紫根抽出液の化粧品への応用

二子石 広 猛* 安 部 隆*

The Application of the Extractive of Lithospermi Radix for Cosmetic Formulation

Hirotake FUTAGOISHI* Takashi ABE*

This study was conducted for the purpose of introducing the active ingredient obtained from Lithospermi Radix into cosmetic formulation. The experiment was made on the method of extraction as well as the clinical evaluation. As the results, the effective substance is considered to be obtainable by macerating with isopropyl myristate. This extract has expectation of being effective to remedy of slight acne vulgaris and acute eczema.

1. 緒 言

紫根はムラサキ (*Lithospermum erythrorhizon*) [科名, ムラサキ科 (*Borraginaceae*)] の根部である。本植物は極東に分布していて, ヨーロッパに生育する西洋ムラサキ (*Lithospermum officinale*) に類似している。紫根は古来より漢方薬として有名であり, 紫雲膏の1成分である。皮膚科領域¹⁾では, 紫雲膏は外傷, 凍傷, 潰瘍, 火傷, 湿疹等に使用されていた。紫根は局方2部に記載の生薬である。薬理作用^{2,3)}として, 鎮痛, 抗炎症, 止血, 抗菌性等があるといわれている。紫根の有効成分

5,6,7)はナフトキノン誘導体である。これらは Table-1 に示した。有効成分シコニン [I] は黒田によって分離され, Brockmann⁸⁾ がアルカンナより分離したアルカニンの光学対掌体であることも知られている。紫雲膏をつくるには紫根を植物油や脂肪の混合物中へ 140°C で浸漬されるとされている⁴⁾。しかし, 抽出された有効成分

* 鐘ヶ淵紡績株式会社 化粧品研究所(神奈川県小田原市寿町 5-3-28)

* Kanegafuchi Spinning Co., Ltd. Cosmetic Laboratory, 5-3-28 Kotobuki-Cho Odawara-City, Kanagawa, Japan

Table-1 Naphthoquinone Derivatives

	R	
	(I) -H	Shikonin
	(II) -C OCH ₃	Acetyl-shikonin
	(III) -CO-CH	Isobutyl-shikonin
	(IV) -CO-CH=C	β · β -Dimethylacryl-shikonin
	(V) -CO-CH ₂ -C	β ·Hydroxy isovaleryl-shikonin
	(VI) -CO-CH ₂ -C	Teraeryl-shikonin

の安定性に関して、若干問題があるとされている⁴⁾。また、得られた抽出液を広範に化粧品に利用することも困難であった。化粧品に抽出液を適用するためには、化粧品原料である流動パラフィン、エステル、植物油 etc を利用するのが有利である。本研究は紫根の安定にして有用なる抽出液を得る目的で行なった。

2. 実験および実験結果

2.1 試 料

抽出剤として、市販の流動パラフィン（セイボルトー粘度—70）、ミリスチン酸イソプロピル、オリーブ油、ヘキサデシルアルコール、オレイン酸、スクワラン、ヒマシ油、ゴマ油を使用した。

2.2 シコニンの定量

文献⁷⁾公知の方法で得たシコニン抽出液中の含有シコニンの定量分析の基準物質として使用した。紫根より分離したシコニンの性質は Table-2 に示した。519±2 mμ, 279±1 mμ における吸光度を分離したシコニンのアルコール溶液または、n-Hexane 溶液について測定し、検量線を作成した。抽出液は含有シコニンの濃度と安定性に注目して検量線と吸光度から比較した。生薬 10 g を各抽出剤 100 ml で種々の条件で抽出した。抽出液をアルコールまたは、n-Hexane で 2% (v/v) に希釈し、その吸光度と先に純シコニンで作成したシコニンの検量線から抽出液の含有シコニン濃度を測定した。

Table-3 Experimental conditions of extraction

Method	Time	Temperature	Menstruum
Traditional method	5 minutes	140°C	Sesame Oil Castor Oil
Maceration method	24 hours	Room temperature	Isopropyl myristate Olive Oil Liquid Paraffin Hexadecyl alcohol Squalane Oleic acid

