) に秤量し、ソックスレー抽出器を用いて *n*-ヘキサン：イソプロピルエーテル (1：1) 混合溶媒 80 ml で 1.5 時間還流抽出した。抽出液は減圧濃縮した後、内部標準として 1% (W/V) トリフルオロメトキシベンゼン・*n*-デカン溶液 1 ml を加え、超音波発生浴上で 1 分間混合したものを GC-MS 測定試料とした。

2. 2. 2 水溶成分の抽出

脂溶性成分の抽出残渣0.5gを100mlのビーカーに取り、40mlの蒸留水で3分間攪拌抽出し、0.45 μ mメンブランフィルターで濾過したGC-MS以外の分析には、この試料溶液を用いた。

2. 3 測定方法

グルコース、フルクトース、カタラーゼ、タンパク質の定量は遠心方式生化学自動分析装置COBAS FARA (ROCH社製)を用いて行った。グルコース、フルクトースの測定には食品分析酵素法試薬「F-キットグルコース」(BMY社製)を用い、タンパク質の測定にはビュレット反応を原理とした「HA-テストワコー」(和光純薬社製)を用いた。またカタラーゼ活性測定は自家調整した試薬を用いてUV法(FADH-NADH)で測定した。

試料中の陰イオン(有機酸を含む)、陽イオンの測定は、キャピラリー電気泳動法(HPCE: High performance capillary electro phoresis)により行った。使用機器は、Waters社製「Quanta 4000 Capillary Electrophoresis System」にデータ処理システム「820 Jクロマトグラフィーワークステーション」を接続したものをを用いた。陰イオンの分析は、75 μ m \times 60cmの溶融シリカキャピラリーを用い、クロム酸塩泳動バッファー中、30KV、5分間の条件下で泳動を行った。陰イオンの検出には、254nmの測定波長を用いた。次に陽イオンの分析は、75 μ M \times 60cmの溶融シリカキャピラリーを用い、ハイドロキシイソ酪酸pH4.4中で10KV、15分間の泳動を行った。陽イオンの検出には214nmの測定波長を用いた。得られたクロマトグラムは、データ処理システムにより、標準溶液を対象としてそのピーク面積から各イオン濃度を算出した。試料中のアミノ酸分析は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いた蛍光ポストカラム法により測定した。

使用機器は、島津高速液体クロマトグラフアミノ酸分析システムにオートサ

桂皮について

ンプラー (Waters 717 Autosampler) を接続した全自動システムを用いた。溶出条件は、イオン交換カラムを用いた pH 3.25、pH 4.25、pH 9.00 の 3 ステップグラジュエント方式とし、蛍光発色試薬として *o*-フタルアルデヒド (OPA) を用いて蛍光発色させた後、励起波長 350 nm、蛍光波長 450 nm で検出した。また測定時間は、一試料当たり約 2 時間であった。脂溶性成分のマスマスペクトルの測定は、島津製作所製 GCMS-QP2000A を用いた。カラムは G-250 (1.2mm×40m) オープンチューブカラムを用い、80°C から 240°C まで昇温して、イオン加速電圧は 2.5 KV、イオン化電圧 70 eV の条件下で測定を行った。含水率の測定は、島津製作所 LIBROR EB-280 MOC を用いた。

3. 結果

表 1 には水分量、グルコース、フラクトース、総蛋白 (ビウレット法)、カタラーゼ活性測定値、表 2 には一価、二価陽イオンおよび陰イオン、表 3 には有機酸、表 4 にはアミノ酸、表 5 には GC-MS によるデータを示し、Peak 9 が有効成分のシンナミックアルデヒド (Cinnamic aldehyde) であった。

