

# 簡易水蒸気蒸留装置を用いた匂い物質の分離

(理科教育講座) 熊谷隆至

Separation of compounds having aroma using simple steam distillation equipment

Takashi KUMAGAI

(平成25年7月24日受理)

欧文抄録: Simple Steam distillation equipment have been prepared with empty cans and steam distillation of leaves of camphor, lemon grass, lavender, geranium, chamomile, rosemary, have been investigated. Many terpenes and aromatic compound were confirmed on TLC.

キーワード: 水蒸気蒸留 steam distillation, 空き缶 empty cans, 匂い aroma, テルペン terpenes

## 1. はじめに

現在の学校教育現場における化学分野では、色の変化や気体の発生など、視覚で感じさせる教材が多く、嗅覚を使用したものはほとんどない。嗅覚を利用した実験を行うことは、より子どもたちの記憶に留め、印象付けることができるのではないかと考えられる。そこで、子どもたちにとって身近で、直感的に感じる事が出来る匂いを利用した教材の検討を目的とし、本研究を進めることにした。

匂いのある有機化合物は一般的に蒸気圧が大きく、古くから精油を得るために水蒸気蒸留法が用いられてきた。水蒸気蒸留とは、沸点の高い物質を水蒸気と共存させることにより、その沸点よりかなり低い温度で留出させる蒸留法である。ここで使用する有機化合物は水に不要であるため、水と共存させることにより、外圧に対して各々が独立に圧力を及ぼす。その二つの分圧の和が外圧と等しくなったとき、その混合物は沸騰する。そして加熱された蒸気を冷却すれば水とともに目的の化合物を得ることが出来る。

水蒸気蒸留を行うにあたっては大掛かりな実験装置が必要であり、学校教育の中でその実験を取り入れることは困難である。しかし、空き缶を利用した簡易水蒸気蒸

留装置が米山裕先生と渡辺洋子先生によってインターネット上のHPで紹介されていた。ここではクスノキの葉からショウノウを単離するというものであった。残念ながら、現在このHPは削除されているようであり、見ることができない。そこで、これらの水蒸気蒸留装置を作成し、ハーブ等の水蒸気蒸留を行ったので、それらの方法及び結果を報告したい。

## 2. 水蒸気蒸留

### 2-1 空き缶を用いた装置の製作

まず、本実験の装置として空き缶を使った簡易水蒸気蒸留装置を作成した。使用する空き缶は内容量 250mL 程度の丈夫な飲料用スチール缶とし、組み合わせたときに、2つの空き缶に隙間ができないようにぴったりとはまるものを用いた。下部用の空き缶は水蒸気発生器として使用し、空き缶の上下のふたを切り取る。上部用の空き缶は、上のふたは切り取り、底面には釘で7つの穴、側面には留出物の取り出し口となる穴をあけ、さらに側面の穴はやすりを用いてその大きさを調節した。この二つの空き缶をナイロンテープでしっかりと固定し、水蒸気蒸留装置が出来上がる。留出物の取り出し口となる穴にはアルミ管(内径 5mm, 外径 6mm, 長さ 75mm)を

入れ、缶の内側と外側からゴム管(内径 5mm)で固定する。ゴム管の長さは内側と外側がおおよそ 10mm と 40mm となるようにした。さらにアルミ管にシリコンチューブ(内径 5mm, 外径 7mm)を取り付けた。



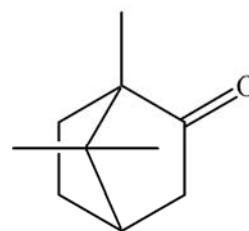
蒸留装置

こうして出来た水蒸気蒸留装置の上部空き缶にハーブの葉などを入れ、さらにラップをかけ、輪ゴム2本でとめる。加熱にはガスバーナーを用い、加熱する際のビーカーは 500mL のものを使用し、水は約 400mL とした。留出物を冷却するためのビーカーも 500mL のものを使用し、20 ~ 30mL の目盛り付き試験管に適当量の留出液をためるものとした。

また、蒸留時の注意点として、試験管にたまった留出液の液面より下に、シリコンチューブの先が入らないように、試験管の入ったビーカーを少しずつ動かす必要がある。これは、もし液面より下にチューブの先が来ると、試験管内部の留出液の圧力により、留出速度が遅くなると思われるからである。

