

## スギ精油の有孔デンプンによる粉末化

森 孝博・坂井至通

キーワード：スギ精油, 有孔デンプン, 粉末化, デンプン, シクロデキストリン

### I はじめに

近年, 天然資源の有効利用や林業・林産業の活性化を図るため, 製材時の余剰物としての鋸屑や端材の活用研究や, あるいは林内に放置されている未利用の間伐材や枝葉などに含まれる精油の抽出研究など, 種々の検討が進められている(谷田貝, 1995)。

樹木から抽出して得られる精油の多くは, 揮発性の成分からなる油状物質で, 森林のすがすがしい香りのもとになっている。また, 精油成分の中には, 院内感染の原因となるMRSA(メシチリン耐性黄色ブドウ球菌)に対する抗菌性(岡部ら, 1994)や, 室内塵埃中に生息しアレルギーの原因となるヒョウヒダニに対する抗ダニ性(宮崎, 1996b)などが認められている。また, 最近ではヒトに対する精神安定作用(宮崎, 1996a)やラットでの抗潰瘍作用(長谷川ら, 1998)などの生理作用も報告されるようになった。

このように, 精油の利用に関心が高まっているにもかかわらず, 精油が油状であることから, 水と分離し易く, 他の成分と配合したりする場合も均一に混合するのが困難であった。また, 精油成分の多くは, 揮発性が高く放置すると揮散し, 成分の減少や精油成分の構成に変化が起きるため, 精油の性質を活かした用途開発や実用化において大きな障害となっていた。精油が油状の状態であるため, 精油を何らかの方法で粉末の状態にすることができれば, 取り扱いの容易さ, 使用量の調整, 精油に含まれる活性成分の安定性や持続性などが改善され, これまでにない新しい利用が可能となる。

現在, 精油など油状のものを粉末化する方法として, 油分を微少なカプセルに封入するマイクロカプセル化がヤクスギ精油を用いて成功しており(森田ら, 1993), また, シクロデキストリン(グルコピラノースが6~8個環状に結合したものに分子レベルでヒノキヤスギの精油成分を包接する技術が報告(高橋ら, 1995)されている。最近では, デンプン粒子に多数の小さな孔を開けた有孔デンプン(長谷川, 1998)が開発され, その有用性が魚油(DHAを含有した油分)の粉末製剤化によって確かめられている。

今回, スギ精油の利用を拡大するため粉末製剤化を検討するに際し, 粉末の基材には特性の異なる有孔デンプンとシクロデキストリンを用い, これらの有用性を認めたので報告する。

### II 実験方法

#### 1. 共試材料

スギ精油はキセイテック製の市販品を用いた。スギ精油の粉末化基材として, サンエイ糖化(株)製の有孔デンプンとデンプン(コーンスターチ)を用いた。また, シクロデキストリンはグルコース7個が環状に結合した $\beta$ -シクロデキストリン(和光純薬(株)製)を用いた。

#### 2. スギ精油の粉末製剤調製法

粉末化基材(デンプン, 有効デンプン及び $\beta$ -シクロデキストリン)をそれぞれ約3g秤量し, 足の部分に綿栓を施したロート(直径5cm)に入れた。これに上部からスギ精油を1滴ずつ徐々に滴下した。ロートの下部からスギ精油が液滴になって落下し始めるまで滴下を行ない, スギ精油を粉末化基材に捕集した。しばらく放置した後, 過剰なスギ精油を除去するため, スギ精油が捕集された粉末化基材約1gをガラスフィルター(1G4)に入れ, 約4℃, 20mlの冷水を用いて吸引ろ過を行った。しばらく室温で放置した後, 40℃で約4時間乾燥し, スギ精油デンプン粉末製剤(以下精油デンプン末), スギ精油 $\beta$ -シクロデキストリン粉末製剤(以下精油 $\beta$ -シクロデキストリン末)及びスギ精油有孔デンプン粉末製剤(以下精油有孔デンプン末)を得た。