表 1 水分量、グルコース、フラクトース、総蛋白 (ビウレット法)、カタラーゼ活性測定値

S.No.	種 別	含水率 %	GLC mg/100 g	FRC mg/100 g	TP mg/100 g	CAT U/100 g
1	油桂皮	12.66	610	1,140	14,370	—
2	東興桂皮	14.13	370	630	27,310	6
3	広南桂皮	12.97	890	1,220	47,470	29
4	桂通桂皮 No.1	15.72	980	1,410	23,100	—
5	桂通桂皮 No.2	14.21	610	740	25,420	4
6	セイロン	10.09	290	420	93,070	53
7	ベトナム No.1	12.36	1,130	1,890	71,470	55
8	広西	12.97	1,170	1,940	68,830	34
9	油桂 (中国産)	13.09	1,920	1,290	20,110	8
10	企辺桂 (中国産)	11.65	820	750	48,800	22
11	ベトナム No.2	16.03	410	2,000	11,080	—

表2 一価、二価陽イオンおよび陰イオン

S.No.	種 別	K mg/100 g	Ca mg/100 g	Na mg/100 g	Mg mg/100 g	Cl mg/100 g	SO ₄ mg/100 g	NO ₃ mg/100 g	CO ₃ mg/100 g
1	油桂皮	210	13	17	14	11	90	190	15
2	東興桂皮	190	13	20	26	14	140	140	11
3	広南桂皮	160	17	19	26	10	120	110	14
4	桂通桂皮 No.1	200	19	16	18	13	85	120	18
5	桂通桂皮 No.2	260	16	19	27	10	230	190	9
6	セイロン	270	9	31	4	57	28	470	—
7	ベトナム No.1	640	36	25	41	250	450	260	45
8	広西	480	24	34	24	66	150	120	8
9	油桂 (中国産)	310	14	23	27	17	180	250	25
10	企辺桂 (中国産)	240	23	21	18	65	130	200	—
11	ベトナム No.2	260	13	22	13	19	410	120	—

表3 有機酸

S.No.	種 別	桂皮酸 mg/100 g	マロン酸 mg/100 g	クエン酸 mg/100 g	酒石酸 mg/100 g	コハク酸 mg/100 g	酢 酸 mg/100 g	乳 酸 mg/100 g
1	油桂皮	6	—	32	22	79	33	770
2	東興桂皮	130	—	120	26	37	22	910
3	広南桂皮	77	—	150	37	57	25	520
4	桂通桂皮 No.1	77	—	40	20	20	19	1,130
5	桂通桂皮 No.2	78	—	140	27	93	27	950
6	セイロン	44	—	93	46	110	35	79
7	ベトナム No.1	35	—	410	1,470	110	140	1,300
8	広西	12	—	92	460	140	23	1,250
9	油桂 (中国産)	61	—	120	250	81	44	4,550
10	企辺桂 (中国産)	6	11	160	130	130	30	3,170
11	ベトナム No.2	67	—	21	140	140	50	1,360

表4 アミノ酸

S.No.	種 別	ASP mg/100 g	THR mg/100 g	SER mg/100 g	GLU mg/100 g	PRO mg/100 g	GLY mg/100 g	ALA mg/100 g	VAL mg/100 g
1	油桂皮	2.6	4.0	2.1	5.2	3.0	3.4	6.3	2.4
2	東興桂皮	2.6	3.5	2.2	4.8	3.8	3.1	6.0	2.4
3	広南桂皮	4.0	5.4	3.4	7.8	7.0	4.5	9.1	3.5
4	桂通桂皮 No.1	3.3	5.0	2.6	6.2	3.5	3.9	7.6	2.9
5	桂通桂皮 No.2	3.2	4.8	2.8	6.6	4.7	4.2	8.3	3.0
6	セイロン	3.0	5.3	2.1	6.2	4.2	3.1	6.6	2.5
7	ベトナム No.1	3.7	4.5	2.4	6.9	3.5	3.1	6.8	2.2
8	広西	3.2	5.0	2.8	7.9	3.7	4.0	8.6	3.0
9	油桂 (中国産)	2.4	3.4	1.8	4.7	2.7	2.7	5.8	2.2
10	企辺桂 (中国産)	2.8	3.8	2.7	6.3	3.9	4.8	7.5	2.9
11	ベトナム No.2	3.4	4.8	2.6	6.2	4.8	3.8	7.5	2.7

