

水蒸気蒸留法によるラベンダー由来香気成分の抽出と分析

Extraction and Analysis of Essential Oil from *Lavandula Angustifolia* 'Okamurasaki' by Steam Distillation

中川 篤¹, 小口 真一^{2,3}, 伊藤 建^{2,3}, 樋口 昌史^{2,4}, 長瀬 裕^{2,4}, 岡村 陽介^{1,2,4}

¹東海大学マイクロ・ナノ研究開発センター, ²東海大学先進生命科学研究所・化粧品部門,

³東海大学理学部化学科, ⁴東海大学工学部応用化学科

Atsushi Nakagawa¹, Shinichi Koguchi^{2,3}, Takeru Ito^{2,3}, Masashi Higuchi^{2,4}, Yu Nagase^{2,4}, and Yosuke Okamura^{1,2,4}

¹Micro/nano Technology Center, ²Division of Cosmetic Science, Institute of Advanced Biosciences,

³Department of Chemistry, School of Science, ⁴Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Tokai University.

[要旨]

東海大学札幌キャンパスで栽培されたラベンダー (*Lavandula angustifolia* 'Okamurasaki') の香気成分の抽出と分析法の確立を目指した。具体的には、水蒸気蒸留法によるラベンダーオイルの抽出及び分析(薄層クロマトグラフィー: TLC、核磁気共鳴: NMR およびガスクロマトグラフィー: GC)を行った。得られたラベンダーオイルの回収率は約 0.4%であった。その主成分はリナロールと酢酸リナリルと同定でき、含有率はそれぞれ 28.7, 44.1%であった。

[Abstract]

An essential oil was extracted from *Lavandula angustifolia* 'Okamurasaki' cultivated at Sapporo Campus in Tokai University using steam distillation, and its composition was analyzed with thin-layer chromatography (TLC), nuclear magnetic resonance (NMR), and gas chromatography (GC). In fact, recovery ratio of the essential oil from dried flowers (ca. 1.5 kg) was calculated to be ca. 0.4% 2 hours after distillation. Linalool and linalyl acetate were identified as main components in the oil, where contents were 28.7% and 44.1%, respectively.

[Key Words]

ラベンダー, 水蒸気蒸留, リナロール, NMR 分析, GC 分析

1. はじめに

「におい」は我々の日常生活に密接に関わっている。「におい」によって気分がリラックスする、食欲が増す、逆に不快な悪臭が人体に悪影響を及ぼすなど、「におい」は快適な生活を送る上で重要な因子のひとつといえる。しかし、「におい」は様々な揮発性物質が混ざり合った低分子化合物群であり、その成分比や濃度がわずかに異なるだけで全く別物のように感じられるため、香気成分の高度な分析技術が進んだ現在においても、「におい」が及ぼす作用機序は完全には解明されていない。

近年、「におい」をコントロールするために、芳香・消臭機能を有する化粧品が市場で多く出回っており、天然・合成香料を添加して利用されている[1]。その中でもラベンダー由来の香料は最も頻繁に用いられる香料の一つで

ある[2]。ラベンダーは、古くからハーブとして利用されてきた植物で、その抽出成分の内の脂溶性の精油は「万能オイル」としてアロマセラピーなどで用いられている。ラベンダーオイルには主要香気成分として酢酸リナリルやリナロールが含まれており、リラックス効果、鎮痛・鎮静作用(酢酸リナリルが精神を安定させるセロトニンの分泌を促進する効果を示す)[3]、抗炎症・殺菌効果[4]、さらには抗ガン作用を示すことが報告されている[5]。

植物から様々な効能を有する香気成分を抽出する方法は、主に蒸留法と抽出法に分類される。前者は簡便で経済的であることから広く利用されている[6]。収穫した植物を蒸留釜に詰め込み、蒸気を通すことで香気成分を揮発させる。揮発した香気成分は水蒸気と共に冷却管で冷やされ、蒸留水と混ざり合った状態で回収される。最後に分離槽でオイルと水に分離させ、それぞれオイルとア

