

## モグサの有機成分 : NMRによる分析

明治鍼灸大学 化学教室

小林 和子

**要旨 :** モグサをクロロホルム-メタノール-水混合溶媒に浸し、室温で7日間静置すると、クロロホルム層から親油性のヘプタトリアコンタン ( $C_{37}H_{76}$ ) が単離された。同定は、 $^1H$ 、 $^{13}C$ -NMRスペクトルおよび融点の測定によって行った。メタノール-水層からは、カテコール系の縮合型タンニンが得られた。各種のモグサの、モグサ重量に対する $C_{37}H_{76}$  およびタンニンの重量比を比較すると、 $C_{37}H_{76}$  についてはほとんど等しいが、タンニンについては 最上級のモグサは最も少なく、粗モグサになるほど多かった。また、抽出操作を行ったモグサと行っていないモグサとの、燃焼温度-時間曲線の形を比較すると、両者の最高温度に有意差は認められなかったが、抽出後のモグサの方が、点火後  $25^{\circ}C$  から最高温度に上昇するまでの時間が長く、 $C_{37}H_{76}$  がなくなると燃焼しにくい傾向を示している。

### Organic Components of Moxa Analyzed by NMR Spectroscopy

Kazuko KOBAYASHI

*Department of Chemistry, Meiji College of Oriental Medicine*

**Summary :** A mixed solvent of chloroform, methanol and water (5 : 5 : 1) was added to 0.7730 g of moxa at room temperature. After 7 days, the supernatant solution was separated into two layers by the addition of water. Heptatriacontane ( $C_{37}H_{76}$ ), confirmed by the measurements of  $^1H$  and  $^{13}C$ -NMR spectra and melting point, was obtained from the chloroform layer, while condensed tannins having catechol derivatives were found in the methanol-water layer. Each ratio of  $C_{37}H_{76}$  in several kinds of moxas to the total weight of the moxa was similar in both high-class and low-class moxas, but that of the tannins was much less in the former than the latter. Compared with the burning-temperature curve to the time between the original moxa and the moxa treated with the extraction solvent, the time for the rise of burning-temperature from  $25^{\circ}C$  to the highest temperature was longer in the treated moxa. The removal of  $C_{37}H_{76}$  from the original moxa seems to decelerate the burning of moxa.

**Key Words :** モグサの有機成分 Organic components of moxa, ヘプタトリアコンタン Heptatriacontane ( $C_{37}H_{76}$ ), NMR, タンニン Tannins, 燃焼温度-時間曲線 Burning-temperature Curve to time.

## I 諸 言

モグサの原料であるヨモギはキク亜科、キク連、ヨモギ属に属しており、約250種が知られている<sup>1)</sup>。このうち、日本のモグサの原料とされているのは、*Artemisia princeps* Pamp. (ヨモギ) と、*Artemisia montana* Pamp. (オオヨモギ) の葉である<sup>2)</sup>。ヨモギの葉の成分については、向陽の原野に生育する *Artemisia vulgaris* L. var. *indica* Maxim. は、精油約0.02%を含み、その成分は Eucalyptol (1, 8-Cineol) (1) 50%,  $\alpha$ -Thujone (2), セスキテルペン類であると報告されている<sup>3)</sup>。この他、少量のアルカロイド、ミネラルも含まれている<sup>4)</sup>。日本の *Artemisia princeps* Pamp. の葉については、精油成分中に、(1) (2) および  $\beta$ -Thujone (3) が含まれていると報告されている<sup>5)</sup>。

モグサの成分については、重金属の分析報告はあるが<sup>6)</sup>、有機成分については、ヨモギの葉とほぼ同様テルペン類であると記述されている場合が多い<sup>7)</sup>。しかし、ヨモギからモグサになるまでの製造過程には、数日間の天日乾燥、一昼夜にわたる加熱乾燥操作が含まれており<sup>8)</sup>、沸点の比較的低いテルペン類 ((1) 176~177°C, (2, 3) 200~201°C) は、大部分蒸発してしまう可能性が考えられる。ここでは、モグサそのものから有機物

