



<第3回>

木曽ひのき精油成分の機能性に関する分子挙動の解析 ～ひのき精油の成分 α -テルピネオール等がイソ吉草酸（悪臭成分）の分子会合を切断し溶解～

夢木香株式会社 取締役 野口 剛，代表取締役 中川 信治
名古屋大学 分子・物質合成プラットフォーム 特任教授 坂口 佳充
ナノテクノロジープラットフォームセンター 産学官連携推進マネージャー 東海・北陸担当 科学技術振興機構 (JST) 松山 豊



(左から) 夢木香株式会社 中川 信治，名古屋大学 分子・物質合成プラットフォーム 坂口 佳充，夢木香株式会社 野口 剛
利用相談時の施設見学の際 核磁気共鳴装置 (NMR) の前にて
(右) JST 松山 豊



1. はじめに

夢木香株式会社 (名古屋市) は、ログハウスや個性派木造住宅の設計・施工で 700 軒以上の実績を誇る建築を主とする企業である [1]。その

経営理念は、木と人と森を大切に考えることである。ログハウス等の建築だけではなく、林産地と連携した自然塾、植林ツアー、間伐材等を利用した薪ストーブの販売や施工を行っており、その製品の 1 つとして、伊勢神宮の建材にも利用されている、木曽ひのきから抽出した精油混合蒸留水 (商品名: 檜水 (ひすい) 写真 1 参照) の開発・販売等に取り組み、木と森とい



写真 1 檜水 (ひすい)
木曽ひのきから抽出した
精油混合蒸留水

う我が国の資源・林産地と都市を結ぶ活動を進めている。

ログハウスという、一見、ナノテクノロジープラットフォーム (以下、NPJ) とは、接点がないように見えるが、夢木香株式会社をよく知る金融機関 (三菱東京 UFJ 銀行名古屋駅前法人営業支社) の担当が、NPJ の支援内容について耳にしたときに、事業展開上の課題としている「木曽ひのきから抽出した精油 (檜水) の消臭機能に関する学術的なエビデンス」を分子挙動から解析できるのではないかとはいったことから、この課題が名古屋大学 分子・物質合成プラットフォームに持ち込まれた。

ここから、夢木香株式会社と名古屋大学分子・物質合成 PF 坂口特任教授との「木曽ひのき精油成分の持つ機能の分子的挙動解明」への挑戦が始まった。

夢木香株式会社が開発・販売している木曽ひのき精油水は、既に公的な機関の試験で消臭・抗菌作用を有していることがわかっている。今回、その消臭作用メカニズムを化学的に解明すべく、まずは、核磁気共鳴装置 (NMR) で、木曽ひのき精油にどのような成分が含まれるのかを解析した。

その結果、木曽ひのき精油には、森林や植物由来の α -

テルピネオールや α -ピネンといった多様な物質が含まれていることが確認された。この多様な物質についてすべてを対象に、消臭にかかわる分子挙動を解析することは、膨大な検証になるため、分量や分子構造、また消臭試験での結果から、機能を発現しそうなひのき精油成分として α -テルピネオール、 α -ピネン等 4 種類を対象として絞り込んだ。

悪臭成分としては、「足のにおい」の元であるイソ吉草酸を対象とし、木曽ひのき精油成分の種類によって、イソ吉草酸に対する消臭能の違いを把握すると共に、消臭能を持つ成分のどのような機能が消臭能に寄与しているかを検討することにした。

さらに夢木香株式会社では、木曽ひのき精油を水に分散させる際、超音波処理を行うと分散状態が長期間保たれることを捉えていた。この現象の解明を図るべく、超音波処理をした際のオイルの分散粒の大きさの経時変化を粒径測定装置で評価することも試みた。



2. 実験

予備実験として木曽ひのき精油にどのような成分が含まれているのかを把握するために、まず NMR で、「檜水」に含まれる物質を分析した。森林由来の α -テルピネオールや α -ピネンをはじめとする、実に多様な有機化合物が含まれていることを確認した。

次に、イソ吉草酸を対象とし、檜精油成分の種類によって、イソ吉草酸に対する消臭能の違いを把握すると共に、消臭能を持つ成分のどのような機能が消臭能に寄与しているかを検討することにした。

試料：消臭機構解明の実験については、以下の試薬を使用した。檜水エッセンシャルオイル（夢木香株式会社）、イソ吉草酸（和光純薬、特級）、 α -テルピネオール（ナカライテスク、EP）、テルピネン-4-オール（和光純薬）、テルピネオール（混合）（米山薬品）、 α -ピネン（東京化成、

EP）、ミルセン（和光純薬）、エタノール（和光純薬、特級）、プロピオン酸（和光純薬、特級）。

超音波によって分散処理した精油混合蒸留水は 0.1% および 0.07% の処理直後のものを用意した。比較試料としては、0.07% の超音波処理しない檜水（夢木香株式会社）を用いた。

消臭実験：アズワン株式会社 F2（PVDF）バッグ 1 つ口キャップ付き 5L に、室温で飽和蒸気圧に調整したイソ吉草酸ガスを 4000mL 採取して封入し、GASTEC ガス検知管 81L によりイソ吉草酸濃度を測定し、消臭成分試料 25 μ L をバッグに注入した 30 分後に再びガス検知管で濃度測定した。

