

「花椒」及び「山椒」の生薬学的研究（第5報）¹⁾

Zanthoxylum 亜属植物の果皮及び市場品の精油及び辛味成分²⁾

伊藤 親^a, 片桐 仁史^a, 佐藤 昭子^a, 施 大文^b
門田 重利^c, 小松 かつ子^c, 難波 恒雄^{*, c}

^a 株式会社ウチダ和漢薬, ^b 上海医科大学, ^c 富山医科薬科大学和漢薬研究所

Pharmacognostical Studies on the Sino-Japanese Crude Drugs “Huajiao” and “Sansho” (Part 5)¹⁾ On Essential Oils and Pungent Principles of Pericarps of Subgen. Zanthoxylum Plants and Commercial Samples²⁾

CHIKASHI ITO,^a HITOSHI KATAGIRI,^a AKIKO SATO,^a DAI-WEN SHI,^b
SHIGETOSHI KADOTA,^c KATSUKO KOMATSU^c and TSUNEO NAMBA^{*, c}

^a Uchida Wakanyaku Co. Ltd., 9-2, Nihonbashi Hon-cho 4-chome,
Chuo-ku, Tokyo 103, Japan

^b School of Medicine, Shanghai Medical University, Shanghai 200032, China

^c Research Institute for Wakan-Yaku, Toyama Medical and Pharmaceutical
University, 2630, Sugitani, Toyama 930-01, Japan

(Received September 4, 1996)

Analysis of essential oils and pungent principles of pericarps of Subgen. Zanthoxylum (6 species, 2 varieties and 1 form) and commercial samples of “Sansho” and “Huajiao” from Japan and China by GC and HPLC methods showed that *Zanthoxylum piperitum* and its form from Japan contained higher levels of limonene and β -phellandrene, and that in ‘Budo-zansho,’ geranyl acetate was the main essential oil component. *Z. bungeanum* from China showed higher limonene contents but that from Sichuan prov. had linalyl acetate as the main component. There were some differences in the essential oil compositions among strains of *Z. armatum* var. *subtrifoliatum*: they might be classified to two types, according to the presence or absence of xanthoxylin. As regards the pungent principles, most species showed higher levels of hydroxy- α -sanshool. *Z. piperitum* and its form contained α -sanshool, whereas *Z. bungeanum* showed lower contents. Commercial samples showed essential oil and pungent principle compositions similar to those of their respective original plants. The total amounts of both essential oils and pungent principles in “Sansho,” derived from Asakura-zansho and ‘Budo-zansho’ of *Z. piperitum* f. *inerme* and “Huajiao” derived from *Z. bungeanum* from Sichuan were higher than those in other samples. Most of the “Huajiao” samples derived from *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* contained xanthoxylin.

Keywords—*Zanthoxylum piperitum*; *Zanthoxylum piperitum* f. *inerme*; *Zanthoxylum bungeanum*; *Zanthoxylum armatum* var. *subtrifoliatum*; limonene; geranyl acetate; linalyl acetate; xanthoxylin; hydroxy- α -sanshool; Huajiao

中国産「花椒」及び日本産「山椒」は中国及び日本でともに芳香性健胃, 消炎, 利尿, 駆虫薬として用いられ^{3, 4)}, また「大建中湯」⁵⁾や「椒梅湯」⁶⁾などに「蜀椒」の名で配合される。これまでに著者らは両生薬の各国市場品の基源を明らかにする目的で、『中華人民共和国薬典』⁷⁾記載の *Zanthoxylum bungeanum*, *Z. schinifolium*, 『第13改正日本薬局方』⁸⁾記載の *Z. piperitum* サンショウを含む *Zanthoxylum* 属植物17種3変種1品種の果皮及び小花柄を比較組織学的に検討し, 報告した。すなわち日本産「山椒」市場品として *Z. piperitum* の完熟果実の果皮, *Z. piperitum* f. *inerme* の2タイプである‘ブドウザンショウ’とアサクラザンショウ

ウのやや未熟な果皮が流通し⁹⁾, 一方, 中国産「花椒」市場品は *Z. bungeanum* の成熟果皮と *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* フユザンショウのやや未熟～未熟な果皮が大部分を占め¹⁰⁾, 中国北部の市場では *Z. schinifolium* イヌザンショウの成熟果皮¹¹⁾も見られることを報告した。さらに, 中国産 *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* には精油成分 xanthoxylin の有無, 果皮の裂開面の頂部先端の形状, 及び SEM による表面視において2タイプが存在することも報告した¹⁰⁾。「花椒」及び「山椒」の品質を評価する上ではそれぞれの原植物のみならず, 含有される成分についても検討する必要がある。両生薬はいずれも芳香及び辛味に富ん

だものが良品とされることから、精油及び辛味成分の検討を行った。果皮の精油成分に関してはこれまでに日本産のサンショウ¹²⁾、アサクラザンショウ¹³⁾及びフユザンショウ¹³⁾、中国産の *Z. simulans*¹³⁾ 及び *Z. bungeanum*¹⁴⁾ の成分組成が報告され、また近年日本市場で流通量が増加している‘ブドウザンショウ’については、川原ら¹⁵⁾が精油含量を報告している。また熊ら¹⁶⁾は中国市場の「花椒」の成分組成を中国産 *Zanthoxylum* 属数種の組成とともに報告している。一方、辛味成分に関しては、安田ら¹⁷⁾が日本産 *Zanthoxylum* 属4種2品種、水谷ら¹⁸⁾が中国産 *Z. bungeanum* のそれぞれ不飽和脂肪酸アミドの成分組成を報告している。安田ら¹⁹⁾はさらに日本に輸入される「花椒」市場品の1級品と2級品の精油及び辛味成分についても明らかにしている。しかし、市場品を材料にした成分研究では原植物が確認されておらず、*Zanthoxylum* 属の果皮とは対比ができない。また、‘ブドウザンショウ’については成分組成が明らかにされていない。さらに、中国産フユザンショウは同植物に由来する市場品を含めて、xanthoxylin 以外の精油成分についても詳細な検討が必要であった。そこで、これまでに「山椒」及び「花椒」市場品の基源であることを確認した *Zanthoxylum* 亜属の各種を中心にして、日本産及び中国産6種2変種1品種について、先ず精油及び辛味成分の組成及び含量を明らかにし、その後原植物の判明した各地市場品も同様に検討して、それぞれを比較した。

