

日本産ハーブの新規なハーブウォーター（芳香蒸留水）の 成分組成

井上 重治*, 高橋 美貴, 安部 茂

帝京大学医真菌研究センター

Volatile Constituents of Hydrosols Obtained from Japanese Herbs

Shigeharu Inouye*, Miki Takahashi and Shigeru Abe

Teikyo University Institute of Medical Mycology,

359 Otsuka, Hachioji 192-0395, Japan

(Received November 18, 2010)

Nineteen herbs grown in Japan were subjected to hydrodistillation to obtain hydrosols. GC/MS analysis revealed that volatile constituents of 13 hydrosols including that of *Houttuynia cordata* were changed markedly, depending on the fresh or dried state of the specimens and the season of collection. Furthermore, the volatile constituents of hydrosols were not found in the ethyl acetate extracts of the parent herbs, suggesting that the volatile constituents were produced from non-volatile precursors by the drying process accompanied with hydrodistillation. The remaining six herbs including *Perilla frutescens* var. *crispa* afforded essentially the same composition in the hydrosols of fresh and dried specimens as well as the ethyl acetate extracts, suggesting that the volatile constituents existed as such in the parent herbs were collected by hydrodistillation without thermal effect.

Keywords: hydrosol; Japanese herb; hydrodistillation; volatile constituent

はじめに

ハーブウォーターはハーブを水蒸気蒸留して精油と一緒に得られる水層部分（芳香蒸留水）である。しかし、得られたハーブウォーターは精油を採取したあとは大半が無駄に捨てられているのが現状である。一部のハーブウォーター、特にラベンダー、ローズ、カモミール、ネロリなどの西欧産ハーブから得られるハーブウォーターが化粧水に用いられているほか、乳幼児や老人の敏感部分や目などの洗浄、軽度の皮膚トラブルのケアに使用されている。ヨーロッパや中東では食品への添加や水で薄めて体質改善用に飲用されている。しかし、日本産ハーブではドクダミやヨモギ、シソなど一部のハーブウォーターが試験的に市販されているに過ぎない。

われわれはハーブウォーターの特徴の解明と用途開拓を目標として、すでに多くの芳香性ハーブのハーブウォー

ターを調製して、その揮発成分の組成¹⁾とその試験管内の薬理効果を測定した^{2~4)}。今回、ハーブウォーターの新たな領域拡大を目的として、昔から日本の民間薬として用いられているドクダミ、ヨモギ、シソ、カキドウシ、フジバカマ、ヨツバヒヨドリ、民間茶や生食品の保存用に用いられてきたビワ葉、柿葉、桑葉、緑茶葉、桜葉、ホオノキ葉、ナンテン葉などのハーブウォーターを試作して、その成分組成と抗菌活性を測定することを試みた。一般に、ハーブウォーターを多量に得るためには広大な面積でのハーブの栽培が必要で、その栽培と収穫コストはかなり高額になる。しかし、今回取り上げた弱芳香性ハーブは日本のいたるところに野生ないし栽培されていて、原料調達が極めて容易にできる利点がある。

研究の当初はこれらの弱芳香性ハーブを水蒸気蒸留して、はたして揮発性成分を含むハーブウォーターが得られるか不明であったが、実際に試作すると予想よりもはるか

に多くの揮発成分を含むハーブウォーターが得られることが判明した。さらに精油の採取は通常新鮮ハーブを用いるが、ハーブティーは乾燥品を用いることが多いので、ハーブの乾燥品についてもハーブウォーターを作製した。その結果、予想外に多くのハーブウォーターが新鮮葉のハーブウォーターとは異なる成分を有していることが明らかになった。対照ハーブとして、よく知られている西欧産のスペアミントのハーブウォーターを試作して同一条件で比較したので、以下その概要を報告する。

材料と方法

ドクダミ (*Houttuynia cordata* Thunb., トクダミ科), ピワ (枇杷) (*Eriobotrya japonica* (Thunb.) Lindl., バラ科), ザクロ (柰子) (*Punica granatum* L., ザクロ科), ナンテン (南天) (*Nadina domestica* Thunb., メギ科) の葉は横浜市青葉区で 2009 年と 2010 年の夏に主に採集した。特にドクダミについては開花中 (6 月) の茎と根, 花も別途採集した。カキドウシ (垣通し) (*Glechoma hederacea* L. (var. *gradis*), シソ科), ヨモギ (蓬) (*Artemisia princeps* Pamp., キク科), フジバカマ (*Eupatorium fortunei* Turcz., キク科), 桑 (クワ) (*Morus* sp.), 柿 (シブカキ) (*Diospyros kaki* Thunb., カキノキ科), 桜 (シダレサクラ), (*Prunus pendula* Maxim., バラ科), 梅 (ウメ) (*Prunus mume* Sieb. et Zucc., バラ科), 緑茶 (*Camellia sinensis* (L.) Kuntze, ツバキ科), シソ (アカシソ) (*Perilla frutescens* var. *crispa*, (Tunb.) W. Deane シソ科), ホオノキ (*Magnolia obovata* Sieb. et Zucc., モクレン科), 杉 (スギ) (*Cryptomeria japonica* (Lf.) D. Don, スギ科), 檜 (ヒノキ) (*Chamaecyparis obtuse* (Sieb. et Zucc.) Endl., ヒノキ科), スペアミント (*Mentha spicata* L.) の葉は埼玉県秩父で 2009 年と 2010 年夏に主に採集した。成分分析の結果, 秩父には 2 種類のシソが野生していることが判明した。文献記載の perillaldehyde 含有の精油を産生する小型の赤シソと perillaldehyde の代わりに myristicin と elemicin を含有する背丈の高い赤シソ亜種である。ヨツバヒヨドリ (*Eupatorium chinense* L. var. *sachalinense* (Fr. Schm.) Kitam., キク科) は 2010 年夏に飛騨高山で採集した。

新鮮葉は採集した日に, 乾燥葉は日陰で室温, 2 週間以上風乾したものをを用いた。それぞれを小型のガラス製水蒸気蒸留装置 (東京製作所, 東京) で水蒸気蒸留した。1 回当たり 2L のハーブ (柿の葉の乾燥品として 160 g) から平均 120 ml のハーブウォーターを採取した。調製したハーブウォーターは使用するまで暗冷蔵室 (4℃) に保管した。精油が得られた場合には別途採取して成分分析を行った。

ガスクロマト分析

ハーブウォーター 20 ml をとり, 食塩 6 g を入れて飽和させた後, 酢酸エチル 10 ml を用いて抽出した。抽出液は無水硫酸ソーダで脱水後, そのままガスクロマト分析に供した。揮発成分の同定は島津 QO-2010 GC/MS 分析機 (島津製作所, 京都) を用い, 揮発成分の定量は Model 353B