NMR によるイソ吉草酸とひのき精油成分との相互作用評価：Agilent 製 UNITY INOVA 500 を使用し、イソ吉草酸、オイル成分、イソ吉草酸とひのき精油成分の混合物について、できるだけバルク条件での測定となるように、ロック溶媒として DMSO- d_6 を若干量加えて室温下で 1 H NMR および 13 C NMR を測定した。

ラマンスペクトルによるイソ吉草酸とひのき精油成分との相互作用評価：試料を内径約 1mm のガラス管に封入し、レーザーラマン分光光度計（JASCO 社製 NRS-1000）を用いて、NMR と同様の試料組み合わせで測定を行った。

超音波処理精油混合蒸留水の分散粒径の経時変化評価：超音波処理を測定当日に実施した試料を用い、粒径測定装置（大塚電子（株）製 ELSZ-2）を用いて、粒径分布評価を行った。試料はそのまま保管し、2 週間後、1 ヶ月後、3 ヶ月後にも同様の測定を行った。



3. 結果と考察

3.1 消臭実験

消臭実験で使用した試薬の化学構造式を図 1 に、イソ吉草酸について、ひのき精油に含まれる主成分による消

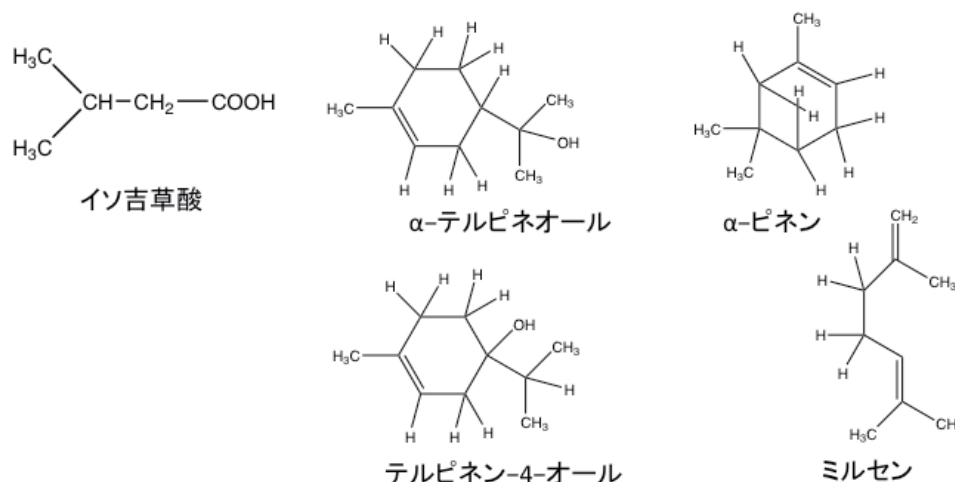


図 1 ひのき精油の主な成分の化学構造

臭実験を行った結果を表1に示す。

消臭実験において、イソ吉草酸のみを封入したサンプル袋は30分後も初期濃度を保つことは前もって確認した。ひのき精油成分については、バラツキを考慮してそれぞれ3回実験を行った。イソ吉草酸の初期濃度を一定値に設定することが難しいため、測定後のイソ吉草酸濃度レベルも初期値に伴い変動する。このため、消臭能力は、ひのき精油成分分子数に対して吸着されたイソ吉草酸分子数の比率をモル%単位で比較することにした。各ひのき精油成分の吸着分子比率は1モル%以上の値を示し、比較実験をした水の吸着分子比率0.2モル%よりも明確に大きい値を示した。ひのき精油成分の中では、極性の低い構造である α -ピネンやミルセンの吸着分子比率が1.0~1.1モル%なのに対し、水酸基を持つテルピネオール系の3化合物は1.4~1.7モル%とさらに高い値を示した。

この結果を踏まえ、アルコール系の α -テルピネオールと極性の低いひのき精油成分の α -ピネンについて、イソ吉草酸との相互作用効果の検討を進めることにした。

3.2 NMRによるイソ吉草酸とオイル成分との相互作用評価

イソ吉草酸と α -テルピネオールの混合による両成分の¹H NMRシグナルのケミカルシフト変化を図2に、イソ吉草酸と α -ピネンの混合による両成分の¹H NMRシグナルのケミカルシフト変化を図3に示す。イソ吉草酸との混合により、 α -テルピネオール及び α -ピネンのシグナル