## 2-2 クスノキからショウノウの単離

ショウノウは、二環性モノテルペンケトン的一种でカンフルと呼ばれることもある。白色半透明の昇華性結晶であり、強い香りを持っている。以前は人形や衣服の防虫剤、防腐剤として市販されていたが、最近見る機会はほとんどなくなった。また、セルロイドの可塑剤としても使用されていた。



ショウノウ

クスノキは小中学校でもよく見られるものであるが、既に、大学構内にあるクスノキには、ショウノウを主成分とするもの以外にリナロール、サフロール、シネオール、ネロリドールを主成分とする 5 種類のものがあることが明らかになっている。そこで、予備実験を行うことにより、ショウノウが比較的よく得られる大学構内の樹木を決定した。その後、水蒸気蒸留の条件として、切断した葉の大きさ、加熱方法について詳細に検討することにした。留出液に関しては、30mL の試験管に半分たまったら、もう 1 本の試験管に交換し、半分程度たまったら、実験を終了とした。

まず切断した葉の大きさについて検討することにした。また葉の量は、大きさにかかわらず、空き缶に入る量として 40g が適切であると思われた。今回は条件を同一にするため、すべて 40.0g の葉を使用した。切断した葉の大きさは、2mm × 5mm 程度のもものと、1cm × 2cm 程度に切断したものとで比較検討した。実験方法は、切断した試料をお茶パックに詰め、空き缶の上部に重なるように入れる。この際お茶パックは横にするように注意する必要がある。これは縦にお茶パックを入れると、葉にほとんどふれず水蒸気が通るのを避けるためである。またお茶パックを使用するのは取り扱いや廃棄が容易になるからである。得られたショウノウはろ過し、ろ紙ではさみ水分を取り除いた後、収量を測定した。その結果、葉を小さく切った場合、ショウノウの終了は平均で 0.25g であった。一方、葉を大きめに切った場合は、0.30g であり、大きく切った方が収量が良いという結果が得られた。細かく切断する時に、ショウノウの匂いが感じられることから、このときにもショウノウは消失していると考えられる。あまり細かく切断すると、収量が減る傾向が見られた。これらの結果より、葉の大きさはそれほど気にする必要がなく、適度の大きさに切断すれば良いと考えられた。また、葉の切断を行わずに実験し

た場合は、極端に収量が減少することも明らかになった。さらに当然であるが、出来るだけ葉を採取後速やかに実験に使うのが望ましい。

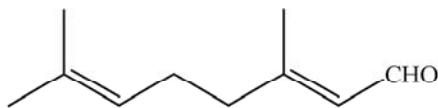
また、これらの実験を通して、大きく収量が変化する傾向が時々確認された。これらの理由について検討したところ、ガスバーナーの火力が問題であることに気づいた。これらのことから、ガスバーナーの火力は出来るだけ強めにすることも非常に重要であることが明らかになった。さらに、葉の葉柄を取り去った方が、平均で5%程度収量が増加するが、その手間を考えると、特にする必要もないと考えている。

このように、空き缶を使った水蒸気蒸留により、容易にショウノウを単離することができ、この方法の有効性が明らかになった。

これらの実験は宇和島東高校 SPP 事業における高校1年生対象の実験して平成19～23年の5年間行った。高校生にとって、水と一緒に結晶の得られるところが、かなり不思議に思えるようである。また本学部では理科の免許状を取得するために必要な講義の一つである「理科実験Ⅱ」のなかでもこの実験を行っている。

### 2-3 レモングラスからシトラールの単離

レモングラスはイネ科オガルカヤ属の多年草であり、アジア料理およびカリブ料理などでよく使用されているハーブである。また、トムヤムクンの主要な材料としてもよく知られている。このレモングラスにはレモンのような匂いを持つシトラールが多く含まれている。実際、葉をちぎると強いレモンの香りを感じることが出来る。シトラールは鎖状モノテルペンアルデヒドの一つであり、そのさわやかな香りからアロマテラピーにも利用されている。



シトラール

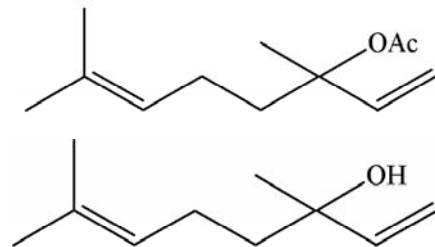
前節と同様に空き缶を用いた水蒸気蒸留による精油の分離を試みた。レモングラス 40.0g を使用して、クスノキの場合と同様に実験を行い、試験管 3 本にそれぞれ 10mL の留出液を集めた。さらに、この場合は留出成分