GC 分析機 (GL Science 社, 東京) を用いた。TC-5 カラム (0.25 mm ないし 0.5 mm×30 m) をヘリウムをキャリアガスとして, 40℃ または 60℃ より毎分 5℃ で 250℃ または 350℃ まで昇温分析した。検出は水素炎を用いた。成分の同定は標品の質量スペクトルおよび保持時間から推定し, 定量分析は標品のピーク面積から算出した。溶媒抽出法のために, 酢酸, エタノール, アセトン, 酢酸エチルなどの低沸点物質は溶媒ピークと重なって測定できなかった。

結 果

ハーブウォーター (以下 HW と略称) の揮発成分の結果を表 1, 2 に示した。表 1 には水蒸気蒸留で新規に生成した揮発成分主体の HW を, 表 2 には最初から遊離で存在する揮発成分主体の HW の組成をまとめた。紙面の節約上, 乾燥葉, 新鮮葉 HW ないし酢酸エチル抽出液のいずれかについて 3% 以上含有する成分とそれに対応する成分に限って記載した。

水蒸気蒸留で新規に生成する揮発成分を含む HW

ドクダミウォーターの揮発成分組成を表 1-1 に示した。新鮮葉の HW では 3-hexen-1-ol と terpinen-4-ol が主体である。乾燥葉では両者ともに顕著に減少し, その代わり, C₁₀ の capric acid が主成分になっている。同時に nonyl alcohol も増加した。新鮮花の HW では, 新鮮葉と乾燥葉の中間的な組成を有し, terpinen-4-ol と capric acid が同程度に主成分になっていた。このほか, 葉にはみられない eugenol の含有量も高い。茎と根の HW では terpinen-4-ol が主体で, 新鮮葉の HW に近似している。精油も少量 (新鮮葉, 0.005%) 得られた。

花期をすぎた夏の採集品も花期の場合と同様な傾向で, 新鮮葉には terpinen-4-ol が, 乾燥葉では capric acid が主体であった。ドクダミ葉を直接溶媒抽出した結果では, HW の場合とはまったく異なって, 新鮮葉, 乾燥葉ともに HW には見られない nonyl propylketone が主体で, β -myrcene の含有量も多い。新鮮葉の HW に見られた terpinen-4-ol の存在は認められず, 乾燥葉での capric acid の含量も少なく, そのかわり lauraldehyde の含有量が増加している。

カキドウシウォーターの組成を表 1-2 に示した。花期の採集品では新鮮葉, 乾燥葉ともに主要成分は pinocamphone であるが, 副成分は大きく異なっている。新鮮葉の HW に含まれる camphor と myrtenal が乾燥品では消失し, 代わりに borneol と cryptone が生成した。同時に得られた精油 (新鮮葉, 0.005%) も pinocamphone 主体であった。開花期を過ぎた夏の採集品では, 成分組成が大幅に異なり, 乾燥葉, 新鮮葉ともに pinocamphone が消失して, 代わりに borneol が主成分になった。さらに新鮮葉に多く含まれていた elemicin と myristicin が乾燥葉の HW では完全に消失し, 代わりに 3-pinanone が新規に出現した。カキドウシの酢酸エチル抽出液では新鮮葉, 乾燥葉と

表 1 水蒸気蒸留で新規に生成した揮発成分主体のハーブウォーター

表 1-1 ドクダミウォーターと酢酸エチル抽出液の揮発成分組成

2009 年 6 月 (開花期) 揮発成分	乾燥葉 (pH 8.0)	新鮮葉 (pH 4.0)	新鮮花 (pH 4.5)	新鮮茎+根
capric acid	43.1% (105 μ g/ml)	2.5%	18.1% (16 μ g/ml)	7.1
nonyl alcohol	10.9	0.1	2.4	—
dimethylhexadien-3, 4-diol	4.0	—	—	—
ibid (isomer)	2.9	0.2	—	—
phenylacetaldehyde	3.4	—	—	—
phenylethanol	3.2	—	—	—
linalool	3.0	2.5	—	2.5
lauric acid	3.0	—	0.5	—
terpinen-4-ol	2.6	19.4 (10.5 μ g/ml)	14.2	32.7 (34 μ g/ml)
3-hexen-1-ol	—	33.9 (18 μ g/ml)	—	—
ethyl decanoate	—	8.6	6.0	6.4
1-decanol	—	5.5	0.7	1.3
nonyl propylketone	—	5.1	9.0	—
laurylaldehyde (C12)	1.1	5.0	0.7	—
α -terpineol	—	2.6	2.6	18.9
eugenol	—	—	10.2	—
nonanone	—	—	6.0	—
bornyl acetate	—	—	—	6.0
total	76.8%	85.5%	71.5%	74.9%

2010 年 8 月 揮発成分	乾燥葉 (pH 6.5)	新鮮葉 (pH 6.0)
capric acid	66.5% (80 μ g/ml)	6.3%
nonyl alcohol	4.6	—
linalool*	3.3	5.3
phenylacetaldehyde	3.0	—
terpinen-4-ol	2.8	39.6 (13.5 μ g/ml)
ethyl decanoate	—	24.7
geranyl acetate	—	5.0
α -terpineol	0.4	4.4
total	76.8%	85.3%

成分組成は含有率 3%以上の成分のみ記載 (ただし比較対照成分は 0.1% 以上を記載)。

*dimethyl octatrien-2-ol 混入。

ドクダミ葉の酢酸エチル抽出液の揮発成分		
2010 年 8 月 揮発成分	乾燥葉	新鮮葉
nonyl propylketone	25.8%	52.2%
β -myrcene	23.3	7.5
nonylmethylketone	6.2	—
capric acid	5.9	0.2
lauraldehyde (C12)	5.0	19.0
β -pinene	3.5	—
unidentified	3.0	2.9
caryophyllene oxide	3.0	0.5
unidentified	—	5.8
myristaldehyde	—	3.0
total	75.7%	91.1%

表 1-2 カキドウシウォーターと酢酸エチル抽出液の揮発成分組成

2009 年 6 月 (開花期)		
揮発成分	乾燥葉 (pH 5.0)	新鮮葉 (pH 5.0)
pinocamphone	40.5% (245 μ g/ml)	58.5% (147 μ g/ml)
borneol	12.0	—
cryptone	6.6	—
1, 8-cineole	6.4	6.4
sesquiterpene*	4.1	—
2-pinen-3-ol	3.1	2.4
camphor	—	10.8
myrtenal	—	4.2
total	72.7%	82.3%

*1, 8-epoxy-2, 6, 6, 9-tetramethyl-tricyclo (6.3.0.0) undecane.