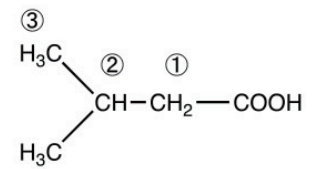
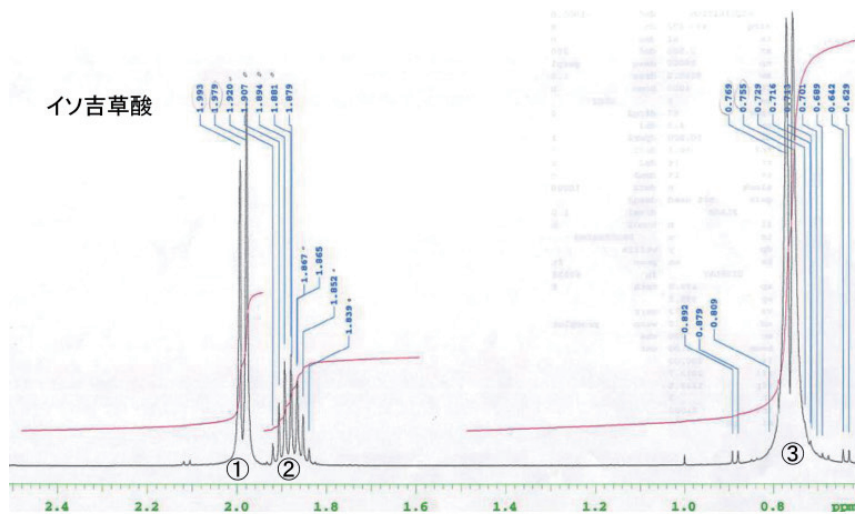
はすべて高磁場側にシフトするのに対し、イソ吉草酸のシグナルは低磁場側にシフトする傾向にあるが、 α -テルピネオールと混合したイソ吉草酸のカルボン酸の付け根のCH₂水素はごくわずかに高磁場シフトした。

この結果は、アルコールとカルボン酸の相互作用を捉えている可能性があるため、カルボン酸化合物としてプロピオン酸を、アルコール化合物としてエタノールを用いて、同様の比較実験をした。両者の混合で、エタノールの¹H NMRシグナルは高磁場シフトし、プロピオン酸のCH₂シグナルは低磁場シフトする同じ挙動(2.127ppm → 2.117ppm)が確認された。しかし、イソ吉草酸にエタノールを混合した場合のイソ吉草酸CH₂シグナルは移動しないこと(1.986ppm → 1.986ppm)や、イソ吉草酸CH₂シグナルの α -ピネン混合による高磁場シフトもごく少量で、変化は小さいことから、明確にカルボン酸とアルコールの相互作用があることを¹H NMRで結論することは難しい。

¹³C NMRはカルボキシル基のCO炭素を観測できるので、相互作用の評価に使える可能性があるため、¹H NMRと同様の実験を¹³C NMRでも行った。イソ吉草酸のCOシグナルは単独では179.423ppmに現れたが、 α -テルピネオールやエタノールとの混合で3ppmほど高磁場シフトしたが、 α -ピネンとの混合でも1.6ppmほどのシフトがあった。水との混合では、0.9ppmほどの高磁場シフトであることもあり、このあたりの違いでカルボキシル基と水酸基の相互作用を議論するにはもう少し詳細な検討が必要と思われる。

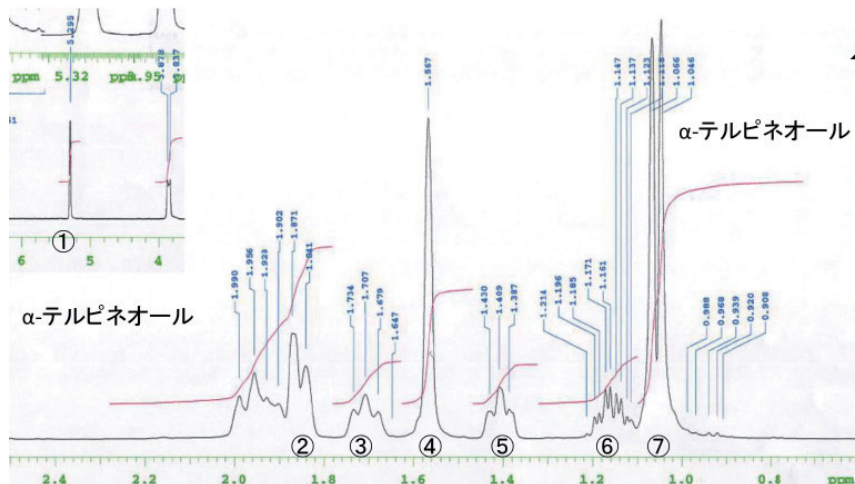
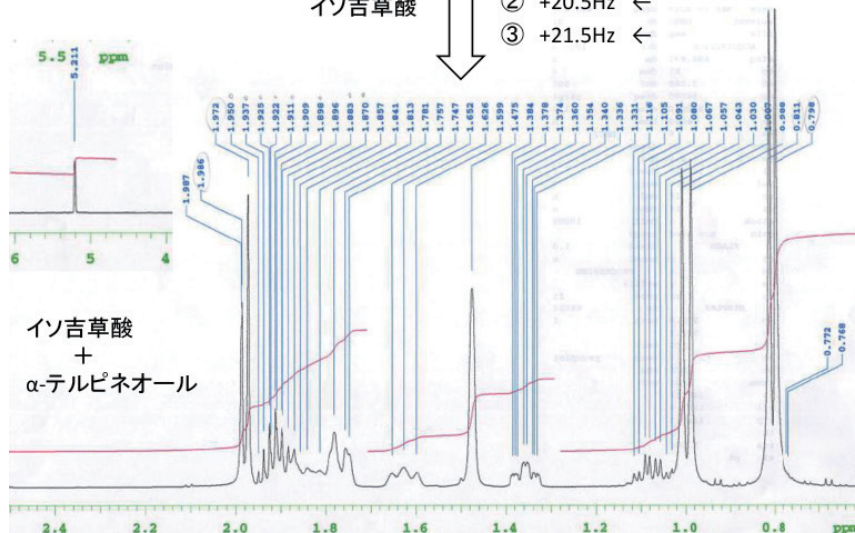
表1 主なひのき精油成分によるイソ吉草酸の消臭実験