実験の部

I. 実験材料

すべて富山医科薬科大学和漢薬研究所附属薬効解析センター民族薬物資料館 (TMPW) に保管される。

1. 実験材料

i) *Z. piperitum* DC. サンショウ：富山医科薬科大学薬学部附属薬用植物園, C. Ito 330, 429, 562 (Sept. 25, 1993, Sept. 9, 1994, Sept. 22, 1995), 長野県松本市, C. Ito 549, 553 (Aug. 22, Sept. 14, 1995), 新潟県西頸城郡, C. Ito 552, 573, 575 (Sept. 3, 18, 23, 1995), 同中頸城郡, C. Ito 555 (Sept. 18, 1995), 同三島郡, C. Ito 571 (Sept. 18, 1995)。以上すべて栽培品。

ii a) *Z. piperitum* DC. f. *inerme* MAKINO アサクラザンショウ：和歌山県有田郡, C. Ito 583 (Aug., 1995), 岐阜県吉来郡, C. Ito 548, 554 (Aug. 25, Sept. 14, 1995), 富山医科薬科大学薬学部附属薬用植物園, C. Ito 434, 494 (Sept. 10, Oct. 27, 1994)。以上すべて栽培品。

ii b) *Z. piperitum* DC. f. *inerme* MAKINO ‘ブドウザンショウ’：和歌山県有田郡, C. Ito 450, 580 (Aug. 25, 1994, Aug., 1995), 富山医科薬科大学薬学部附属薬用植物園, C. Ito 435, 546, 566 (Sept. 10, 1994, Aug. 24, Sept. 22, 1995)。以上すべて栽培品。

iii) *Z. bungeanum* MAXIM.：〔中国〕四川省理県, G. C. Zhou *et al.* 90112, 90113, 90115 (Sept. 3, 1990), 甘肅省成県, G. C. Zhou *et al.* 92032 (Aug. 30, 1992), 山西省交城県, G. Y. Zhong *et al.* 463 (Aug. 8, 1994)。〔日本〕富山医科薬科大学薬学部附属薬用植物園, C. Ito 482 (Oct. 14, 1994)。以上すべて栽培品。

iv) *Z. armatum* DC.：ネパール(野生品), T. Namba *et al.* 416 (Aug. 13, 1983)。

v) *Z. armatum* DC. var. *subtrifoliatum* (FRANCHET) KITAMURA フユザンショウ：〔日本〕富山医科薬科大学薬学部附属薬用植物園(栽培品), C. Ito 490, 541, 563 (Oct. 27, 1994, Aug. 24, Sept. 22, 1995)。〔中国〕; type A) 河南省洛陽, D. W. Shi s.n. (Oct., 1989), type B) 四川省普格県, G. C. Zhou *et al.* 92092 (Jul. 30, 1992), 同会理県, G. C. Zhou *et al.* 92051 (Aug. 3, 1992), 同徳昌県, G. C. Zhou *et al.* 92016 (Aug. 3, 1992), 同峨眉山, Y. P. Liu 358 (Sept. 9, 1992), 同奉節県, Y. P. Liu 367, 369 (Sept. 20, 1992)。以上中国産はすべて野生品。なお、中国産は前報¹⁰⁾と同様に xanthoxylin を含むものをAタイプ、含まないものをBタイプとした。

vi) *Z. simulans* HANCE：富山医科薬科大学薬学部附属薬用植物園(栽培品), C. Ito 336, 422, 478 (Aug. 5, Sept. 29, Oct. 13, 1994)。

vii) *Z. acanthopodium* var. *timbor* Hook. f.：四川省会理県(野生品), G. C. Zhou *et al.* 92092 (Aug. 4, 1992)。

viii) *Z. piasezkii* MAXIM.：四川省汶川県(野生品), Y. P. Liu (Sept. 13, 1992)。

2. 生薬材料 日本産「山椒」市場品(4点)、中国産「花椒」類市場品(17点)。各市場品の入手先、入手年月、TMPW 番号及び比較組織学的研究¹⁰⁾による同定結果はTABLE IV 参照。

3. 試料溶液の調製 安田ら¹⁹⁾の方法を参考にして以下の条件で調製した。

i) 精油成分：乾燥した各種の果皮を粉碎し、その試料0.1gにヘキサン5mlを加え一夜冷浸し濾過、濾液をメンブランフィルターで濾過してGC用試料とした。市場品は粉碎した試料2gにヘキサン10mlを加え同様に調製した。なお、ヘキサン可溶部は精油とほとんど同じクロマトパターンを示すことが報告されている¹⁹⁾ことから、ヘキサン可溶部で精油成分を分析した。

ii) 辛味成分：粉碎した乾燥果皮0.1gにクロロホルム5mlを加え一夜冷浸し濾過、濾液をメンブランフィルターで濾過してHPLC用試料とした。市場品は粉碎した試料0.5gにクロロホルム50mlを加え同様に調製した。

4. GC分析 装置：Shimadzu GC-14A；クロマトデータ処理装置：Shimadzu C-R7A, 分析条件：カラム：G-525 オープンチューブカラム(1.2 mm I.D. ×40 m)；カラム温

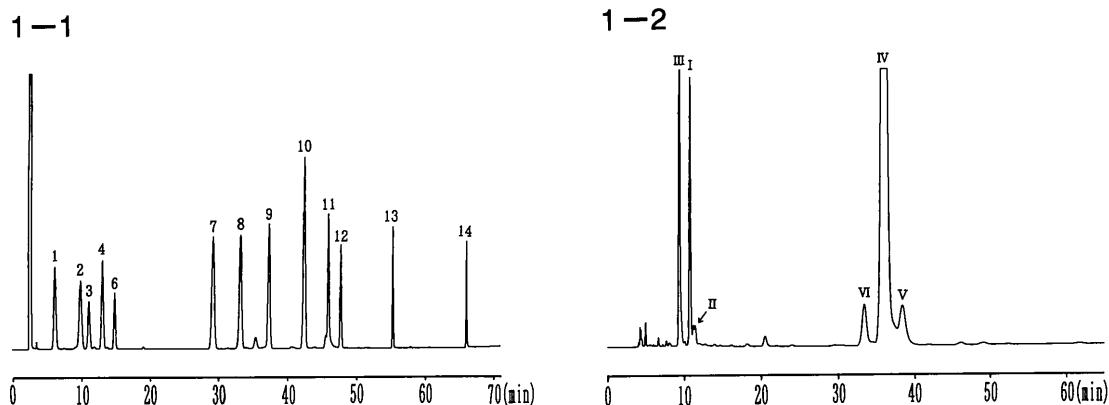


Fig. 1-1. GC Profiles of Standard Compounds (1-14)

Column: G-column (G-525), 1.2 mm×40 m, column temp.: temperature isothermal at 50°C for 10 min then programmed at 3°C per min to 80°C for 10 min and 2.5°C per min to 130°C and 5°C per min to 240°C, detector: FID.