質を抽出し、物理化学的方法によって同定した。また、抽出した有機物質がモグサの燃焼温度-時間曲線に与える影響についても検討した。

## II 実験方法

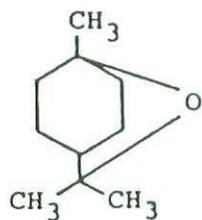
チラシモグサ(釜屋)の成分抽出は、以下に述べる方法で行った。また、他の6種のモグサ(天日乾燥のみ行ったモグサ、日本一黄金山、雲龍、若草灸頭針用艾、月光温灸用、中国特製)についても同様の方法で抽出操作を行った。

<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの測定は Varian EM 390 (90MHz) により、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルの測定は JEOL-FX 90Q (22.49MHz) によって行った。

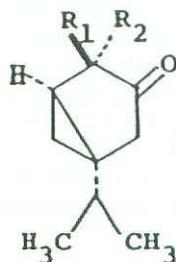
モグサの燃焼温度-時間曲線の測定は、モグサ 3mgを秤量し、円錐形(底面の直径3mm、高さ5mm)にしたものを、アスベスト板上に固定した針状熱電対の上に置き、点火後の、燃焼温度-時間曲線をデジタルレコーダーで自動計測記録した。

## チラシモグサの抽出

チラシモグサ0.7730gをクロロホルム-メタノール-水(100ml:100ml:20ml)混合溶媒に浸し、室温(25°C)で7日間静置した後、抽出溶液をグラスフィルターを用いて濾過した。黄緑色の抽出溶液210mlを分液漏斗に移し、蒸留水20mlを



1  
Eucalyptol  
(1,8-Cineol)



2,  $\alpha$  :  $R_1=H, R_2=CH_3$

3,  $\beta$  :  $R_1=CH_3, R_2=H$

2, 3  
Thujone

図1 ヨモギの精油成分

加え、クロロホルム層(下層)とメタノール-水層(上層)に分離させ分液した。淡い黄緑色のクロロホルム溶液に硫酸カルシウムを加え一晚乾燥後、濾過した。この溶液からクロロホルムを減圧留去すると、淡い黄緑色をした光沢のある固体30mgが得られた。この固体へメタノール2mlを静かに加え洗浄すると、淡黄の固体20mgが得られた。この固体を重クロロホルム0.25mlに溶解し、NMR試料管(5φ)に移し、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトル測定した。

$^1\text{H}$ -NMR:  $\delta +1.20\text{ppm}$  (Singlet)

$^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta +14.1\text{ppm}$ ,  $+22.7\text{ppm}$ ,  $+29.3\text{ppm}$ ,  $+29.4\text{ppm}$ ,  $+29.7\text{ppm}$ ,  $+32.0\text{ppm}$ . 積分比(1:1:1:1:13.5:1)

NMRサンプルから重クロロホルムを留去し、得られた淡黄色固体をメタノール0.5mlで2回洗浄し、クロロホルム0.1mlを加え、再結晶を行うと、無色の結晶が得られた。この結晶の融点を測定すると、75~76°Cであった。

メタノール-水抽出溶液から溶媒を減圧留去すると、褐色の固体20mgが得られた。重メタノールや重水中でNMRスペクトルを測定しようと試みたが、溶解度が低いため、信頼できるスペクトルを得ることができなかった。しかし、この固体を微量、メタノールに溶解し塩化鉄(III)を少量加えると、直ちに汚緑色を呈し、カテコール系を構成単位とする縮合型タンニンの存在を示した<sup>9)</sup>。

薄層クロマトグラフィー(TLC): 溶媒(ヘキサン:酢酸エチル=5:2)  $R_f$ =原点, 溶媒(ブタノール:酢酸:水=4:1:1)  $R_f$ =0.84~0.1

紫外吸収スペクトル(UV): 溶媒(メタノール),  $\lambda_{\text{max}}=330\text{nm}$ .

高速液体クロマトグラフィー(HPLC): (Shim-pack C LC-O DSカラム, メタノール溶媒) 保持時間(分) 1.99, 3.87.