が油状物であることからエーテル抽出を行った。また、この実験においてもガスバーナーの火力は重要であり、火力が弱いと収量は少なく、また青臭い匂いが強く感じられた。そこでガスバーナーの火力を強くして同じ実験を行ったところ、40.0g のレモングラスから 0.165g のレモングラス油が得られた。また、香りもレモンの良い香りが強いものであった。

シトラールの確認には、ゲラニオールを活性二酸化マンガンで酸化したものを用いて、TLC (展開溶媒：ヘキサン:酢酸エチル=10:1) で分析を行った。その結果、不純物は含むものの、かなり純度の高いシトラールの得られることが明らかになった。

### 2-4 ラベンダーの水蒸気蒸留

ラベンダーの匂いは、消臭剤や入浴剤など私たちの生活の中でもよく利用されている身近な匂いの一つであるといえる。ラベンダーの匂いの成分は酢酸リナリル、リナロール、酢酸ラベンディル、テルピネン、ショウノウなどであり、特に酢酸リナリルとリナロールがそのほとんどを占めている。また産地によっても匂いの成分構成や香りが異なることがある。



酢酸リナリル (上), リナロール (下)

ラベンダーはポプリとしてすぐに手に入るが、多くの量を入手するにはかなりコストがかかるという問題点がある。また市販のものは生ではなく乾燥させた状態であるため、収量は見込めないのではないかと考えられる。今回使用したものは、北海道の「かんのファーム」(空知郡上富良野町美馬牛峠) で購入した乾燥ラベンダーである。このラベンダーは 100g 近くあり、空き缶の容量を考慮して4回に分けて水蒸気蒸留をすることにした。方法はクスノキと同様にラベンダーをお茶パックに詰めて行った。エーテル抽出後、1.590 g, 約 1.6% のラベンダー油を得ることができた。このラベンダー油の成分

を調べるとともに、市販されているラベンダーのエッセンシャルオイル（株式会社 美健プリヴェイル企画室）と 100 円ショップのエッセンシャルオイル（株式会社 大創産業）と比較することにした。

なお、精製したラベンダー油とエッセンシャルオイルの匂いは共にラベンダーの芳香剤などよりも強い匂いであった。しかし今回精製したのものには葉のような匂いが若干感じられた。これは今回購入した物に、葉も多く含まれていたためと考えられる。したがって、葉を取り除くなどの操作をあらかじめ行っておくと、このような匂いは除去できるものと考えている。

TLC（展開溶媒：ヘキサン:酢酸エチル= 10:1）の結果から、実験により精製したラベンダー油と 100 %のエッセンシャルオイルにはほぼ同じ成分が含まれていることが確認された。一方、100 円ショップのエッセンシャルオイルにはさらに多くの化合物が含まれていることも明らかになった。

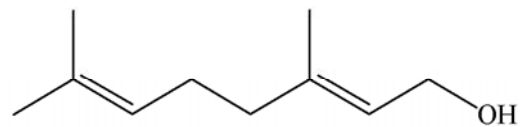
成分については、市販のリナロール（ナカライ）と比較することにより、2 つの製品と水蒸気蒸留により得られた 3 つの一致したスポットの一つはリナロールであることが明らかになった。またラベンダー油の成分とスポットの大きさから、TLC 上 Rf 値が約 0.5 のスポットは酢酸リナリルであると考えられた。また Rf 値の大きなスポットはラベンダーの成分から酢酸ラベンディルではないかと考えている。

## 2.5 ゼラニウムの水蒸気蒸留

次に、家庭園芸用植物として一般的であり、アロマオイルなどにもよく利用されているゼラニウムに着目した。

ゼラニウムはフウロソウ科の多年草で、南アフリカを中心に 200 種類以上が知られている。アロマオイルが採取できるのはニオイゼラニウムという品種で、ニオイテンジクアオイやセンテッドゼラニウム、ペラルゴニウムとも呼ばれる。ニオイゼラニウムの香りには特徴があり、最も一般的に知られているのがローズゼラニウムでバラのような香りがする。このローズゼラニウムは蚊よけの効果があるともされており、その主成分はゲラニオールである。ゲラニオールは、バラに似た花香を有する化合物であり、重要な合成香料としても知られている。今回は、このローズゼラニウムを入手できたので、水蒸