2010 年 8 月 揮発成分	ハーブウォーター		酢酸エチル抽出	
	乾燥葉 (pH 4.9)	新鮮葉 (pH 4.5)	乾燥葉	新鮮葉
borneol	43.1% (165 μ g/ml)	38.2% (85 μ g/ml)	8.0%	7.0%
1, 8-cineole	21.1	17.0	19.6	18.9
3-pinanone	9.2	—	0.1	0.1
linalool	4.1	2.7	1.0	0.7
α -terpineol	3.4	1.1	—	—
1-octen-3-ol	3.0	0.9	—	—
elemicin	—	23.6	—	—
myristicin	—	9.6	—	—
sesquiterpene*	0.3	—	8.5	5.7
caryophyllene	0.3	—	7.2	11.8
camphene	—	—	7.2	5.1
germacrene D	—	—	6.5	1.3
β -phellandrene	—	—	4.7	5.1
bornyl acetate	1.5	0.7	4.0	3.6
caryophyllene oxide	0.7	—	4.0	0.4
α -pinene	—	—	3.6	3.5
β -ocimene	—	—	3.3	2.1
β -pinene	—	—	3.1	2.3
total	86.7%	72.8%	80.8%	67.6%

*1, 8-epoxy-2, 6, 6, 9-tetramethyl-tricyclo (6.3.0.0) undecane.

も互いに類似しているが、HW と比較すると、borneol 含量が 1, 8-cineole に比較して相対的に減少していた。さらに新鮮葉の HW に見られた elemicin と myristicin が溶媒抽出ではまったく認められなかった。

ヨモギウォーターの成分組成を表 1-3 に示した。borneol の含量が乾燥葉と新鮮葉の HW とともに酢酸エチル抽出液に比較して大幅に増加している。1, 8-cineole と camphor は HW にも溶媒抽出にも共通して多く認められた。精油も少量 (新鮮葉, 0.01%) 得られた。

フジバカマウォーターの組成を表 1-4 に示した。乾燥葉の HW では coumarin が主体で、全体の 73% を占めた。これに対して新鮮葉では coumarin も認められたが、主体は 3-hexen-1-ol で、副成分として myristicin と elemicin を含んでいた。この両成分はカキドウシの場合と同様に乾燥葉の HW では大きく減少していた。両葉の酢酸エチル

抽出液では、揮発成分は互いに類似しており、caryophyllene+dimethoxydurene (1, 4-dimethoxy-tetramethylbenzene) が主要成分で、coumarin 含量が比較的に少ない。さらに HW に認められた myristicin と elemicin も検出されなかった。なお、データは示さないが、開花期 (10 月) の HW も同様な結果であった。同時に得られた精油 (乾燥葉, 0.03%) では methylthymol と caryophyllene + dimethoxydurene が主成分であった。

ヨツバヒヨドリの HW の組成を表 1-5 に示した。乾燥葉の HW では、terpinen-4-ol が主体で、全体のほぼ 50% を占めた。これに対して、新鮮葉では verbenone が主体で、terpinen-4-ol 含量は少ない。さらに乾燥葉の HW では、新鮮葉に比べて borneol, α -terpineol などが減少して、carvone, phenylacetaldehyde, eugenol などが増加している。新鮮花の HW の成分は新鮮葉よりも乾燥葉の

表 1-3 ヨモギウォーターと酢酸エチル抽出液の揮発成分組成

2010 年 8 月 揮発成分	ハーブウォーター		酢酸エチル抽出	
	乾燥葉 (pH 7.5)	新鮮葉 (pH 4.7)	乾燥葉	新鮮葉
camphor	28.8% (400 μ g/ml)	8.9%	5.5%	7.2%
borneol	24.0%	39.0 (410 μ g/ml)	3.0	1.6
1, 8-cineole	20.8	27.2	9.5	7.3
monoterpene*	4.1	1.6	—	—
monoterpene isomer*	3.0	0.7	—	—
1-octen-3-ol	3.7	3.2	—	—
terpinen-4-ol	3.0	4.1	—	—
dehydro-1-terpineol	2.7	3.5	—	—
caryophyllene	—	—	22.3	18.8
germacrene D	—	—	13.9	21.7
sesquiterpene**	—	—	9.6	8.5
unidentified	—	—	4.1	—
caryophyllene oxide	—	—	3.6	0.9
cedar-8-ene	—	—	3.0	1.9
germacrene D 4-ol	—	—	2.3	3.7
α -pinene	—	—	0.9	7.6
total	90.1%	88.2%	77.4%	79.5%

* 5-isopropyl-3-methylbicyclo(3.1.0) hexan-2-ol.

** 1, 5, 9, 9-tetramethyl-1, 4, 7-cycloundecatriene.

表 1-4 フジバカマウォーターと酢酸エチル抽出液の揮発成分組成

2010 年 8 月 (花期直前) 揮発成分	ハーブウォーター		酢酸エチル抽出	
	乾燥葉 (pH 5.0)	新鮮葉 (pH 4.0)	乾燥葉	新鮮葉
coumarin	72.6% (200 μ g/ml)	6.9% (6.1 μ g/ml)	3.4	16.3
benzeneacetaldehyde	4.7	—	—	—
α -terpineol	2.0	9.7	—	—
2-hexenal	2.0	—	—	—
3-hexen-1-ol	0.4	21.6 (19.0 μ g/ml)	—	—
myristicin	1.5	11.9	—	—
elemicin	1.4	9.5	—	—
perillaldehyde	0.3	4.2	—	—
methylthymol	1.3	4.1	9.8	7.7
linalool	1.0	3.0	—	—
caryophyllene**	—	—	21.5	14.9
β -pinene	—	—	7.7	8.5
α -phellandrene	—	—	7.2	3.1
sesquiterpene***	—	—	5.6	4.3
sesquiterpene (isomer)***	—	—	2.8	3.3
p-cymene	—	—	4.9	4.2
β -myrcene	—	—	3.6	3.7
camphene	—	—	3.1	1.9
caryophyllene oxide	—	—	3.1	0.1
geranyl butyrate	—	—	3.0	1.3
total	87.2%	65.9%	78.7%	69.3%

* 2, 6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-2-norpinene.

** dimethoxydurene 含有.

*** octahydro-7-methyl-3-methylene-4-(1-methylethyl) 1H-cyclopenta(1, 3)cyclopropa(1, 2) benzene.

表 1-5 ヨツバヒヨドリウォーターの揮発成分組成

2010 年 8 月 (花期)			
揮発成分	乾燥葉 (pH 4.0)	新鮮葉 (pH 3.8)	新鮮花 (pH 4.0)
terpinen-4-ol	49.4% (520 μ g/ml)	4.0%	62.2% (415 μ g/ml)
geraniol	6.1	14.5	5.6
carvone	6.1	1.8	4.8
phenylacetaldehyde	4.2	0.6	0.8
eugenol	3.3	—	2.6
verbenone	0.2	29.5 (140 μ g/ml)	2.4
borneol	0.5	9.1	—
α -terpineol	1.2	5.3	1.6
3-hexen-1-ol	—	5.3	—
sesquiterpene*	1.0	4.3	1.0
linalool	0.6	3.6	1.8
total	72.6%	78.0%	82.8%

* 1-ethenyl-1-methyl-2, 4-bis(1-methylethenyl)-cyclohexane.