Fig. 1-2. HPLC Profiles of *Zanthoxylum piperitum* f. *inerme* (Budo-zansho)

Column: Shim-pack CLC-SIL (M), 4.6 mm×250 mm, column temp.: 40°C, mobile phase: *n*-hexane-isopropyl alcohol (20:1), flow rate: 0.8 ml/min, detector: UV (275 nm).

度及び昇温条件: 初期温度50°C (10 min)—3°C/min 昇温—80°C (10 min)—2.5°C/min 昇温—130°C (0 min)—5°C/min 昇温—240°C (48 min); 注入口温度: 200°C; 検出器: 水素炎イオン化検出器 (FID); キャリヤガス: He 20 ml/min; 注入量: 2 µl. 分析成分及び標品: α-pinene (1), sabinene (2), myrcene (3), limonene (4), β-phellandrene (5), ocimene (6), linalool (7), citronellal (8), linalyl acetate (9), β-caryophyllene (10), geraniol (11), geranyl acetate (12), methyl cinnamate (13), xanthoxylin (14). 1, 7は関東化学(株)製, 2は RESEARCH PLUS 製, 3, 8, 10, 11, 12, 13は東京化成工業(株)製, 4は和光純薬工業(株)製, 6はフルカファインケミカル製, 9は小林香料製, 14は APIN 製を用いた. 分析法: 5を除いた各成分は, GC-MS (Hewlett-Packard 製 HP5890II) を用いて保持時間とマススペクトルを標品のそれらと比較して同定確認した (Fig. 1-1). 5については標品が入手できなかったため, GC-MS を測定して確認した. 各成分の定量はピーク面積による絶対検量線法により行った. 5のピークは4と6の間に確認され, 4の面積値より換算して定量値を算出した.

5. HPLC 分析 装置: ポンプ: Shimadzu LC-10AT; 検出器: Shimadzu SPD-10A; クロマトデータ処理装置: C-R7A. 分析条件: カラム: Shim-Pack CLC-SIL (M) (4.6 mm I.D. ×250 mm); ガードカラム: Shim-Pack G-SIL (4) (4 mm I.D. ×10 mm); 移動層: *n*-ヘキサン-イソプロパノール (20:1); 流量: 0.8 ml/min; 検出波長: 275 nm; カラム温度: 40°C; 注入量: 5 µl. 分析成分: α-sanshool (I), β-sanshool (II), γ-sanshool (III), hydroxy-α-sanshool (IV), hydroxy-β-sanshool (V), hydroxy-γ-sanshool (VI). 分析法: 各成分は NMR (日本

電子, JEOL A-400), EI-MS, HR-MS (HITACHI M-2500), IR (Perkin-Elmer 1720-X) により同定した (Fig. 1-2). 定量は IV のピーク面積による絶対検量線法により行い, I, II, III, V, VI は IV の面積値より換算して定量値を算出した.

結 果

1. *Zanthoxylum* 亜属植物各種の果皮

1) 精油成分 (Fig. 2, TABLE I) 日本産の *Z. piperitum* var. *piperitum* サンショウ及びその品種ではともに limonene (4), β-phellandrene (5) が高い成分組成を示した. しかし, 主成分が若干異なり, サンショウは 5, *Z. piperitum* f. *inerme* アサクラザンショウは 4, *Z. piperitum* f. *inerme* ‘ブドウザンショウ’ では geranyl acetate (12) が高含量であった. 精油の総含量は母種に比べて品種が高い値を示し, アサクラザンショウと ‘ブドウザンショウ’ では後者がやや高い傾向を示した. 中国産の *Z. bungeanum* も 4, 5 の含量が高かったが, さらに四川省産のものでは linalyl acetate (9) も高含量で 2.37% を示した. *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* には xanthoxylin (14) が高含量のもの (前報¹⁰⁾ と同様に A タイプと称す: 中国産の一部) と 14 はなく sabinene (2), 4, linalool (7) などからなるもの (B タイプと称す: 中国産の一部と日本産) があつた. B タイプの成分組成は基本的には母種である *Z. armatum* var. *armatum* に類似したが, 母種のみ methyl cinnamate (13) が検出された. 14 が高含量である成分組成は *Z. piasezkii* でも認められた. *Z. simulans* では保持時間 16 分付近に顕著な未同定ピーク a が認められた. この成分を 4 の面積値から換算した結果, 含量は 1.33% であつた. *Z. acanthopodium* var. *timbor* は精油含量が少なく, またその主成分は 5 であ

