

GC×GC-TOFMS による生薬蒸留オイル中の活性成分の解析

川 口 健 夫

【要旨】

生薬は、漢方や中国医学において広く利用されるが、煎剤、浸剤、チンキ剤など、主に水やエタノールなどの溶媒で成分を抽出した製剤が用いられている。これらの製剤中の成分組成に関しては多くの知見が得られているが、水性溶媒による抽出で得られる成分の多くは、当然ながら極性分子である。一方、生薬には種々の揮発性成分や非極性成分も存在し、それらの多くに重要な薬理活性が認められる可能性がある。本検討では、前回報告¹⁾の辛夷 (*Magnolia biondii*)、蒼朮 (*Atractylodes lancea*)、連翹 (*Forsythia suspensa*) に続き、我朮 (*Curucuma zeodoaria*)、艾葉 (*Artemisia vulgaris*)、および川芎 (*Ligusticum chuanxiong*) の水蒸気蒸留によって得られたエッセンシャルオイル3種を、揮発性成分に対するノンターゲット一斉分析が可能な GC×GC-TOFMS²⁾ を用いて分析・解析した。

キーワード：我朮、艾葉、川芎、エッセンシャルオイル、GC×GC-TOFMS

1. 方 法

検体にはフィットアロマ研究所から提供された水蒸気蒸留オイルを用いた。分析条件、および化合物の同定は、前報と同様に行った^{1,2)}。

2. 結果と考察

2.1 我 朮 (紫ウコン、*Curucuma zeodoaria*)

乾燥根茎 (ネパール産) の水蒸気蒸留によって得られたオイル中からは、多くの成分が検出されたが、ピーク面積の大きな主要成分として、ミルテナール、サビネン、3-カレン、 α -ピネン、カンフェン、リモネン、 α -カジノールなどが認められた (表 1)。

漢方において我朮は、健胃、殺菌、防腐、利胆、抗潰瘍、抗炎症、強心などの作用があり、芳香健胃薬や肝機能改善薬として、消化不良、嘔気、鼓腸、さらに風邪や鎮痛にも用いられている³⁾。

漢方では根茎を煎剤として用いるが、その薬効は精油成分にあるとされ、水蒸気蒸留で得られたエッセンシャルオイルにも、同様の作用が期待される。

近年では、我朮抽出物に、チロシナーゼ阻害作用を介したメラニン合成阻害作用も報告され⁴⁾、皮膚科領域や美容領域での応用も有望とされている。

今回、水蒸気蒸留物中に検出されたミルテナールには、アセチルコリンエステラーゼ阻害作用と、それを介したアルツハイマー病への有効性も指摘⁵⁾ されていて、我朮の応用領域が更に拡大されることを示唆している。



図1 我朮 (*Curucuma zeodoaria*)

表1 我朮 (*Curucuma zeodoaria*) の水蒸気蒸留物オイル中に見出された成分

化合物名	CAS No.	ピーク面積	相対的含有量
ミルテナール	564-94-3	1184891	0.03147
サビネン	15537-55-0	2383901	0.06331
3-カレン	2437-95-8	1068331	0.02837
α -ピネン	127-91-3	13859723	0.36811
カンフェン	79-92-5	9869444	0.26213
リモネン	138-86-3	5150482	0.13679
α -カジノール	481-34-5	4133245	0.10978

