

Title	環境にやさしい抽出法の学生実験への導入： ショウノウ単離と機器分析による同定
Sub Title	Introduction of green (low environmental hazard) extraction procedure to the student experiment : isolation of camphor and identification with instrumental analysis
Author	大石, 毅(Ōishi, Takeshi) 久保田, 真理(Kubota, Mari)
Publisher	慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会
Publication year	2019
Jtitle	慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of natural science). No.66 (2019. 9) ,p.19- 32
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	研究ノート
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20190930-0019

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

環境にやさしい抽出法の学生実験への導入 —— ショウノウ単離と機器分析による同定 ——

大石 毅*・久保田真理*

Introduction of Green (Low Environmental Hazard) Extraction Procedure to
the Student Experiment: Isolation of Camphor and Identification with Instrumental
Analysis

Takeshi OISHI and Mari KUBOTA

1. 要旨

化学実験が抱える問題点のひとつに環境負荷が挙げられる。とくに、有機化学実験において使用する有機溶媒の多くは取り扱いに配慮が必要であり、可能な限り使用しないことが望ましい。このような背景から、我々は環境にやさしい化学実験の開発に取り組んでいる。本研究では、環境負荷の低い手法で楠葉からショウノウを抽出し、単離精製したのち機器分析で同定する実験を検討し、学生実験で実施することを想定した設計をおこなったので、ここに解説する。

2. 序文

通常、有機化学実験は有機溶媒の使用を伴う。有機溶媒の性質を体験的に学ぶには、実際に使用することが最も効果的であることは言を俟たない。しかしながら、昨今、化学実験が抱える問題点のひとつとして環境負荷が大きく取り上げられている。とくに、学生実験は大人数で実施することから、実験廃棄物の総量は個人研究の比ではない。したがって、実験で排出される廃棄物の種類およびその量には配慮が必要である。環境への排出が厳しく制限される重金属や一部の有機溶媒を用いる実験は、代替物質へ移行あるいは実験テーマそのものを変更せざるを得ない。また、新しい実験テーマの開発においては、将来にわたって持続可能 (sustainable) なものにすることも重要な課題である。

* 慶應義塾大学医学部化学教室 (〒 223-8521 横浜市港北区日吉 4-1-1) : School of Medicine, Keio University, 4-1-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223-8521, Japan. [Received April 10, 2019]

3. 従来の実験テーマと問題点

過去に医学部化学実験では、紅茶葉からカフェインを抽出・単離する、という実験をおこなっていた。具体的には、市販のティー・バッグ5袋から熱湯で煮出した紅茶液を、分液操作により有機溶媒で抽出したのちエバポレーターを用いて溶媒を留去し、減圧下で加熱して昇華精製する、という手順をふむ¹⁾。このとき有機溶媒に塩化メチレン（ジクロロメタン）を使用するが、これは「特定化学物質」として排水中の許容濃度が $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 未満²⁾と厳しく規制されている。実験中に使用した溶媒はすべて実験廃液として回収・一部をリサイクルし、さらに流水洗浄前の予備洗浄液も3回まで回収することを徹底した。しかし、3次洗浄までおこなっても許容濃度にはならず、器具に残存する極微量の溶媒を予備洗浄の繰り返しで基準濃度未満まで希釈するのは非常に困難であることが調査から明らかになった³⁾。また、突発的なアクシデントによって排水に漏洩する事態を避けるためにも、有害な溶媒はできる限り使用しないことが望まれる。

そこで、いくつかの有機溶媒を用いて代替品の検討をおこなった。酢酸エチルでの抽出は雑多な不純物を含む粘濁な残渣が得られてしまい、昇華精製に支障があった。ジエチルエーテルおよびt-ブチルメチルエーテル（MTBE）では抽出能が低く、十分な量の目的物を得ることができなかった。クロロホルム（トリクロロメタン）は塩化メチレンと同程度の抽出効率を示したが、水道法で「要監視項目」に指定⁴⁾されており、水質環境保全の観点からも継続的な使用は好ましくない。以上のような理由から、従来のテーマに代わる天然有機化合物の分離を軸とした実験を開発することにした。

4. 実験内容の変更

新しいテーマとして、ショウノウの抽出を検討した。ショウノウは日本各地に植生する楠の枝や葉に含まれ、古来より防虫剤として家庭で用いられてきたほか、防腐剤や香料、医薬品成分、可塑剤などとしてさまざまな分野で幅広く利用されている⁵⁾。慶應義塾大学の日吉キャンパス内にも多数の楠が植えられていることから、素材の調達には都合がよい。図1にショウノウの構造を示す。

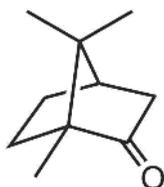


図1. ショウノウの構造

はじめに、カフェイン抽出と同様の手順でショウノウが得られるかどうかを試みた。裁断した楠葉に熱湯を注ぎ、溶液を放冷してから分液操作により有機溶媒（ジエチルエーテル）で抽出した。溶媒を留去すると淡黄色の粉末残渣が得られ、これを昇華精製すると清涼臭のある白色ロウ状固体がごく微量回収できた。各種分析結果からこの固体はショウノウと同定された。しかし、粗製品を加熱したときに褐色ペースト状となって昇華を妨げるためか収量の再現性が乏しく、これは粗製品の量が多いときほど顕著であった。また、残渣が器具に固着して洗浄困難になるなど一部の操作にも不都合があった。精製の前段階に予備的な処理をおこなうなど検討の余地はあるが、実験手順をいたずらに増やすことなく、かつ、実験者の技能によらず十分量のショウノウを回収できるような汎用実験としてデザインすることが望ましい。