#### 3. 電子顕微鏡による粉末製剤の観察

各粉末化基材および各スギ精油粉末製剤について, 常法(金蒸着法)により電子顕微鏡用試料を調製した。これを走査型電子顕微鏡(SEM)により, その状態を観察した。装置は日本電子(株)製JSM-5300LVを使用し, 加速電圧は20kVで行った。

#### 4. 粉末製剤中のスギ精油含有量の測定

精油デンプン末, 精油有孔デンプン末及び精油 $\beta$ -

シクロデキストリン末をそれぞれ約1g秤量し(精油粉末剤重量とする), n-ヘキサン10mlを加え室温で一昼夜放置し, 粉末製剤中のスギ精油を抽出した。ろ紙(アドバンテックNo.2)を用いてろ過し, さらに, ろ過物をn-ヘキサンで数回洗浄した。ろ液と洗浄液を合わせてナス型フラスコに入れ, ロータリーエバポレーター(水浴温度40℃以下)で溶媒留去し, n-ヘキサン抽出物を得た。それぞれの重量を測定し, 各粉末製剤中のスギ精油含有率を次式により算出した。

$$\text{精油含有率(\%)} = \frac{\text{ヘキサン抽出量}}{\text{精油粉末剤重量}} \times 100$$

### 5. キャピラリーガスクロマトグラフ法(GC)による粉末製剤中のスギ精油成分の測定

精油デンブレン末, 精油有孔デンブレン末及び精油β-シクロデキストリン末のn-ヘキサン抽出物をGC分析した。装置はヒューレット・パッカード社HP 6850を使用し, キャピラリーカラムにHP-5(フェニルメチルシロキサン膜厚0.25μm, カラム内径0.25mm, 長さ30m)を用い, スプリット法(スプリット比9:1)で分析し, 検出器にF.I.D.(水素炎イオン化検出器)を用いた。キャリアーガスにヘリウム(流速:3.0ml/min)を用い, カラム温度は, 初期温度を50℃とし, 毎分7.5℃で昇温し250℃を最終温度とした。250℃で10分間保持しプログラムを終了させた。また, 注入口の温度は200℃, 検出器の温度は250℃とした。

スギ精油成分の構成比は, 測定した全ピークの面積に対する各ピークの面積比で示した。

### 6. キャピラリーガスクロマトグラフ/質量分析法(GC/MS)によるスギ精油構成成分の同定

それぞれのn-ヘキサン抽出物をGC/MS分析した。装置にフィニガンマット社マグナムを用い, その他の条件はGCと同一とした。ただし, 検出器にEI(電子衝撃)質量分析計を用い, イオン化電圧は70eVで行った。また, 推定された物質はそれぞれ市販の化合物を同様に分析し, 質量スペクトルパターン及び保持時間の一致により同定した。

## III 結果と考察

### 1. スギ精油の粉末製剤化の検討

スギ精油の粉末製剤化検討に用いた有孔デンブレンとβ-シクロデキストリンは, いずれもグルコースを構成単位としている点で共通している。

有孔デンブレンはデンブレン粒子にデンブレン分解酵素を

作用させ, 1~2μm程度の孔を開けさらに粒子内の空隙率を50%程度に調整したもので, グルコースの分子集合体であることはデンブレンと変わらないが, 有孔デンブレンは内部に大きな空隙があることにより, 油分を吸収し保持する性質がある。

これに対し, β-シクロデキストリンはグルコピラノース7個がα-1,4結合してドーナツ型の環状構造を形成している。β-シクロデキストリンの環状構造は, 外側に水酸基が並んで水溶性が高まり, 反面内側は疎水性となり油溶性成分が分子レベルで入り込みやすい構造となっている。この分子レベルで起こる現象は包接と呼ばれ, 難水溶性の物質を包接したβ-シクロデキストリンは包接物全体として水溶性を高める特徴がある。