ロマウォーターとして回収する。水蒸気蒸留法により得られる香気成分のほとんどは、不飽和テルペン系炭化水素である。テルペン類とはイソプレン単位 2 個以上が鎖状または環状に結合した化合物の総称で、本稿に登場するリナロールはモノテルペン類に分類され、酢酸リナリルはその酢酸エステルである。ラベンダーオイルの香りは主にリナロールと酢酸リナリルの含有率によって決定づけられる[7]ことから、商品の品質を決定する上で含有率の分析が重要となる。

本研究では、本学の札幌キャンパスで栽培されたラベンダー (*Lavandula angustifolia* 'Okamurasaki') の香気成分の抽出と分析法の確立を目指し、水蒸気蒸留法による香気成分の抽出、NMR 分析による化学構造の同定、および GC 分析による含有率の定量を行った結果を報告する。

2. 結果の概要

1) ラベンダーの水蒸気蒸留

試料には東海大学札幌キャンパスにて栽培したラベンダーおかむらさき (*Lavandula angustifolia* 'Okamurasaki') を用いた。ラベンダーオイルは 1~2 時間の水蒸気蒸留で高収量となるとの既報[8]に従い、蒸留時間を 2 時間に設定した。乾燥したラベンダーの花、葉、茎部 (ca. 1.5 kg) を蒸留釜に詰め蒸留した (図 1, ハーブオイルメーカー, 東京製作所社製, 蒸留日: 2016 年 9 月 22 日)。得られた蒸留水を静置すると 2 層に分離した。下層 (アロマウォーター) を別に回収し、上層のオイルを得た (ca. 7 mL, 回収率: ca. 0.4 % (比重: 0.85-0.90 g/cm³ として計算))。得られたラベンダーオイルは、その日の内に TLC, NMR, GC 分析に供した。

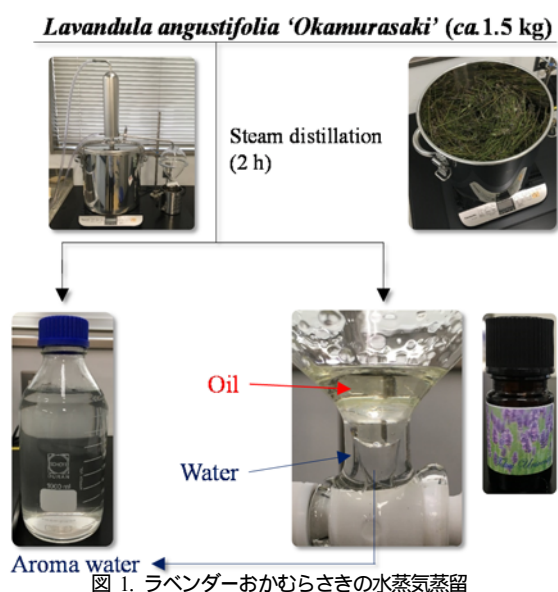


図 1. ラベンダーおかむらさきの水蒸気蒸留

得られたラベンダーオイルをアセトンに溶かし、重ね打ちによる TLC 分析を行ったところ (図 2) 2 点の主要なスポット (R_f 値 0.82, 0.62) が見られた。市販のリナロール (Sigma Aldrich 社製) と比較したところ、 R_f 値が 0.62 の化合物がリナロールの R_f 値と一致した。

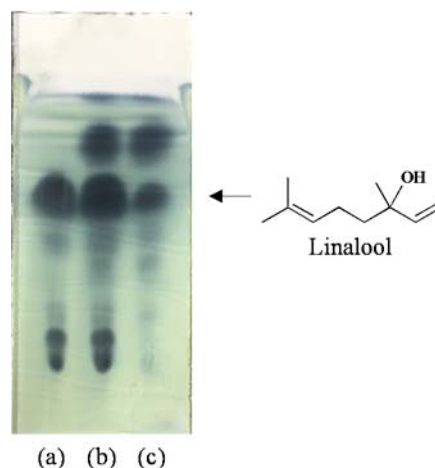


図 2. ラベンダーオイルの TLC 分析
(a) 市販のリナロール, (b) リナロールとラベンダーオイル, (c) ラベンダーオイル (展開溶媒: EtOAc/Hexane=1/4, 呈色試薬: 5%リンモリブデン酸エタノール溶液).