問題点の解決および実験手順の簡便化を図るために、抽出操作の検討をおこなった。ショウノウは水溶性が低く蒸気圧が高いため、楠葉や枝の水蒸気蒸留で回収できることが知られており、実験室レベルから工業的規模までさまざまなスケールで実施されている。

一般には水を煮沸して水蒸気を発生させ、楠葉に通じることで得られる水とショウノウの混合蒸気を冷却して凝縮固化する。学生実験ではこれを参考に、水と楠葉をそれぞれ別に充填した容器を連結して加熱する手法⁶⁾が用いられる。この装置で水蒸気蒸留を試みたところ、ショウノウを回収することができた。このとき、葉を入れた容器は十分に加熱することで蒸気のみを充満させ、液体は存在しないことが理想的である。しかし、過度に熱すると楠葉が焦げ付くため、加熱を調節して容器全体を一様な高温状態に維持することは難しく、フラスコ底部には水溶液が徐々に溜まってきた。工業的には、沸騰水窯の上に楠葉を充填した蒸籠を重ねる^{5a)}ことで蒸気のみが楠葉を通過するよう設計されており、これを模した実験室向けの簡便な蒸留装置⁷⁾も開発されている。ただ、実際には楠葉を入れた容器内の半量程度まで液体が存在しても、ショウノウの回収量にほとんど影響しないことがわかった。

そこで、楠葉と水を同じ容器で加熱してショウノウを回収できるかどうか、さらなる手順の簡便化を検討した。ショウノウの水溶性は低く（室温で 100 g 水溶液に 0.17 g⁸⁾まで溶解）、楠葉が完全に液体中に浸っていると他の水溶性成分が主に溶け出してショウノウの抽出を妨げる恐れもある。水量は容器の 1/3 程度にとどめて上部空間に楠葉を充填することで水蒸気蒸留の環境を整えることにした。また、調圧用の安全管（容器上端より 30 cm 長）を接続して蒸留容器の内圧をほぼ一定に保った。なお、実験効率を上げるために、あらかじめ電気ポットで準備した 98°C の熱湯を用い、容器の露出部分を保温用の布で覆った。沸騰石は、裁断した葉片がその代用となるため不要である。

発生した蒸気を冷却する際、リービッヒ冷却管など汎用のガラス製品に冷却水を通水して使用すると、管内でショウノウが析出して流路をふさぐ恐れがあった。空冷のままでも、長い冷却管では微量の析出が認められた。析出固体は少量の溶媒で溶解して回収する手法もあるが、可能な限り有機溶媒を使用しない実験設計を優先したい。そこで、ガラス製の冷却管を使用せずシリコンソフトチューブで蒸気を導き、終端の容器内で冷却して凝縮析出させた。蒸気の流路を短め（30 cm）にすれば、管内での析出を防ぐことができる。熱蒸気が通過するシリコン

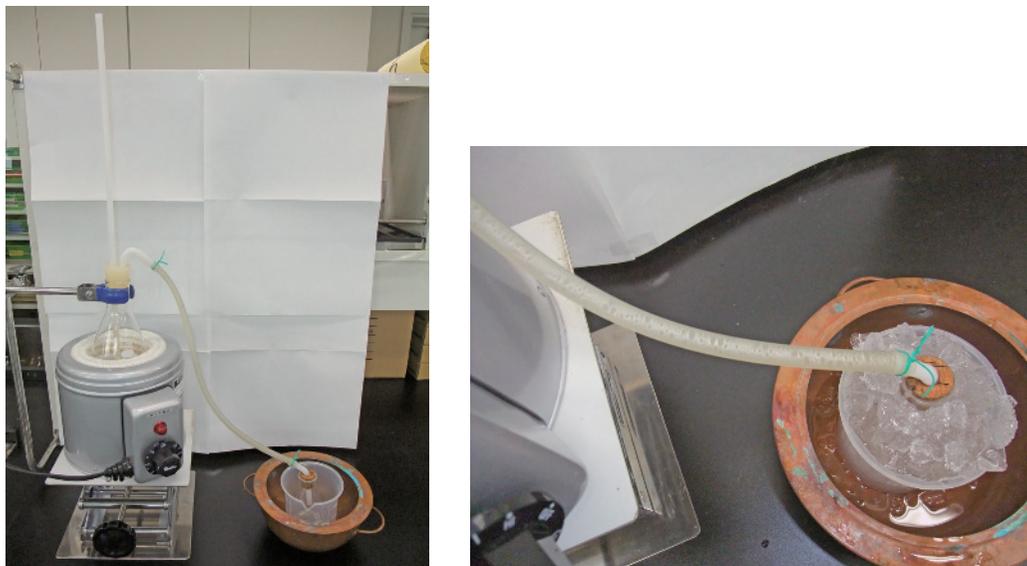


図2. 蒸留装置の構成（左）と終端容器の冷却（右）

チューブについては、折れ曲がると流路がふさがり、内圧の上昇につながる恐れがあるため注意が必要である。終端容器の冷却には持続時間の長い保冷剤などを使用することも可能であるが、実際には氷水浴でおこなうこととした。継続的に氷を補充し続けることで常に状態を確認させるので、自然と「蒸留中にその場を離れてはならない」という意識付けにつながる。また、終端容器の蓋には切れ込みを入れたコルク栓を用いて蒸気の散逸と過剰な内圧上昇を防ぐとともに、容器内の管が溶液に接触しない程度に長さを調節して放冷時の逆流防止を図った。