試料	試料打込量 [μ l]	ガス初濃度 [ppm]	30分後ガス濃度 [ppm]	ガス濃度減少量 [ppm]	吸着ガス/試料 [mol%]	平均値
α テレピネオール	25	18.0	1.6	16.4	1.8	1.6
	25	15.0	3.4	11.6	1.3	
	25	17.0	1.2	15.8	1.7	
テレピネン-4-オール	25	15.0	6.0	9.0	1.0	1.7
	25	18.2	2.0	16.2	1.8	
	25	20.4	0.8	19.6	2.2	
テルピネオール	25	16.8	8.4	8.4	0.9	1.4
	25	18.0	1.8	16.2	1.8	
α -ピネン	25	16.0	4.2	11.8	1.1	1.1
	25	21.0	7.8	13.2	1.3	
	25	18.0	7.4	10.6	1.0	
ミルセン	25	14.0	8.2	5.8	0.6	1.0
	25	21.0	8.6	12.4	1.2	
	25	17.0	3.8	13.2	1.3	
檜水エッセンシャルオイル	25	19.6	3.2	16.4	1.8	
水	25	15.0	3.6	11.4	0.1	0.2
	25	18.0	3.4	14.6	0.2	



イソ吉草酸

① -3.5Hz →
 ② +20.5Hz ←
 ③ +21.5Hz ←



① -42Hz →
 ② -35Hz →
 ③ -40.5Hz →
 ④ -46Hz →
 ⑤ -26Hz →
 ⑥ -40.5Hz →
 ⑦ -29Hz →

図2 イソ吉草酸とα-テルピネオールの相互作用検討 (NMR)

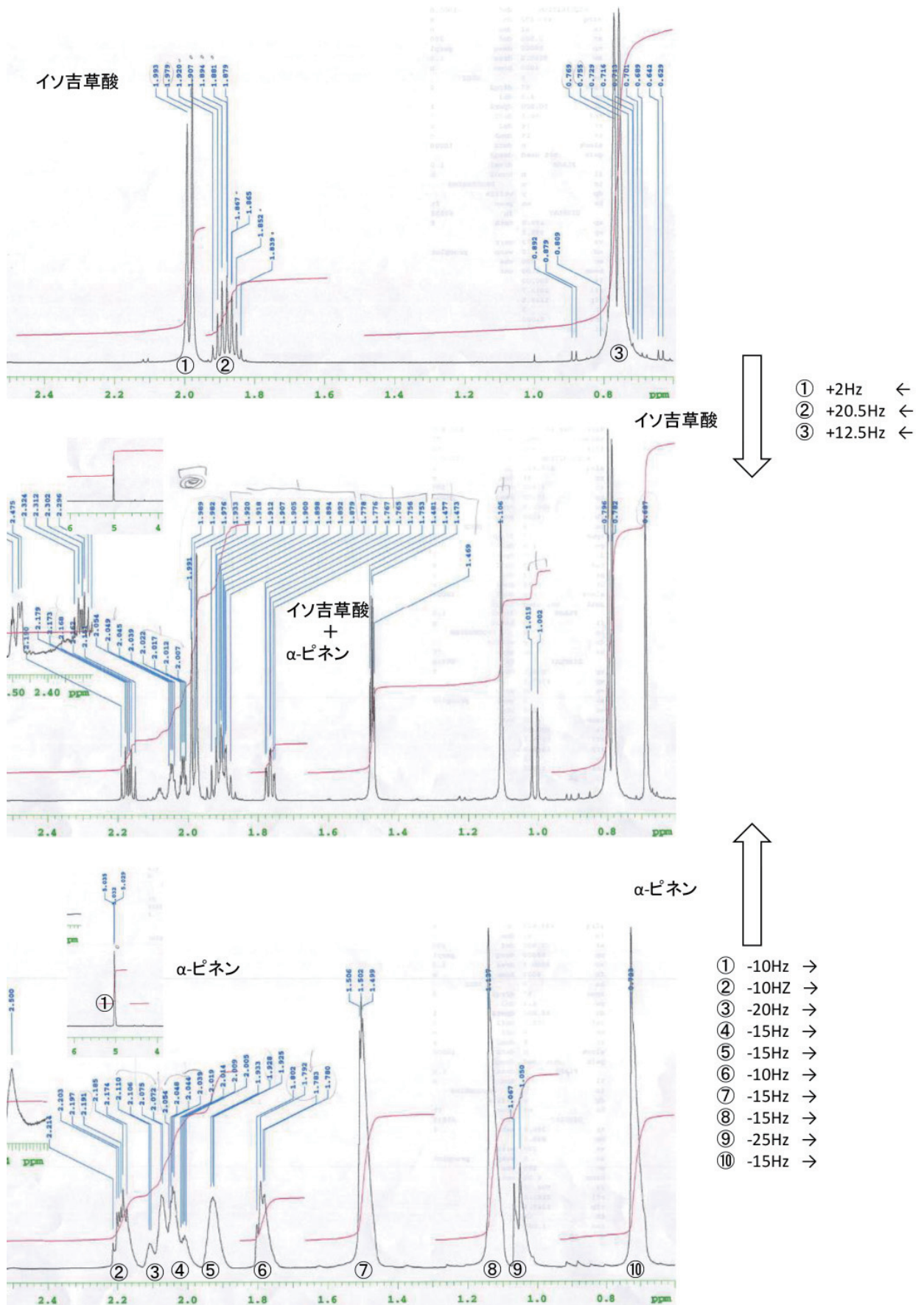


図3 イソ吉草酸とα-ピネンの相互作用検討 (NMR)

