

信州産ハーブの芳香蒸留水—その特性と機能性

Characteristics and Effects of Distilled Water with Wild and Cultivated herbs in Shinshu district

小木曾 加 奈 KANA Kogiso

Abstract: Herbal water is obtained from steam-distillate of herbs. Some of them, e.g. rose, rosemary and orange flower are used as natural origin perfume. Most of them, however, have usually been discarded without any use. In order to develop a new usage of the herbal water as food and cosmetics from the viewpoint of medical functions, we examined collagenase and tyrosinase inhibitory activities related to the skin by 95 species of herbal water *in vitro*.

The contents of phenolic compounds were measured by BCA test, respectively.

As a result, each herb-water derived from Clary Sage (*Salvia sclarea* L.), Jew's marrow (*Corchorus olitorius*) and Lemon glass (*Cymbopogon citratus*) showed prominent collagenase inhibitory activities, and those of Rose (*Hybrid perretual*), Sage (*Salvia officinalis* L.) and Lemonbalm (*Melissa officinalis* L.) moderate tyrosinase inhibitory activities. Phenolic compounds were detected in herbal waters from almost all species, and especially the waters from so-called odorous plants such as laurel (*Laurus nobilis*), African blue basil (*Ocimum basilicum* var.) and bergamots (*Monarda fistulosa mentaefolia*, *Monarda didima*) contained larger amounts of phenolic compounds than in others.

From the calculation result of hydration energy and LogP of certain compounds in essential oil and herbal water with the computer, it was suggested that the compounds with high hydration energy have shifted from the essential oil to the herbal water. In addition, that new components generated it in the herbal water were detected by gas chromatography.

If the correlation of the individual herbal water might be realized, the quality of the water may simply be evaluated and the herbal water can be expected to use widely in the field of medicine and cosmetics.

Key words: *herbal water*; ハーブ水; 芳香蒸留水; *hydrosol*; ハイドロゾル; *floral water*; *inhibitory activity*

はじめに

古代より植物から得られた香料というものは、その香り、抗菌性を利用して、宗教的な儀式や病気の予防または治療の分野など、生活の色々な場面で珍重されてきた¹⁾。

10世紀末にアラビアの医師(アウィケンナ)が蒸留法を発見したことによって、精油、さらには精油を採取した際の滯留水である芳香蒸留水(以下、ハーブ水と略記)が生み出され、世界中で天然香料として使用されることとなった¹⁾。例えばハーブ水として最も有名なローズウォーターはバラの花びらを水蒸気蒸留した後の滯留水であるが、アラブ世界でふんだんに使われていた。それらが導入された

ヨーロッパ(フランスやドイツ)では“サラセンの新奇物”と呼ばれ、珍重されていた。また16世紀になるとローズウォーターは伝染病やペストに対する薬として、スパイスや芳香物質と組み合わせて使われた²⁾。他にもハンガリーの女王エリザベートがローズマリーを蒸留して作成させたというハンガリアンウォーター³⁾は香水としてだけでなく、有効成分の入った治療薬などとして愛用されたようである⁴⁾。

日本でもハーブを日常生活に取り入れて楽しむ機会が増え、その有効性が見直されている⁵⁾。近年、ガスクロマトグラフィなどの機器分析が容易な精油部分は、その成分が研究され、効能も詳しくなされてきた⁶⁻¹⁰⁾。しかしハーブ水は水系であること、成分が微量であることを理由に、一部のハーブを除いてその伝統的な使用や歴史の割に成分やその生理

活性においての報告はあまりなされていない。しかし、近年、クロマトグラフィ関連の分析機器の発達によって、微量成分の検量・同定が可能になったことから、精油同様の成果がハーブ水にも期待できると考えられる。

ハーブ水はその面に於いて、機能性化粧品として、また、トイレタリー、バス製品という、肌に近い製品として求められる可能性が大きい。そこで、今回は信州産の野生及び栽培ハーブ 95 種類について有機物量、pH を測定すると同時に、皮膚に關与する酵素（チロシナーゼ、コラゲナーゼ）の *in vitro* における阻害活性について測定することによって、ハーブ水の特性を検討した。また、精油の確認できた 6 種類のハーブについて、精油、ハーブ水の成分分析を行い、精油からハーブ水へどの成分が移行し

ているかを確認すると共に、その移行について検討した。

方 法

1、ハーブ水サンプルの調整：

ハーブは 26 科 36 属の 95 種類¹¹⁾を選択した。栽培ハーブは長野県飯島町圃場およびその温室、野生ハーブは長野県伊那市、駒ヶ根市周辺にて採集した。利用推奨部位¹¹⁾を通風乾燥し、水分含量 10Wt%以下に乾燥させて用いた。乾燥植物体は 10cm 程度の大きさに切断し、水蒸気蒸留を行った。使用したハーブ名（属順）を Table. 1、2 に示す。また使用部位、使用量については結果とともに Table. 3、4 に示す。