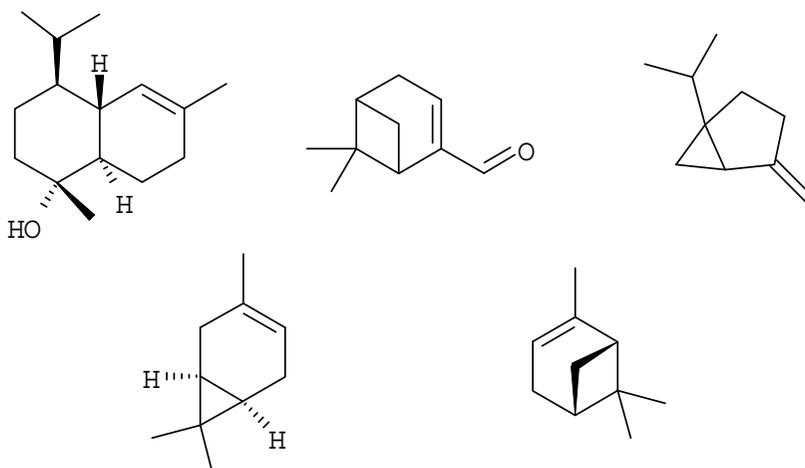


図2 我朮精油に見出された成分の構造

上 (左から) : α -カジノール、ミルテナール、サビネン

下 (左から) : 3-カレン、 α -ピネン

2.2 艾葉 (*Artemisia vulgaris*)

一般的なヨモギの外観を示すが、ヨモギよりも大型になる多年草でオオヨモギ (大蓬) とも呼ばれる。本邦北部にも自生するが、ネパールで収穫した葉の乾燥品の水蒸気蒸留物中に、 α -ピネン、 α -フェランドレン、アロマデンドレン、カンフェン、サントリナトリエン、 α -ツジョン、等が検出された (表3)。

ネパール産 *Artemisia vulgaris* のエッセンシャルオイル成分に関しては、大塚らの報告⁶⁾があり、 α -ツジョン、カンフェンなどの存在が報告されている。今回の測定では、新たにモノテルペン炭化水素のサントリナトリエン、セスキテルペン炭化水素のアロマデンドレンが見出された。

漢方および中薬において *Artemisia vulgaris* は、止血と子宮強壮作用があるとされ、鼻出血、生理不順、生理痛などに用いられている。今回検出されたアロマデンドレンには、近年、1,8-シネオールとの併用で多剤耐性菌に対する抗菌作用⁷⁾やNO産生抑制による抗炎症作用⁸⁾が報告されており、より広汎な用途の可能性が示唆される。



図3 艾葉 (*Artemisia vulgaris*)

表3 艾葉 (*Artemisia vulgaris*) の水蒸気蒸留物オイル中に見出された成分

化合物名	CAS No.	ピーク面積	相対的含有量
α -ピネン	127-91-3	12129971	0.4583
α -フェランドレン	99-83-2	1275070	0.04817
アロマデンドレン	109119-91-7	2782700	0.1051
カンフェン	79-92-5	6835364	0.2582
サントリナトリエン	2153-66-4	1716350	0.06484
α -ツジヨン	546-80-5	1729282	0.06533

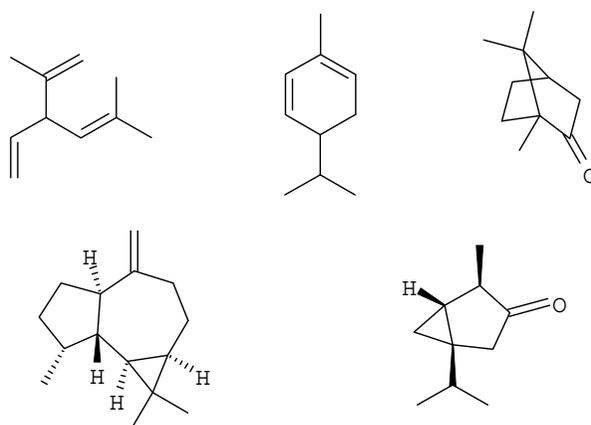


図4 艾葉精油中に見出された成分

漢方および中薬において *Artemisia vulgaris* は、止血と子宮強壯作用があるとされ、鼻出血、生理不順、生理痛などに用いられている。今回検出されたアロマデンドレンには、近年、1,8-シネオールとの併用で多剤耐性菌に対する抗菌作用⁷⁾やNO産生抑制による抗炎症作用⁸⁾が報告されており、より広汎な用途の可能性が示唆される。

2.3 川芎 (*Ligusticum chuanxiong*)

