

メチルメルカプタンに対するタイリンゲットウ抽出物の消臭効果^{*)}

化学室 池間 洋一郎・平良 直秀・比嘉 三利

1. はじめに

多機能を有する植物の成分は、食品としての利用だけでなく、その生理活性を利用して化粧品や生活用品等に添加されるなど、広範囲な応用開発が行われ、特に長年経口的に利用されてきた野菜¹⁾やハーブ²⁾等の成分が研究されている。

近年、生活環境の整備や人口の高齢化にともない、生活環境や衛生環境に対して消臭剤を使用する機会が増えるなかで、化学合成品に比較して安全性が高いといわれている植物の消臭成分の利用が注目されている。植物性消臭成分は、これまでに緑茶やウーロン茶、人参葉、ユッカ等の植物由来の消臭成分を利用した消臭剤が開発され、キャンディー、ガム等の食品やペットフード、家畜飼料への添加剤、排水の処理等に実用化されている。³⁾

沖縄県内には亜熱帯性の暖かい気候の環境の下で、特徴ある未利用植物や薬用植物が種類も豊富に生育しており、本研究はこれらの植物を消臭剤への利用開発を目的としている。

植物抽出物の消臭力については、常田らが生薬を中心とした167種について検討しており、ゲットウと同じショウガ科については、ガジュツ根茎、ショウガ根茎、ウコン根茎等の9種類のうち、ガジュツのみに優れた消臭作用が認められたと報告している⁴⁾。しかしながらゲットウやタイリンゲットウについては、検討されてなく、また、そのほかにもゲットウ植物の消臭性に関する報告は見られない。

ここで消臭の対象となるメチルメルカプタンは、口臭の主成分ともいわれ、悪臭防止法⁵⁾の悪臭物質としても規制対象となる成分で、非常に微量の存在で人や環境に悪影響を及ぼす。

本報告では、ゲットウ植物の用途開発の一環として、悪臭成分メチルメルカプタンを消去する植物成分を検索するために、タイリンゲットウ (*Alpinia uraiensis*) の葉部、茎部、根茎部の抽出を行い、抽出物の消臭効果を検討した結果、消臭力が認められたので報告する。

2. 実験材料及び方法

2. 1 試料及び試料の粉碎

タイリンゲットウの根茎部を含む植物全体を採取し、葉部、茎部、根茎部に分けて各部を約1cmに細断後、26°Cで自然乾燥した。さらに各乾燥物をウイレー式粉碎機で粒径1mm以下に粉碎した。

2. 2 試薬

銅クロロフィリンナトリウム、メチルメルカプタン溶液は和光純薬工業製を使用した。

2. 3 ゲットウ抽出方法

タイリンゲットウ各部位の抽出は安田等の方法⁴⁾にしたがって行った。すなわち葉部、茎部、根茎部の各部位の乾燥粉末20gに溶媒400mlを加え、80°Cの水浴上で3時間加熱抽出した。これを温

^{*)} ゲットウの多目的・高度利用に関する研究（第9報）

かいうちにろ過し、ろ液をエバポレーターまたは凍結乾燥により、濃縮、乾固した。抽出溶媒は水、50%エタノール、エタノールの3種類を使用した。

2.4 メチルメルカプタン (CH_3SH) 溶液の調製

和光純薬工業製の悪臭物質試験用 CH_3SH 標準液 ($1 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ ベンゼン溶液) をエタノールで $10 \mu\text{g}/\text{ml}$ に希釈して冷凍庫に保存した。消臭力測定開始直前にこの溶液を水で5倍に希釈 ($2 \mu\text{g}/\text{ml}$) し、氷冷しながら、試験に供した。

2.5 CH_3SH に対する消臭力の測定方法

消臭力の測定は前報⁷⁾に準じて測定した。すなわち内容量30mlのバイアルにpH7.5の0.1Mリン酸緩衝液1mlとゲットウ抽出物を入れ、調製した CH_3SH ($2 \mu\text{g}/\text{ml}$) 溶液を1ml加え、直ちにシリコン栓をして37°Cの水浴中に保温した。5分後、ヘッドスペースガスを $300 \mu\text{l}$ ガスタイトシリングで抜き取り、ガスクロマトグラフ分析で CH_3SH ピークの高さを測定し、検量線から絶対量を求めた。同一サンプルで2回繰り返し分析し、その平均を求めた。対照は緩衝液に CH_3SH 溶液を加えて同条件で測定した。