2) ラベンダーオイルの NMR 分析

採取したラベンダーオイルの主要成分の化学構造を 1 次元、および 2 次元 NMR により解析した。NMR 分析には Avance 500 (Bruker 社製) を用いた。ラベンダーオイルは採取後、硫酸ナトリウムにて脱水し、重水素化クロロホルム ($CDCl_3$, 0.05% TMS 含有) に溶解して測定した。図 3 に ¹H-NMR, 図 4 に ¹³C-NMR スペクトルを示す。¹H-NMR スペクトルにおいて、5.9 ppm (H2), 5.1 ppm (H1, H6) 付近にアリル基およびイソプテン由来プロトンピーク、1.68~1.28 ppm にメチル基由来のプロトンピークが確認でき、市販のリナロールのケミカルシフトと一致した。また、¹³C-NMR スペクトルにおいても、リナロールのケミカルシフトとよく一致した。¹³C-NMR スペクトルの主なピークの内、リナロール以外のピークは、2 次元 NMR スペクトル (COSY, HSQC) と文献値 [9] により、酢酸リナリルであることを確認した。TLC 分析において、 R_f 値が 0.82 の化合物は、リナロールの R_f 値 (0.62) より大きいことから、リナロールのヒドロキシル基がアセチル基で置換された酢酸リナリルであることを支持していた。また、アリル基由来プロトン (H2) と 1.28 ppm のリナロールのメチル基由来プロトンの積分値を比較することで、主要 2 成分の含有比率を見積ったところ、酢酸リナリルの含有比率はリナロールの 1.6 倍であった。

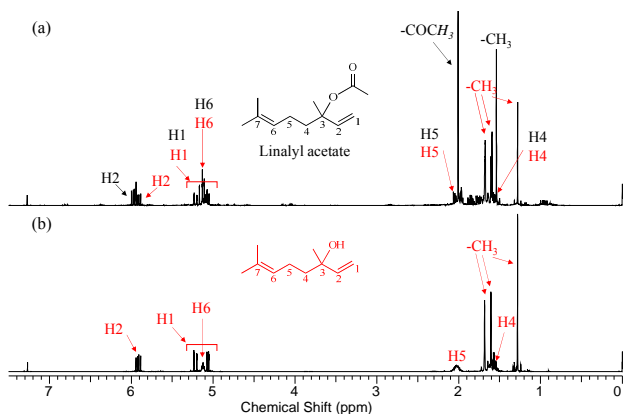


図 3. ラベンダーオイルの $^1\text{H-NMR}$ スペクトル
(a) ラベンダーオイル, (b) 市販のリナロール

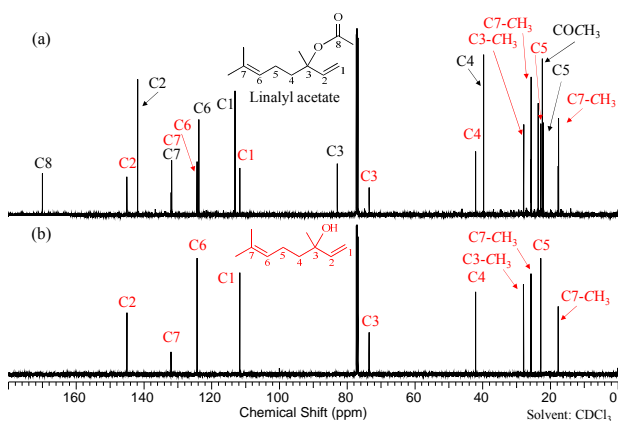
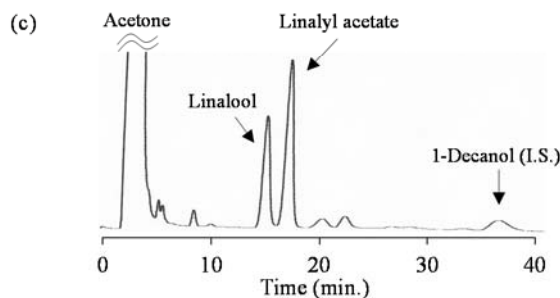
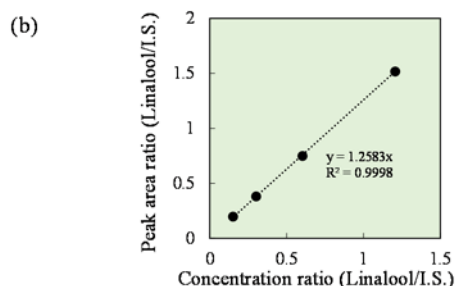
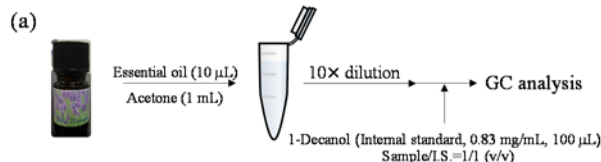