表 1-6 桑ウォーターと酢酸エチル抽出液の揮発成分

2010 年 8 月 揮発成分	ハーブウォーター		酢酸エチル抽出 新鮮葉
	乾燥葉 (pH 6.2)	新鮮葉 (pH 4.8)	
carvone	85.6% (250 μ g/ml)	29.3% (5.4 μ g/ml)	—
phenylmethanol	2.0	0.3	3.5
benzaldehyde	—	35.5% (6.6 μ g/ml)	—
linalool	0.5	4.3	—
terpinen-4-ol	0.6	3.3	—
unidentified	—	3.0	—
monoactin	—	—	17.6
monoactin (isomer)	—	—	14.6
monoactin (isomer)	—	—	13.6
diactin	—	—	7.6
total	88.7%	75.7%	56.9%

2010 年 9 月 揮発成分	ハーブウォーター		2009 年 4 月 新鮮葉
	乾燥葉 (pH 6.0)	新鮮葉 (pH 5.5)	
myristicin	38.8% (15.0 μ g/ml)	—	—
elemicin	34.9	—	—
2-hexenal	6.3	—	24.6 (24 μ g/ml)
phenylmethanol	5.6	1.0	0.8
perillaldehyde	3.1	68.7 (9.0 μ g/ml)	8.3
3-hexen-1-ol	—	12.5	18.8
terpinen-4-ol	0.7	5.4	1.4
thujone	—	—	8.3
linalool	—	—	4.7
total	89.4%	87.6%	60.8%

HW の成分に近く, terpinen-4-ol が主成分である。HW と同時に得られた精油は乾燥葉 (0.002%), 新鮮葉とも同一組成で, caryophyllene と caryophyllene oxide が主要成分であった。

桑葉の HW の組成を表 1-6 に示した。夏季採集品の乾燥葉 HW では, carvone が主体で, 全体の 85% を占めた。同時に carvone 主体の精油も少量 (0.005%) 得られた。こ

れに対して, 新鮮葉では carvone 含有量が少なく, その代わり benzaldehyde の含量が多い。しかし, 新鮮葉の酢酸エチル抽出液には carvone も benzaldehyde もまったく認められなかった。乾燥葉の酢酸エチル抽出液の分析結果は表に示していないが, 特徴ある揮発成分はほとんど認められなかった。一方, 秋に採集した桑葉には carvone も benzaldehyde も認められず, 乾燥葉の HW では myristicin と

表 1-7 柿ウォーターと酢酸エチル抽出液の揮発成分組成

2009 年 7 月 揮発成分	ハーブウォーター		酢酸エチル抽出	
	乾燥葉 (pH 3.2)	新鮮葉 (pH 3.7)	乾燥葉	新鮮葉
carvone	37.9% (155 μ g/ml)	25.8% (70.4 μ g/ml)	—	—
caproic acid	10.2	—	8.8	—
eugenol	7.7	—	—	3.8
phenylmethanol	6.3	0.3	—	9.1
verbenone	5.4	0.6	—	—
2-hexenoic acid	4.8	—	7.9	—
phenylethanol	4.4	—	—	—
2-hexenal	2.0	47.1% (89.6 μ g/ml)	—	3.8
hexyl formate	1.9	9.6	1.5	—
linalool	1.3	6.6	—	—
α -farnesene	—	—	9.9	—
myristic acid	—	—	9.3	—
nerolidol	—	—	4.9	—
coumarane	—	—	—	5.9*
total	81.9%	89.4%	42.3%	22.6%

*多くの sesquiterpenes, diterpenes を含む.

2010 年 9 月 揮発成分	乾燥葉ハーブウォーター (pH 4.0)
hexyl formate	26.8% (11.6 μ g/ml)
perillaldehyde	12.5 (5.4 μ g/ml)
caproic acid	10.3
3-hexen-1-ol	9.7
linalool	4.6
phenylmethanol	3.9
β -ionone	3.5
terpinene-4-ol	3.3
2-hexen-1-al	3.3
total	77.9%

elemicin が, 新鮮葉の HW では perillaldehyde が主要成分であった. さらに春期に採集した新鮮葉も carvone を含有せず, perillaldehyde, 2-hexenal, thujone, fenchone, phenylacetaldehyde, verbenone などのアルデヒド, ケトンが多く検出された.

柿葉の HW の組成を表 1-7 に示した. 夏期採集品では, 乾燥葉, 新鮮葉ともに carvone を含有し, このほか, 乾燥葉には caproic acid と eugenol が, 新鮮葉には 2-hexenol と hexyl formate, linalool が多く含まれていた. 夏葉の酢酸エチル抽出液には carvone が全く認められず, その他の特徴的な成分が少ないので, 全体のピーク回収率も低かった. 秋季採集品では, 桑葉と同様に carvone はまったく姿を消し, hexyl formate と perillaldehyde が相対的に増加していたが, その含有濃度は低い.

ビワ葉の HW の組成を表 1-8 に示した. 初夏の採集品では乾燥葉の HW に多量の carvone が検出され, phenylacetaldehyde や有機酸も多く含んでいる. これに対して, 新鮮葉の HW では, 3-hexen-1-ol が主体であるが, 含有濃度は低い. 晩夏の採集品では carvone 含量が低

下し, その代わり, 2-hexenoic acid や caproic acid などの有機酸が増加した. ビワ葉の酢酸エチル抽出液での分析は表には示していないが, 見るべき揮発成分は検出されなかった.

桜葉の HW の組成を表 1-9 に示した. 開花 (4 月) が終わった 8 月に採集したが, 乾燥葉, 新鮮葉ともに benzaldehyde が大半を占める特異な成分構成になっていた. さらに新鮮葉には benzaldehyde cyanhydrin も多量含まれていたが, 比較的熱に不安定で, 徐々に分解する傾向が認められ, 乾燥葉の HW では消失していた. 特に注目されるのは benzaldehyde と benzaldehyde cyanhydrin の含有濃度で, 新鮮葉の HW の場合にはそれぞれ 1,015 μ g/ml, 980 μ g/ml に達している. 新鮮葉の水蒸気蒸留中に benzaldehyde 主体の精油も少量 (収量, 0.005%) 得られた. 一方, 乾燥葉の HW に多量存在していた benzaldehyde は酢酸エチル抽出液にはまったく検出されなかった.

ザクロ葉の HW の組成を表 1-10 に示した. 乾燥葉では dimethylcyclohexanone が, 新鮮葉では 2-hexenoic acid が主要成分であるが, ともにその含有量は低い.