2.4 各抽出液中のシコニンの安定性

ミリスチン酸イソプロピル、ヘキサデシルアルコール、オレイン酸、スクワランの4種の抽出剤中のシコニンの安定性について検討した。抽出液は冷浸法にて得た。抽出液は 45°C に保ち、3ヶ月間一定の時間に測定した。Fig.-2 に示すように、時間の経過とともにシコニン量の減少の傾向がみられる。3カ月後も減少の過程にあるようである。ミリスチン酸イソプロピル中のシコ

Table-2 Properties of Shikonin (I)

Appearance	: Violet needle crystal
M. P.	: 146°C*
UV spectra	: $\lambda_{\max}^{\text{ethanol}}$ 279 mμ
Visible ray spectra	: $\lambda_{\max}^{\text{ethanol}}$ 519 mμ
IR	: 3500 cm ⁻¹ -hydroxy 1600 cm ⁻¹ -keton (chloroform)
Solubility	: Soluble-Benzene, Ether Ethanol, etc insoluble-H ₂ O

* Literature⁷⁾ 147~149°C

2.3 抽出剤によって抽出されるシコニン量の比較

生薬を 10 g, 抽出剤を 100 ml とし、Table-3 に示すような条件で抽出液を得た。伝統的方法では紫雲膏で使っているヒマシ油及びゴマ油を使用して、生薬を 140°C の抽出剤に加え、5分間放置し、汙別後、水にて冷却し、抽出液を得た。その結果 Fig.-1 から判るように、冷浸法によるミリスチン酸イソプロピルは伝統的高温抽出によるゴマ油よりも抽出効果大と思われる。高温抽出によるゴマ油およびヒマシ油使用の際には、抽出されたシコニンはむしろ不安定なることも知られている⁴⁾。さらに冷浸法による6種の抽出剤中ではミリスチン酸イソプロピルが最も有効である。さらに Fig.-1 からヒマシ油中よりもオレイン酸中にシコニン含有量が多いことが判る。

ニンの残存率は 96.1 %であり、4種の抽出剤のうち最大である。

2.5 冷浸時間とシコニン量の関係

2.3, 2.4, の実験結果にかんがみ、以下の実験はミリスチン酸イソプロピルについて行なった。Fig.-3 で 519±1 mμ における測定から得る結果を、Fig.-4 では 279±2 mμ における測定から得る結果を示した。Fig.-3,

Fig.-1 Shikonin content in the extracts with various menstrea (key band $519 \pm 2 m\mu$)

Fig.-2 Stability of shikonin in the extracts (key band $519 \pm 2 m\mu$)

Fig.-4 から判るように、抽出液中のシコニン含有量は時間経過とともに増加するが、72時間目で最大となり、あとは一定になるようである。

Fig.-3 Change of amount of shikonin by the maceration time, (key band $519 \pm 2 m\mu$)

Fig.-4 Change of amount of shikonin by the maceration time, (key band $279 \pm 1 m\mu$)

Fig.-5 The relation between the amount of shikonin and the times of maceration, (key band $519 \pm 2 m\mu$)

..... 45°C
..... Room Temperature

2・6 シコニン量と冷浸回数との関係

シコニン量と冷浸回数との関係は Fig.-5 に示した。第1回目の抽出液中にほとんどの有効成分が抽出されると考えられ、第3回目の抽出液中では非常に減少する。又抽出に対する温度の影響を知るため 45°C と室温と比較したが、45°C と室温の間では、温度効果は大きいものとはいえないようである。

2・7 再冷浸とシコニン量との関係

再冷浸の場合、第1回目と第2回目の抽出液中のシコニンの量は Fig.-6, Fig.-7 に示してあるが、前後の抽

Fig-6 The amount of shikonin in the first extractive and second one in the case of bi-maceration. (key band 519±2mμ)
 □the first extractive
 ▨the second extractive