有孔デンブレン及びβ-シクロデキストリンの両基材によるスギ精油の粉末製剤化を検討するため, デンブレン末を比較対照として用いた。いずれの粉末基材を用いてもスギ精油を粉末製剤化することができ, その結果を図-1に示した。どの粉末も同じようなスギ精油の香りを呈し, 特に差があるほど異なっていなかった。

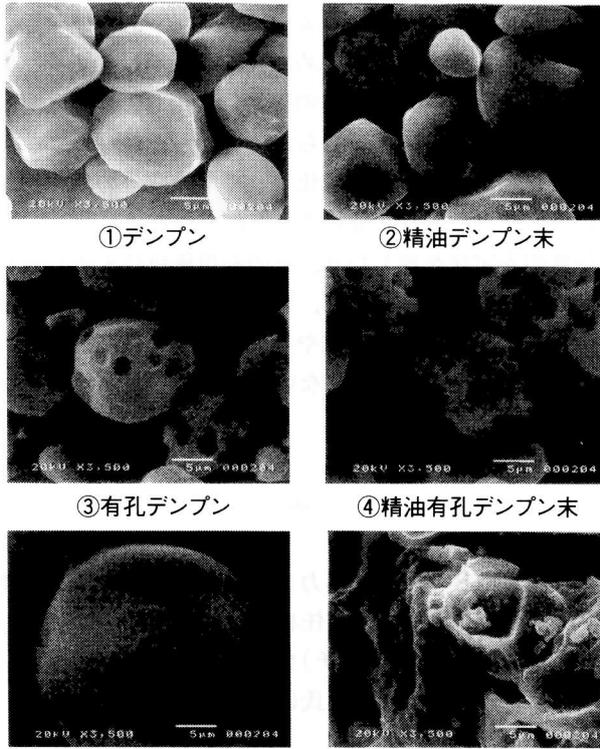


図-1 スギ精油含有粉末製剤

これらの状態をさらに詳しく調べるため, 走査型電子顕微鏡で観察し, 結果を図-2の①~⑥に示した。図-2から明らかなように, デンブレンと有孔デンブレンは, スギ精油を作用させても外観はほとんど変化がなかったが, β-シクロデキストリンは, 最初球形を呈していたものがスギ精油を作用させたことにより大きく変形していた。この原因は明らかではないが, β-シクロデキストリンは熱に比較的安定であるので粉末にする際の乾燥時ではなく, 水での洗浄時に変形したものと考えられる。

### 2. スギ精油粉末製剤中の精油含有率の比較

精油デンブレン末, 精油有孔デンブレン末及び精油β-シクロデキストリン末に含有されるスギ精油量を含有率で図-3に示した。精油β-シクロデキストリン末が, 最も多い約29%のスギ精油を含有し, 次いで精油有孔



①デンプン

②精油デンプン末

③有孔デンプン

④精油有孔デンプン末

⑤β-シクロデキストリン

⑥精油β-シクロデキストリン末

図-2 基材粉末及び精油含有粉末製剤の電子顕微鏡写真

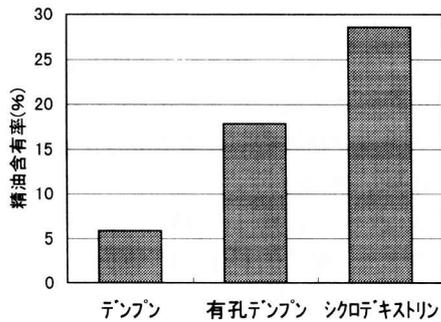


図-3 粉末製剤精油含有率

デンプン末の約18%であった。比較対照に用いた精油デンプン末はわずかに約6%であった。精油β-シクロデキストリン末では精油デンプン末の5倍量、精油有孔デンプン末では3倍量を保持していた。スギ精油を有孔デンプンでは粒子レベルで空隙に吸着し、β-シクロデキストリンでは分子レベルで包接すると思われるが、スギ精油が実際どのように吸着又は包接されているかは明らかでない。