気蒸留を試みることにした。



ゲラニオール

ローズゼラニウムの葉 47.1g を適当に切断し、水蒸気蒸留を行い、試験管 6 本分（10mL × 6）の留出物を集めた。試験管内にたまった水には濁りがあり、油状物が目で確認できた。エーテル抽出、濃縮後の収量は 90 mg であった。TLC（展開溶媒：ヘキサン:酢酸エチル= 4:1）を用いて、市販のゲラニオール（和光純薬）と比較したところ、ゲラニオールの含まれていることが確認できた。

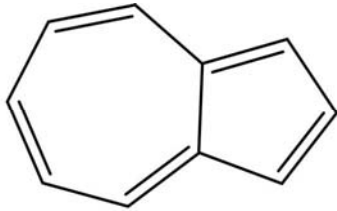
比較的ゲラニオールの純度が高いと思われたため、ローズゼラニウムから取り出したこの油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、精製を試みた。シリカゲル 10g を用いて、展開溶媒として、次第に極性が強くなるようにヘキサン（100mL）、ヘキサン：酢酸エチル=10：1（100mL）、ヘキサン：酢酸エチル=2：1（80mL）を順次使用した。それぞれの分画をエバポレーターで濃縮し、TLC で分析した。その結果、ヘキサン：酢酸エチル=2：1 を用いた時の分画がゲラニオールであることを確認した。また、収量は 68mg であった。

このように、水蒸気蒸留、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、ローズゼラニウムからゲラニオールを単離することができた。

## 2.6 カモミールの水蒸気蒸留

カモミールは、りんごの香りが爽やかなハーブで、ローマンカモミールとジャーマンカモミールがある。主にアロマテラピーや化粧品に使用されるのはローマンカモミールであり、ハーブティーとして使用されるのはジャーマンカモミールが多いようである。このジャーマンカモミールにはアズレンが精油成分として豊富に含まれており、幅広い用途で使用されている。アズレンは、ナフトレンの構造異性体にあたるもので、ナフトレンのような特有のにおいを持つ代表的な非ベンゼン系芳香族化

合物である。アズレンは抗炎症作用があり、その誘導体はうがい薬の成分としても利用されている。また、アズレンの純粋な結晶は濃い青色をしており、昇華性も高い。このような芳香族化合物が植物から得られることは、興味関心を高めるのに有効であると考えられる。



アズレン

今回はジャーマンカモミールから、精油成分であるアズレンを単離する実験を行うことにした。実験に使用したカモミールは紅茶専門店 京都セレクトショップで購入した「カモミールジャーマン EX」である。最初に40.0gのジャーマンカモミールをお茶パック3袋に詰め、水蒸気蒸留の上部空き缶に入れた。試験管4本(10mL×4)に留出液を集めるべく実験を行った。またガスバーナーの火力も強くなるように留意した。試験管1本目の蒸留物からアズレンと思われる青色のオイルが留出液上部に確認された。そして残りの3本の試験管でも同じような状態が見られた。得られた留出物はエーテル抽出し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。得られたジャーマンカモミールの精油は、青い色をしていたが、必ずしも良い匂いとはいえるものではなかった。なお収量は32mgであった。

試験管4本目に蒸留物を得る際も、青色の油状物が見られたことから、もう少し時間をかけ、蒸留物を取る試験管の本数を増やせば、得られる精油の量も増えるのではないかと考えられた。そこで、蒸留物を得る試験管の本数を8本と12本にして再び実験を行うことにした。試験管の本数以外の条件はすべて同じ条件で実験した。その結果、試験管8本の場合、ジャーマンカモミール40.02gから得られたジャーマンカモミール精油70mgであった。また試験管12本の場合、ジャーマンカモミール40.01gから得られたジャーマンカモミール精油44mgであった。収量が多少違うのは、誤差範囲であると考えられる。ここで使用した試験管には、すべての試