Table 1. Scientific name of plant-1

No.	Class name	sample (Japanese name)	English name
1	<i>Taxus cuspidata</i>	イチイ	Yew
2	<i>Cryptomeria japonica</i>	スギ	Japanese cypress
3	<i>Chamaecyparis obtusa</i>	ヒノキ	Hinoki
4	<i>Chamaecyparis pisifera</i>	サワラ	Sawara cypress
5	<i>Pinus densiflora</i>	アカマツ	Pine
6	<i>Laurus nobilis L.</i>	ゲッケイジュ	Laurel
7	<i>Houttuynia cordata</i>	ドクダミ	Korean houttuynia
8	<i>Ranunculus silerifolius</i>	キツネノボタン	Buttercup
9	<i>Thalictrum aquilegifolium var.intermedium</i>	カラマツソウ	Meadow rue
10	<i>Eucommia ulmoides olive</i>	トチュウ	Du zhong
11	<i>Morus bombycis Koidz</i>	クワ	Mulberry tree
12	<i>Humulus lupulus L.var.cordifolius</i>	カラハナソウ	Hop
13	<i>Juglans mandshurica</i>	クルミ	Walnut
14	<i>Stellaria media</i>	ハコベ	Chickweed
15	<i>Amaranthus hypochondriacus</i>	アマランサス	Amaranthus
16	<i>Phytolacca americana</i>	ヨウシュヤマゴボウ	Pokeweed
17	<i>Antenoron filiforme</i>	ミズヒキ	Jumpseed
18	<i>Fagopyrum esculentum</i>	ソバ	Back wheat
19	<i>Persicaria longiseta</i>	イヌタデ	Knotweed
20	<i>Persicaria nepalensis</i>	タニソバ	Wild buckwheat
21	<i>Reynovtria japonica Houtte</i>	イタドリ	Knotweed, Giant
22	<i>Rumex acetosa L.</i>	スイバ	Green sorrel
23	<i>Hypericum perforatum</i>	セントジョーンズワート	St. John's wort
24	<i>Corchorus olitorius</i>	モロヘイヤ	Jew's marrow
25	<i>Gynostemma pentaphylla</i>	アマチャヅル	Sweet tea vine
26	<i>Diospyros kaki Thub.</i>	カキ	Japanese persimmon
27	<i>Agrimonia nipponica</i>	キンミズヒキ	Agrimony
28	<i>Fragaria vesca L.</i>	ワイルドストロベリー	Wild strawberry
29	<i>Hybrid perretual</i>	ローズ	Hybrid rose
30	<i>Rosa polvantha Sieb.at Zuce</i>	ノイバラ	Wild rose
31	<i>Paeraria hiesuta Matsumura</i>	クズ	Kudzu
32	<i>Albizzia julibrissin Durazz</i>	ネムノキ	Silk flower
33	<i>Acacia farnesiana</i>	ミモザ	Sweet mimosa wattle
34	<i>Eucalyptus citriodora</i>	レモンユーカリ	Eucalyptus lemon
35	<i>Eucalyptus radiata</i>	ペパーミントユーカリ	Eucalyptus peppermint
36	<i>Melaleuca alternifolia</i>	ティートリー	Medicinal tea tree
37	<i>Oenothera stricta</i>	オオマツヨイグサ	Evening primrose
38	<i>Citrus unshiu Mac.</i>	ウンシュウミカン	Satsuma orange
39	<i>Zanthoxylum scandens</i>	イヌザンショウ	Japanese pepper
40	<i>Rhus javanica var.roxburghii</i>	ヌルデ	Sumac
41	<i>Aesculus turbinata</i>	トチ	Conker
42	<i>Geranium nepalense var.citriodora</i>	ゲンノショウコ	Germanium Herb
43	<i>Pelargonium odorantissimum</i>	ゼラニウム	Geranium
44	<i>Pelargonium graveolens</i>	ローズゼラニウム	Rose scented geranium
45	<i>Petroselinum crispum Nyman</i>	パセリ	Parsley
46	<i>Elsholtzia ciliata</i>	ナギナタコウジュ	Crested latesummer mint
47	<i>Physalis alkekengi</i>	ホオズキ	Gooseberry
48	<i>Solanum melongena L.</i>	ナス	Egg plant
49	<i>Lamium album var.barbatum</i>	オドリコソウ	Nettle
50	<i>Lamium purpureum</i>	ヒメオドリコソウ	Red dead-nettle

Table 2. Scientific name of plant-2

No.	Class name	sample(Japanese name)	English name
51	<i>Lavandula angustifolia</i>	ラベンダー	English lavender
52	<i>Melissa officinalis</i> L.	レモンバーム	Balm, Melissa
53	<i>Mentha x cordifolia</i>	ケンタッキーカーネルスペアミント	Spear mint Kentucky kernel
54	<i>Mentha piperita</i>	ペッパーミント	Peppermint
55	<i>Mentha piperita</i> L.	ブラックペパーミント	Mint americanblack
56	<i>Mentha rotundifolia</i> HN.D.s.(suaveolens)	アップルミント	Apple Mint
57	<i>Mentha spicata</i> (viridis) cv.	スペアミント	English spear mint
58	<i>Mentha spicata</i> 'Crispii'	カーリーミント	Curly spear mint
59	<i>Mentha x piperita</i> cv.	キャンディミント	Candy mint
60	<i>Mentha x piperita</i> var citrata cv.	オーデコロンミント	Eau de colone mint
61	<i>Monarda didima</i>	ベルガモット	Monarda hybrid, Bergamot
62	<i>Monarda fistulosa mentaefolia</i>	ベルガモットワイルド	Monarda wild
63	<i>Nepeta cataria</i> L.	キャットニップ	Catnip
64	<i>Ocimum basilicum citriodorum</i>	レモンバジル	Lemon basil
65	<i>Ocimum basilicum</i> var.	アフリカンブルーバジル	Basil African blue
66	<i>Origanum vulgare</i> L.	オレガノ	Oregano
67	<i>Rosmarinus officinalis prostratus</i>	ローズマリー	Creeping rosemary
68	<i>Salvia greggii</i>	チェリーセージ	Cherry sage
69	<i>Salvia mellifera</i>	サルビア	Black sage
70	<i>Salvia officinalis</i> L.	セージ	Common sage
71	<i>Salvia sclarea</i> L.	クラリーセージ	Clary sage
72	<i>Teurium massiliense</i>	スウィートサントリナ	Germander sweet
73	<i>Plantago asiatica</i>	オオバコ	Psyllium
74	<i>Adenocaulon himalaicum</i>	ノブキ	Japanese butterbur
75	<i>Anthemis tinctoria</i>	ダイヤーズカモミール	Dyer's chamomile
76	<i>Artemisia feddei</i>	カワラヨモギ	Native wormwood
77	<i>Artemisia princeps</i>	ヨモギ	Artemisia
78	<i>Aster tataricus</i>	シオン	Aster
79	<i>Chammemelum (Matricaria) recutita</i>	ジャーマンカモミール	German chamomile
80	<i>Cirsium japonicum</i>	ノアザミ	Japanese thistle
81	<i>Cirsium purpuratum</i>	フジアザミ	Thistle subspecies
82	<i>Dendranthema occidentali-japanese</i>	ノジギク	Chrysanthemum
83	<i>Helichrysum angustifolium</i>	カレープラント	Curry plant
84	<i>Kalimeris yomena</i>	ヨメナ	Kalimeris yomena
85	<i>Santolina chamaecyparissus</i> L.	サントリナ	Santolina
86	<i>Santolina virens</i>	グリーンサントリナ	Green santolina
87	<i>Stevia rebaN.D.iana</i>	ステビア	Stevia
88	<i>Tagetes lemmoni</i>	マリーゴールド	Marigold sweet
89	<i>Tanacetum vulgare</i>	タンジー	Tansy
90	<i>Taraxacum officinale</i> Waber	セイヨウタンポポ	Dandelion
91	<i>Sasa veitchii</i>	アズマザサ	Kuma bamboo grass
92	<i>Cymbopogon citratus</i>	レモングラス	Lemongrass
93	<i>Aloe barbadensis</i> Mill.	アロエベラ	Aloe vera
94	<i>Agastache foeniculum</i>	アニスヒソップ	Anise hyssop
95	<i>Allium schoenoprasum</i>	チャイブ	Chives