図 4. ラベンダーオイルの $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトル
(a) ラベンダーオイル, (b) 市販のリナロール

3) ラベンダーオイルの GC 分析

得られたラベンダーオイルをアセトンに溶解し、内部標準物質として 1-decanol を加え GC 分析を行った (図 5a)。GC 分析には GC-8A (FID 検出、島津製作所製) を用い、分離カラムには Shinwasorb S 80/100, 2.1 mm×3.2 mm I.D. を用いた (その他の条件は図 5e の Analytical conditions に記した)。GC 分析の結果を図 5c に示す。GC スペクトル中に主に 4 つのピークが確認できた (保持時間はそれぞれ 15.1, 17.2, 20.5, 22.5 min.)。保持時間 15.1 min. のピークは、別に測定した市販のリナロールの保持時間と一致したことから、リナロールのピークであると同定した。また、得られたラベンダーオイル中で、酢酸リナリルは主成分であり、TLC 分析と NMR 分析の結果からリナロールより多く含まれていることから、保持時間 17.2 min. のピークを酢酸リナリルと同定した。さらに、リナロールの検量線を作成し、ラベンダーオイルに含まれる主要 2 成分の含有率を求めた (図 5b, d)。リナロールと 1-decanol のピーク面積比と濃度比をプロットしたところ、 r^2 が 0.999 以上の良好な検量線が得られた (図 5b)。得られた検量線を用い含有率を算出したところ、リナロール

は 28.7%、酢酸リナリルは 44.1%であった (図 5d) また、ピーク面積から算出した酢酸リナリルの含有比率はリナロールの 1.6 倍であり、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの積分値から算出した含有比率と完全に一致した。これより、主成分の含有比率の決定において NMR 分析は簡便かつ有効な手法であると考えられる。



(d)

Compounds	Retention time (min.)	Area	% in oil
Linalool	15.1	45300	28.7
Linalyl acetate	17.2	72675	44.1
1-Decanol (I.S.)	36.7	12125	—

(e) **Analytical conditions**

Injection: 1 μL , 240°C, Carrier gas: Nitrogen (60 kPa), GC oven temperature: 150°C
Total run time: 40 min., FID monitor detector: 240°C, 50 kPa H_2 , 50 kPa Air
Column: Shinwasorb S 80/100, 2.1 mm×3.2 mm I.D.
Internal standard: 1-decanol (0.415 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$)

図 5. ラベンダーオイルの GC 分析
(a) GC サンプルの調製法, (b) リナロール検量線 (内部標準法), (c) GC スペクトル, (d) リナロールと酢酸リナリルの含有率, (e) GC 分析条件

ラベンダーオイルの香気成分の含有率はラベンダーの品種、収穫時期、乾燥などの前処理、蒸留時間、蒸留後の保存期間により変化し、典型的なリナロールおよび酢酸リナリルの含有率はそれぞれ 25~38%、25~45%である [10-12]。一般に酢酸リナリルの含有率が高いほど良質な精油であると言われている [13]。今回行ったラベンダー

主要香気成分の抽出と分析の結果は、文献値と比較しても遜色のない結果であると言える。今後は、微量成分の分析、香気成分の単離・精製、さらに、アロマウォーターの分析等、より詳細な香気成分分析を行う計画にある。また、おかむらさき以外の品種（ヒデコート、早咲濃紫3号）の香気成分分析を順次行う予定である。