なお、蒸留中は留出温度の監視が推奨されるものの、水蒸気蒸留の留出温度はおおむね100℃程度であることがわかっており（アルコール温度計での実測94-97℃）、器具の接続部を最小限にとどめるため温度計の接続は割愛した。図2に装置の構成と冷却の様子を示す。

終端の容器にはシャーベット状の白色固体を含む無色の留出液が得られたので、吸引濾過により固体のみを濾別した。濾液には油状成分がほとんど認められなかった。一般的な楠の水蒸気蒸留では葉だけでなく枝や幹も活用するため、同時に精油成分としてさまざまなテルペン類も留出する⁵⁾ことが知られている。また、楠の樹齢や部位によって含まれる成分の割合は異なり、葉はショウノウの含有率が約1%^{5b)}と最も高く、他の部位はショウノウよりも精油成分の含有率が高い。本実験ではキャンパス内の定期伐採によって生じた枝付きの葉を使用した。前処理で小枝を除くことにより精油成分の留出量を減少させた。

粗製品の精製は、図3に示す簡易昇華装置を用いて160℃の加熱でおこなった。この装置は、シャーレに時計皿をかぶせてホットプレート上で加熱する簡単なもので、減圧下の環境にする必要がなく、時計皿は空冷で十分である。加熱が長時間になると時計皿の温度も上がって析出固体が徐々に失われるため、シャーレ底部の固体が消失した時点で放冷すればよい。粗製品を



図3. 簡易昇華装置

昇華すると時計皿とシャーレ内側壁面に白色の固体が付着した。これを薬匙で掻き落とすと、光沢のある白色ロウ状粉末が得られた。

以上の手順を経て、有機溶媒を用いることなく楠葉からショウノウを単離することができる。この実験を、国内外の高校生を対象とした実験体験プログラム⁹⁾で実施した結果、20 gの楠葉から80～220 mgのショウノウが回収できた。すなわち、実験者の技量にかかわらず十分な量のショウノウを回収できる実験が設計できたことを確認した。

5. 機器分析による同定

単離したショウノウの同定について検討した。ヒドラジン誘導体を用いたカルボニル化合物の定性分析¹⁰⁾も有効であるが、機器分析を活用して構造確認をおこなうことは教育上の意義も大きい。

現在、医学部化学実験で実施可能な機器分析はGC/MS(ガスクロマトグラフィー/質量分析)、HPLC(高速液体クロマトグラフィー)、IR(赤外)分光および融点測定である。ショウノウは昇華性でその昇華速度が速く、融点も178°C¹¹⁾と高いことから融点測定は不向きであると判断した。GC/MSとHPLCはいずれもカラムクロマトグラフィーであるが、原理は異なるため両立してもかまわない。しかし、分析に要する時間を検討したところGC/MSは1回の測定サイクルに20分以上かかり、授業時間内に複数のグループが測定することは現実的でない。そこで、HPLCとIRの両方で相補的に同定をおこなうこととした。

5-1 HPLC(高速液体クロマトグラフィー)

まず、市販品を用いて保持時間の確認と溶離液の検討をおこなった。分析カラムには逆相系のODSシリカゲルを使用し、検出波長は報告された紫外極大吸収¹²⁾を参考に289 nmとした。

逆相系の溶離液は水と有機溶媒を組み合わせたものが、人体毒性と環境負荷の両面を鑑みて有機溶媒にはエタノールを用いることにした。また、1回あたりの所要時間を短くできれば、複数の試料を用いて抽出や精製の経過を観察することができると考え、分析時間5分、保持時間3～4分を目安とした。検討の結果、3.5分で溶出されるエタノール：水＝7：3の溶離液を採用した。

続いて測定試料を選別した。候補としてはA) 抽出中の蒸留フラスコ内溶液、B) 抽出放冷後の蒸留フラスコ内溶液、C) 初留液、D) 蒸留中の留出液、E) 吸引濾過後の濾液、F) 濾別した粗製品、G) 昇華精製品とH) 市販品、が挙げられる。このうち、分岐のないフラスコから蒸留中に試料を採取することは容易でないためAは除外し、残る試料を溶離液で希釈してHPLC分析をおこなった。

Bは保持時間2分以前に大きなピークが複数検出されたもののショウノウとおぼしきピークは観測できず、蒸留後の残留液は親水性成分を多く含むが、ショウノウはほとんど含まれていないことがわかった。