表 1-8 ビワウォーターの揮発成分組成

揮発成分	2009 年 7 月		2009 年 8 月 乾燥葉
	乾燥葉 (pH 4.0)	新鮮葉 (pH 4.0)	
carvone	25.6% (51 μ g/ml)	—	1.8%
phenylacetaldehyde	16.5	—	—
2-methylbutyric acid	9.6	—	3.5
caproic acid	8.5	—	20.1
verbenone	7.2	—	0.1
2-hexenoic acid	2.9	—	39.8 (73 μ g/ml)
linalool	2.6	9.1	12.0
nerolidol	2.2	8.4	0.6
2-hexenal	2.2	—	1.7
3-hexen-1-ol	—	28.6% (27 μ g/ml)	—
benzaldehyde	1.0	6.2	0.3
3-hexenyl acetate	—	5.2	—
methyl salicylate	1.6	4.8	1.0
unidentified	—	4.4	—
geraniol	—	—	3.4
total	79.9%	66.7%	84.3%

表 1-9 桜ウォーターと酢酸エチル抽出液の揮発成分組成

2010 年 8 月 (散花後) 揮発成分	ハーブウォーター		酢酸エチル抽出 乾燥葉
	乾燥葉 (pH 3.5)	新鮮葉 (pH 3.8)	
benzaldehyde	65.8% (218 μ g/ml)	50.4% (1,015 μ g/ml)	—
benzaldehyde cyanhydrin	—	42.9 (980 μ g/ml)	—
phenylmethanol	5.0	1.4	13.3
2-hexanal	4.4	—	—
perillaldehyde	4.3	—	1.3
caproic acid	3.1	—	1.9
pyrazine-3-ol	1.9	—	23.8
monoactin	—	—	8.3
monoactin (isomer)	—	—	7.8
α -farnesene	—	—	6.8
β -sesquiphellandrene	—	—	5.5
zingiberene	—	—	4.1
total	84.5%	95.6%	72.7%

表 1-10 ザクロウォーターの揮発成分組成

2010 年 9 月		
揮発成分	乾燥葉 (pH 3.0)	新鮮葉 (pH 4.0)
cyclohexenone*	12.3% (4.2 μ g/ml)	5.8%
phenylacetaldehyde	11.2	10.5
4-methyl-phenylmethanol	10.8	2.6
2-hexen-1-al	9.6	24.3 (3.9 μ g/ml)
3-hexenoic acid	8.1	—
linalool	5.7	12.2
octatral	5.1	0.6
myristicin	4.7	—
elemicin	3.4	—
α -terpineol	2.7	5.1
6-nonen-1-ol	3.3	—
perillaldehyde	1.1	11.0
terpinen-4-ol	0.3	3.2
total	78.3%	75.3%

*3, 4-dimethyl-2-cyclohexen-1-one.

表 1-11 南天ウォーターの揮発成分組成

2010 年 9 月		
揮発成分	乾燥葉 (pH 3.4)	新鮮葉 (pH 3.5)
hydroxylinalool*	13.4% (13 μ g/ml)	13.3% (13.5 μ g/ml)
3-hexen-1-ol	12.6 (9.5 μ g/ml)	36.8 (37.0 μ g/ml)
linalool	9.4	7.8
pyran-2, 6-dione	6.2	—
capric acid	5.7	2.1
hexahydronaphthalenone**	5.2	2.2
cyclohexylpropenal***	4.9	3.0
furfural	4.7	1.3
α -terpeneol	4.3	4.2
linalool oxide	3.0	2.1
hexyl formate	2.8	4.7
total	72.2%	78.3%

* 2, 6-dimethyl-3, 7-octadien-2, 6-diol.

** 1, 1, 4a-trimethyl-hexahydro-2(1H)-naphthalenone.

*** 3-(2, 6, 6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-2-propenal.

表 1-12 梅ウォーターの揮発成分組成

2010 年 8 月		
揮発成分	乾燥葉 (pH 4.9)	新鮮葉 (pH 3.5)
phenylacetaldehyde	19.9% (2.0 μ g/ml)	—
perillaldehyde	7.7	8.5
2-hexen-1-al	7.0	—
borneol	6.3	0.7
copaen-8-ol	6.0	16.5
benzaldehyde	5.6	0.7
carvone	4.6	—
unidentified	3.6	—
3-hexen-1-ol	—	34.7 (21.0 μ g/ml)
hydroxylinalool*	1.1	6.7
linalool	2.0	4.0
α -terpineol	—	3.4
unidentified	1.5	3.0
total	63.8%	76.2%

* 2, 6-dimethyl-3, 7-octadien-2, 6-diol.

南天葉の HW の組成を表 1-11 に示した。乾燥葉、新鮮葉ともに主要成分は hydroxylinalool であった。本成分は今回試験した HW のなかでは南天と梅のみに含まれていた。そのほか、pyran-2,6-dione, hexahydronaphthalenone, cyclohexenyl-propenal など珍しい成分が含まれていた。

梅葉の HW の組成を表 1-12 に示した。乾燥葉の HW の主成分は phenylacetaldehyde (19.9%) であるが、新鮮葉には見当たらず、その代わり、3-hexen-1-ol が主体であった。乾燥葉、新鮮葉ともに共通な成分として、perillaldehyde, copaen-8-ol が中程度含まれていた。乾燥葉は全体に揮発成分濃度が極めて低い。

緑茶葉の HW の組成を表 1-13 に示した。乾燥葉と新鮮葉では組成が異なり、乾燥葉では phenylmethanol と phenylethanol が、新鮮葉では 2-hexen-1-ol が主体であった。新鮮葉の酢酸エチル抽出液では caffeine が全体の

50% を占めていたが、揮発性にもかかわらず HW には移行しなかった。

最初から遊離状態で存在する揮発成分主体の HW

初めから遊離状態で存在する揮発成分主体の HW の組成を表 2 にまとめて示した。

表 2-1 に示したシソ葉の HW では乾燥葉、新鮮葉ともに主要成分は perillaldehyde で、新鮮葉の酢酸エチル抽出液でも同様であった。HW と同時に perillaldehyde 主体の精油 (新鮮葉, 0.01%) が得られた。

表 2-2 に示したシソ亜種ウォーターの組成はシソウォーターとはまったく異なり、乾燥葉、新鮮葉ともに elemicin と myristicin が主体で、perillaldehyde はまったく検出されなかった。酢酸エチル抽出液や同時に得られた精油 (新鮮葉, 0.025%) でも比率は異なるが、elemicin と myristicin が主体であった。

表 1-13 緑茶ウォーターと酢酸エチル抽出液の揮発成分組成

2009 年 7 月 揮発成分	ハーブウォーター		酢酸エチル抽出 新鮮葉
	乾燥葉 (pH 4.5)	新鮮葉 (pH 4.0)	
phenylmethanol	43.5% (34 μ g/ml)	8.5%	6.5%
phenylethanol	7.9	2.2	0.8
linalool oxide	7.2	6.8	1.6
ibid isomer	3.5	2.8	0.6
caproic acid	3.5	3.4	0.4
3-hexen-1-ol	3.9	2.9	3.1
1-hexanol	3.1	8.4	4.5
monoterpene*	3.0	1.7	0.4
linalool	2.5	4.6	0.3
2-hexen-1-ol	1.2	34.3 (77 μ g/ml)	4.9
3-hexenoic acid	—	3.7	1.5
geraniol	1.1	3.6	0.5
methyl salicylate	1.9	3.0	1.2
caffeine	—	—	52.0
dihydro- β -ionone	—	—	7.6
pyrogallol	—	—	4.0
total	82.2%	85.9%	89.9%

* trimethyl-6-vinyl-4H-pyran-3-ol.