また、クロロホルム層から得られた固体のうち、メタノールに溶解した部分に、塩化鉄(III)を少量加えると直ちに汚緑色を呈した。

TLC: 溶媒(ヘキサン:酢酸エチル=5:2)

$R_f=0.08$ , 溶媒(ブタノール:酢酸:水=4:1:1)  $R_f=0.92$ .

UV: 溶媒(メタノール),  $\lambda_{\text{max}}=280\text{nm}$ ,  $410\text{nm}$  (sh).

HPLC: 保持時間(分) 2.36, 2.88, 8.66.

一方、抽出後のモグサは室温で、シリカゲルを詰めたデシケーター内に1ヶ月保管し、乾燥した。抽出、乾燥後の重量は0.7090gであった。

### III 結果と考察

チラシモグサから親油性成分と親水性成分とを同時に抽出するために、クロロホルム-メタノール-水混合溶媒に、モグサを室温で7日間浸し、有機成分を抽出した。親油性成分が含まれていると考えられるクロロホルム層からメタノールに不溶の淡黄色固体が、モグサ重量の2.6%得られ、メタノール可溶の固体が1.6%、親水性成分が含まれていると考えられるメタノール-水層からは褐色固体が2.6%得られた。クロロホルム層のメタノール不溶の固体は、エタノール、ブタノール、酢酸エチルなどの極性溶媒に不溶で、ヘキサン、ベンゼンなどの非極性溶媒にはよく溶け、TLCを行ったが、紫外線の吸収は認められなかった。この固体を重クロロホルム( $\text{CDCl}_3$ )に溶解し、 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを測定した。(図2)。 $^1\text{H}$ -NMRスペクトルでは、テトラメチルシラン(TMS)基準で $\delta +1.20\text{ppm}$ に単一吸収(Singlet)が認められ、アルコール性やオレフィン性のH、カルボン酸の吸収は全く認められなかった。この化学シフト( $\delta +1.20\text{ppm}$ )は飽和炭化水素のメチレン基( $-\text{CH}_2-$ )に相当する。しかし、末端メチル基( $\text{CH}_3-$ )に相当する吸収は観測されずプロトン間のカップリングも全く認められなかった。鎖状飽和炭化水素(アルカン,  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ )のうち、炭素鎖の短いアルカンでは、通常、末端メチル基とメチレン基の化学シフトが区別でき、プロトン間のカップリングによってメチル基は三重線(triplet)に、メチレン基は多重線(multiplet)に分裂する。しかし炭素数8

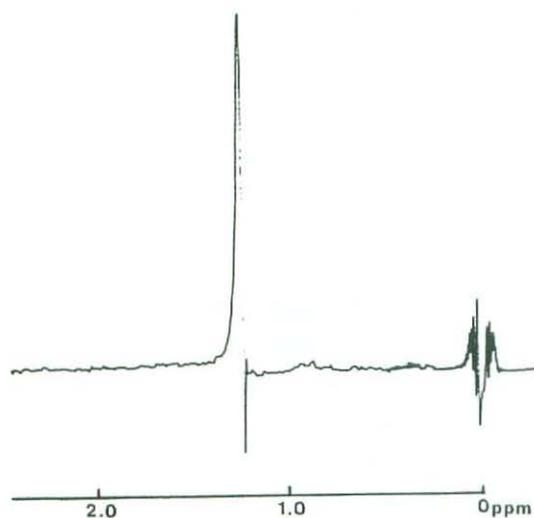


図2 モグサの有機成分中のヘプタトリアコンタン ( $C_{37}H_{76}$ ) の $^1H$ -NMRスペクトル (TMS基準, 重クロロホルム溶液)