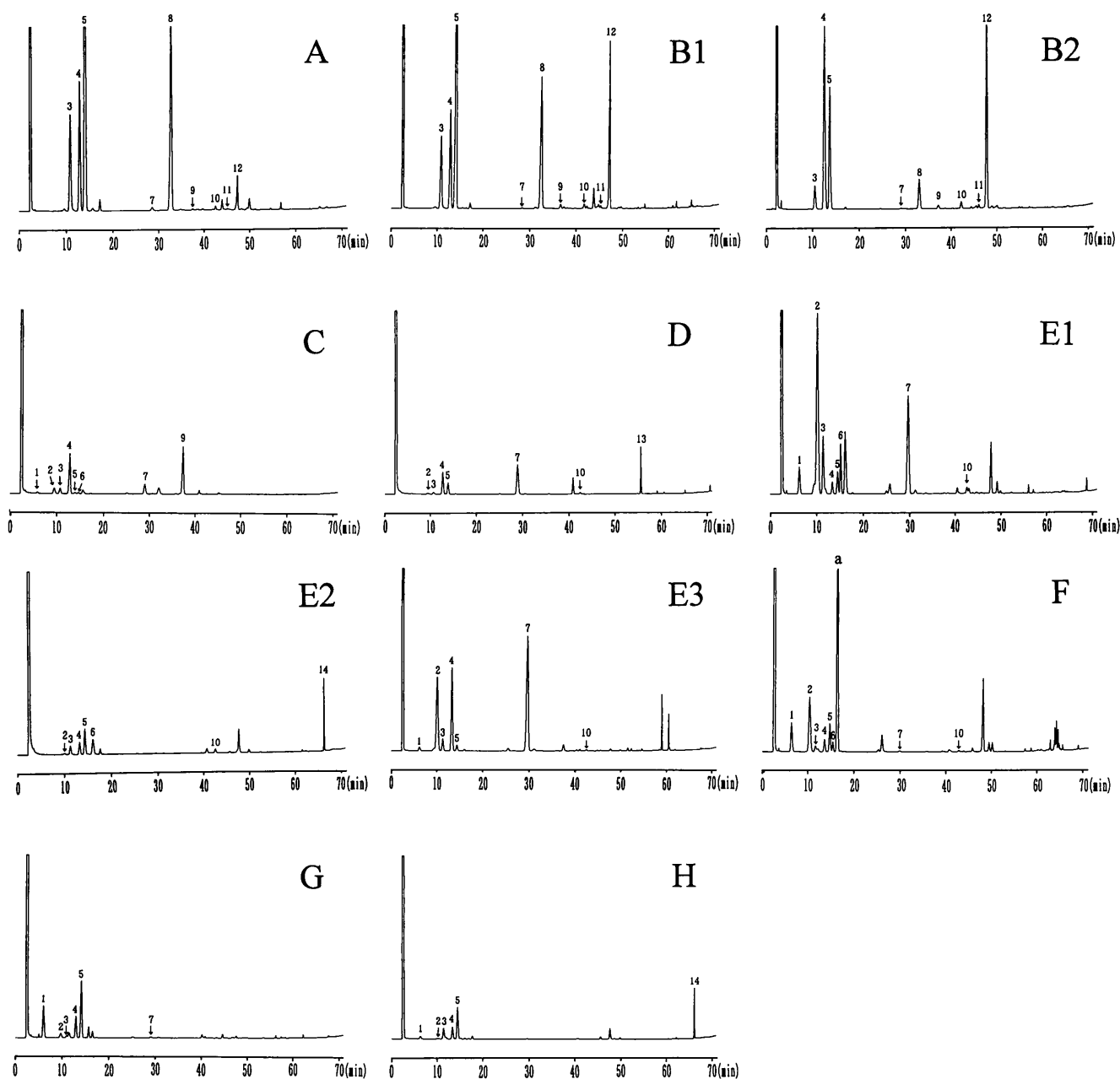


Fig. 2. Comparison of *Zanthoxylum* Species Shown by GC Profiles

A: *Z. piperitum* (Sansho), B1: *Z. piperitum* f. *inerme* (Asakura-zansho), B2: *Z. piperitum* f. *inerme* (Budo-zansho), C: *Z. bungeanum*, D: *Z. armatum*, E1: *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* from Japan (Fuyu-zansho), E2-E3: *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* from China (2: type A, 3: type B: these types were classified on the basis of the composition pattern), F: *Z. simulans*, G: *Z. acanthopodium* var. *timbor*, H: *Z. piasezkii*.

Column: G-column (G-525), 1.2 mm×40 m, column temp.: temperature isothermal at 50°C for 10 min then programmed at 3°C per min to 80°C for 10 min and 2.5°C per min to 130°C and 5°C per min to 240°C, detector: FID.

った。

2) 辛味成分 (Fig. 3, TABLE II) *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* の A タイプ, *Z. simulans*, *Z. acanthopodium* var. *timbor*, *Z. piasezkii* を除いた種で hydroxy- α -sanshool (IV) が高含量であった。6 成分の総含量及び IV の含量は *Z. piperitum* var. *piperitum* サンショウとその品種で高く、特に *Z. piperitum* f. *inerme* ‘ブドウザンショウ’ が高い値を示した。*Z. bungeanum* は α -sanshool (I), β -sanshool

(II), γ -sanshool (III) が検出されないか又は微量である点でサンショウ及びその品種と異なっていた。*Z. armatum* var. *subtrifoliatum* の A タイプ及び *Z. piasezkii* は I, *Z. simulans* は II, *Z. acanthopodium* var. *timbor* は hydroxy- γ -sanshool (VI) が高含量であった。

2. 「山椒」及び「花椒」類市場品

1) 精油成分 (TABLE III) 原植物とはほぼ同様の成分パターンを示した。*Z. piperitum* f. *inerme* の 2 タイプである

TABLE I. Contents of Essential Oil Components of *Zanthoxylum* Species

Species	Jap. name	Locality	α -Pinene (1)		Sabinene (2)		Myrcene (3)		Limonene (4)		β -Phellandrene (5)**		Ocimene (6)		Linalool (7)								
			mean	min.	max.	mean	min.	max.	mean	min.	max.	mean	min.	max.	mean	min.	max.						
<i>Z. piperitum</i>	Sansho	Japan	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.36	0.25	0.53	1.10	0.65	1.99	2.76	1.38	4.42	N.D.	N.D.	0.03	N.D.	0.07		
<i>Z. piperitum</i> f. <i>inerme</i>	Asakura-zansho	Japan	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.36	0.20	0.44	3.08	0.84	7.41	2.38	1.07	3.38	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	0.02		
	Budo-zansho	Japan	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.23	0.16	0.29	2.56	1.95	3.16	1.36	1.04	1.68	N.D.	N.D.	0.01	0.01	0.01		
<i>Z. bungeanum</i>		China	0.30	0.06	0.49	0.27	0.09	0.46	0.43	0.19	0.70	1.88	0.70	3.88	0.67	0.07	1.39	0.43	0.12	0.70	0.19	N.D.	0.49
		Japan	N.D.	N.D.	N.D.	0.03	N.D.	0.08	0.03	N.D.	0.10	0.54	0.11	1.39	0.28	0.06	0.72	N.D.	N.D.	N.D.	1.40	0.80	2.39
<i>Z. armatum</i>		Nepal	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	0.02	0.10	0.03	0.21	0.16	0.07	0.30	0.26	0.15	0.61	0.21	N.D.	0.63	N.D.	N.D.	N.D.
<i>Z. armatum</i> var. <i>subtrifoliatum</i>	Fuyu-zansho	China	0.33	N.D.	1.38	1.05	N.D.	2.47	0.18	0.06	0.30	1.54	0.91	2.78	0.33	N.D.	0.69	N.D.	N.D.	N.D.	3.97	N.D.	12.26
		Japan	0.09	0.20	0.21	0.83	0.29	1.80	0.16	0.06	0.34	0.04	0.02	0.09	0.08	0.04	0.17	0.60	0.33	1.06	0.48	0.17	1.06
<i>Z. simulans</i>		Japan	0.19	0.18	0.20	0.45	0.42	0.48	0.03	0.02	0.04	0.06	0.05	0.08	0.14	0.10	0.18	0.08	0.07	0.11	0.01	0.01	0.01
<i>Z. acanthopodium</i> var. <i>timbor</i>		China	0.14	0.04	0.31	0.04	0.02	0.06	0.06	0.01	0.19	0.19	0.11	0.33	0.30	0.03	0.54	N.D.	N.D.	N.D.	0.02	0.02	0.02
<i>Z. piaszekii</i>		China	0.08	N.D.	0.23	0.03	N.D.	0.08	0.27	0.05	0.69	0.42	0.11	1.00	1.09	0.24	2.67	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