桂皮について

S.No.	MET mg/100 g	ILE mg/100 g	LEU mg/100 g	TYR mg/100 g	PIE mg/100 g	HIS mg/100 g	LYS mg/100 g	ARG mg/100 g
1	—	0.7	8.0	5.0	2.4	1.2	1.4	5.8
2	—	0.7	7.9	4.7	2.6	1.2	1.8	5.0
3	—	1.8	9.5	6.6	3.8	1.8	1.8	7.9
4	—	1.4	8.5	6.3	3.0	1.4	1.4	6.2
5	—	1.2	8.7	5.9	3.1	1.7	2.3	7.1
6	—	1.0	7.8	4.7	2.5	1.2	1.2	5.8
7	—	0.8	7.7	4.6	2.0	1.2	1.5	5.5
8	—	1.2	8.6	6.2	2.9	1.6	1.8	7.0
9	—	0.8	7.3	5.3	2.2	1.0	1.4	5.5
10	0.5	1.2	8.2	5.3	2.6	1.4	1.4	6.5
11	—	1.3	8.4	5.2	2.6	1.4	1.8	5.9

表5 GC-MS

	R.T.	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	S-11
内部標準	1.65	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
peak 2	4.18	0.23	0.27	0.29	0.29	0.48	0.51	0.40	0.33	0.41	0.37	0.45
3	11.21	—	—	—	0.09	—	—	—	—	—	—	—
4	12.06	—	—	—	0.51	0.22	—	—	0.10	0.12	0.12	0.06
5	12.06	0.97	0.91	0.48	7.48	4.02	0.20	0.92	5.34	5.17	0.30	1.37
6	13.41	—	—	—	1.14	0.47	—	—	0.22	0.33	—	0.10
7	13.93	—	—	—	0.17	0.09	—	—	—	—	—	—
8	14.36	—	—	—	0.14	0.24	0.41	—	0.30	0.25	—	0.04
9	15.23	4.19	6.26	5.40	9.66	7.12	2.81	4.63	3.93	5.83	2.00	5.18
10	15.83	—	—	—	—	—	0.10	—	—	—	—	—
11	16.25	0.08	0.17	0.13	1.02	0.52	—	0.20	0.25	0.41	0.19	0.17
12	16.95	0.32	0.41	0.22	3.69	2.20	—	0.35	0.56	1.34	1.01	0.44
13	17.71	0.33	0.23	0.11	3.37	1.83	—	0.34	0.54	1.37	0.46	0.25
14	18.03	0.12	0.11	0.07	0.78	0.75	—	0.15	0.36	0.66	0.14	0.10
15	18.43	0.13	0.11	0.05	0.62	0.49	—	0.12	0.20	0.33	—	0.19
16	19.00	—	—	—	—	—	—	—	0.42	—	—	0.75
17	19.38	—	—	—	0.12	0.12	—	—	—	—	—	—
18	19.78	—	—	—	0.12	0.13	0.24	—	—	—	—	—
19	20.43	—	—	—	—	—	0.64	—	—	—	—	—
20	21.15	—	—	—	0.43	1.11	0.14	0.46	0.25	0.32	—	1.50
21	21.80	—	—	—	0.57	0.31	—	—	—	0.21	0.15	—
22	22.10	—	—	—	0.44	0.29	—	—	—	0.14	0.08	—
23	22.65	—	—	0.25	0.14	0.53	0.45	0.26	0.86	0.10	0.22	0.42
24	23.85	—	—	—	—	—	—	—	0.15	—	—	0.05
25	25.73	—	—	—	—	—	—	—	—	0.11	—	—
26	27.20	—	—	—	—	—	0.13	—	—	—	—	—
27	27.55	—	—	—	—	0.34	0.18	—	—	0.34	—	0.25
28	28.10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.07	—