C～Eは保持時間3.46～3.51分にそれぞれ1本のピークを検出したほか、保持時間1.30～2.85分に複数のピークが現れた。興味深いことに、留出液中の成分組成は蒸留中ほとんど変化しないことが確認された。また、3.6分以降にはピークが観測されず、留出液にはショウノウよりも疎水性の高い成分が含まれないことを示唆している。

F～Hは3.46～3.48分にショウノウの存在を示すピークが検出され、Fでは検出限界未満の微小ピークがベースラインの乱れとして現れた。昇華精製の前後で顕著な差が認められなかったため、より混合物が多く含まれる留出液のほうが精製前のサンプルとしてふさわしいと考えた。これと最終的な昇華精製品ならびに対照試料（市販品）を比較できれば十分である。

以上の検討より、実験時間内におこなうHPLC分析の試料は次の3種類とした。i) 蒸留中の留出液（採取のタイミングは任意）1 mLに溶離液1 mLを加えたもの、ii) 昇華精製したショウノウ3 mgを溶離液4 mLで希釈したもの、iii) $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 標準試料溶液（市販品61 mgを溶離液20 mLに溶解し、さらに4倍希釈したもの）。各試料濃度はii) とiii) が同一となるようにし、i) はショウノウのピーク強度がii) , iii) と同程度になるようにした。図4～図6にi) ～iii) のHPLCクロマトグラムを示す。

検出ピークと面積を表1にまとめた。成分ごとに吸光係数が異なるので、単純にピーク強度（面積）比を濃度比に換算することはできない。よって、本実験ではピークの定量はおこなわず、定性的な比較にとどめることとした。ただし、測定条件が同じであれば各試料に含まれるショウノウは定量が可能である。実際、ii) とiii) は同一濃度なので、ピーク強度もほぼ一致した。標準試料のピーク強度をもとに計算すると留出液中のショウノウ濃度は100 g水溶液中に0.16 g程度であり、溶解度⁸⁾からおおむね冷時の飽和濃度となっていることがわかる。なお、1.78～1.79分のピークは溶媒先端に由来するが、留出液は試料の溶媒組成（水の割合）が異なるため吸収が負に振れている。