表 2 遊離状態で存在する揮発成分主体のハーブウォーターの成分組成

表 2-1 シソウォーターと酢酸エチル抽出液の揮発成分組成

2010 年 8 月 揮発成分	ハーブウォーター		酢酸エチル抽出 新鮮葉
	乾燥葉 (pH 5.0)	新鮮葉 (pH 4.5)	
perillaldehyde	83.0% (460 μ g/ml)	74.0% (420 μ g/ml)	52.4%
perillalcohol	4.5	5.6	—
benzaldehyde	1.6	10.3	—
limonene	—	—	21.0
caryophyllene	—	—	8.1
sesquiterpene*	—	—	6.0
total	92.1%	89.9%	86.4%

* 2, 6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-2-norpinene.

表 2-2 シソ亜種ウォーターと酢酸エチル抽出物の揮発成分組成

2010 年 8 月 揮発成分	ハーブウォーター		酢酸エチル抽出 乾燥葉
	乾燥葉 (pH 5.0)	新鮮葉 (pH 4.0)	
elemicin	47.1% (260 μ g/ml)	53.6% (110 μ g/ml)	16.8%
myristicin	21.9	20.3	43.9
caryophyllene	7.4	2.4	13.6
2-hexen-1-ol	4.7	0.3	—
β -farnesene	1.0	3.4	10.2
sesquiterpene*	0.8	3.1	8.9
elsholziaketone	1.2	3.1	—
total	84.1%	86.1%	84.8%

* 2, 6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-2-norpinene.

表 2-3 ホオノキウォーターと酢酸エチル抽出物の揮発成分組成

2010年8月 揮発成分	ハーブウォーター		酢酸エチル抽出 乾燥葉
	乾燥葉 (pH 5.5)	新鮮葉 (pH 4.3)	
4-allyl phenol	50.6% (100 μ g/ml)	51.7% (135 μ g/ml)	21.7%
borneol	11.8	16.4	1.6
globulol*	7.7	0.9	21.8
camphor	4.4	2.9	—
linalool	3.0	3.9	—
α -terpineol	2.4	3.0	—
3-hexen-1-ol	0.4	8.8	—
caryophyllene	—	—	8.5
sesquiterpene**	—	—	6.6
unidentified	—	—	3.0
cycloundecanone***	—	—	5.2
total	80.3%	87.6%	42.4%

* caryophyllene oxide 含有.

** decahydro-1, 1, 7-trimethyl-4-methylene-1H-cyclopro(e) azulene.

*** 2, 5, 9-trimethylcycloundeca-4, 8-dienone.

表 2-4 杉ウォーターの揮発成分組成

2010年8月 揮発成分	乾燥葉 (pH 3.0)	新鮮葉 (pH 3.8)
terpinen-4-ol	75.8% (360 μ g/ml)	74.3% (430 μ g/ml)
α -terpineol	3.2	4.0
3-hexen-1-ol	2.8	6.7
trans-terpinen-1-ol	2.2	3.0
total	84.0%	88.0%

表 2-5 檜ウォーターの揮発成分組成

2010年8月 揮発成分	乾燥葉 (pH 2.8)	新鮮葉 (pH 3.2)
terpinen-4-ol	62.0% (400 μ g/ml)	81.8% (440 μ g/ml)
3-hexen-1-ol	12.9	1.5
α -terpineol	4.1	4.7
trans-terpinen-1-ol	2.5	3.3
total	81.5%	91.3%

ホオノキのHWの組成を表2-3に示した。乾燥葉、新鮮葉ともに主成分は4-allylphenolで、全体の50%を越えていた。4-allylphenolは乾燥葉の酢酸エチル抽出液でも主要成分として検出された。このほかの成分もHWとほぼ共通して認められた。同時に得られた精油（乾燥葉、0.002%）ではcaryophyllene oxideが主成分で、4-allylphenolは含まれていなかった。

杉葉のHWの組成を表2-4に示したが、乾燥葉、新鮮葉とも互いに類似しており、主要成分はいずれもterpinen-4-olで全体の75%を占めている。Terpinen-4-olは同時に得られた精油の主要成分のひとつになっている。

檜葉のHWも杉葉のHWに近似しており、表2-5に示すように、乾燥葉、新鮮葉ともにterpinen-4-olが主体であった。HWと同時にterpinen-4-ol主体の精油が新鮮葉

からは高収率で(0.35%)、乾燥葉からは低収率で得られた(0.06%)。

最後に典型的な芳香性ハーブとしてスペアミントのHWの組成を分析した。表2-6に示すように、主要成分は乾燥葉、新鮮葉ともにcarvoneで、乾燥葉、新鮮葉の酢酸エチル抽出液でも同様の結果が得られた。同時にcarvone主体の精油（乾燥葉、0.1%、新鮮葉、0.03%）が得られた。

考 察

HW（芳香蒸留水）に関する研究は比較的少ない。ドクダミ、カキドウシ、ヨモギ、フジバカマ、シソ、檜については新鮮葉のHWが報告されているが¹⁾、乾燥葉のHWは今回の報告が最初である。さらにそのほかの植物、ヨツバヒヨドリ、桑、柿、ビワ、桜、ザクロ、南天、梅、緑茶、ホオノ

表 2-6 スペアミントウォーターと酢酸エチル抽出物の揮発成分組成

2010年8月 揮発成分	ハーブウォーター		酢酸エチル抽出	
	乾燥葉 (pH 5.9)	新鮮葉 (pH 4.5)	乾燥葉	新鮮葉
carvone	78.0 (554 μ g/ml)	81.8% (710 μ g/ml)	48.2%	55.5%
1,8-cineole	5.8	6.5	3.1	2.6
trans-carveol	2.6	3.1	0.1	0.3
limonene	—	—	29.9	27.6
total	86.4%	91.4%	78.9%	83.4%