センキュウと呼ばれるものは、漢方では *Cnidium officinale* Makino の根茎、中薬では *Ligusticum chuanxiong* Hort. を用いるが、本検討では中国産 *Ligusticum chuanxiong* の根茎を水蒸気蒸留して得られたエッセンシャルオイルを用いた。

過去には、本品のエッセンシャルオイルから、リグスチライド (ligustilide)、クニジライド (cnidilide)、ネオクニジライド (neocnidilide)、センキュノライド (senkyunolide) などのフタ

ライド化合物が見出され、中枢性筋弛緩作用⁹⁾、抗炎症作用¹⁰⁾、殺虫作用¹¹⁾などが報告されている。

一方、今回の水蒸気蒸留物からは、カロトール、グロブオール、カリオフィレン、 γ -エレメンなどのセスキテルペン類を多数検出した(表4)。

今回検出されたセスキテルペン中、グロブオールは、ユーカリ精油の抗菌活性の主成分と考えられ¹²⁾、また、カロトールやカリオフィレンには抗真菌活性が報告されている¹³⁾。

センキュウ(川芎)は、漢方や中薬では主に婦人科系疾患に用いられているが、細菌の報告や、今回の結果からは、その精油は感染症やそれに伴う炎症に有用であることが示唆された。



図5 川芎 (*Ligusticum chuanxiong*)

表4 川芎 (*Ligusticum chuanxiong*) の水蒸気蒸留物オイル中に見出された成分

化合物名	CAS No.	ピーク面積	相対的含有量
カロトール	465-28-1	199872	0.02194
カリオフィレン	87-44-5	65257	0.007162
γ -エレメン	29873-99-2	873856	0.009591
グロブロール	51371-47-2	1243338	0.1365
バニリン	121-33-5	1280451	0.1405
ユーカリプトール	470-82-6	3044845	0.3342
シンナムアルデヒド	14371-10-9	2403777	0.2638