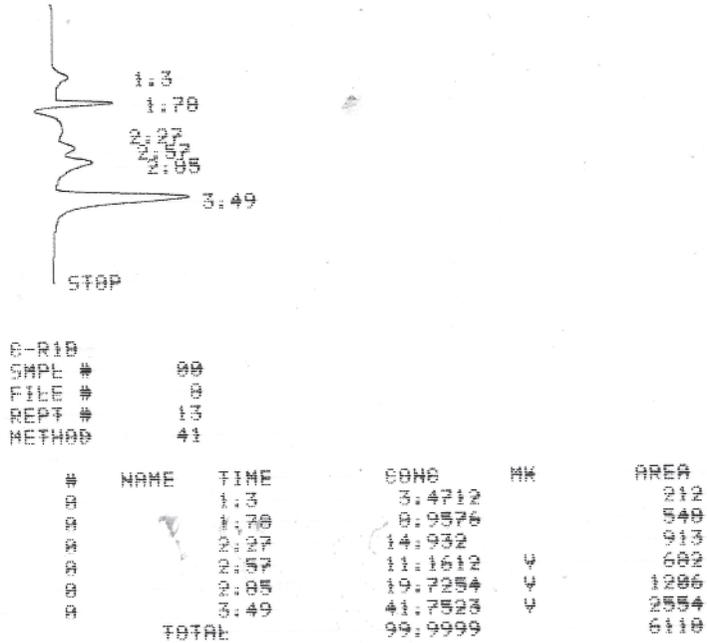


図4. 留出液 i) の HPLC クロマトグラム

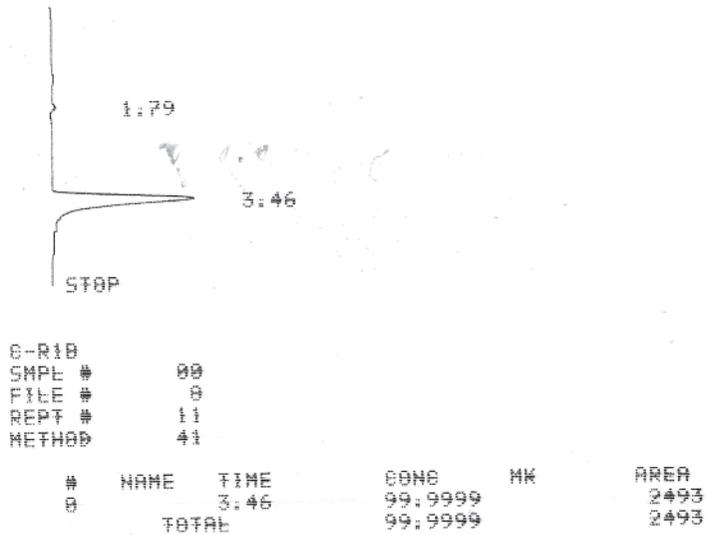


図5. 昇華精製品 ii) の HPLC クロマトグラム

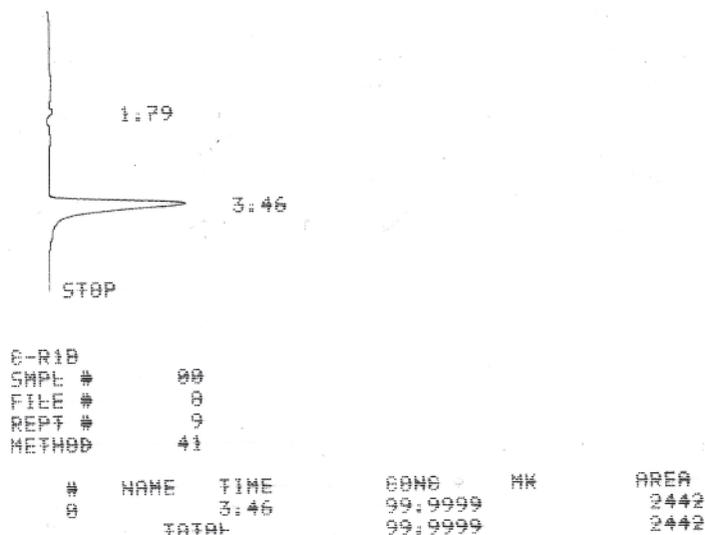


図 6. 標準試料 iii) の HPLC クロマトグラム

表 1. HPLC 検出ピークの保持時間 T_R と面積

i) 留出液		ii) 精製品		iii) 標準試料	
T_R / min	面積	T_R / min	面積	T_R / min	面積
1.3	212				
1.78	540				
2.27	913				
2.57	682				
2.85	1206				
3.49	2554	3.46	2493	3.46	2442

機器分析は 1 台の分析装置で 1 グループしか測定できず、それが終了するまで次の分析を開始できないという問題がつかまとう。本実験では留出液を任意の時点で採取できるため、装置使用のタイミングをずらすことができ、混雑緩和にもつながる。

5-2 IR (赤外) 分光

測定は試料調製が最も容易な液体でおこない、光路長 0.1 mm の試料セル (窓材 NaCl) を使用することとした。ショウノウはアルコール、アセトン、エーテル、ベンゼン、ハロゲン化炭化水素 (クロロホルム、四塩化炭素) 等に可溶であるが、特性吸収帯に大きな吸収を示す官能基をもたない溶媒が好ましい。本実験では試料調製時の扱いやすさも考慮し、毒性はあるが揮発性の低い四塩化炭素を選択した。データは波数域 $4000 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ で透過率を測定し、

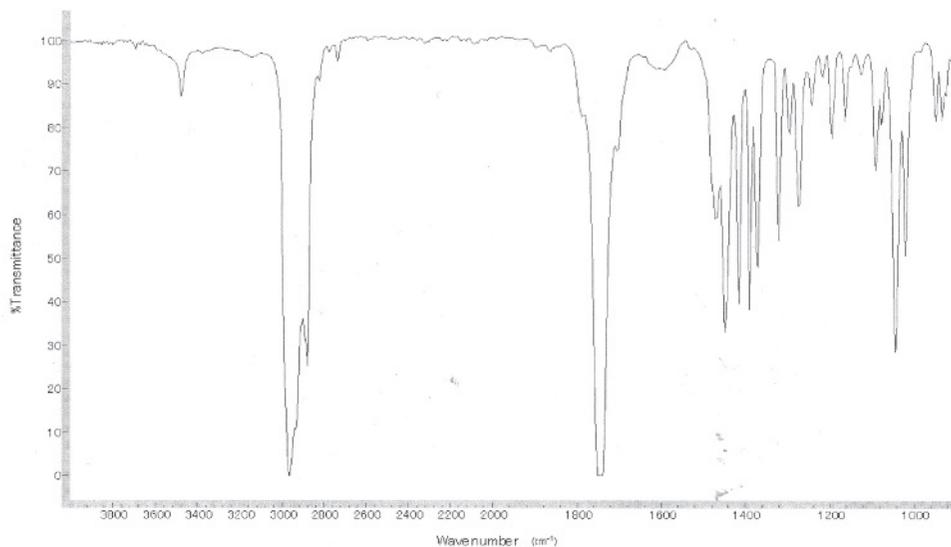
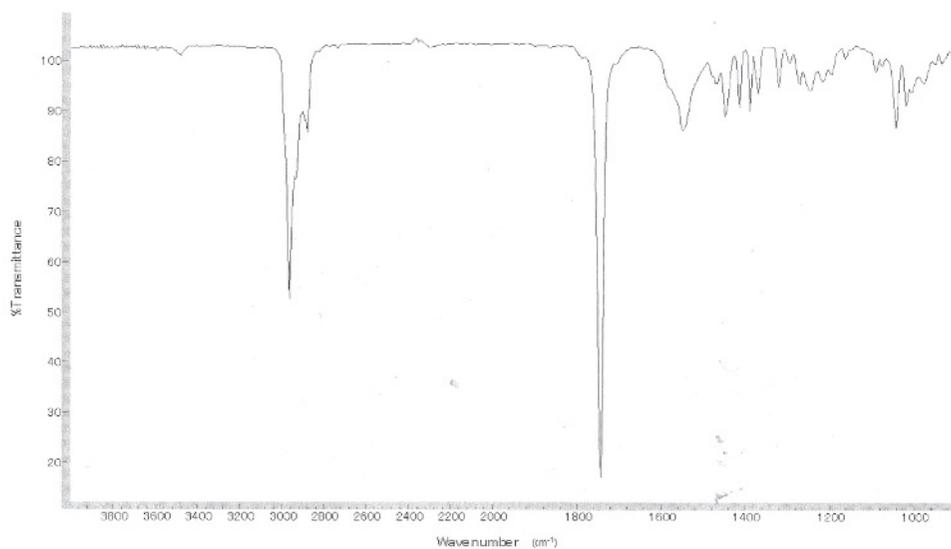
図7. 市販品 ($0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) の IR スペクトル