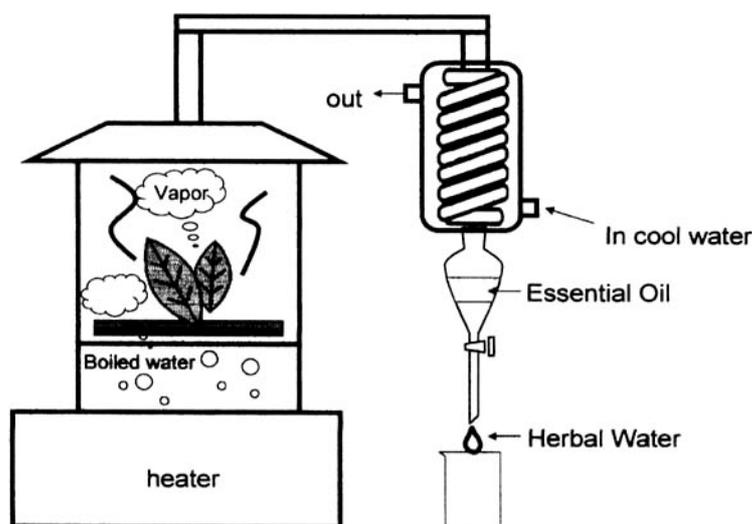


Fig.1 Way of steam distillation

2、水蒸気蒸留方法：

市販の水蒸気蒸留用蒸留釜を使用し、水蒸気蒸留を行った。蒸留方法を Fig. 1 に示す。得られた滯留水を室温で 2h 静置して、上層の精油成分を分離させハーブ水 200 ml を採取した。採取したハーブ水は採取後、1 日以内に各種測定をそれぞれ行った。

3、酵素活性阻害能の測定：

各種酵素阻害活性は各サンプルを希釈せず、原液のまま測定した。ハーブ水は各種成分の混合物であるため、単一成分の阻害活性値、すなわち IC_{50} 値が算出できない。そのため、全てのハーブ水について 2 回ずつ酵素阻害活性を測定し、その平均値を各種酵素阻害活性の値とした。

3-1) コラゲナーゼ阻害活性測定方法：

文献¹²⁾に従い、阻害活性測定を行った。Collagenase (EC3.4.24.3) は Boehringer Mannheim GmbH 社 (Germany) の *Clostridium histolyticum* 由来のものを用いた。

3-2) チロシナーゼ阻害活性測定方法：

文献¹³⁾に従い、阻害活性測定を行った。Tyrosinase (EC1.14.18.1) は Sigma-Aldrich Japan 社 (Japan) の *Agriacus bisporus* 由来のものを用いた。

4、ハーブ水の成分量測定：

ハーブ水中の有機物濃度を、ビスキノニン酸(2,2'-Biquinoline-4, 4'-dicarboxylic acid: 以下 BCA) による Cu^{2+} 還元性基量測定により評価した。BCA 定量法は主にアルブミンの定量に用いられ、水溶液中の Cu^{2+} 還元性官能基量を測定できる¹⁴⁾。そのため、今回ハーブ水中のフェノール類などの Cu^{2+} 還元性官能基(極性官能基)の定量に応用した。BCA 定量解析により、ハーブ水中のフェノール性分子の量を定量した。全てのハーブ水について 2 回ずつ測定し、平均値を有機物濃度とした。

5、ガスクロマトグラフィ分析 (GC 分析)

精油が十分に採取できた 6 種類、すなわちラベンダー (No. 51)、アップルミント (No. 56)、ローズマ

リー (No. 67)、セージ (No. 70)、ジャーマンカモミール (No. 79)、レモングラス (No. 92) の精油とハーブ水について GC 分析を行った。精油サンプルは希釈せずそのまま GC 分析を行った。ハーブ水部分はジエチルエーテルで抽出後、硫酸ナトリウムで乾燥した後、エバポレーターで溶媒除去し、GC 分析を行った。精油中、ハーブ水中の成分は、重ね打ちによる成分同定を行った。