消臭率は、対照の量からサンプルの CH_3SH 量を差し引き、対照に対するサンプルの CH_3SH 量の減少率を消臭率とし、次のように計算した。

$$\text{消臭率} (\%) = (C - S) / C \times 100$$

C : 対照の CH_3SH 量

S : 試料添加時の CH_3SH 量

2.6 CH_3SH のガスクロマトグラフ (GC) 測定条件

CH_3SH の分析は、GC-9A(島津製作所製)を使用し、カラム: Polyphenyl ether 5 ring 5%, uniport 80~100メッシュ(ジーエルサイエンス製), テフロンチューブ $6 \text{ m} \times 3.2\text{mm}$ (内径), カラム温度: 70°C, キャリアガス: N_2 $40\text{ml}/\text{分}$, 検出器: FPDの条件で行った。

2.7 全ポリフェノールの測定方法⁸⁾

(+)-カテキンを標準物質としてFolin-Denis法により測定した。すなわち水に溶解した試料2mlにFolin試薬(タンクステン酸ソーダ25g、燐モリブデン酸5g、燐酸12.5ml、水188mlを混ぜ2時間煮沸後水を加えて1lとする。)2mlを加えて混合し、3分後10%炭酸ナトリウム溶液2mlを加えて混合、1時間後に700nmの吸光度を測定した。含有量は抽出物乾物当たりの百分率で示した。

3. 実験結果

3.1 タイリングットウ各部位の抽出

タイリングットウの葉部、茎部、根莖部の各部位を水、50%エタノール、エタノールの3種類の溶媒で加熱抽出すると、各々淡褐色の抽出液が得られた。抽出液を凍結乾燥またはエバポレーターで濃縮乾固すると、水および50%エタノールは淡褐色の粉末、エタノールは褐色の粘稠性抽出物が得られた。各抽出物の収率を表1に示す。各部位の収率は、茎部のエタノール抽

表1 タイリングットウ各部位の抽出率 (%)

部 位	抽 出 溶 媒		
	水	50%エタノール	エタノール
葉 部	12.3	18.5	10.6
茎 部	9.1	10.4	3.4
根莖部	14.7	18.5	10.7

出率3.4%から50%エタノールの葉部抽出率18.5%までの範囲内にあり、使用する溶媒や部位によって収率が大きく変動した。溶媒のなかでは、50%エタノール、水、エタノールの順に収率が低くなる傾向を示し、最も高い50%エタノールの収率は、最も低いエタノールの収率の約1.7倍から3倍の値を示した。同一溶媒における各部位の収率は、水では根莖部が高い14.7%を示し、50%エタノールでは葉部と根莖部が同率で18.5%と高く、エタノールは50%エタノールと同様の傾向を示し、葉部と根莖部の収率が高かった。茎部はいずれの溶媒でも低い値を示した。

3. 2 タイリングットウ抽出物の消臭効果

ゲットウ各部位の抽出物40、30、10、4 mgの4段階について、 $2 \mu\text{g}/\text{ml}$ のCH₃SHに対する消臭力を測定し、同時にその効果の比較対照として、現在口腔用消臭剤に汎用されている銅クロロフィリンナトリウム(SCC)の消臭力を同じ条件で測定した。

結果は表2～表4に示すように、ゲットウの各抽出物のすべてに消臭効果を有し、濃度が高いほど強い消臭力を示した。

3. 2. 1 水抽出物の消臭力

80°Cで加熱抽出した各部位の水抽出物は、40mg、30mgの高い濃度条件では、茎部が、葉部や根莖部よりも強い消臭力を保持しており、濃度の低い10mg、4 mgの条件では、葉部の消臭力が茎部よりも若干強い傾向を示した。すなわち、茎部40mg、30mgの消臭力は各々65%、56%を示し、これに対して、葉部は55%、52%と低く、また低濃度の10mg、4 mgの茎部では消臭率25%、11%に対して葉部は各々39%、21%の高い消臭力を有していた。対照のSCCの消臭力は40mgで86%、30mgでは83%を示し、いずれも同じ濃度の各抽出物よりも高い消臭力を示した。

3. 2. 2 50%エタノール抽出物の消臭力

50%エタノール抽出物は、水抽出物よりも、茎部と葉部の各濃度において全般的に強い消臭力を有していた。抽出物の消臭力は、葉部が最も強い消臭力を示し、40mgで66%、30mgで60%を示し、水抽出物の茎部40mgとほぼ同じ値を示した。50%エタノール抽出物の特徴は、低濃度においても消臭力が強いことで、水抽出物の茎部10mgに対しては1.8倍、4 mgでは3.5倍の高い値を示した。SCCの消臭力を100%とすると、葉部40mgはSCCの78