図8. 標準試料の IR スペクトル

溶媒との差スペクトルとして出力した。

市販のショウノウ 61 mg を四塩化炭素 0.5 mL に溶解し、 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ の溶液を調製して測定した結果を図7に示す。報告されたスペクトル¹³⁾と比べてよい一致を示した。

解析に支障のない最低限の濃度を検討したところ、 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ で図8に示すスペクトルが得られ、解析に十分であることがわかったので、これを標準試料とした。同じ濃度で、実験により得られた昇華精製ショウノウの測定結果は、図9のようにほぼ同一のスペクトルとな

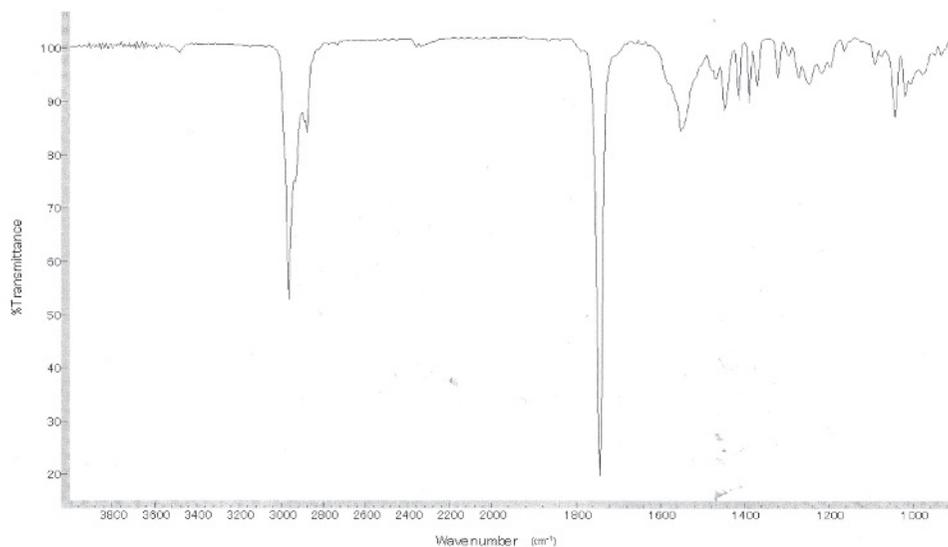


図9. 昇華精製品の IR スペクトル

表2. 昇華精製品の IR スペクトル解析結果

波数/cm ⁻¹	2960	2940	2875	1745	1455	1410	1390	1365	1022
透過率/%	61	80	88	28	91	91	91	93	91

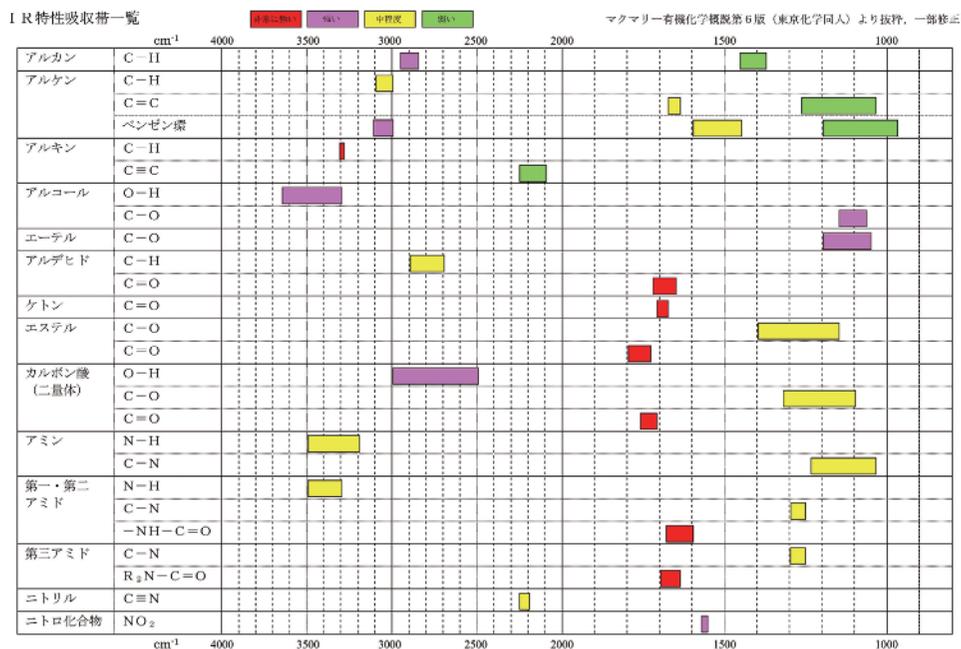
った。表2にその解析結果を示す。2960–2875 cm⁻¹のC–H吸収、1745 cm⁻¹のC=O吸収が明確に判別でき、ショウノウの構造を反映している。指紋領域の一致度もきわめて高い。なお、2360–2335 cm⁻¹には環境中の二酸化炭素、1590–1550, 1280–1180, 1020–970 cm⁻¹には溶媒由来のピークが重なるため、標準試料と完全には一致しない場合がある。