3.3 ラマンスペクトルによるイソ吉草酸とひのき精油成分との相互作用評価

ラマンスペクトルによるイソ吉草酸とひのき精油成分の相互作用評価を行った。図4に、イソ吉草酸、 α -テルピネオール、両者の混合物のラマンスペクトルを比較する。イソ吉草酸の 1650cm^{-1} 付近にあるピークは、カルボン酸のカルボニル伸縮ピークであるが、 α -テルピネオールとの混合で、 1700cm^{-1} を越えて高波数側にシフトしている傾向を見ることができる（混合物のスペクトルから α -テルピネオールのスペクトルを差し引いた差スペクトルで明瞭に確認できる）。図5には、 α -テルピネオールの代わりに α -ピネンと同様のスペクトルを測定したものであるが、この場合は混合物におけるカルボン酸カルボニルピークに特に変化は見られない。カルボン酸とアルコール（水酸基）の相互作用を評価するため、エタノー

ルを使って同様の測定をしてみた（図6）。いずれもカルボニル伸縮ピーク位置が高波数側にシフトしていることが読み取れ、 α -テルピネオールの場合と同様の挙動が認められた。

さて、有機カルボン酸は2分子で会合状態をとることが知られている（図7）。

この場合、分子間の水素結合によりカルボニルの2重結合性が低下するため、伸縮振動エネルギーは低めになっていることが考えられる。ここに、アルコールなどの水酸基を持つ化合物が近づくと、安定な2分子会合が切れ、カルボニルの二重結合性が増して振動エネルギーが増し、ピークが高波数側にシフトするものと解釈できる。

イソ吉草酸に対して大過剰の α -テルピネオールと水をそれぞれ加えた消臭実験バッグの臭いを官能比較すると、水の場合はイソ吉草酸の臭いは消えないが、 α -テルピネオールの場合はイソ吉草酸臭が消え、檜の香りが感じら