のオクタン ( $C_8H_{18}$ ) より長いアルカンの場合, 末端メチル基とメチレン基の吸収は区別できず単一吸収として表れる. これらのことから, その化合物は, 官能基の全くない炭素鎖の非常に長いアルカンである可能性が大きい. 一方, 再結晶させたこの物質の融点は,  $75\sim 76^\circ C$ であり, もし, アルカンであると仮定すると, ヘプタトリアコンタン ( $C_{37}H_{76}$ ) に相当する. ヘプタトリアコンタンであるかどうか確認するために,  $^{13}C$ -NMRスペクトルを重クロロホルム中で測定した (図3). ノイズデカップリングのスペクトルでは (図3. A), ほぼ高さの等しい小さな吸収5本と, 大きな吸収1本が観測された. ヘプタトリアコンタン ( $CH_3-(CH_2)_{35}-CH_3$ ) であると仮定して予測計算した化学シフトと, 実測値とを比較検討した.  $CH_3-(CH_2)_{35}-CH_3$ の各炭素の化学シフトを, 直鎖状アルカンの化学シフトの予測式(1)によって計算した.

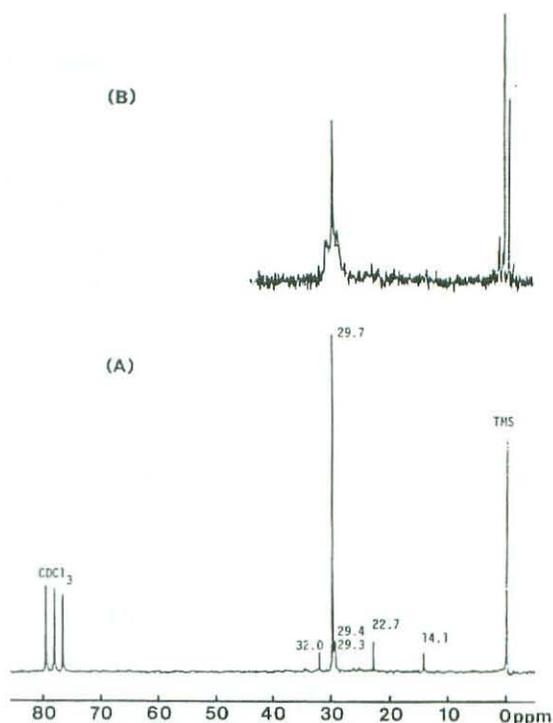


図3 ヘプタトリアコンタン ( $C_{37}H_{76}$ ) の $^{13}C$ -NMRスペクトル (TMS基準, 重クロロホルム溶液). (A): ノイズ・デカップリング, (B): オフ・レゾナンス・デカップリング

$$\delta = -2.5 + \sum An \quad (1)$$

A: 加成性シフトパラメーター (表1)

n: 各シフトパラメーターに対する炭素数

表1 加成性シフトパラメーター (A)

$^{13}C$ 原子	シフト (ppm) (A)
$\alpha$ 炭素	+9.1
$\beta$ 炭素	+9.4
$\gamma$ 炭素	-2.5
$\delta$ 炭素	+0.3
$\epsilon$ 炭素	+0.1

表2 CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>35</sub>-CH<sub>3</sub>の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの化学シフトの計算値と実測値

	C <sub>(1)</sub> ( <sub>37</sub> )	C <sub>(2)</sub> ( <sub>36</sub> )	C <sub>(3)</sub> ( <sub>35</sub> )	C <sub>(4)</sub> ( <sub>34</sub> )	C <sub>(5)</sub> ( <sub>33</sub> )	C <sub>(6)</sub> ~( <sub>32</sub> )
α 炭素	1	2	2	2	2	2
β 炭素	1	1	2	2	2	2
γ 炭素	1	1	1	2	2	2
δ 炭素	1	1	1	1	2	2
ε 炭素	1	1	1	1	1	2
化学シフト計算値	+13.9	+23.0	+32.4	+29.9	+30.2	+30.3
炭素数	2	2	2	2	2	27
化学シフト実測値	+14.1	+22.7	+32.0	+29.3	+29.4	+29.7
積分比	2	2	2	2	2	27

CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>35</sub>-CH<sub>3</sub>の予測化学シフトは、表2に示すように、末端メチル基の炭素C<sub>(1)</sub>とC<sub>(37)</sub>がδ+13.9ppmに、末端から2番目のメチレン基の炭素C<sub>(2)</sub>とC<sub>(36)</sub>がδ+23.0ppmに、3番目の炭素C<sub>(3)</sub>とC<sub>(35)</sub>がδ+32.4ppmに、4番目の炭素C<sub>(4)</sub>とC<sub>(34)</sub>がδ+29.9ppmに、5番目の炭素C<sub>(5)</sub>とC<sub>(33)</sub>がδ+30.2ppmに、そして残りのC<sub>(6)</sub>からC<sub>(32)</sub>までの27個の炭素が、δ+30.3ppmになる。これを実測値(図3)と比較すると、化学シフトに多少ずれは認められるが、6本の吸収のシフトの傾向は一致しており、各吸収の実測された積分比が、C<sub>37</sub>H<sub>76</sub>と仮定した場合の炭素数と全く一致している。また、オフレンジナンスデカップリングのNMRスペクトル(図3.B)はメチレン基の存在を示している。これらの<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C-NMRスペクトルの結果と、融点測定結果から、クロロホルム層に抽出されたメタノール不溶の物質は、ヘプタトリアコンタン(C<sub>37</sub>H<sub>76</sub>)であることが同定された。

メタノール-水層から得られた褐色固体を重水あるいは重メタノール中で<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定しようとしたが、5.5ppm付近に水酸基によると考えられる複雑な吸収が認められたが、溶解度が低く、信頼できるスペクトルを得ることができなかった。しかし、塩化鉄(III)(FeCl<sub>3</sub>)

との呈色反応で、直ちに、汚緑色を示したことから、カテコール系縮合型タンニンである<sup>9)</sup>ことが示唆された。また、メタノール溶媒で紫外吸収スペクトル(UV)を測定すると、330nmに極大吸収が認められ、共役系を持つ縮合環化合物であることを示しており、タンニンである可能性が大きい。薄層クロマトグラフィー(TLC)では、非極性溶媒を展開液に用いると全く上昇せず、ブタノール-酢酸-水(4:1:1)系では、上昇はするがテーリングが激しく、多量体の存在を示している。

クロロホルム層中のメタノール可溶分についても、FeCl<sub>3</sub>による呈色反応で汚緑色を示すことから、カテコール系縮合型タンニンである可能性が大きい。UVスペクトルで、メタノール-水層から得られた物質の極大吸収(330nm)より短波長側の280nmに極大吸収が認められることから、共役系のより短い縮合度や重合度の小さいタンニンであると考えられる。

他の数種のモグサについても、同様の方法で抽出操作を行い、各成分を比較した。(表3)、C<sub>37</sub>H<sub>76</sub>の割合は、いずれも、2.0~2.6%と、ほぼ等しいが、タンニン成分については、かなり異なっている。最上級モグサの日本-黄金山では、C<sub>37</sub>H<sub>76</sub>は最も多く、タンニンは最も少ない。温

表3 各種モグサ中のヘプタトリアコンとカテコール系タンニン成分のモグサ全量に対する重量パーセント

モグサ	ヘプタトリアコン (C <sub>37</sub> H <sub>76</sub> )	カテコール系タンニン		
		(I) <sup>*)</sup>	(II) <sup>*)</sup>	(I)+(II)
日本一黄金山	2.5	1.1	2.1	3.2
チランモグサ(カマ屋)	2.6	1.3	2.6	3.9
雲龍	2.0	3.2	4.5	7.7
若草(灸頭鍼用)	2.2	3.4	5.4	8.8
月光(温灸用)	1.9	5.7	7.7	13.4
中国特製	2.4	4.9	8.2	13.1
天日乾燥	2.5	1.5	10.3	11.8

\*) (I) : クロロホルム抽出層中のメタノール可溶分

(II) : メタノール-水抽出層から得られたもの

灸用モグサ(月光)では、タンニンが最も多くC<sub>37</sub>H<sub>76</sub>が最も少ない。天日乾燥のみのモグサもタンニンが多い。良質のモグサは、タンニンのような物質が少なく、C<sub>37</sub>H<sub>76</sub>のようなアルカンしか残っていないといえるかもしれない。