GC 機器分析条件を以下に示す。

Instrument: GC17A

Column: DB-WAX 30m×0.249mm i.d.0.25 μ m

Column: 60-230°C (60°C 30min→1.5 °C/min up→230°C10min)

Detector: 250°C

Injection temp. : 250°C

Carrier Gas: He

Inject: 1 μ l

UV: Spectrophotometer UV-160A (SHIMADZU Co., Tokyo)

6、精油・ハーブ水中成分の水和エネルギーと LogP の計算方法：

精油からハーブ水への成分移行を検討するため、精油のみに存在していた成分(アズレン、リナロール、フェルネソール、リモネン)と、精油及びハーブ水の両方に検出された成分(ボルネオール、酢酸リナリル、カンファー、1,8-シネオール、ツジヨン、ネラール、シトロネラール、ゲラニール)から得られた水和エネルギーと LogP について比較を行った。

分子の性質を正確に計算するために Hypercube 社の分子モデリングソフト HyperChem (R6.02) を用いて匂い分子の構造を、計算条件 (Ab initio / STO-3G, polac reibi, RMS gradient 0.01 kcal/mol) で構造最適化計算を行った。これにより得られた構造から水和エネルギーと Log P 値を算出した。なお、水和エネルギーは極性成分の水への溶解性について示しており、LogP はオクタノール-水(溶媒)における化合物の分配係数 P の対数、すなわち疎水性について表している。

統計解析：二群間の差の検定を行い、差が等しい場合はスチューデントの t 検定を、差が等しくない

場合は Welch の方法による検定を行った。有意水準は $p < 0.05$ とした。

結 果

1、コラゲナーゼ阻害活性：

コラゲナーゼ阻害活性測定を行った結果を表 3、4 に示す。95 種類中、55 種類で 1%以上の阻害活性を確認することができた。これらの中で阻害活性の高かったものは順にレモングラス(No.92) (50.4 %)、クラリーセージ(No.71) (22.0 %)、モロヘイヤ(No.24) (17.8 %)、スギ(No.2) (15.3 %)、アップルミント(No.56) (14.4 %)であった。

2、チロシナーゼ阻害活性：

チロシナーゼ阻害活性測定を行った結果を表 3、4 に示す。95 種類中、25 種類で 1%以上の阻害活性を確認することができた。阻害活性の高かったものは順にセージ(No.70) (28.5 %)、レモンバーム(No.52) (22.0 %)、ローズ(No.29) (17.8 %)、スイートサントリナ(No.72) (17.6 %)、スペアミント(No.57) (12.5 %)であった。

3、ハーブ水中の有機物量と pH：

ハーブ 95 種について、作製直後のハーブ水に含まれる有機物量を測定した結果を Table. 3、4 に示す。

水蒸気蒸留で得られたハーブ水のうち、精油が確認できたのはヒノキ(No.3)、レモンユーカリ(No.34)、ペパーミントユーカリ(No.35)、ティートリー (No. 36)、ローズゼラニウム(No.44)、ラベンダー(No.51)、各ミント類(No.53-60)、レモンバジル(No.64)、ローズマリー(No.67)、セージ(No.70)、ジャーマンカモミール(No.79)、レモングラス(No.92)でそれ以外のものには精油は確認できなかった。またこれらの精油採取量は植物体採取量とは関係がなかった。精油が採取できた、すなわち、より多く植物体中に精油を含んでいたのはフトモモ科とシソ科植物であった。双子葉植物は単子葉植物より概して精油含有量も多いとの文献もあり¹⁵⁾、同様の結果となった。

BCA 定量によりハーブ水中の極性官能基量を定量したところ、量の差はあるが全てのハーブ水で極

性官能基を有する成分が確認できた。極性官能基を有する分子量が多かったのは、ベルガモット(No.61) で 0.789 mg/ml であった。次にゲッケイジュ(No. 6) (0.660 mg/ml)、ベルガモットワイルド(No.62) (0.591 mg/ml)、アフリカンブルーバジル(No.65) (0.459 mg/ml)、セージ(No.70) (0.203 mg/ml)の順であった。逆に少なかったのはアズマザサ(No.91) (0.001 mg/ml)、パセリ(No.45) (0.002 mg/ml)、セイヨウタンポポ(No.90) (0.002 mg/ml)であった。

また pH を測定したところほとんどのハーブ水が弱酸性を示した。ハーブ水の平均 pH は 5.87 であった。酸性度の高いハーブ水はセントジョーンズワート(No.23) (pH3.5)、ローズゼラニウム(No.44) (pH 4.0)、キャットニップ(No.63) (pH4.0)であった。逆に酸性度の低いものはヨモギ(No.77) (pH8.0)、パセリ(No.45) (pH8.0)、スイバ(No.22) (pH7.7) であった。

4、GC 分析結果：

4-1

ラベンダー(No. 51)精油及びハーブ水分析結果：

ラベンダー精油とハーブ水抽出物を GC 分析した結果を表 5 に示す。精油中の成分としてピークが確認できたのは 19 種であった。メインの精油成分は酢酸リナリルとリナロールであった。ハーブ水から検出された成分は 8 種類であった。ハーブ水から検出された 8 種類のうち、3 種類は精油と同成分（酢酸リナリル、1,8-シネオール、ボルネオール）であった。また 2 種類の成分は同定されなかったが、精油中にも同じものが確認された。残り 2 種類の成分は精油からは検出されない成分であった。

アップルミント(No. 56) 精油及びハーブ水分析結果：

アップルミントの精油とハーブ水抽出物を GC 分析した結果を表 6 に示す。精油中の成分としてピークが確認できたのは 9 種で、メイン成分は同定されなかった。ハーブ水から検出された成分は 2 種類であった。ハーブ水から検出された 2 種類のうち、1 種類は精油と同成分（シトロネラル）であった。残りの 1 種類の成分は同定されなかったが、精油中にも同じものが確認された。