しかし、いずれもスギ精油を油の状態ではなく、粉末として取り扱いを容易にすることができた。このことにより、入浴剤や芳香剤などへの新しい製品の開発に応用できると思われる。

### 3. スギ精油粉末剤に含まれる成分の比較

有孔デンプンとβ-シクロデキストリンのいずれでもスギ精油を粉末製剤化できることを確かめたが、粒子レベル(有孔デンプン)と分子レベル(β-シクロデキストリン)での違いが、ただ単に保持量差として現われているだけなのか、またスギ精油成分の構成比に変化を与えているのかについて検討した。スギ精油、精油デンプン末、精油有孔デンプン末及び精油β-シクロデキストリン末に含有されるスギ精油成分を、GCにより分析しそのクロマトグラムを図-4の①~④に示した。図からも明らかなように、粉末製剤化することによりスギ精油に含まれていた低沸点成分(図-4の①)における保持時間が3.7分、4.3分、4.5分、4.8分、5.1分及び5.6分のピークなどが小さくなっていった。最初のピーク(保持時間3.7分)は、GC/MSによりα-ピネンと推定でき、さらに市販のα-ピネンを使いGC及びGC/MSを行った結果、保持時間及び質量

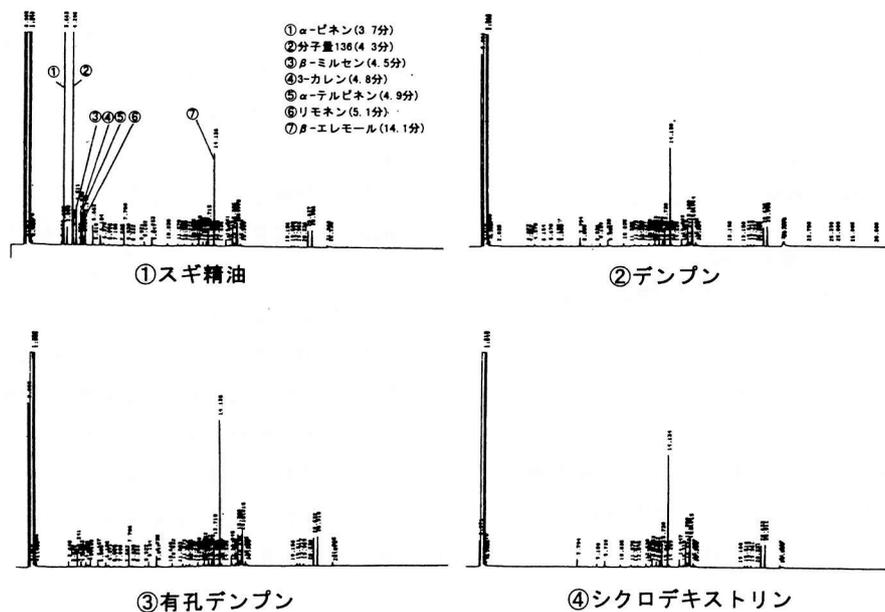


図-4 スギ精油及び各精油含有粉末製剤n-ヘキサン抽出物のガスクロマトグラム

スペクトルが一致し $\alpha$ -ピネンと同定できた。もう一つの大きなピーク(保持時間4.3分)は質量スペクトルより、分子量136のモノテルペン類であることが推定されたが、物質名まで同定できなかった。さらに、 $\beta$ -ミルセン(4.5分)、3-カレン(4.8分)、 $\alpha$ -テルピネン(4.9分)及びリモネン(5.1分)などのモノテルペン類を同定した。

また、図-5に各粉末製剤n-ヘキサン抽出物の成分構成割合を示した。各粉末製剤において $\beta$ -エレモール(14.1分)の比率が大きくなったの、全体に占める面積が低沸点成分( $\alpha$ -ピネンなど)が小さくなったためである。