Species	Jap. name	Locality	Citronellal (8)		Linalyl acetate (9)		β -Caryophyllene (10)		Geraniol (11)		Geranyl acetate (12)		Methyl cinnamate (13)		Xanthoxylin (14)		Total							
			mean	min.	max.	mean	min.	max.	mean	min.	max.	mean	min.	max.	mean	min.	max.							
<i>Z. piperitum</i>	Sansho	Japan	1.51	0.04	2.21	0.03	N.D.	0.05	0.03	0.01	0.05	0.02	N.D.	0.04	0.67	0.20	1.77	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.51	
<i>Z. piperitum</i> f. <i>inerme</i>	Asakura-zansho	Japan	0.73	0.05	1.47	0.05	0.02	0.07	0.03	0.03	0.04	0.02	0.05	0.71	0.11	1.47	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.39	
	Budo-zansho	Japan	0.46	0.33	0.59	0.06	0.05	0.07	0.05	0.05	0.05	0.09	0.08	0.10	2.61	2.36	2.85	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.43	
<i>Z. bungeanum</i>		China	N.D.	N.D.	N.D.	0.65	0.06	2.37	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.82	
		Japan	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
<i>Z. armatum</i>		Nepal	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.05	0.04	0.08	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.91	0.57	1.43	N.D.	N.D.	3.24	
<i>Z. armatum</i> var. <i>subtrifoliatum</i>	Fuyu-zansho	China	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.08	0.07	0.11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.31	1.21	1.38	
		(B)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.07	0.03	0.17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7.47	
		Japan	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.03	0.02	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.31	
<i>Z. simulans</i>		Japan	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	trace	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.97	
<i>Z. acanthopodium</i> var. <i>timbor</i>		China	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.75	
<i>Z. piaszekii</i>		China	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.87	2.58	3.35	4.76

The contents are shown as percentage value of the dry weight of pericarp. * A and B represent the specimens containing xanthoxylol and not, respectively. ** The contents of β -phellandrene are converted by the limonene area.
N.D.: not detected.