Table 3. Components and Enzyme inhibitory activity of the herb floral waters-1

No.	Type	Part of use	weight (g)	collagenase(%)	tyrosinase(%)	BCA (mg/ml)	pH
1	wild	stem, leaf	160.0	N.D.	trace	0.013	5.6
2	wild	stem, leaf	83.8	15.3	N.D.	0.039	5.0
3	wild	stem, leaf	200.0	N.D.	N.D.	0.020	5.9
4	wild	stem, leaf	50.0	2.3	N.D.	0.073	5.0
5	wild	stem, leaf	75.2	10.9	N.D.	0.020	5.3
6	cultivated	leaf	130.0	trace	N.D.	0.660	5.0
7	wild	all body	21.8	N.D.	N.D.	0.041	6.5
8	wild	stem, leaf	17.4	5.0	3.6	0.005	5.9
9	wild	leaf	13.4	10.7	N.D.	0.013	5.9
10	cultivated	stem, leaf	200.0	N.D.	N.D.	0.056	5.0
11	wild	leaf	150.0	4.7	N.D.	0.037	6.5
12	wild	fruit,leaf	200.0	11.2	N.D.	0.020	6.5
13	wild	stem, leaf	89.4	N.D.	6.4	0.014	5.6
14	wild	flower, stem, leaf	10.0	10.9	N.D.	0.020	6.5
15	cultivated	all body	300.0	4.2	N.D.	0.011	7.2
16	wild	fruit, stem, leaf	200.0	5.7	N.D.	0.034	5.9
17	wild	fruit, stem, leaf	50.0	1.3	trace	0.011	5.9
18	cultivated	all body	200.0	N.D.	N.D.	0.010	6.2
19	wild	all body	27.5	N.D.	N.D.	0.016	6.3
20	wild	flower, stem, leaf	17.2	5.0	3.4	0.010	7.1
21	wild	stem, leaf	97.2	N.D.	N.D.	0.012	6.2
22	wild	leaf	30.0	trace	N.D.	0.020	7.7
23	cultivated	leaf	300.0	8.4	5.8	0.047	3.5
24	cultivated	leaf	30.0	17.8	N.D.	0.015	5.9
25	wild	all body	40.0	trace	N.D.	0.012	6.2
26	cultivated	stem, leaf	200.0	8.2	N.D.	0.025	5.0
27	wild	fruit, leaf, stem	56.0	8.0	N.D.	0.010	5.6
28	cultivated	all body	215.0	N.D.	N.D.	0.043	5.0
29	cultivated	flower, leaf	300.0	6.4	19.7	0.041	5.6
30	wild	stem, leaf	50.0	3.6	N.D.	0.010	5.6
31	wild	all body	272.0	4.1	N.D.	0.036	7.1
32	wild	stem, leaf	200.0	N.D.	N.D.	0.028	6.8
33	cultivated	stem, leaf	45.8	N.D.	N.D.	0.016	5.9
34	cultivated	stem, leaf	300.0	N.D.	N.D.	0.114	5.3
35	cultivated	stem, leaf	300.0	trace	N.D.	0.032	4.5
36	cultivated	stem, leaf	300.0	N.D.	N.D.	0.017	4.5
37	wild	all body	100.0	7.2	N.D.	0.014	5.3
38	cultivated	fruit peel	300.0	2.7	N.D.	0.062	5.0
39	wild	stem, leaf	25.4	N.D.	N.D.	0.032	6.5
40	wild	stem, leaf	29.0	N.D.	trace	0.019	5.9
41	wild	stem, leaf	80.0	N.D.	5.6	0.011	6.2
42	wild	all body	34.8	2.8	N.D.	0.043	5.0
43	cultivated	leaf	300.0	trace	trace	0.020	5.3
44	cultivated	leaf	300.0	trace	trace	0.012	4.0
45	cultivated	leaf	28.4	N.D.	N.D.	0.002	8.0
46	wild	all body	90.0	N.D.	12.0	0.013	5.9
47	cultivated	fruit, stem, leaf	210.0	trace	N.D.	0.005	5.9
48	cultivated	stem, leaf	40.0	4.2	N.D.	0.010	7.4
49	wild	all body	100.0	N.D.	3.3	0.024	6.5
50	wild	all body	40.0	5.9	N.D.	0.010	6.2