これら低沸点のモノテルペン類は、粉末製剤のいずれにおいても保持されておらず、粉末製剤調製時(水洗、乾燥など)での揮発と考えられるが、原因は明らかにできなかった。

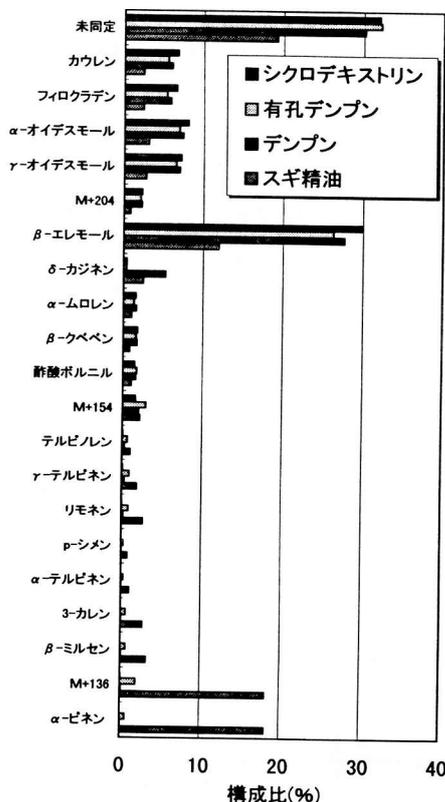


図-5 精油含有粉末ヘキサン抽出物の主成分

#### IV まとめ

本研究により、いずれの粉末化基材にもスギ精油を保持することができた。製剤化で広く使用されているデンプンに比べ、有孔デンプンでは3倍量、 $\beta$ -シクロデキストリンは5倍量のスギ精油を保持していた。また、有孔デンプンではスギ精油を作用させてもその

形状に変化は認められなかったが、 $\beta$ -シクロデキストリンは大きな変形を認めた。その原因は分子レベルでの保持と粒子レベルでの保持に起因していると考えられたが、その詳細は明らかでなかった。

粉末製剤化により、酸化されやすい成分の酸化防止に役立てられたり、他の成分と配合が容易となったり、品質の安定化を増したり、その利用価値は大きく飛躍すると思われる。例えば、香りを徐々に放出する効果を期待した徐放性の粉末や多成分を配合した錠剤状の入浴剤など、これまでにない新製品の開発が容易となる考えられる。

#### V 謝辞

GC/MSの測定に協力していただいた岐阜県保健環境研究所の大塚公一主任専門研究員、有孔デンプン、デンプン(コーンスターチ)を提供していただいたサンエイ糖化(株)の長谷川信弘氏に感謝の意を表します。

#### 引用文献

- 長谷川千佳・松永孝之・川筋透・斉藤春夫・鈴木英世・鷲岡雅・高橋理平・塚本英子・森川敏行・秋山武士(1998)杉葉精油の抗潰瘍成分.第42回香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会(TEAC)講演要旨集:24-26.
- 長谷川信弘(1998)有孔澱粉の性質とマイクロカプセル化への応用.食品工業41:42-50.
- 宮崎良文(1996a)森の香り.117pp,フレグランスジャーナル社,東京.
- 宮崎良文(1996b)室内塵中ダニ(ヤケヒョウヒダニ)に及ぼすヒバ材油の影響.木材学会誌42:624-626.
- 森田慎一・中村俊一・村田進・奥村和之(1993)精油のマイクロカプセル化とその抗ダニ活性.木材工業48:265-269.
- 岡部敏広・斉藤幸司・福井徹・飯沼和三(1994)樹木抽出成分のMRSA(メチシリン耐性黄色ブドウ球菌)に対する抗菌効果.第44回日本木材学会大会研究発表要旨集:494.
- 高橋英樹(1995)オリゴ糖による包接技術の開発.樹木抽出成分利用技術研究成果集.422pp,樹木抽出成分利用技術研究組合:152-168.
- 谷田貝光克(1995)樹木抽出成分利用技術の開発.樹木抽出成分利用技術研究成果集.422pp,樹木抽出成分利用技術研究組合:15-26.