キ, 杉, シソ亜種の HW もこれまで文献未記載である。

一般にハーブに含まれる揮発成分は遊離状態で存在し, 水蒸気蒸留によって精油と HW に移行すること, さらにハーブを乾燥しても収量を除けば成分組成には大きな変化はないと信じられてきた。事実, 今回の研究でも, 典型的な芳香性ハーブであるスペアミントの分析から表 2-6 に示したように, この事実を確認した。すなわち, 乾燥葉, 新鮮葉の HW および溶媒抽出液ではすべて carvone が主体で, 水蒸気蒸留によって新規な成分は産生されていない。酢酸エチル抽出液に見られた limonene と sesquiterpene が HW に移行しないのは水に難溶なためと考えられる。シソ, シソ亜種, ホオノキ, 杉, 檜の HW もスペアミントと同様に, 揮発成分が最初から存在していて, それが水蒸気蒸留で流出したと考えて矛盾がない。

しかし, 弱芳香性ハーブ, とりわけほとんど香りの感じられないハーブから得られる HW の場合にはまったく異なる挙動を示すことが今回の研究で明らかになった。これらのハーブでは揮発成分は遊離状態では存在せず, 水蒸気蒸留によって初めて揮発性になって流出する。その証拠として未処理の新鮮葉や乾燥葉を有機溶媒で抽出しても揮発成分が得られない。またたとえ揮発成分が遊離状態で存在していても, 蒸留で大幅に増加する場合やまったく異なる揮発成分が HW に移行する場合も認められた。このことは, ハーブに含まれる揮発成分の前駆体が水蒸気の加熱によって分解して揮発成分に変化したことを示唆する。さらに新鮮葉と乾燥葉によって揮発成分が異なることは, 乾燥中に分解反応が進行して前駆体の構造が変化したことも示唆する。

フジバカマの葉は室温に長時間放置すると, 図 1 に示すように l-phenylalanine から脱アミノ化反応, 光反応を経て生成する o-coumaric acid の配糖体から糖が外れて閉環することによって coumarin が生成することが知られている。今回の乾燥葉中の遊離 coumarin 含量は少ないが, 乾燥中に o-coumaric acid の配糖体が生成して, それが水蒸気蒸留で一挙に閉環して多量の coumarin が生成したとすれば説明可能である。一方新鮮葉の場合には, 中間代謝物の生成が不十分なので, coumarin の収量が少ないものと推察される。なお coumarin は水溶性で精油にはほとんど移行しない。

ビワの種子や葉などに含まれる amygdalin は図 2 に示す

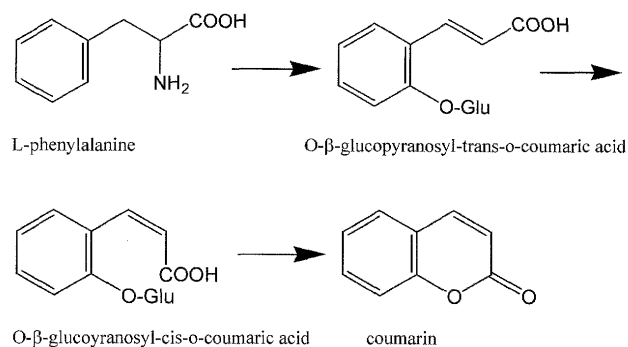


図 1 Coumarin の生成ルート

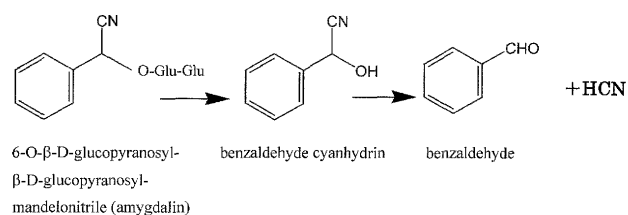


図 2 Benzaldehyde の生成ルート

ように, エムルシン酵素の作用で糖がはずれて benzaldehyde cyanhydrin が生成し, さらに benzaldehyde まで分解することが知られている。桜の新鮮葉の場合には, amygdalin またはそれに相当する配糖体が水蒸気蒸留によって糖がはずれて, 揮発成分として benzaldehyde cyanhydrin が生成し, それが熱分解して一部青酸を放出して benzaldehyde に移行したとすれば説明可能である。実際, 新鮮葉の溶媒抽出液を 220℃ で 2 分間保持してからガスクロマト分析にかけると, benzaldehyde cyanhydrin のピークはほとんど消滅して benzaldehyde のピークが主体になる。このため, 新鮮葉 HW 中の benzaldehyde cyanhydrin の含有量はガスクロマト分析よりも高い可能性がある。一方, 乾燥葉の場合は一部新鮮葉の場合と同様な変化で benzaldehyde が生成するとも考えられるが, benzaldehyde cyanhydrin が検出されないこと, HW 中の benzaldehyde の含有量が新鮮葉の 1/5 などから, 別の分解経路が主体と考えられる。実際, 新鮮な桜葉の乾燥中に顕著な発熱が認められ, 多くの生化学変化が起っていることが示唆された。なおデータは示していないが, 秩父山桜 (*Prunus jamasakura* (Sieb. et Koidz.) H. Ohba) の乾燥葉からも benzaldehyde 主体の HW が得られた。

恐らく今回検討した HW のなかで最も顕著な変化を示したのはドクダミである。ドクダミには多くの揮発成分が遊離状態で存在するが、それらの成分の大半は HW には含まれず、精油に移行する。その代わり、水蒸気蒸留で新規に産生した terpinen-4-ol (新鮮葉の場合), capric acid (乾燥葉の場合) が HW の主要成分になっている。今回、ドクダミ葉に関しては HW のみならず、ハーブティーもハーブの乾燥状態で成分が異なることが明らかになった。生葉のハーブティーでは capric acid はほとんど検出されないのに、乾燥葉のハーブティーでは主成分として検出された。ドクダミは多くの研究者によって調べられているが、HW における成分変化は今回の報告が最初である。昔からドクダミは新鮮葉では不都合を生じ、必ず乾燥ハーブを用いるようにいわれており、今回の知見はそれと関連しているのかもしれない。漢方では生葉の二次加工を修治と称して、薬効の増強、副作用の軽減、製剤の安定化をはかっている。今回、ハーブの乾燥状態で成分が大幅に異なることが判明したので、ハーブに関しても修治に類する加工法を確立する必要があるように思われる。

採集時期によって成分が大きく変動するハーブとして、桑、柿、ビワがある。桑葉の場合、5月に採取した新鮮葉からは thujone, methyl salicylate 主体の HW が得られたが、夏は carvone が圧倒的に多い。秋は perillaldehyde, 続いて elemicin と myristicin 主体に変化した。柿葉、ビワ葉の HW でも似た変化が起こることが認められた。このように大きな変化が起こることは 2009 年と 2010 年の 2 年間の観察で再現性のあることも確認された。植物分類では異なった種が類似の代謝産物を産生することは想定外であった。