3. 展望

東海大学札幌キャンパスで栽培されたラベンダーの香気成分の抽出・分析法を確立するため、水蒸気蒸留法を用いてラベンダーオイルを抽出し、TLC、NMR および GC 分析を行った。その結果、オイルの化学構造分析から主成分はリナロール、酢酸リナリルと同定でき、その含有率を算出することができた。本成果は、東海大学先進生命科学研究香粧品研究部門において、様々な植物の栽培方法やそれらから抽出される香気成分の分析方法の基盤、さらには、高分子超薄膜作製技術を応用した香粧品を開発するための基盤となることを期待する。また、現在、本学湘南キャンパスにおいてラベンダーを栽培している。苗の植え付けは2016年5月12日に行い、順調に生長していた（図6）。

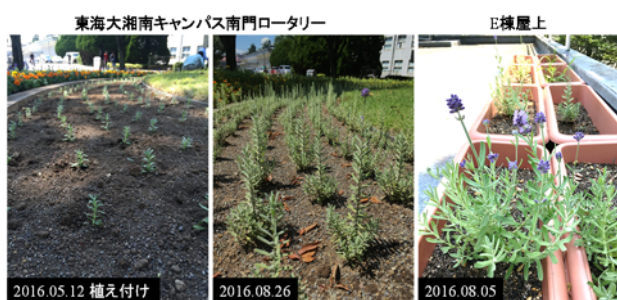


図 6. 東海大学湘南キャンパスで栽培中のラベンダー

4. 引用文献

- [1] L. Stanojević *et al.*, *Hem. Ind.*, **65**, 455 (2011)
- [2] R.S. Verma *et al.*, *J. Serb. Chem. Soc.*, **75**, 343 (2010)
- [3] L.R. Chioca *et al.*, *J. Ethnopharmacol.*, **147**, 412 (2013)
- [4] K. Seidler-Łożykowska *et al.*, *Acta Sci. Pol. Hortorum Cultus*, **13**, 173 (2014)
- [5] K. Iwasaki *et al.*, *World J. Gastroenterol.*, **22**, 9765 (2016)
- [6] Y.C. Wong *et al.*, *Orient. J. Chem.* **30**, 37 (2014)
- [7] E.J. Bowles. *The chemistry of aromatherapeutic oils.* Allen&Unwin, 164 (2003)
- [8] A. Wesolowska *et al.*, *Herbe Polonica*, **56**, No.3, 24 (2010)

- [9] A.K. Chakraborti *et al.*, *Chem. Commun.*, **15**, 1896 (2003)
- [10] T. Zagorcheva *et al.*, *J. Agr. Sci. Tech.*, **5**, 459 (2013)
- [11] V.D. Zheljzakov *et al.*, *J. Oleo Sci.*, **62**, 195 (2013)
- [12] M. Karapandzova *et al.*, *Macedonian pharmaceutical bulletin*, **58**, 31 (2012)
- [13] N.G. Porter *et al.*, *New Zeland J. of Agric. Res.*, **25**, 389 (1982)

5. 業績

【論文発表】

該当なし

【学会等発表】

- 1) 土屋笙子、中川篤、岡村陽介：におい分子吸脱着能を有するキトサンナノシートの創製。東海大学マイクロ・ナノ啓発会 (Tµne) 第7回学術講演会、2016.8 東海大学湘南キャンパス
- 2) 和田諒、中川篤、岡村陽介：機能性ポリスチレンナノファイバーの創製。東海大学マイクロ・ナノ啓発会 (Tµne) 第7回学術講演会、2016.8 東海大学湘南キャンパス
- 3) 土屋笙子、中川篤、岡村陽介：におい分子吸脱着能を有する多糖超薄膜の創製と機能評価。東海大学マイクロ・ナノ啓発会 (Tµne) 第8回学術講演会、2017.2 東海大学湘南キャンパス
- 4) 和田諒、中川篤、岡村陽介：におい分子吸脱着能を有するポリスチレンナノファイバーの創製と機能評価。東海大学マイクロ・ナノ啓発会 (Tµne) 第8回学術講演会、2017.2 東海大学湘南キャンパス

6. 謝辞

本研究の一部は、先進生命科学研究所の助成（課題番号：2016-C1）により行われた。記して謝意を表す。