表2 水抽出部の消臭率(%)

部位	抽出物重量			
	40mg	30mg	10mg	4 mg
葉部	55	52	39	21
茎部	65	56	25	11
根莖部	49	46	29	19
SCC	86	83	70	49

表3 50%エタノール抽出物の消臭率(%)

部位	抽出物重量			
	40mg	30mg	10mg	4 mg
葉部	66	60	45	37
茎部	62	53	46	38
根莖部	50	44	26	24
SCC	85	82	70	48

表4 エタノール抽出部の消臭率(%)

部位	抽出物重量			
	40mg	30mg	10mg	4 mg
葉部	44	41	38	27
茎部	55	52	38	20
根莖部	30	28	24	19
SCC	85	83	70	48

%、30mgでは71%を示し、また茎部40mgでは73%、30mgでは63%を示し、その消臭力は比較的強いことが分かった。10mg、4mgの低濃度でもS C Cよりも低いものの、水抽出物に比較して高いことが分かった。

3. 2. 3 エタノール抽出物の消臭力

エタノール抽出物は、4mg、10mgの低濃度では水抽出物とほぼ同じか若干強い消臭力を有しているが、40mg、30mgでは、水、50%エタノールの各抽出物よりも全般的に低い消臭力を示した。エタノール抽出物のなかで最も高い消臭力をもつ茎部でも、40mgで55%、次に高い葉部でも44%しか示さず、他の水、50%エタノールの各抽出物よりも7%以上の低い値を示した。

3. 3 タイリングットウ抽出物の全ポリフェノール含有量

植物の消臭に関する成分として、ポリフェノール類がよく知られており、緑茶の消臭効果はポリフェノール類のカテキン類が主成分で、茶乾物中に10~18%程度存在している⁹⁾といわれている。タイリングットウの消臭効果もポリフェノール成分の関与が考えられるため、全ポリフェノール含有量を測定した。結果を表5に示す。

各部位の水および50%エタノール抽出物の全ポリフェノール量は、両者とも葉部に多く、根莖部や茎部に少ない傾向が認められ、50%エタノールの葉部には27.5%の高い割合で存在し、根莖部と茎部には11.2%、9.2%の低い割合を示した。水抽出物では葉部が15.4%、根莖部7.1%、茎部が5.3%を示した。

表5に示す全ポリフェノール含有量は、抽出物に占める割合であって、タイリングットウの各部位に占める割合ではないので、緑茶とは単純には比較できないが、少なくともタイリングットウにはポリフェノールが多く存在していることがわかる。このことはポリフェノールが消臭性に何らかの形で関与している可能性が考えられる。

なお、エタノール抽出物の全ポリフェノールは溶解性等の問題により、本測定法では測定できなかった。

表5 タイリングットウ抽出物の全ポリフェノール含有量(%)

部位\溶媒	水	50%エタノール
葉 部	15.4	27.5
茎 部	5.3	9.2
根莖部	7.1	11.2

4. 考 察

タイリングットウ各部位の抽出には、人体に無害の溶媒として水とエタノールおよびその混合物を使用し、その抽出効果を検討した。その結果、50%エタノールを使用すると、各部位の収率は高くなり、水、エタノールの順に収率が低く、特にエタノールの収率が低いことが分かった。したがって収率を高くするには50%エタノールを使用することが必要であるが、溶媒コストや消臭成分の濃縮や分離抽出効率を考慮すると、タイリングットウの抽出には、水による抽出が最も適当と考えられる。

抽出物の消臭力については、対照のS C Cよりも消臭効果が高い抽出物は認められなかったが、抽出物の中で最も高い消臭力を示した50%エタノールの葉部抽出物は、40mgではS C Cの約77%、

30では71%、また水の茎部抽出物は40mgでS C Cの76%、30mgで67%の消臭力を保持しており、タイリンゲットウはある程度の消臭力を持っていることがわかった。

消臭力の強い抽出物を得るには、3種類の溶媒のうち、エタノールの抽出物が他の溶媒の抽出物よりも低い消臭力を示すことから、エタノールによる抽出は不適当であり、水か50%エタノールを使用することが妥当と考えられる。また、各部位を個別にみると葉部、茎部、根莖部のうち、葉部の消臭成分を抽出するには50%エタノールを使用し、茎部の抽出には水が良好であることがわかる。根莖部については、どの溶媒抽出物においても消臭力が低い値を示すので、根莖部には消臭成分が少なく、葉部および茎部に消臭成分が多く含まれているものと考えられる。