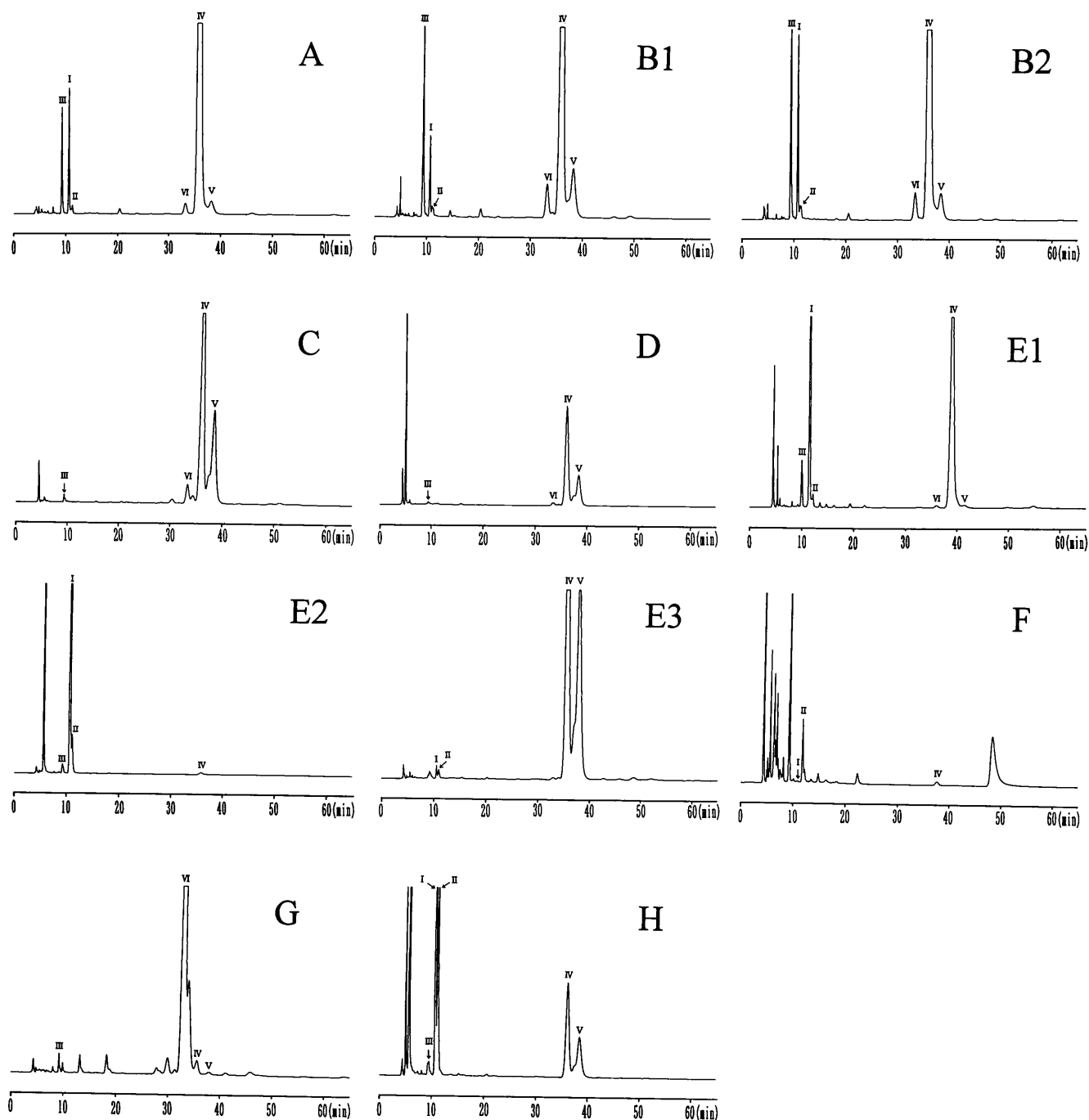


Fig. 3. Comparison of *Zanthoxylum* Species Shown by HPLC Profiles

A: *Z. piperitum* (Sansho), B1: *Z. piperitum* f. *inerme* (Asakura-zansho), B2: *Z. piperitum* f. *inerme* (Budo-zansho), C: *Z. bungeanum*, D: *Z. armatum*, E1: *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* from Japan (Fuyu-zansho), E2-E3: *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* from China (2: type A, 3: type B: these types were classified on the basis of the composition pattern), F: *Z. simulans*, G: *Z. acanthopodium* var. *timbor*, H: *Z. piasezkii*.

Column: Shim-pack CLC-SIL (M), 4.6 mm×250 mm, column temp.: 40°C, mobile phase: *n*-hexane-isopropyl alcohol (20 : 1), flow rate: 0.8 ml/min, detector: UV (275 nm).

‘ブドウザンショウ’とアサクラザンショウの混合品に由来する「山椒」市場品、及び四川省産の *Z. bungeanum* に由来する「花椒」市場品に精油成分が多く、両者の間では前者の総含量が高い値を示した。成分組成では、‘ブドウザンショウ’を多く含む市場品は geranyl acetate (12) が多く、*Z. bungeanum* からなる市場品は linalyl acetate (9),

linalool (7), limonene (4) を多く含有していた。*Z. armatum* var. *subtrifoliatum* の単一品又は同種と *Z. bungeanum* の混合品からなる市場品は多くが A タイプであり、xanthoxylin (14) が高含量であった。

2) 辛味成分 (TABLE IV) ‘ブドウザンショウ’とアサクラザンショウの混合品に由来する「山椒」市場品、及び四

TABLE II. Contents of Pungent Principles of *Zanthoxylum* Species

Species	Jap. name	Locality	α -Sanshool (I)			β -Sanshool (II)			γ -Sanshool (III)			Hydroxy- α -sanshool (IV)			Hydroxy- β -sanshool (V)			Hydroxy- γ -sanshool (VI)			Total
			mean	min.	max.	mean	min.	max.	mean	min.	max.	mean	min.	max.	mean	min.	max.	mean	min.	max.	mean
<i>Z. piperitum</i>	Sansho	Japan	0.31	0.11	0.62	0.03	0.01	0.06	0.13	0.07	0.20	3.53	1.98	4.07	0.24	0.11	0.36	0.03	trace	0.06	4.27
<i>Z. piperitum</i>	Asakura-zansho	Japan	0.56	0.13	1.15	0.10	0.03	0.22	0.32	0.21	0.39	3.57	2.82	4.77	0.52	0.51	0.61	0.09	0.01	0.17	5.16
<i>Z. piperitum</i> f. <i>inerme</i>	Budo-zansho	Japan	0.42	0.37	0.47	0.08	0.05	0.10	0.49	0.47	0.50	4.10	4.04	4.16	0.53	0.43	0.62	0.14	0.12	0.15	5.76
<i>Z. bungeanum</i>		China	trace	N.D.	trace	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	0.02	1.44	0.64	2.71	0.57	0.33	0.94	0.02	N.D.	0.06	2.04
<i>Z. armatum</i>		Japan	trace	trace	trace	trace	trace	trace	0.01	0.01	0.01	0.72	0.65	0.84	0.32	0.27	0.39	0.02	0.01	0.02	1.07
<i>Z. armatum</i> var. <i>subtrifoliatum</i>	Fuyu-zansho	China	1.05	0.97	1.28	0.15	0.10	0.16	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.24
			0.01	N.D.	0.02	0.01	N.D.	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	0.54	N.D.	2.78	0.37	N.D.	2.09	trace	N.D.	trace	0.93
		Japan	1.28	1.01	1.50	trace	trace	trace	0.12	0.10	0.14	1.45	1.08	1.87	0.01	0.01	0.01	0.01	trace	0.02	2.87
<i>Z. simulans</i>		Japan	0.02	trace	0.04	0.14	0.13	0.15	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.17
<i>Z. acanthopodium</i> var. <i>timbor</i>		China	trace	trace	trace	N.D.	N.D.	N.D.	0.03	0.03	0.03	0.08	0.07	0.08	0.01	0.01	0.01	2.48	2.39	2.65	2.60
<i>Z. piceziki</i>		China	0.39	0.30	0.56	0.27	0.21	0.37	0.02	0.01	0.03	0.34	0.29	0.40	0.23	0.20	0.26	trace	trace	trace	1.25

The contents are shown as percentage value of the dry weight of pericarp. The contents of α -sanshool, β -sanshool, γ -sanshool, hydroxy- β -sanshool and hydroxy- γ -sanshool were converted by the hydroxy- α -sanshool area. N.D.: not detected. * A and B represent the specimens containing xanthoxylol and not, respectively.

川省産の *Z. bungeanum* に由来する「花椒」市場品に辛味成分が多く、特に後者の総含量が高い値を示した。辛味成分をほとんど含まない3市場品を除いて、すべて hydroxy- α -sanshool (IV) が主成分であった。‘ブドウザンショウ’とアサクラザンショウの混合品からなる「山椒」市場品は、IV, hydroxy- β -sanshool (V) に次いで α -sanshool (I) が多いのに対し、*Z. bungeanum* 及び *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* に由来する「花椒」類市場品では I が微量であった。

考 察

1. これまでに「山椒」及び「花椒」類市場品の基源として確証した種を含め、*Zanthoxylum* 亜属6種2変種1品種の果皮について、精油及び辛味成分の組成及び含量を明らかにし、さらに市場品の成分についても検討した。その結果、各種に特徴的と思われる成分組成が見出され、また市場品はその基源である種と同様の成分パターンを示した。精油成分は揮散し易いが、各成分はほぼ同じ比率で減少するため、全体の成分パターンはほぼ維持されていた。したがって、採取後時間が経過しているものについても今回の結果は応用できるものと考えられる。