実際の学生実験においては、各自が単離した試料のみIRを測定し、事前に用意しておいた標準試料スペクトルと比較させることとした。解析の手引きとなるよう、文献¹⁴⁾記載の帰属表を視覚的な図に編集した資料も作成した。これを図10に示す。

以上の機器分析は、1サンプル当たりの所要時間がHPLC、IRとも5分程度である。HPLCは1グループあたり3試料の測定をおこなうとすれば、90分で6グループに対応できる。実際に大学1年生の学生実験で実施したところ、抽出実験（準備・解体等を含む）と機器分析の両方を実際の授業時間（90分×2時限）内に終わることができた。

6. 結論と今後の展望

有機溶媒を極力使用せず、環境負荷の低い簡便なショウノウ抽出実験を設計した。これを大学1年生の学生実験および高校生を対象とした実験体験プログラムで実施し、技術の習熟度に



IRスペクトル解析のてびき

- 検出された針状～山型の図形を「ピーク」と呼称する。
- チャートの横軸は波数 cm^{-1} (1 cm すなわち 10, 000 μm 中に存在する波の数)。エネルギーは波数に比例する。
 - 4000 ~ 1500 cm^{-1} の範囲は「特性吸収帯」と呼ばれ、官能基ごとに特徴的な吸収がほぼ一定の位置に現れる。
 - 1500 cm^{-1} 以下の領域は種々の結合吸収が複雑に混ざるため解析には向かないが、構造のよく似た有機化合物でもわずかな違いが敏感に現れる。各化合物に独特な吸収パターンであることから「指紋領域」と呼ばれ、化合物の同定に役立つ。
- チャートの縦軸は透過率%。本実験では対照試料(四塩化炭素)との差スペクトルを測定している。
 - ピークはベースラインを透過率 100% として下ほど吸収が大きいことを示す。ベースラインよりもピークが上になる原因は、溶媒との差、試料室環境の時間的な変化、ノイズなどによる(ここでは無視してよい)。
 - 化学結合の種類によって吸光係数が異なるため、ピーク強度は絶対的な数値ではない。また、結合の個数などに基づく定量情報としては得られないので、相対的な目安と考えること。
- 化合物の構造に存在する結合は対応する特性吸収が現れる。逆に、吸収が存在しなければその構造が存在しない。
 - 特性吸収帯一覧は、一般的な結合に対する典型的なものを示した。共役多重結合や小環状構造、水素結合など、結合の様式が大きく変化する場合には必ずしも一致しない(例: アルケンとベンゼン環を比較してみよ)。

図 10. IR スペクトル解析用資料

よらず十分量のショウノウが単離できることを確認した。本実験では 20 g の楠葉を使用して
いるが、これは楠葉のショウノウ含有率を 1%^{5b)} として 200 mg 程度の回収量を想定したため
であり、スケールを少なくとも半分に縮小しても問題はないと考える。

単離した目的物は、機器分析 (HPLC および IR) によって比較的短時間で同定することができた。ショウノウを水蒸気蒸留で抽出したあと、複数のグループが機器分析をおこなっても試料調製および後始末を含めてすべての作業が約 2 時間半で完結し、90 分×2 時限をあてがう学生実験に組み込んで実施可能であることを確認した。

一方で、HPLC の検出ピークはまだすべて同定できていない。また、単離したショウノウの臭気は市販品と比べてやや柔らかく、きわめて微量な香気成分が残留している可能性がある。今後は標品化合物との照合やにおい分析を含めた詳細な検討が必要である。

実験廃棄物は、抽出実験から含水楠葉 64 g (自然乾燥後 18 g) と水溶液 (蒸留残液および濾液) 約 150 mL, 分析実験から含水エタノール 23 mL と四塩化炭素 2 mL (いずれも使用後の溶媒洗浄を含む) が発生した。現在はすべて回収しているが、抽出実験の廃棄物はいずれも楠葉成分以外の物質を含まないため、固体は通常の可燃ごみとして、液体は生活排水として処理できる。分析実験は有機溶媒の使用を避けたいが、IR 測定は錠剤成型法または全反射 (ATR) 法でおこなえば溶媒が不要となるので、改良の余地はあろう。また、今後は水蒸気蒸留も現行のような大型の器具を使用せず、分析実験に必要な量を確保できる水準までマイクロスケール化し、さらなる改良により持続可能な学生実験テーマの確立をめざしたい。

7. 実験の部

水蒸気蒸留の加熱はマントルヒーター AFR-3 (大科電器製) でおこなった。

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) は、分析カラム Inertsil[®] ODS-4 (粒径 5 μm, 内径 4.6 mm, 全長 150 mm; GL Science 製) をカラムオープン CTO-10 Avp (島津製) で 40°C に維持した。移動相 (エタノール: 水 = 7:3) 流量は送液ユニット LC-6 A (島津製) で毎分 1.0 mL とした。試料の注入量は 10 μL (Hamilton 製 50 μL マイクロシリンジを使用), 検出は紫外可視検出器 SPD-2 A (島津製) により 289 nm でおこなった。エタノールは純正化学特級 (99.5)・高速液体クロマトグラフィー用を使用した。