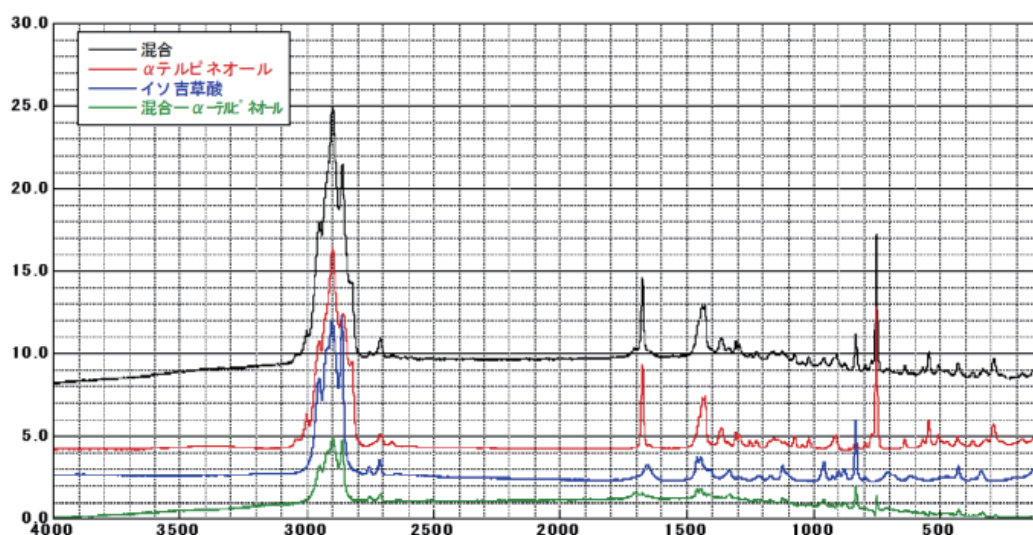


図4 イソ吉草酸、 α -テルピネオール混合系のラマンスペクトル

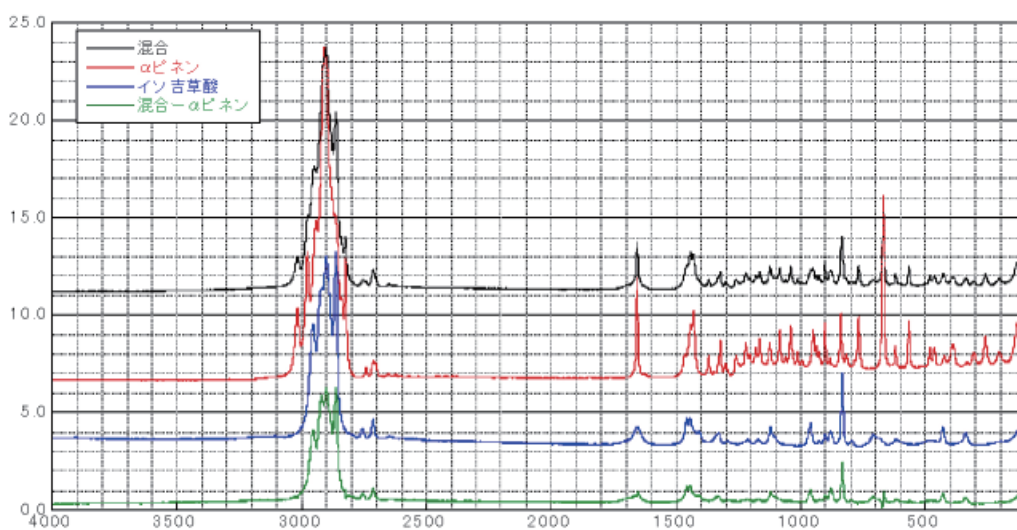


図5 イソ吉草酸、 α -ピネン混合系のラマンスペクトル

れた。このことも加えて考えると、ひのき精油成分は水よりもイソ吉草酸を溶解して取り込む親和性が高く、水の際のようにイソ吉草酸がガスに戻る平衡反応が少ないと考えられる。ひのき精油成分の中でアルコールである

テルピネオールは、イソ吉草酸の会合を切る強い相互作用を有し、単分子になったイソ吉草酸を溶解して逃がしにくくしている分子の挙動が、消臭能をさらに高いものとしている要因と考えられる (図8, 図9, 図10)。