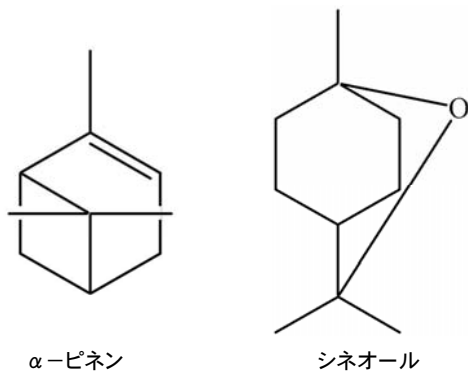
験管においてははっきりと青色の物質が蒸留物として出てきている様子が確認された。しかし、この実験には、流出する時間は約1時間30分から2時間必要であり、時間がかかりすぎるのが欠点であった。さらに、試験管8本、12本から得られた精油をそれぞれ、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(シリカゲル:10g, 展開溶媒:ヘキサン)でアズレンの単離を試みた。カラムクロマトグラフィーでは、アズレンの青色バンドがゆっくり降りてくる様子が確認できた。少しみどりがかっていたジャーマンカモミール精油を、カラムクロマトグラフィーに通すことにより、きれいなアズレンのみを単離できていることがよく分かる。これらの結果、試験管8本では約1mg、試験管12本の場合は37mgのアズレンを単離できた。ジャーマンカモミール精油の収量が多かった8本の方からは、わずか1mgしかアズレンを得ることができなかったが、その理由については定かではない。

本実験で得ることのできるジャーマンカモミール精油は、必ずしも良い香りがするとは言えないが、匂いを感じる事ができる上に、アズレンが青色をしているため、嗅覚だけでなく視覚にも訴えることができ、教材としても非常に興味深いものであると感じた。

## 2.7 ローズマリーの水蒸気蒸留

ローズマリーは地中海原産のシソ科の低木で、すっきりとした、やや刺激的な香りが特徴的なハーブである。強い香味を利用して、主に肉料理や魚料理の臭みを取り除くことに使われている。ローズマリー精油はアロマセラピーとしても用いられている。

ローズマリー精油の主な成分は $\alpha$ -ピネン、シネオール、ショウノウである。 $\alpha$ -ピネンは、六員環と四員環からなるモノテルペンで、マツ、ヒノキ、スギなど多くの針葉樹に含まれており、特有の香りを持ち、香料や医薬品の原料として広く使用されている。また、シネオールは、二環状モノテルペンのひとつであり、天然に広く存在し、ショウノウ、ハッカ油に似た清涼な香気を有する無色の液体である。食品添加物・香料・化粧品にも利用され、口中清涼剤や咳止めにも配合されている。



今回は、ローズマリーから匂いの成分を分離し、実際にこれらのテルペン類が含まれていることを確認する実験を行った。ローズマリーは通信販売を利用し、「花と八百屋さん」で購入したものを使用することにした。このローズマリーは、発送するその日に摘み取られたもので、摘んだばかりのローズマリーを使用することができる事が利点であると感じている。

空き缶を使用した水蒸気蒸留実験を行うことにしたが、その実験条件は今までとほぼ同じである。お茶パック 3 袋に入れたローズマリー 40.0g を空き缶に詰め込み、蒸留物を得る試験管の本数は 8 本（各 10mL）にして行った。試験管を確認すると、6 本目までは白く濁った様子が観察できた。このうち 3 本目まで集めてエーテル抽出をおこなったところ、476mg の油状物が得られた。予想よりもはるかに多いものであった。また 4 本目から 8 本目も集めて、エーテル抽出を行ったところ、54mg の油状物が得られた。これは 3 本目までと比較すると、かなり少ないものであった。

さらに、今回得られたローズマリー精油を用いて、市販のシネオール、α-ピネン（ナカライ）と TLC（展開溶媒：ヘキサン：酢酸エチル＝ 10:1）で比較した。その結果、どちらのローズマリー精油もシネオールは確認することができたが、α-ピネンは確認することができなかった。また、ショウノウは TLC での確認はできないが、濃縮したものをみると結晶化している部分もあったことから、ショウノウではないかと考えている。

さらに、購入してから 1 ヶ月経ったローズマリーを使用し、再び空き缶を使用した水蒸気蒸留実験を行ってみた。購入時は緑色で生気があったローズマリーだが、1 ヶ月経つと乾燥し、少し茶色くなりかかっているものも見られた。そこでこの実験では、摘み取ったばかりの