水蒸気蒸留で carvone が検出された桑、柿、ビワの葉を直接酢酸エチルで抽出しても carvone は認められなかった。carvone が遊離状態で存在しないことは確かである。さらに柿ウォーターの carvone はスペアミントの carvone と同一の (–) carvone であることが判明している (詳細未発表)。Carvone は春葉、秋葉では消失すること、新鮮葉から乾燥葉への移行でも carvone 含量が大きく変動することから、葉の中で活発な生化学変化が起きていることが推察される。一般に成長中の葉では光合成を含めた合成反応が、切り取った葉では加水分解、酸化などの分解反応が進行するこ

とが知られている。Carvone の前駆体としては carveol 配糖体が考えられるが、詳細は不明である。

ヨモギの場合には、HW の主要成分である borneol が酢酸エチル抽出液にも存在するが、比較対照の 1,8-cineole と比べて HW での borneol 含量が圧倒的に増加しており、水蒸気蒸留によって新規に多量生成したことが考えられる。緑茶葉の場合も、乾燥葉の HW の主要成分である phenylmethanol は新鮮葉の酢酸エチル抽出液にも存在するが、新鮮葉と乾燥葉の HW で大きな成分変動があることから、水蒸気蒸留による新規成分の産生が考えられる。多くの新鮮葉の HW には 3-hexenol や 2-hexenal などの C_6 化合物の含量が多いが、これは「みどりの香り」として知られており、傷ついた広葉樹の葉から産生される。ドクダミ葉の HW に検出された 3-hexen-1-ol は新鮮花、新鮮茎+根の HW には認められず、葉に特有な成分と考えられる。しかし、乾燥葉の HW では C_6 化合物が消失した例が多く、おそらく風乾中に揮散したものと推定される。

今回の研究で、秩父地方の野生シソに 2 種類あることが始めて判明した。Perillaldehyde を主体にした典型的な赤シソに対して、myristicin と elemicin を主体にしたシソ亜種は生育が非常に早く、大型に育つので畑でも栽培されて「赤シソ」として市場に出荷されている。成分的には myristicin を含有し、perillaldehyde を含まないエゴマに近く、恐らくエゴマなどとの自然交配でできた可能性がある。

以上の結果を総括して、試作した 19 種類の日本産ハーブの HW を表 3 にまとめた。このうち、水蒸気蒸留で新規に産生した揮発成分主体の HW が 13 種、最初から遊離した揮発成分主体の HW が 6 種であった。これまで知られているラベンダー、ローズマリーなどのハーブの大半は後者に属し、採集時期や乾燥度によって HW の成分が大きく変動することはない。しかし、今回、水蒸気蒸留の対象を拡大して、芳香性の極めて弱いハーブの HW を試作した結果、予想外に多くの揮発成分が含まれることを認めたが、乾燥や採取時期によって揮発成分が大幅に変動する場合のあることが判明した。さらに検討を進めた結果、成分変動の大きいハーブの場合には揮発成分は遊離の状態では存在せず、水蒸気蒸留によって新規に生成することが明らかになった。これらの弱芳香性ハーブからは水蒸気蒸留による精油の生産は収量が少ないので期待できないが、ハー

表 3 水蒸気蒸留に伴う成分変動に基づいたハーブウォーターの分類

1) 水蒸気蒸留で新規に産生した揮発成分が主体のハーブウォーター (13 種)
ドクダミ, カキドウシ, ヨモギ, フジバカマ, ヨツバヒヨドリ, 桑, 柿, ビワ, 桜, ザクロ, 南天, 梅, 緑茶
特徴: ハーブの採集時期, 乾燥に伴う成分変化を受け易い。また, 主要成分の含有濃度が相対的に低い。
2) 最初から遊離した揮発成分主体のハーブウォーター (6 種)
シソ, シソ亜種, ホオノキ, 杉, 檜, スペアミント
特徴: 原料ハーブの乾燥による成分変動は少なく, 水蒸気蒸留に伴う成分変化も少ない。新鮮葉と乾燥葉の主要成分の含有濃度が高い。

ブティーに加えてハーブウォーターとしての利用の可能性が開けたと考えられる。

水蒸気蒸留に伴って精油成分に変動のあることは多くの論文が言及しているが^{5~8)}、HW では今回が最初である。変動の要因としては、揮発成分の配糖体、エステル前駆体などの酸性での加水分解、酸化分解、熱分解などがあげられている。しかし、今回の HW に見られた顕著な成分変動は精油の場合には見られない。その理由は、採油時期での精油成分は大半が遊離状態でハーブに存在しており、配糖体などの形で存在は少ないと考えられるからである。杉葉や檜葉の場合、乾燥によって極端に精油の収率が低下することも、遊離状態で存在していた揮発成分が乾燥に伴って揮散したためと解釈される。今回得られた HW の大半は弱酸性なので、酸加水分解の可能性はあるが、ドクダミの場合は中性ないし弱アルカリ性でこの条件には当てはまらない。また、すべての HW 成分が熱分解で生成したものでないことは、表 3 の 2) に示す結果から明らかである。この場合も得られた HW は弱酸性であるが、水蒸気蒸留で新規な成分は生成されない。

最近精油の新規な製造法として、天然芳香成分の熱分解を避けるために減圧低温蒸留法や超臨界二酸化炭素による溶媒抽出法などが導入されている。今回の研究はその逆に熱分解を利用して新規な成分と活性を有する HW を創生する可能性を示した。将来的には 100℃ 以上の高温蒸留が可能な高周波水蒸気蒸留を用いれば、さらに新しい活性を持った HW の製造が期待される。精油の製造が可能な

ハーブの種類と数は限られているが、HW はおよそすべての植物から製造可能で、試作できる HW の数は無限に近い。

今回新たに調製した HW の抗菌活性については別途報告する。

GC/MS 分析を担当していただいた明治製菓 CMC 研究所の宮良孝子氏、植物の同定を指導していただいた秩父植物研究所の岩田豊太郎氏に厚く感謝する。

文 献

- 1) Inouye S., Takahashi M., Abe S., *Int. J. Essent. Oil. Ther.*, **2**, 89-104 (2008).
- 2) 井上重治, ハーブウォーターの世界, フレグランスジャーナル社, 東京, 2007.
- 3) Inouye S., Takahashi M., Abe S., *Int. J. Essent. Oil. Ther.*, **2**, 139-144 (2008).
- 4) Inouye S., Takahashi M., Abe S., *Jpn. J. Med. Mycol.*, **50**, 243-251 (2009).
- 5) Engel K.-H., Tressl R., *J. Agric. Food. Chem.*, **31**, 998-1002 (1983).
- 6) Chen C.-C., Ho C.-T., *J. Agric. Food Chem.*, **36**, 3222-3228 (1988).
- 7) Kimbaris A.C., Siatis N., Dafereva J., Tarantilis P.A., Pappas C.S., Polission M.G., *Ultrasonics Sonochem.*, **13**, 54-60 (2006).
- 8) Melliou E., Michaelakis A., Koliopoulos G., Skaltsounis A.L., Magiatis P., *Molecules*, **14**, 839-849 (2009).