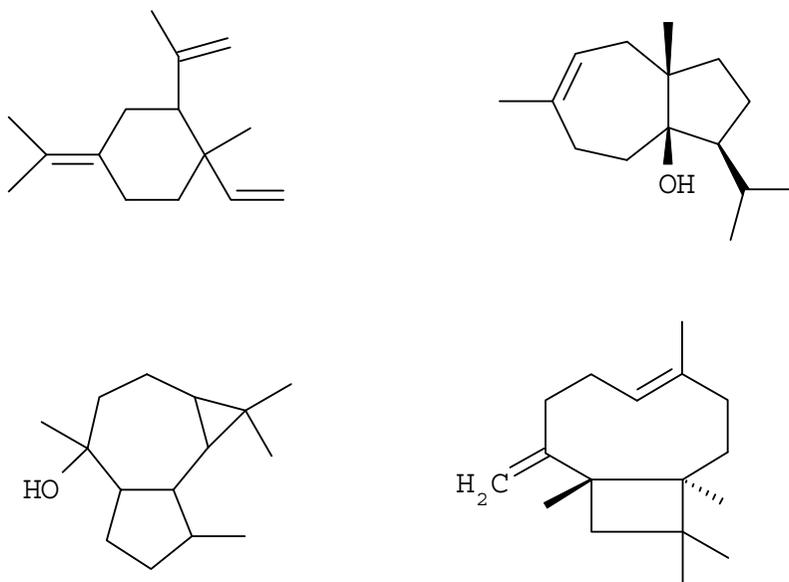


図6 連翹精油に見出されたセスキテルペン成分

上 (左から) : γ -エレメン、カロトール

下 (左から) : グロブロール、カリオフィレン

【引用文献】

- 1) 川口健夫 (2011) GCxGC-TOFMS による生薬蒸留オイル中の活性成分の解析 (I) J.Holi.Sci., 5 (1)、1-9
- 2) 長谷川哲也、松本かおり、秋元雅之 (2010) 高性能 GC x GC-TOFMS を用いたラベンダー精油主成分の安定性評価。J.Holi.Sci., 4 (2)、1-9
- 3) Roscoe. M.A. Nicoletti, A. Bugno, E.M.A. Orsine, O. Zenebon. (2003) Estudo da Curcuma zedoaria (Christm). Rev. Bras. Farm., 84(2), 39-41
- 4) N. Narayanaswamy, A. Duraisamy, K.P. Balakrishnan. (2011) Screening of some medicinal plants for their antityrosinase and antioxidant activities. International Journal of PharmTech Research, 3(2), 1107-1112
- 5) D. Kaufmann, A.K. Doqra, M. Wink, (2011) Myrtenal inhibits acetylcholinesterase, A known Alzheimer target. J. Pharm. Pharmacol., 63, 1368-1371
- 6) Otsuka S, Ubukata Y, Hashimoto S, Hayashi S, Nkano Y, Otsu A, Singh PR (2006) Essential oil of Artemisia vulgaris L. in Nepal. 香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会要旨集、50、109-111
- 7) Mulyaningsih S, Sporer F, Zimmermann S, Reichling J, Wink M (2010) Synergistic properties of the terpenoids aromadendrene and 1,8-cineole from the essential oil of Eucalyptus globules against antibiotic-susceptible and

antibiotic-resistant pathogens. *Phytomedicine*, 17, 1061-1066

- 8) Yu-Tang T, Chi-Chang H, Shang-Tse H, Yueh-Hsiung K, Chi-Chen L, Chien-Tsong L, Jyh-Horng W (2011) Bioactive phytochemicals of leaf essential oils of *Cinnamomum osmophloeum* prevent lipopolysaccharide/D-galactosamine-induced acute hepatitis in mice. *Agricultural and Food Chemistry*, 59, 8117-8123
- 9) MAKINO. Ozaki Y, Sekita S, Harada M. (1989) Centrally acting muscle relaxant effect of phthalides (ligustilide, cnidilide and senkyunolide) obtained from *Cnidium officinale*. *Journal of the Pharmaceutical Society of Japan*, 109, 402-406.
- 10) Liu L, Ning ZQ, Shan S, Zhang K, Deng T, Lu XP, Cheng YY, (2005) Phthalide lactones from *Ligusticumchuanxiong* inhibit lipopolysaccharide induced TNF- α production and TNF- α mediated NF- κ B activation. *Planta Medica*, 71, 808-813
- 11) Chu SS, Jiang GH, Liu ZL, (2011) Insecticidal components from the essential oil of Chinese medical herb, *Ligusticum chuanxiong hort.* *E Journal of Chemistry*, 8, 300-304.
- 12) an M, Zhou L, Huang Y, Wang Y, Hao X, Wang J (2008) Antimicrobial activity of globulol isolated from the fruits of *Eucalyptus globules Labill.* *National Prod. Research*, 22, 569-575
- 13) Misiak IJ, Lipok J, Nowakawska EM, Wiczorek PP, Mlynarz P, Kafarski P (2004) Antifungal activity of the carrot seed oil and its major sesquiterpene compounds., *Z. Naturforsch*, 59, 791-796

Analysis of Major Constituents in Essential oils Steam-distilled from Chinese Herbs

Takeo Kawaguchi

Abstract

Major constituents of 3 essential oils steam-distilled from *Curucuma zeodoaria*, *Artemisia vulgaris*, and *Ligusticum chuanxiong* were analyzed by high resolutional TOF-MSGC. 3-Carene, α -Cadinol, and Limonene were detected from the oil of *Curucuma zeodoaria*. These chemicals have been known as anti-inflammatory, anti-retentional, and antiseptic. Myrtenal was also identified, which has been recognized as an inhibitor of acetylcholinesterase, a known Alzheimer target. From the oil of *Artemisia vulgaris*, anti-inflammatory and antibiotic sesquiterpene Aromadendrene was detected. Two sesquiterpenic alcohols, Globulol and Carotol were found in the oil of *Forsythia suspense*. These sesquiterpenic alcohols have been reported antibiotic and antifungal.

Key words: *Curucuma zeodoaria*, *Artemisia vulgaris*, *Ligusticum chuanxiong*, Essential oil