2. *Z. piperitum* f. *inerme* ‘ブドウザンショウ’についてはこれまで精油及び辛味成分の組成及び含量が報告されていなかった。本研究により、*Z. piperitum* var. *piperitum* サンショウや *Z. piperitum* f. *inerme* アサクラザンショウに比べて両成分の総含量が高く、精油成分では geranyl acetate (12) の含量が他種より高いことが明らかになった。また、‘ブドウザンショウ’を含め、サンショウとその品種に hydroxy- β -sanshool (V), β -sanshool (II) が検出された。

3. *Z. bungeanum*, *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* 及び両種に由来する「花椒」市場品の精油成分に関する今回の結果を、これまでの報告と照合した。安田ら¹⁹⁾の報文の「1級品花椒」と「2級品花椒」、熊ら¹⁶⁾の報文の「正上花椒」と「新疆花椒」はそれぞれ前者が *Z. bungeanum*, 後者が *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* の A タイプの果皮であると推測された。しかし、「1級品花椒」中には linalyl acetate (9) が報告されず、また、Tirillini ら¹⁴⁾も *Z. bungeanum* の精油成分中に 9 を認めていない。このように、成分組成に若干の個体差が存在する可能性がある。

4. 中国に産する *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* には果皮中に xanthoxylol (14) を含むものと含まないものの2タイプあることがわかった。同種に由来する「花椒」市場品は中国の生薬及び食品市場に *Z. bungeanum* 由来のものと同程度流通し、また、日本の食品市場にも「花椒」又は「山椒」の名称で流通していた¹⁰⁾。これらの市場品の70%は14を含むものであった。14は経口では中毒症状が現れ

TABLE III. Contents of Essential Oil Components of Japanese “Sansho” and Chinese “Huajiao” Samples

Name	Market	Botanical origin*	α -Pinene	Sabinene	Myrcene	Limonene	β -Phellandrene	Ocimene	Linalool	Citronellal	Linalyl acetate	β -Caryophyllene	Geraniol	Geranyl acetate	Methyl cinnamate	Xanthoxylin	Total
			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)**	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	
Sansho (山椒)	東京	Zp	N.D.	N.D.	0.03	0.36	0.23	N.D.	0.01	0.06	0.01	0.02	0.07	0.27	N.D.	N.D.	1.06
"	"	Bu: Asa=9:1 (Zpi)	N.D.	N.D.	0.16	1.99	1.09	N.D.	0.01	0.05	0.04	0.05	0.22	2.86	N.D.	N.D.	6.47
"	大阪	Bu: Asa=6:4 (Zpi)	N.D.	N.D.	0.08	1.46	0.64	N.D.	0.02	0.14	0.07	0.04	0.33	2.22	N.D.	N.D.	5.00
"	"	Zp: Asa: Bu =8:1:1	N.D.	N.D.	0.04	0.57	0.23	N.D.	trace	0.08	0.02	0.01	0.08	0.55	N.D.	N.D.	1.58
Huajiao (花椒)	河北	Zb	0.02	0.04	N.D.	0.01	0.02	0.28	0.04	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.41
"	陝西	"	N.D.	0.02	0.02	0.23	0.02	0.02	0.31	N.D.	1.15	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.77
"	四川	"	N.D.	N.D.	0.24	1.31	0.08	0.12	0.75	N.D.	1.11	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.61
"	"	"	N.D.	0.01	0.01	0.09	N.D.	N.D.	0.33	N.D.	1.51	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.95
"	"	"	N.D.	N.D.	0.08	0.49	0.01	0.05	0.62	N.D.	0.87	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.12
Chuan Huajiao (川花椒)	福建	"	0.02	0.01	0.05	0.21	0.06	0.07	0.06	N.D.	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.53
Huajiao (花椒)	青海	Zas A	0.09	0.20	0.07	0.24	0.24	0.06	0.04	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	1.20	2.15
"	河北	"	0.16	0.27	0.12	0.38	0.37	0.04	0.05	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	1.42	2.82
"	上海	"	0.04	0.06	0.05	0.18	0.18	0.04	0.04	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.11	1.70
"	安徽	"	0.03	0.16	0.02	0.05	0.08	0.03	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.84	1.23
"	四川	"	0.04	0.10	0.03	0.09	0.14	0.02	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.49	1.96
Chuan Huajiao (川花椒)	香港	"	0.06	N.D.	0.03	0.12	0.13	0.02	0.04	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	3.49	3.90
Huajiao (花椒)	河北	Zas B	N.D.	N.D.	0.03	0.50	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.55
Tu Huajiao (土花椒)	广西	"	0.01	N.D.	0.01	0.17	0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.21
Huajiao (花椒)	甘肃	Zb: Zas A =8:2	0.03	0.04	0.05	0.16	0.08	0.07	0.04	N.D.	0.02	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	0.29	0.79
"	青海	Zb: Zas A =9:1	0.04	0.04	0.10	0.21	0.19	0.03	0.02	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.12	0.76
"	江西	Zb: Zas A =1:9	0.03	0.04	0.04	0.16	0.17	0.02	0.03	N.D.	0.03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.14	1.66

The contents are shown as percentage value of the dry weight of fruit.

*Zp: *Z. piperitum*; Zpi: *Z. piperitum* f. *inerme*; Bu: Budo-zansho, Asa: Asakura-zansho; Zb: *Z. bungeanum*; Zas A or B: *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* containing xanthoxylin or not.

**The contents of β -phellandrene are converted by limonene area.

N.D.: not detected.

TABLE IV. Contents of Pungent Principles of Japanese “Sansho” and Chinese “Huajiao” Samples