バラ科植物の抽出液について、安田らは、水、50%エタノール、エタノールのうち、水および50%エタノール抽出液に優れた消臭効果を示したと報告している。⁴⁾このような傾向は本実験においても同様な結果が認められた。

各溶媒による抽出率と消臭力の関係をみると、収率が高く、消臭力が弱い根莖部、収率は低いが消臭力が強い茎部、収率が高く、消臭力も強い葉部があり、収率と消臭力には一定の関係は認められなかった。

植物の消臭に関する成分として、各種のハーブ類の精油成分によるCH₃SH等の悪臭成分の消臭が報告されている。¹⁰⁾タイリンゲットウの場合も消臭効果に精油成分が関与していることが考えられるが、タイリンゲットウを採取後、1週間以上の乾燥処理と粉碎工程、さらに粉碎物の3時間80°C加熱抽出を行うことにより、精油成分は揮散し抽出物に精油成分はほとんど含まれていないものと考えられるため、精油成分が消臭に関与しているとはほとんど考えにくい。

これまでに、緑茶や柿タンニンに含まれるポリフェノール類が消臭を示すことが報告されている^{3) 11)}。タイリンゲットウに含まれるポリフェノールは、消臭性と何らかの関連があると思われるが、葉部と茎部のポリフェノール含量をみると、両者の全ポリフェノール含有量の大きな差の割には、消臭力の差が小さく、全ポリフェノール量だけでは消臭効果の説明は困難である。しかし、全ポリフェノールは各抽出物に5.3~27.5%も含まれ、タイリンゲットウに多く含まれる成分のひとつであり、ポリフェノールは少なくとも消臭性に関与していることが示唆される。今後はポリフェノールと消臭効果との関連性を検討する必要がある。

5.まとめ

タイリンゲットウの用途開発の一環として有用成分を検索するために、葉部、茎部、根莖部の各部位を水、50%エタノール、エタノールの3種類の溶媒で抽出し、得られた抽出物の濃度2μg/mlのCH₃SHに対する消臭力を測定した。その結果以下のことが分かった。

①タイリンゲットウの各部位の抽出率は、水、50%エタノール、エタノールのうち50%エタノールが最も高く、次いで、水、エタノールの順であった。部位別では各溶媒とも葉部と根莖部が高く、茎部はいずれの溶媒でも低い値を示した。50%エタノールの抽出物が葉部と根莖部が同じ18.5%の高い値を示した。

②ゲットウ各部位の抽出物の消臭力を測定した結果、すべての抽出物に消臭効果が認められた。

特に葉部の50%エタノール抽出物と茎部の水抽出物に優れた消臭効果が認められ、各40mg抽出物の消臭力は、対照のS C Cに対して各々約78%、76%の消臭力を保持していた。

③水、50%エタノールの各抽出物のうち、50%エタノール抽出物の全ポリフェノール含有量が高く、葉部に27.5%含まれ、消臭率が比較的高かった茎部は9.2%の低い値を示した。
本研究で得られたゲットウの消臭力に関して特許出願中である。

6. 文 献

- (1) 津志田簾二郎、鈴木雅博、黒木恆吉、日本農芸化学会誌、Vol.41, No.9, p 611~618, 1994
- (2) 菊崎泰枝、月刊フードケミカル、No.3, p 49~p 53, 1995
- (3) 月刊フードケミカル、No.12, p 73~p 92, 1993
- (4) 常田文彦、石川正夫他、日本農芸化学会誌、Vol.58, No.6, p 585~589, 1984
- (5) 沖縄県平成6年度版 環境白書、p 102, 1995
- (6) 安田英之、宇井美樹、日本農芸化学会誌、Vol.66, No.10, p 1475~1479, 1992
- (7) 池間洋一郎、比嘉三利、沖縄県工業試験場研究報告、第21号、p 11~15, 1993
- (8) 中林敏郎、日本食品工業学会誌、Vol.15, No.2, p 74~78, 1968
- (9) 富田 熊、月刊フードケミカル、No.9, p 110~p 115, 1991
- (10) 西田耕之助、東高志、P P M. Vol.7, No.7, p 16~20, 1984
- (11) 月刊フードケミカル、No.11, p 96~p 104, 1990

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098) 929-0111

F A X (098) 929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに
ご連絡ください。