次に、モグサから抽出された有機成分が、モグサの燃焼に影響を与えているかどうか、検討した。チランモグサから、上に述べた方法で有機成分を抽出し乾燥したもの(抽出後)と抽出操作を行っていないモグサ(抽出前)とを、熱電対上で燃焼させ、燃焼温度-時間曲線の形を、表4に示すa~dの4種の値と比較した。各々の値について、抽出前と抽出後のモグサとの間に差があるかどうかを、t-分布検定によって検定した(表4)。両者の最高温度(a)には有意差が認められなかったが、点火後、25°Cから最高温度に達するまでの時間(b)に有意差が認められ、抽出後のモグサは温度上昇の時間が長く燃焼しにくい傾向がある。タンニンには燃焼しにくくする性質があるがC<sub>37</sub>H<sub>76</sub>は、燃料としての性質を持つので、これを除くと燃焼しにくくなることは妥当である。また、C<sub>37</sub>H<sub>76</sub>には、生理活性はなく、燃焼後は、二酸化炭素と水になるだけであるから、熱刺激としてしか作用しないと考えられる。

以上、述べてきたように、モグサには、(1)

表4 チランモグサからヘプタトリアコンおよびタンニンを抽出した前後の燃焼温度-時間曲線の形

	抽出前 <sup>*)</sup>	抽出後 <sup>**)</sup>	t-分布検定 <sup>***)</sup>
a <sup>*)</sup>	123.2±24.1	126.3±35.3	P>0.05
b <sup>*)</sup>	12.0±2.2	14.3±2.3	P<0.05
c <sup>*)</sup>	6.9±1.1	7.9±1.0	P<0.05
d <sup>*)</sup>	27.3±3.7	28.0±2.2	P>0.05

\*) a : 最高温度(°C)

b : 点火後25°Cから最高温度に達するまでの時間(秒)

c : 曲線の半値幅(秒)

d : 最高温度から25°Cに下がるまでの時間(秒)

\*\*) 平均値±標準偏差

\*\*\*) N=14, 等分散

(2)(3)のようなテルペン類はほとんど検出されず、ヘプタトリアコン(C<sub>37</sub>H<sub>76</sub>)とタンニンが主要な有機成分と考えられる。また、良質のモグサにはタンニンが少なく、C<sub>37</sub>H<sub>76</sub>は、燃焼温度-時間曲線の温度上昇時間に影響を与えていることがわかった。

## 謝 辞

実験にあたって試料を提供してくださった東洋医学教室尾崎昭弘助教授ならびに、解剖学教室熊

本賢三講師に深謝する。また、モグサの温度曲線の測定にあたり、元東洋医学教室助手田中淳子先生の協力を感謝する。文献調査は、昭和61年度明治鍼灸大学卒業生浅田悟さんの協力により行われたことを附記する。

なお、本研究の一部は、文部省科学研究費補助金（課題番号 62771961）によって行ったものである。

### 文 献

- 1) 久田末雄，長沢元夫：薬用植物学。第1版，南江堂，東京：206，1973。
- 2) 織田隆三：モグサの研究(1)，全日本鍼灸学会誌，33(4)：427，1984。
- 3) 中尾万三，渡江忠三：艾蒿の成分に就て，薬学雑誌，44：636，1923。
- 4) 伊沢凡人：原色版日本薬用植物事典。第2版，誠文堂新光社，東京：57，1980。
- 5) 難波恒雄：原色和漢薬図鑑（下）。第1版，保育社，大阪：79，1980。
- 6) 関家晨皓：「艾」の含有金属について，月刊東洋医学，11(1)：23，1981。
- 7) 芹澤勝助：灸の材料。鍼灸の科学。第2版，医歯薬出版，東京：13，1959。
- 8) 戸部宗七郎：艾のできるまで，医道の日本，43(4)：2，1984。
- 9) 西岡五夫，野中源一郎：タンニン。ファルマシアレビュー編集委員会編。生物活性物質の単離。No. 21，日本薬学会：27，1986。