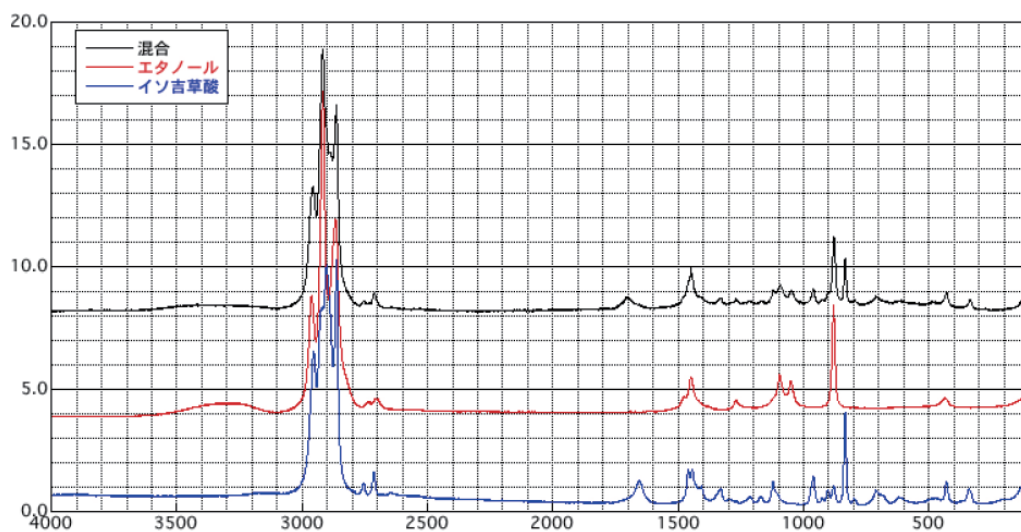


図6 イソ吉草酸, エタノール混合系のラマンスペクトル

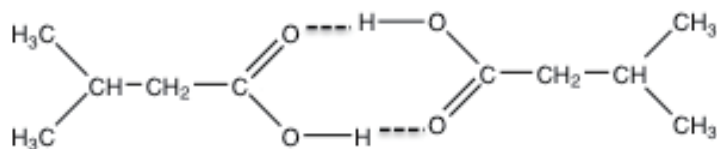


図7 イソ吉草酸の2分子会合状態

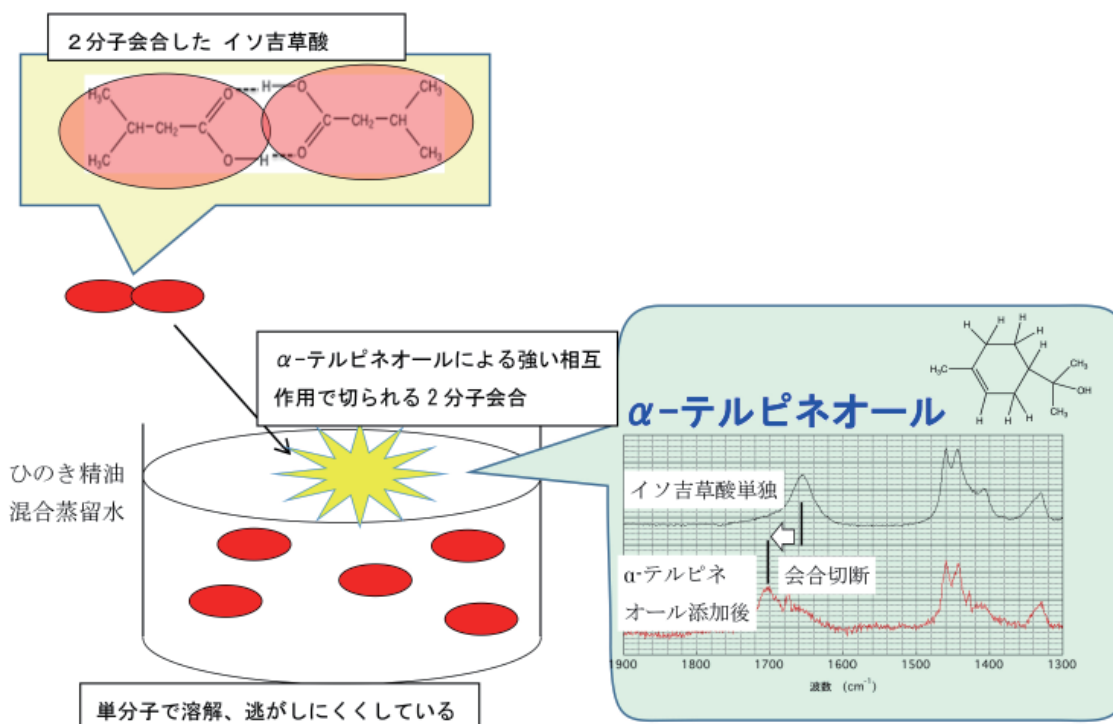


図8 α-テルピネオールによってイソ吉草酸の2分子会合が切られる分子挙動のイメージ

3.4 超音波処理精油混合蒸留水の分散粒径の経時変化評価

測定当日に超音波処理をした0.07%および0.1%ひのき精油混合蒸留水と超音波処理をしない0.07% 檜水（ひのき精油水）を測定に供したが、超音波処理をしていない檜水は試料の透明性が高く、測定は不能であった。超音波処理品は2試料とも手で試料瓶を振った後に測定し、いずれも1 μm より少し小さい付近の粒径と6~8 μm 付近の粒径に分布ピークを持つ分散状態であることが観測された（図11）。

超音波処理後1週間後において、両試料とも濁った状態を保っていた。保存しておいた試料をそのまま測定した場合、手で振り混ぜた後測定した結果に大きな差はなかった。測定結果としては、超音波処理直後よりも1 μm 以下の粒径分布を持つものが多く認められる結果となったが、測定ごとのバラツキも大きいことから、分布の割合についての議論はあまりできないものと考えられる。

超音波処理後1ヶ月後は、測定ごとのバラツキはあるものの、1 μm から10 μm の幅広い粒径分布を持った状態になっている傾向が捉えられた。

今回の測定では、観測される粒径物の分布は評価できるが、粒子の数の絶対値は評価できていない。このため、分散粒子数の変化を正確には把握できていないが、測定状況から、今回の試料については数週間オーダーの長時間にわたり細かい粒径を維持しながら、その数が徐々に減っていく挙動が伺われた。今回の評価で分散状態の維持挙動が概略把握できたので、評価条件を最適化することでより定量性の高い評価も行えるものとする。



本研究に際し、坂口 佳充特任教授とともに機器操作や実験等で協力いただいた技術支援スタッフの近藤 一元氏、伊藤 始氏に深く感謝いたします。また、ナノテクノロジープラットフォーム事業を夢木香株式会社に紹介いただいた

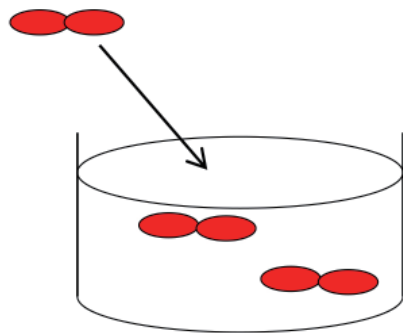


図9 α -ピネンによってイソ吉草酸の2分子会合が溶解する分子挙動のイメージ

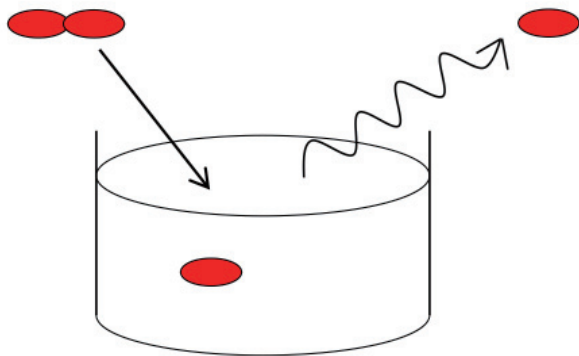
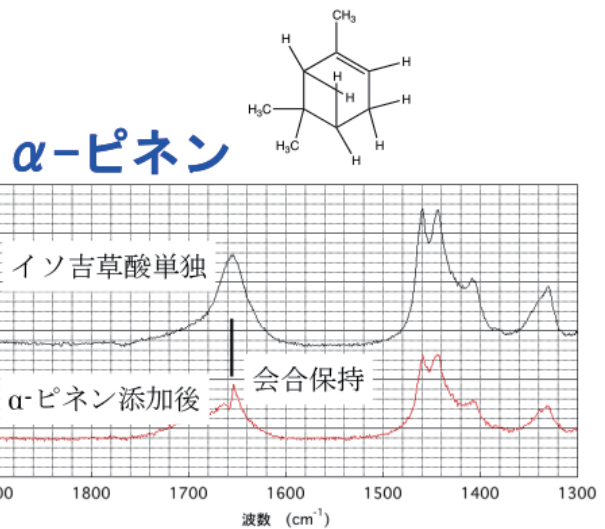
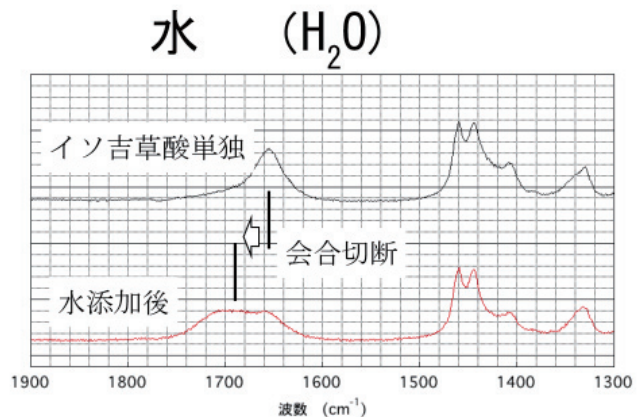
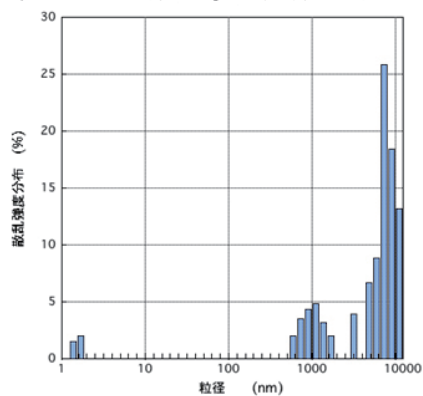