4. 考察

表1において含水率は乾燥の度合によるが大きな差はなく、16.03~10.09%であるが糖類についてはグルコース (GLC) で1.9~0.3gと約6倍の開きがある。フラクトース (FRC) も GLC と同じ傾向が認められ GLC の高いものは FRC も高く、1.9~0.4gで約5倍の差が認められた。蛋白質 (TP) については9.3~1.1g、カタラーゼ活性は55~0であった。

表2の一価、二価陽イオンおよび陰イオンについても、一価陽イオンのナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、二価陽イオンのカルシウムイオン (Ca^{++})、マグネシウムイオン (Mg^{++})、陰イオンの塩素イオン (Cl^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、二価陰イオンの硫酸イオン (SO_4^{-2})、炭酸イオン (CO_3^{-2}) においても場所によって著しい差が認められた。

表3の有機酸 ケイヒ (シンナム) アルデヒドの酸化体である桂皮酸、マロン酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、酢酸、乳酸の分析においても著しい差が認められたが、表4のアミノ酸の分析においては大差は認められなかった。

表5 GC-MSによる揮発性成分の分析においてはピーク9のシンナムアルデヒドの含量的には大差は認められない。

日本薬局方による官能評価、芳香、味は甘く、辛く、後にやや粘性で、わずかに収れん性である内の芳香性については表5のGC-MSによる評価が商品評価につながるが、その他の官能評価を数値化することは極めて困難であることを示唆している。官能評価をまず数値化し、それに対して分析値との相関分析を実施することによって官能評価を分析値で表現が可能に成ると考えられる。しかし、ミネラルについてはその生育地に依存していると考えられることから、産地を知るための指標となり得る。

桂皮について

参考文献

- 1) 難波恒雄著、“原色和漢薬図鑑（下）”（榊保育社、pp. 141（1980））。
- 2) 日本公定書協会監修、“第十一改正日本薬局方解説書＝縮刷番＝”、廣川書店、pp. 272（1986）。
- 3) “天然物便覧第13版”、（榊食品と科学社発行、（1995、4、5.））。
- 4) “香料の実際知識”、東洋経済新報社、（1977、10、20.）。
- 5) 岩村淳一、駒井功一郎、亀田稔、平尾子之吉、ミツガヤツリおよびハマスゲの精油成分、日本化学会誌、1977（7）、p. 1018～1020、（1977）。
- 6) 岩村淳一、駒井功一郎、亀田稔、平尾子之吉、カヤツリグサの精油成分、日本化学会誌、1978（11）、（1978）。
- 7) 岩村淳一、駒井功一郎、小牧恭介、平尾子之吉、コゴメカヤツリの精油成分、日本農芸化学会誌、52（9）、p. 379～383（1978）。
- 8) 岩村淳一、駒井功一郎、小牧恭介、平尾子之吉、シチトウの精油成分、日本農芸化学会誌、52（12）、p. 561～565、（1978）。
- 9) 岩村淳一、駒井功一郎、小牧恭介、平尾子之吉、オニガヤツリの精油成分、日本化学会誌、1979、p. 255～258、（1978）。
- 10) 岩村淳一、駒井功一郎、佐藤庄太郎、ミズガヤツリの精油成分の地理的変異、近畿大学農学部紀要、第12号、p. 25～33、（1979）。
- 11) 岩村淳一、イガガヤツリ、アゼガヤツリおよびタマガヤツリの精油成分、日本農芸化学会誌、53（10）、p. 343～347、（1979）。
- 12) 駒井功一郎、岩村淳一、植木邦和、ハマスゲの地理的変異と生態学的特性、Proceedings of the Asian-Pacific Weed Science Society, 9, p. 66-70, 1983.