N.D.;No detected, Trace;<1%

Table 4. Components and Enzyme inhibitory activity of the herb floral waters-2

No.	Type	Part of use	weight (g)	collagenase(%)	tyrosinase(%)	BCA (mg/ml)	pH
51	cultivated	flower	300.0	5.0	5.7	0.081	5.0
52	cultivated	leaf	300.0	5.0	27.1	0.134	6.5
53	cultivated	leaf	300.0	N.D.	6.2	0.021	5.9
54	cultivated	leaf	300.0	1.7	1.2	0.091	6.2
55	cultivated	leaf	300.0	6.6	N.D.	0.070	5.0
56	cultivated	leaf	300.0	14.4	trace	0.200	5.9
57	cultivated	leaf	300.0	10.7	12.5	0.064	6.5
58	cultivated	leaf	300.0	4.1	N.D.	0.014	6.2
59	cultivated	leaf	300.0	1.9	trace	0.079	6.2
60	cultivated	leaf	300.0	5.0	N.D.	0.061	4.5
61	cultivated	leaf	300.0	2.2	9.7	0.789	5.6
62	cultivated	leaf	300.0	2.1	4.1	0.591	5.6
63	cultivated	leaf	300.0	5.0	N.D.	0.122	4.0
64	cultivated	leaf	300.0	11.5	N.D.	0.020	5.9
65	cultivated	leaf	100.0	5.9	trace	0.459	6.5
66	cultivated	stem, leaf	137.8	N.D.	N.D.	0.029	5.3
67	cultivated	flower	300.0	6.6	N.D.	0.020	5.3
68	cultivated	flower, stem, leaf	84.4	N.D.	N.D.	0.016	5.6
69	cultivated	stem, leaf	62.8	6.1	5.5	0.011	6.2
70	cultivated	leaf	300.0	10.9	28.5	0.203	6.2
71	cultivated	leaf	300.0	22.0	N.D.	0.027	5.9
72	cultivated	leaf	96.8	3.9	17.6	0.058	5.6
73	wild	all body	100.0	13.7	N.D.	0.010	5.9
74	wild	leaf	20.0	trace	N.D.	0.020	6.5
75	cultivated	all body	158.0	N.D.	3.7	0.023	5.3
76	wild	leaf	100.0	N.D.	N.D.	0.036	6.2
77	wild	leaf	21.0	5.6	trace	0.037	8.0
78	wild	flower, stem, leaf	50.0	1.1	3.2	0.026	5.6
79	cultivated	flower	300.0	N.D.	trace	0.093	5.6
80	wild	fruit, leaf	100.0	6.0	N.D.	0.010	5.9
81	wild	fruit, stem, leaf	80.0	2.0	N.D.	0.020	6.5
82	wild	flower, stem, leaf	20.0	1.0	N.D.	0.024	5.9
83	cultivated	leaf	133.4	N.D.	N.D.	0.065	5.3
84	wild	flower, stem, leaf	20.0	5.3	N.D.	0.014	6.8
85	cultivated	leaf	91.4	N.D.	4.8	0.139	5.0
86	cultivated	leaf	116.6	N.D.	N.D.	0.079	5.0
87	cultivated	stem, leaf	151.6	N.D.	N.D.	0.048	6.5
88	cultivated	flower, stem, leaf	37.0	N.D.	7.4	0.058	6.2
89	cultivated	flower, stem, leaf	228.2	N.D.	11.7	0.145	7.1
90	wild	all body	100.0	1.8	N.D.	0.002	5.9
91	wild	leaf	200.0	8.6	N.D.	0.001	7.1
92	cultivated	leaf	100.0	50.4	9.5	0.091	5.3
93	cultivated	leaf	150.0	5.7	1.8	0.010	5.3
94	cultivated	leaf	300.0	3.0	N.D.	0.083	6.5
95	cultivated	leaf	150.0	N.D.	N.D.	0.008	6.2

N.D.;No detected, Trace;<1%

Table 5. Contents of Lavender Oil and Herbal Water

	精油	割合 (%)	ハーブ水	割合 (%)
確認されたピーク	19		8	
うち同定成分	酢酸リナリル	26.6	酢酸リナリル	40.1
	リナロール	15.9	ボルネオール	7.0
	リモネン	2.5	1,8-シネオール	5.5
	1,8-シネオール	2.2		
	ボルネオール	2.1		

ローズマリー(No. 67) 精油及びハーブ水分析結果：

ローズマリーの精油とハーブ水抽出物をGC分析した結果を表7に示す。精油中の成分としてピークが確認できたのは15種でメイン成分はカンファーや1,8-シネオールであった。ハーブ水から検出された成分は9種類で、そのうち4種類は精油と同成分(酢酸リナリル、1,8-シネオール、カンファー、ボルネオール)であった。また1種類の成分は同定されなかったが、精油中にも同じものが確認された。残り4種類の成分は精油から検出されない成分であった。

セージ(No.70) 精油及びハーブ水分析結果：

セージの精油とハーブ水抽出物をGC分析した結果を表8に示す。精油中の成分としてピークが確認できたのは13種で、メイン成分はツジョンやカンファーであったが同定されなかったものもあった。ハーブ水から検出された成分は6種類で、そのうち4種類は精油と同成分(1,8-シネオール、カンファー、ツジョン、ボルネオール)であった。また1種類の成分は同定されなかったが、精油中にも同じものが確認された。残り1種類の成分は精油から検出されない成分であった。

ジャーマンカモミール(No. 79) 精油及びハーブ水分析結果：

ジャーマンカモミールの精油とハーブ水抽出物をGC分析した結果を表9に示す。精油中の成分としてピークが確認できたのは12種で、メイン成分はリナロールなどであったが同定されなかったものもあった。ハーブ水から検出された成分は3種類で、そのうち2種類の成分は同定されなかったが、精油中にも同じものが確認された。残り1種類の成分は精油から検出されない成分であった。

レモングラス(No. 92) 精油及びハーブ水分析結果：

レモングラスの精油とハーブ水抽出物をGC分析した結果を表10に示す。精油中の成分としてピークが確認できたのは11種で、メインの成分はシトラール(ネラール・ゲラニール)であった。ハーブ水から検出された成分は3種類で、そのうち2種類は精油と同成分(ネラール・ゲラニール)であった。残り1種類の成分は精油から検出されない成分であった。

5、精油・ハーブ水中成分の水和エネルギーとLogPの計算結果

精油・ハーブ水中成分の水和エネルギーとLogPについての計算結果を表11に示す。水和エネルギーについては、精油のみに見られた成分と精油・ハーブ水共に見られた成分間で有意性が見られた。LogPについては有意性がみられなかった。

Table 6. Contents of Apple Mint Oil and Herbal Water

	精油	割合 (%)	ハーブ水	割合 (%)
確認されたピーク	9		2	
うち同定成分	シトロネラール	14.8	シトロネラール	20.0
	リモネン	3.3		

Table 7. Contents of Rosemary Oil and Herbal Water

	精油	割合 (%)	ハーブ水	割合 (%)
確認されたピーク	15		9	
うち同定成分	カンファー	15.6	カンファー	33.9
	1,8-シネオール	14.5	1,8-シネオール	16.8
	リナロール	7.6	ボルネオール	10.2
	酢酸リナリル	5.6	酢酸リナリル	4.4
	ボルネオール	3.7		