ローズマリーと、摘み取ってから 1 ヶ月後のものから得られる精油の収量の比較することにした。39g のローズマリーを 3 袋のお茶パックに入れて、蒸留物を得る試験管は 6 本にして実験を行った。エーテル抽出し、濃縮して得られた精油の収量 1.07g であった。結果から明らかなように、本実験ではローズマリー精油の収量が予想以上であった。購入時に、同じように行った実験での精油の収量は 530mg だったので、これと比較すると、本実験では約 2 倍の収量があったことになる。摘み取ったばかりのローズマリーよりも、1 ヶ月ほど経ったローズマリーの方が、精油の収量が良いことが明らかになった。しかしこの実験は一回しか行っておらず、再度の確認が必要であると考えている。また、留出成分を TLC で分析した結果、シネオールの確認はできたが、α-ピネンを確認することはできなかった。また、今回も濃縮した際に結晶化が見られたことから、前も述べたようにショウノウを多く含んでいる可能性があると考えられる。

以上述べてきたように、高価な器具を使うことなく、空き缶を用いた水蒸気蒸留でも、様々なテルペン等の得られることが明らかになった。これらの結果は、この方法が化学物質をより身近に感じるすることが出来る点で、非常に有用なものであると考えられる。

### 3. 実験の部

カラムクロマトグラフィーおよび抽出に用いたヘキサン（ナカライ、特級）、酢酸エチル（ナカライ、特級）、ジエチルエーテル（ナカライ、一級）は市販品をそのまま使用した。カラムクロマトグラフィーに使用したシリカゲルはシリカゲル 60（Merck, 70 - 230 メッシュ）を、また TLC は TLC アルミシートシリカゲル 60F<sub>254</sub>（Merck）を 5 × 1cm に切断後使用した。

ここでは、2-2 でも述べているが、「理科実験Ⅱ」で使用している実験書から、クスノキの葉からショウノウを単離する実験方法等を示す。

#### 【目的】

ショウノウ(カンファー)は、かつては防虫剤、医薬品として使用されていたが、クスノキの木片や根を水蒸気

蒸留して得ていた。今回は、空き缶を使った簡易な水蒸気蒸留装置を使って、クスノキの葉からショウノウを単離する。

**【実験操作】**

- クスノキの葉を 80 ～ 85 枚採集し、重さをはかる。
- 500ml のビーカーに 400ml 程度の水を入れ、沸騰石を加え、加熱する。
- クスノキの葉をはさみで切断する。(細かく切る必要はない)
- 切断したものをお茶パックに入れる。(2～3袋程度準備する)
- 上の缶の中に準備したお茶パックを入れる。隙間のないようにきっちりと詰め込む。
- 上の空き缶の上部に空いている穴にアルミ環を入れ、缶の内側からゴム管をすき間のないようにしっかりと固定する。
- 缶の上にラップをかぶせ、輪ゴム2本で止める。
- シリコンチューブを取り付け、加熱しているビーカーにつける。またガスバーナーの火力を強くする。
- シリコンチューブの先を試験管に入れ、試験管は氷水で冷やす。(シリコンチューブの先は試験管の底まで差し込まない。たまった水の水圧で留出しにくくなる。)
- 試験管に半分程度の水がたまったら、別の試験管に変える。
- こちらの試験管にも水が半分程度たまったら、ガスバーナーの火を消す。
- 得られたショウノウをろ過する。水分をできるだけ除いたあと、重さをはかる。

**【課題】**

- クスノキの葉一枚から、平均何 g のショウノウが得られたことになるか。
- 水蒸気蒸留の原理について説明せよ。
- ショウノウの構造式を書き、その性質を調べよ。
- ショウノウはテルペンと呼ばれる化合物の一つである。テルペンについて説明し、ショウノウ以外のテルペンの名称と構造式を二つ以上示せ。

**【注意点】**

- スチール缶の縁で手を傷つけないように気をつけること。
- 火傷に注意すること。

○得られたショウノウは指定したびんに入れること。

**参考文献・URL**

- 広田直憲, 香料, 130, 47 (1981)
- 有機合成化学協会編 (1985) 「有機化合物辞典」 講談社
- 長谷川香料 (株) 編 (1988) 「ポピュラーサイエンス  
においの化学」 (裳華房)
- 「ハーブのホームページ」 <http://www.myherb.jp/main/library/library.html>