赤外 (IR) 吸収スペクトルは、液体試料用セル (窓材 NaCl, 光路 0.1 mm; 日本分光製) を用いて FT-IR 分光装置 Cary-630 (Agilent 製) で測定した。四塩化炭素は和光純薬特級・油分測定用を使用した。

ショウノウの標準試料は純正化学特級 *d*-カンフルを用いた。

実験日の室温は 18 ~ 20°C, 湿度は 46 ~ 64% であった。

7-1 ショウノウの抽出

摺り合わせのない 300 mL ナスフラスコに裁断した楠葉 20 g と 98°C の熱湯 200 mL を入れ、安全管 (容器上端より約 30 cm 長) と蒸気導出用の管を通したシリコン栓で蓋をした。なお、管にはポリプロピレン管 (外径 9 mm, 内径 7 mm) を使用した。シリコンソフトチューブで

氷水浴中の 100 mL 三角フラスコまで接続した。ジャッキアップしたマントルヒーター上で 30 分間加熱し、約 40 mL の留出液を集めた。吸引濾過により白色ロウ状固体を濾別し、濾紙にはさんで水分を吸収させた。この粗製ショウノウ 410 mg を常圧下 160°C で昇華精製し、白色粉末を 330 mg 回収した。(所要時間 65 分)

7-2 ショウノウの HPLC 分析

水蒸気蒸留で得られた留出液を 1 mL 採取し、溶離液 (EtOH : H₂O = 7 : 3) 1 mL を加えて希釈した。また、昇華精製したショウノウ 3.0 mg を精秤し、溶離液 4 mL に溶解した。標準試料として、市販品 61 mg を溶離液 20 mL に溶解し、さらに 4 倍希釈したものを調製した。各試料の 10 μL をマイクロシリンジで注入した。(所要時間 20 分)

7-3 ショウノウの IR 分析

昇華精製したショウノウ 6.0 mg を精秤し、分光測定用の四塩化炭素 0.5 mL に溶解した。このうち約 0.2 mL を注射筒で分取して測定用液体セルに注入した。まず、四塩化炭素のみをブランク試料としてバックグラウンドを測定したのち、続いてショウノウ溶液のセルに交換して再度測定をおこない、差スペクトルとして出力した。(所要時間 10 分)

謝辞

本事業は、慶應義塾大学 自然科学研究教育センターの研究プロジェクト費から支援を受けた。

参考文献

- 1) 小林常利ほか (2006) 「平成 17 年度 慶應義塾大学 (日吉) 予算管理部門内調整費事業成果報告書『学生実習のための新しいプログラム開発 (II)』」, 33-76.
- 2) 環境省 web page 「一律排水基準」 <https://www.env.go.jp/water/impure/haisui.html>
- 3) 久保田真理, 大石毅 (2016) 「器具洗浄後の排水中の残留有機溶媒に関する調査」, 慶應義塾大学日吉紀要・自然科学 59, 15-20.
- 4) 環境省 web page 「水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について (通知)」 <https://www.env.go.jp/hourei/05/000106.html>
- 5) a) 伊藤寿和ほか (1998) 『日本農業書全集 53 農産加工 4』農山漁村文化協会, 396-431.
b) 矢野憲一ほか (2010) 『楠』法政大学出版局, 59-116.
c) 吉竹利文 (2012) 『香料植物』法政大学出版局, 196-238.
- 6) a) 日本化学会編 (2003) 『第 5 版 実験化学講座 I 基本操作 I』丸善, 185-188.
b) 慶應義塾大学理工学部化学科 (1992) 「化学実験第 II 天然物化学」, 1.

- 7) 熊谷隆至 (2013) 「簡易水蒸気蒸留装置を用いたにおい物質の分離」, 愛媛大学教育学部紀要, **60**, 167-173.
- 8) 日本化学会編 (1993) 『化学便覧 基礎編II』丸善, II-177.
- 9) S. Splatt ほか (2016) 「日本-スウェーデン高校生交流」, 慶應義塾大学日吉紀要・自然科学, **59**, 35-38.
- 10) O. L. Brady *et al.* (1926) “The use of 2:4-dinitrophenylhydrazine as a reagent for aldehydes and ketones”, *Analyst*, **51**, 77-78.
- 11) 日本化学会編 (1993) 『化学便覧 基礎編I』丸善, I-324.
- 12) a) NIST Chemistry Web Book. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=464482>
b) MERCK&Co., Inc.; THE MERCK INDEX 12th edition, 1779-1780 (1996).
- 13) NIST Chemistry Web Book. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C76222>
- 14) a) J. McMurry ほか著, 伊東椒ほか訳 (2007) 『マクマリー有機化学概説 (第6版)』東京化学同人, 432-433.
b) M. Hesse ほか著, 野村正勝監訳 (2000) 『有機化学のためのスペクトル解析法』化学同人, 35-50.