Table 8. Contents of Sage Oil and Herbal Water

	精油	割合 (%)	ハーブ水	割合 (%)
確認されたピーク	13		6	
うち同定成分	ツジョン	16.7	カンファー	36.5
	リナロール	9.8	ツジョン	14.2
	カンファー	7.7	ボルネオール	10.9
	ボルネオール	3.3	1,8-シネオール	10.6
	1,8-シネオール	3.2		

Table 9. Contents of German-Chamomile Oil and Herbal Water

	精油	割合 (%)	ハーブ水	割合 (%)
確認されたピーク	12		3	
うち同定成分	リナロール	6.5	-	
	アズレン	3.1		

Table 10. Contents of Lemongrass Oil and Herbal Water

	精油	割合 (%)	ハーブ水	割合 (%)
確認されたピーク	11		2	
うち同定成分	ゲラニアル	24.1	ゲラニアル	51.3
	ファルネソール	16.5	ネラール	34.7
	ネラール	15.1		
	リナロール	3.7		

Table 11. Hydration energy (kcal/mol) of Herb Compounds

	compound	hydration energy	ρ
精油・ハーブ水に存在	ボルネオール	-1.99	0.040
	酢酸リナリル	0.86	
	カンファー	1.45	
	1,8-シネオール	1.63	
	ツジョン	1.79	
	ネラール	13.94	
	シトロネラール	14.47	
	ゲラニアル	16.01	
精油のみに存在	アズレン	-2.31	
	ファルネソール	-1.87	
	リナロール	-0.58	
	リモネン	1.92	

Table 12. Log P of Herb Compounds

	compound	LogP	ρ
精油・ハーブ水に存在	ボルネオール	2.42	0.461
	酢酸リナリル	2.65	
	カンファー	2.95	
	1,8-シネオール	1.69	
	ツジョン	2.61	
	ネラール	2.16	
	シトロネラール	2.25	
	ゲラニアル	2.16	
精油のみに存在	アズレン	1.67	
	ファルネソール	3.94	
	リナロール	2.52	
	リモネン	2.94	

考 察

以上の結果からハーブ水中の極性官能基量に酵素阻害能は依存せず、また、pHにも酵素阻害能は依存していなかった。このことは固有のハーブに特有の成分があり、それがハーブ水に溶け込むことによって酵素阻害が起こるのではないかと考えられる。実際、今回のガスクロマトグラフィの測定でもハーブ水にはそれぞれ種に固有の成分が含まれていた。

一部のハーブ水に非希釈の滞留液ベースで阻害活性が認められた。特にレモングラス水では、実際の工房が期待できる程度に活性が強く、機能性面から化粧水やサニタリー製品の原料として、利用が期待できることがわかった。

各種酵素阻害活性があったハーブは、精油としてもよく知られ使用されているセージやレモンバーム、ローズマリー、レモングラスなどであった。これらの精油、または抽出された成分には皮膚関連の有効

性などが確認されている。例えばセージなどはヨーロッパにおいて、ハーバルメディスンを用いる治療指針で口内炎、歯肉炎、咽頭炎などの口腔および喉の炎症を抑えるために外用で用いられている¹⁶⁾。カモミールはエキス配合クリームのアトピー性皮膚炎に対する効果が報告されている¹⁷⁾。他にもローズマリーやラベンダーは他のハーブと組み合わせて外用で円形脱毛症に有効性が示唆されている¹⁸⁾。レモンバームは外用で口唇ヘルペスに対し有効性が示唆されている¹⁹⁾。それぞれの精油には抗菌作用、防カビ作用があることもすでに示されている²⁰⁻²²⁾。つまり、これらのハーブが精油として、またハーブ水として実際に支持されている理由が、こういった効能として現れているのだと考えられる。

ただし、精油には様々な効能が報告されているが、希釈しない精油を局所投与、または経口投与については危険性が示唆されている²¹⁻²⁴⁾。また、比較的安全であるとされているラベンダー精油でも皮膚炎を起こすことがあるとしており、さらなる毒物学的研究が必要とされる²⁵⁾。一方、ハーブ水は精油より成分が希釈されていることからそこまでの危険性はないと考えられる。例えば最も精油採取量の多い種類の1つであるラベンダーでハーブ水中の成分における希釈倍率を換算してみるとわかる。精油採取量はラベンダー 150kg で精油 1kg が採取され、また水蒸気蒸留釜に原料の2~6倍の水(300-900kg)を加える必要がある⁹⁾。経験則としてそのうちの20%程度(60kg-180kg)が芳香蒸留水(ハーブ水)として採取されることから、ラベンダー精油の重さのおよそ100倍に当たる量がハーブ水として利用されることになる。6種類のハーブ水で分析した結果、ハーブ水中には水溶性の成分が少なくとも2種類程度、多くとも10種類程度を含有していた。今回のBCA定量分析において各種極性成分を最も多く含んでいるハーブ水でも0.789 mg/mlであったことから、成分濃度もそれほど高くないことがわかった。

精油とハーブ水中の成分の比較については特にリモネンとリナロール、ファルネソールなどは水中にはほとんど移行せず、逆にカンファー、シトラール(ネラール・ゲラニール)、ボルネオールなどは水中の方で含有量が多く、よりそちらに移行していることがわかった。コンピュータでハーブ水中に見ら

れた成分と見られなかった成分について計算したところ、水和エネルギーに5%水準で有意性があった。すなわち、ハーブ水中の成分は水和エネルギーの比較的高いものは水に溶解し、反対に低いものはハーブ水中には溶け込まないことが示唆された。