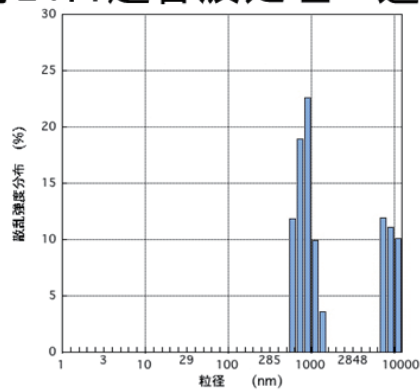
図10 水では2分子会合を切断するものの、再びガス化してしまう



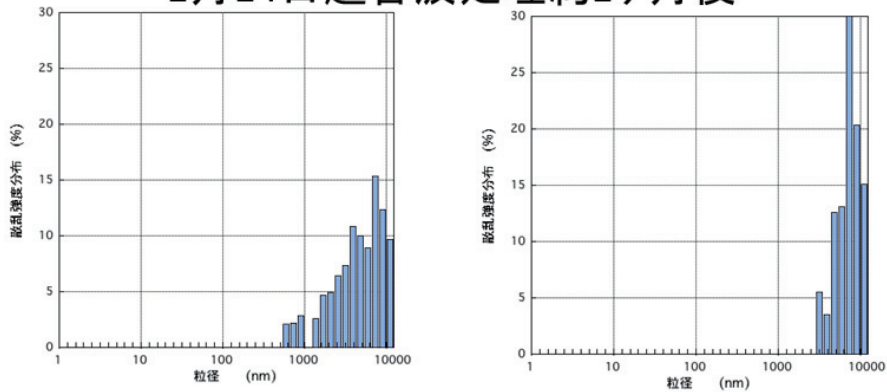
12月17日超音波処理当日



12月24日超音波処理一週間後



1月14日超音波処理約1ヶ月後



3月19日超音波処理約3ヶ月後

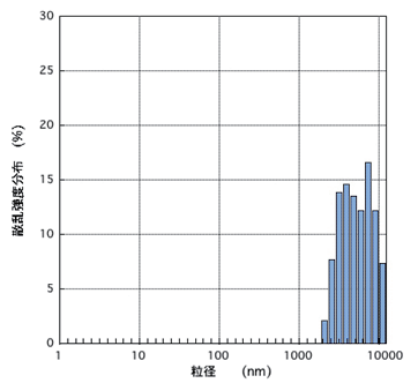


図 11 0.1% ひのき精油混合蒸留水の粒径分布経時評価

た、三菱東京UFJ銀行名古屋駅前法人営業支社、(公財)名古屋産業振興公社 名古屋市新事業支援センター様にも感謝申し上げます。

本成果は、「JST フェア 2015 科学技術による未来の産業創造展」(2015年8月27日・28日, 東京ビッグサイト 西3ホール) [2]にて、ナノテクノロジープラットフォーム成果として展示される予定である。



- [1] 夢木香株式会社 <http://yumekiko.com/>
 [2] JST フェア 2015 科学技術による未来の産業創造展 <http://www.jst.go.jp/tt/jstfair/index.html>

(松山 豊)

お問い合わせ

ナノテクノロジープラットフォーム事業では、産学官による先端共用設備の利用促進を図るため、全国の5地域(北海道, 東北・関東甲信越, 東海・北陸, 関西・四国, 中国・九州)に産学官連携推進マネージャーを配置しています。設備利用や技術相談など、お近くの産学官連携推進マネージャーにお気軽にご相談ください。



産学官連携推進マネージャー

北海道	東北・関東甲信越	東海・北陸	関西・四国	中国・九州	分野融合連携推進 マネージャー
					
東 陽介 yousuke.higashi @jst.go.jp	戸田 秀夫 hideo.toda @jst.go.jp	松山 豊 yutaka.matsuyama @pb.jst.jp	吉川 昭男 akio.yoshikawa @jst.go.jp	坂本 哲雄 tetsuo.sakamoto @pb.jst.jp	吉原 邦夫 NPJ_koubou @nanonet.go.jp