Fig-7 The amount of shikonin in the first extractive and second one in the case of bi-maceration. (key band 279±1mμ)
 □the first extractive
 ▨the second extractive

出時間をいろいろ変化させても、第2回目の抽出液中よりも第1回目の抽出液中において多いことが判る。

3. 抽出液の臨床評価

25名の被検者を用い、同愛記念病院にて臨床試験を行った。抽出液を配合したクリームを用いて、効果を評価した。抽出液は Table-4 に示したようにクリーム中に5%配合した。コントロールの場合、抽出液をミリスチン酸イソプロピルに置きかえた。結果は Table-5 に示す通りである。湿疹群では抽出液は慢性湿疹よりも急性湿疹に対してより有効であるように思はれる。尋常性痤瘡は対しても有効であるように思われる。尚副作用は生じなかった。

Table-4 Formula of the cream containing the extractive and the control

	Cream containing the extractive	Control
White petrolatum	5.0	5.0
Stearyl alcohol	25.0	25.0
Extractive (IPM)	5.0	—
Isopropyl myristate	—	5.0
Propylene glycol	12.0	12.0
Sodium lauryl sulfate	1.0	1.0
Ethyl P-hydroxybenzoate	0.025	0.025
Propyl P-hydroxybenzoate	0.015	0.015
Water	to 100.0%	to 100.0%

Table-5 Clinical results of the extractive

Symptom	remarkable	effective	slightly effective	no-change
Acute eczema		4	1	2
Chronic eczema			4	1
Acne vulgaris	1	2	6	4

4. 考 察

4・1 実験 2・3, 2・4, から抽出の方法としては得られた抽出中のシコニンの濃度、安定性、応用性から、冷浸法が紫雲膏を調製する伝統的方法に比し考慮する価値があると思われる。本研究にて、試験された試料の中ではシリスチン酸イソプロピルが最良の抽出剤と思われた。ミリスチン酸イソプロピルと生薬の間の抽出メカニズム等については更に検討したいと考えている。

4・2 実験 2・5, 2・6, 2・7, よりミリスチン酸イソプロピルを用いた抽出方法に関しては、回分浸漬、再冷浸の場合共、第1回目の抽出液中にほとんどのシコニンが抽出される。回分浸漬、再冷浸共、唯1回の抽出に比し、

大きい効果があると思えない。また抽出液調製のためには、冷浸時間として72時間を取るのが望ましい。

4・3 抽出液の臨床評価から充分なる臨床例が少なく、断言することは困難であるが、抽出液は軽度の尋常性痤瘡や急性湿疹に対して有効であると思われる。これは、シコニンがジハイドロキシナフトキノン型化合物で酸化還元の両作用をもち、皮膚機能の異状を調整するという考²⁾えの一端をになっているとも考えられる。

5. 総 括

化粧品原料を使用し、紫根の有効成分の抽出に関して実験を行なった。抽出の方法に関しては、冷浸法が伝統的方法に比して考慮する価値があると思われた。また試験された抽出剤ではミリスチン酸イソプロピルが最良の抽出剤であった。臨床結果から抽出液は軽度の尋常性痤瘡や急性湿疹に対し有効であると思われた。

本文の主旨については昭和45年9月バルセロナにおける第6回 IFSCC 大会で講演した。

(昭和46年4月4日受理)

参 考 文 献

- 1) 沢田玄弘, 東北医, 29, 903, (1903)
- 2) 稲垣 勲外, 名古屋市立大学薬学部年報, No. 15, 27, (1967)
- 3) 猿橋 泰, 信州医誌, 9, No. 1, 230 (1961)
- 4) 渡辺 武外, 日本東洋医学会会誌, 5, No. 4, 19 (1955)
- 5) Yoshimasa. Hirata. etc, Tetrahedron Letters., No. 52, 4737 (1965)
- 6) Yoshimasa. Hirata. etc, Tetrahedron Letters., No. 31, 3677 (1966)
- 7) 黒田チカ, 日本化学雑誌, 39, 1051, (1918)
- 8) Brockmann. H., Annalen., 521, 1 (1936)