ハーブ水中には精油中に存在しない成分があったことから、ハーブ水中で新たに生成した成分があることがわかった。このことは精油からの成分が水に移行した後、なんらかの形で酸化や加水分解が起きたのではないかと考えられる。例えば我々はレモンガラス水中の成分について、長期保管することによってシトラールが減少し、匂いも変化していることをすでに報告している²⁶⁾。シトラールにおいては酸性水中下の劣化が報告されており²⁷⁾、水中での成分変化を示唆している。ハーブ水のpHはほとんどが弱酸性を示しており、このような反応が起きやすいと考えられる。

今後はハーブ水の新たな有効利用方法についてより具体的に検討して行くとともに、このような酸化や加水分解されやすい成分について、ハーブ水の保存方法を検討し、成分変化についても検討していきたいと考えている。

謝 辞

研究に当たり、様々な助言を頂きました信州大学工学部特任教授 茅原紘先生に厚く御礼申し上げます。また栽培ハーブは有限会社樹万倍、川上 晃 農学博士から提供を受けました。川上氏にはサンプルだけでなく様々な情報提供、助言を頂きました。心より深謝いたします。また富士通株式会社テクニカルコンピューティング・ソリューション事業本部計算科学ソリューション統括部の古田一匡様には計算化学のほか、野生ハーブの採取にご協力頂きました。ありがとうございました。

参 考 文 献

- 1) ロバート・ティスランド;アロマセラピー<芳香療法の理論と実際>フレグランスジャーナル社、東京(1985)
- 2) ダニユート・バジョジス・アノニス;花精油と調合香料、フレグランスジャーナル社、東京、(1998)
- 3) 広田静子;広田静子のハーブブック 栽培と楽しみ方、

- 株式会社山と溪谷社,東京, (1985)
- 4) Nicholas Culpeper; Pharmacopeia Londoniensis (1683)
- 5) 野村正人 藤原義人; ローズマリーの化学成分とその生理活用, *aromatopia*, 24, 56-60 (1997)
- 6) E・ジョイ・ボウルズ 著 熊谷千津 訳; アロマセラピーを学ぶためのやさしい精油化学フレグランスジャーナル社 (2002)
- 7) 三上杏平; アロマセラピストのための最近の精油科学ガイドダンス, フレグランスジャーナル社, 東京, (2008)
- 8) 三上杏平; エッセンシャルオイル総覧 2007, フレグランスジャーナル社, 東京, (2006)
- 9) ロジェ・ジャロア 編著 ダニエル・ペノエル 医学監修 ピエール・フランコム 科学監修 高山林太郎 訳; フランス・アロマセラピー大全 上巻, フレグランスジャーナル社, 東京, (1997)
- 10) シャーリー・プライス, レン・プライス 著, 川口健夫, 川口香世子 訳; プロフェッショナルのためのアロマセラピー (第3版), フレグランスジャーナル社, 東京, (2009)
- 11) 水野端夫監修, 田中俊弘編集; 日本薬草全書, 新日本法規, 東京, (1995)
- 12) Wunsch, E., and Heidrich, H.G.; ZUR QUANTITATIVEN BESTIMMUNG DER KOLLAGENASE., *Hoppe-Seyler's Z.Physiol.Chem.*, 333 149-151 (1963)
- 13) R. Saruno, F. Kato, and T. Ikeno, : Kojic Acid, a Tyrosinase Inhibitor from *Aspergillus albus*, *Agric. Biol. Chem.*, 43, 1337-1338 (1979)
- 14) Wiechelmann, K., Braun, R. and Fitzpatrick, J.; Investigation of the bicinchonic acid protein assay: Identification of the groups responsible for color formation., *Anal.Biochem.*, 175, 231-237 (1988)
- 15) 亀岡弘; ポピュラーサイエンス エッセンシャルオイルの化学, 裳華房, 東京 (1990)
- 16) Fritz H. Kemper ; ESCOP Monographs 2nd edition, Thieme, Germany, 452-455 (2003)
- 17) Patzelt-Wenzler R, Ponce-Poschl E.; Proof of efficacy of Kamillosan(R) cream in atopic eczema., *Eur J Med Res.* 5(4), 171-175. (2000)
- 18) Hay IC, Jamieson M, Ormerod AD; Randomized trial of aromatherapy., Successful treatment for alopecia areata. 135(5):602-603. (1999)
- 19) Koytchev R, Alken RG, Dundarov S. Balm mint extract (Lo-701) for topical treatment of recurring herpes labialis. *Phytomedicine.*, 6(4), 225-230. (1999)
- 20) 原色薬草図鑑, 北隆館, 東京, (1994)
- 21) Michael Mcguffin, Roy Upton, Christopher Hobbs, Alicia Goldberg./ 林 真一郎, 若松 英輔, 渡辺 肇子 翻訳, メディカルハーブ安全性ハンドブック, 東京堂出版, 東京, (2001)
- 22) Albert Y. Leung, Steven Foster, / 小林 彰夫, 齋藤 洋 訳, 天然食品・薬品・化粧品事典, 朝倉書店, 東京, (2009)
- 23) 厚生労働省通知「医薬品の範囲に関する基準」(別添2、別添3、一部改正について)
- 24) キャサリン・E.ウルブリヒト, イーサン・M.バッシュ, / 渡辺昌 日本語版監修, ハーブ&サプリメント NATURAL STANDARDによる有効性評価, 産調出版株式会社, 東京, (2007)
- 25) Rademaker M.; Allergic contact dermatitis from lavender fragrance in Diffiam gel., *Contact Dermatitis.* 31(1):58-59 (1994)
- 26) 小木曾加奈, 川上晃, 古田一匡, 牛越静子, 茅原紘; 温度がレモンガラス水中の成分と匂いに及ぼす影響, *Journal of Nagano Prefectural College*, 61, 79-86, (2006)
- 27) 植野 壽夫; 酸性飲料中でのシトラールの劣化とその抑制方法, *香料* (233), 107-115 (2007)