Name	Market	Date	TMPW No.*	Botanical origin**	α -Sanshool (I)	β -Sanshool (II)	γ -Sanshool (III)	Hydroxy- α -sanshool (IV)	Hydroxy- β -sanshool (V)	Hydroxy- γ -sanshool (VI)	Total
Sansho (山椒)	東京	Aug., 1991	11526	Zp	0.03	0.03	0.01	0.12	0.11	N.D.	0.30
"	"	Jan., 1995	15290	Bu : Asa = 9 : 1 (Zpi)	0.43	0.10	0.38	3.07	0.49	0.08	4.55
"	大阪	Jan., 1995	15289	Bu : Asa = 6 : 4 (Zpi)	0.34	0.08	0.34	2.84	0.47	0.08	4.15
"	"	Jan., 1995	15288	Zp : Asa : Bu = 8 : 1 : 1	0.04	0.01	0.04	0.30	0.02	0.01	0.42
Huajiao (花椒)	河北	Nov., 1991	12204	Zb	0.09	0.03	N.D.	0.10	0.03	N.D.	0.25
"	陝西	Sept., 1992	12347	"	trace	N.D.	0.02	2.54	1.16	0.19	3.91
"	四川	Sept., 1990	10876	"	0.01	N.D.	0.07	2.69	0.83	0.63	4.23
"	"	Sept., 1990	10883	"	trace	N.D.	0.04	3.51	1.34	0.28	5.17
"	"	Aug., 1990	11277	"	trace	0.01	0.08	3.54	0.60	0.60	4.83
Chuan Huajiao (川花椒)	福建	Dec., 1991	12202	"	N.D.	N.D.	trace	0.51	0.39	N.D.	0.90
Huajiao (花椒)	青海	Jul., 1993	13672	Zas A	0.03	0.02	trace	0.37	0.26	N.D.	0.68
"	河北	Nov., 1991	12205	"	0.01	trace	N.D.	0.09	0.06	N.D.	0.16
"	上海	Oct., 1992	10973	"	0.03	0.02	N.D.	0.20	0.15	N.D.	0.40
"	安徽	Aug., 1992	13075	"	0.01	N.D.	N.D.	0.12	0.04	N.D.	0.17
"	四川	Sept., 1992	12738	"	0.07	0.04	trace	0.84	0.44	N.D.	1.39
Chuan Huajiao (川花椒)	香港	Dec., 1974	1913	"	N.D.	N.D.	N.D.	0.01	N.D.	N.D.	0.01
Huajiao (花椒)	河北	Nov., 1991	12203	Zas B	trace	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	trace
Tu Huajiao (土花椒)	広西	Nov., 1992	13074	"	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Huajiao (花椒)	甘肅	Sept., 1990	11302	Zb : Zas A = 8 : 2	0.01	N.D.	trace	0.66	0.63	trace	1.30
"	青海	Sept., 1990	11317	Zb : Zas A = 9 : 1	N.D.	N.D.	N.D.	0.03	0.03	N.D.	0.06
"	江西	Oct., 1990	10970	Zb : Zas A = 1 : 9	trace	trace	N.D.	0.04	0.01	N.D.	0.05

The contents are shown as percentage value of the dry weight of fruit. The contents of α -sanshool, β -sanshool, γ -sanshool, hydroxy- β -sanshool and hydroxy- γ -sanshool were converted by the hydroxy- α -sanshool area.

*The specimen reference numbers of the Museum of Materia Medica, Analytical Research Center for Ethnomedicines, Research Institute for Wakan-Yaku, Toyama Medical and Pharmaceutical University.

**Zp : *Z. piperitum*; Zpi : *Z. piperitum* f. *inermis*, Bu : Budo-zansho, Asa : Asakura-zansho; Zb : *Z. bungeanum*; Zas A or B : *Z. armatum* var. *subtrifoliatum* containing xanthoxylol or not.

ないが、動物実験で静注により痙攣が引き起こされることが報告されており⁴⁾、同種のAタイプの使用は考慮が必要であろう。

5. 今回検討した日本及び中国の「山椒」及び「花椒」類市場品は共通する精油及び辛味成分もあるが、原植物が異なるため成分組成及び含量が異なっていた。この結果より、「山椒」と「花椒」は別生薬として認識する必要があると考える。またとくに「花椒」類市場品を使用するに際しては、原植物を同定することが重要であると考ええる。

謝 辞：本研究に当り、辛味成分標品の分取・同定にご協力いただいた新潟薬科大学生薬学教室の池城安正教授、柏田良樹助教授、種々のご助言をいただいた東京都立衛生研究所の安田一郎博士に深謝いたします。

引用文献及び注

- 1) Part 4: Y. P. Liu, C. Ito, K. Komatsu, T. Tani, D. W. Shi, T. Namba, *J. Jpn. Bot.*, **72**, 93 (1997).
- 2) 日本生薬学会第42回年会(福山, 1995年9月)で発表。
- 3) a) 江蘇新医学院編, “中薬大辞典”, 上海科学技術出版社, 上海, 1977, 上冊, p. 1057; b) 同書, 小学館編, 小学館, 東京, 1985, 第1巻, p. 279.
- 4) 刈米達夫, 木村雄四郎, “和漢薬用植物”, 廣川書店, 東京, 1975, p. 215.
- 5) 張 仲景, “金匱要略”, 俞子木刊本, 関東漢方研究会影印, 東京, 1968, p. 101.
- 6) 龚延賢撰, “万病回春”, 人民衛生出版社, 北京, 1984, p. 302.
- 7) 中華人民共和国衛生部薬典委員会編, “中華人民共和国薬典”, 1部, 広東科技出版社, 化学工業出版社, 北京, 1995, p. 135.
- 8) 日本公定書協会編, “第13改正日本薬局方”, 第2部, 第一法規出版, 東京, 1996, p. 1195.
- 9) 第1報: 小松かつ子, 伊藤 親, 劉 玉萍, 難波恒雄, *Nat. Med.*, **49**, 137 (1995).
- 10) 第2報: 伊藤 親, 小松かつ子, 劉 玉萍, 施 大文, 難波恒雄, *Nat. Med.*, **50**, 328 (1996).
- 11) 第3報: 伊藤 親, 小松かつ子, 劉 玉萍, 施 大文, 難波恒雄, *Nat. Med.*, **51**, 195 (1997).
- 12) 古川 靖, 香料, **157**, 65 (1988).
- 13) T. Sakai, K. Yoshihara, Y. Hirose, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 484 (1970).
- 14) B. Tirillini, A. Manunta, A. M. Stoppini, *Planta Med.*, **57**, 90 (1991).
- 15) 川原一仁, 木谷千穂, 田中俊弘, *Nat. Med.*, **48**, 317 (1994).
- 16) 熊 泉波, 施 大文, 上海医科大学学報, **10**, 301 (1992).
- 17) I. Yasuda, K. Takeya, H. Itokawa, *Phytochemistry*, **21**, 1295 (1982).
- 18) K. Mizutani, Y. Fukunaga, O. Tanaka, N. Takasugi, Y. Saruwatari, T. Fuwa, T. Yamauchi, J. Wang, M. R. Jia, F. Y. Li, Y. K. Ling, *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 2362 (1988).
- 19) 安田一郎, 竹谷孝一, 糸川秀治, 生薬, **36**, 301 (1982).