

アロエベラ (Aloe vera (L.) Burm.f.) 葉肉中の β -シトステロール

安 藤 紀 子・山 口 功

(平成元年9月29日受理)

β -Sistosterol from Aloe vera (Aloe vera (L.) Burm. f.) Gel

Noriko ANDO and Isao YAMAGUCHI

(Received September 29, 1989)

I 緒 言

アロエは古代から民間において、一種の万能薬として使用されてきた。アロエから得られる汁液には2種類あり、表皮のすぐ下の細胞から得られる下剤作用を持つ黄色い液体と、内部の葉肉から得られるゲルと呼ばれる透明な液体に分けられる。ユリ科のアロエ属には170種以上もの種類があると言われるが、アロエベラは数あるアロエの中でも、とりわけゲルの量が多く、火傷や切傷に対する治癒力がすぐれていると言われている。

アロエの成分についての研究は1940年代以降数多くなされてきたが、その結果はアロエの種類、収穫する時期や気候条件、土壌の違いなどにより、矛盾することが多かった。Roweら¹⁾はアロエベラの葉肉ゲルの分析を行い、そこからウロン酸や糖の加水分解物、またオキシダーゼ、カタラーゼ、アミラーゼといった酵素の存在を報告している。またGowdaら²⁾はアロエベラからアセチル化されたグルコマンナンと少量のガラクトン酸、ガラクトース、キシロース、アラビノースの存在を報告している。しかしMandalら³⁾の研究では、ゲルの主な成分はガラクトン酸を含んだペクチン質であり、そのペクチン質はわずかにガラクトン、アラビナン、アセチル化されていないグルコマンナンが含まれていると報告している。しかもアロエ種や季節によりその成分は当然違ってくることを示唆している。さらにWallerら⁴⁾は17種の遊離アミノ酸とルベオール、コレステロール、カンベステロール、 β -シトステロールの存在を報告している。Boucheyら⁵⁾はアロエベラジュース中の成分の分析を行い、カルシウム、ナトリウム、カリウム、マンガ

生化学第1研究室

ン、塩素イオンの存在を報告している。Robsonら⁶⁾はアロエベラゲルの成分を分析し、グルコース、尿酸、サリチル酸、乳酸、コレステロールなどの有機成分とナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの存在を明らかにした。そしてサリチル酸、マグネシウムイオン、脂肪酸といった物質が火傷の治療に役立っているのではないかと考えた。

またアロエの抽出成分の生理活性についても研究が進められている。Stepanovaら⁷⁾はAloe arborescensの葉の浸出液が、モルモットの生体内で白血球を活性化させることを発見した。添田ら^{8) 9) 10)}はCape Aloeの成分が放射線照射による白血球減少症に対する予防薬的效果と抗腫瘍性があること、アロエを5%含んだ軟膏が白癬菌症の治療に効果があり副作用のないことを報告している。また、ライオン㈱の応用研究所¹¹⁾では、アロエの抽出成分から、抗腫瘍性物質を製造する方法を報告している。また1988年にR. McDaniel¹²⁾はアロエベラ葉肉ゲル中から抽出されたアセマンナン(アセチル化されたマンナン)が、エイズに対するAZTより安全で副作用のないことを報告している。

今回の実験では、アロエベラ葉肉ゲル中から β -シトステロールを分離することができたので、ここに報告する。

II 実験および結果

(1) 測定機器および試薬

各種スペクトルの測定に使用した機器は、日立製270-30型赤外分光光度計、日立製R-90H型90MHz FT-核磁気共鳴装置、日立製U-3200型自記分光光度計、J E O L製J M X-D X30型ガスクロマトグラフィー質量

分析計, 明峰社製MR-2型自動融点記録測定装置, および東西通商製VFD-810FM-B型凍結乾燥機などである。また一連の実験に用いた溶媒は, 市販の一級基準のものである。また使用に際しては, 抽出溶媒は一度蒸留して用いた。

(2) 抽出および精製

アロエベラの葉の外皮をナイフで切りとり, 白色透明な部分のゲル状物質のみの1.9kgを凍結乾燥した。凍結乾燥して得られたゲル乾燥物は, 白色繊維状物質で87.5g(4.6%)あり, 原料のゲルには95.4%の水分が含まれていたことになる。その乾燥ゲル全量を朝日奈式抽出装置を用いて, 5ℓのn-ヘキサンで有用成分の抽出を試みた。次いで抽出液をろ過した後ロータリーエバポレーターで濃縮し, 8.35gの淡黄色半透明のオイル状物を得た。このオイル状物をシリカゲルカラム(担体: ワコーゲル C-300; カラムサイズ: 230×24.4mm)を用いて溶出分離を試みた。溶離液をベンゼン:n-ヘキサン(1:1, 2:1 v/v), ベンゼン, ベンゼン:酢酸エチル(4:1 v/v), およびベンゼン:アセトン(4:1 v/v)に順次代えていき, それぞれの溶離液をTLC(Kieselgel 60F₂₅₄ MERCK社製)で含有成分を検索し, 21種類のフラクションを得た。15番目のフラクションの溶媒をロータリーエバポレーターで除去して得られた淡黄色オイル状物質を, 冷蔵庫中に数日放置したところ白色針状結晶が析出した。それをn-ヘキサンで再結晶し, 得られた結晶(約0.03g; m.p. 137℃)をTLCを用いてトルエン:酢酸エチル(4:1 v/v)で展開することにより, R_f=0.41に1スポットを得た。

(3) 元素分析

高分解能質量分析により分子量は414.3765を示し, 分子組成はC₂₉H₅₀Oを算出した。この分子式と融点の値から直ちにβ-シトステロール(図1)ではないかとの予想を立て, 以下測定した各スペクトラムをβ-シトステロールの各標準スペクトラムと比較検討した。

(4) 赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトルは図2に示す。主なピークは次のように帰属させた。

- 3450cm⁻¹: OH
- 1660, 1650cm⁻¹: ν C=C
- 1170, 1145cm⁻¹: CH₃枝分かれ
- 1040cm⁻¹: C-O
- 960, 840, 820cm⁻¹: σ CH

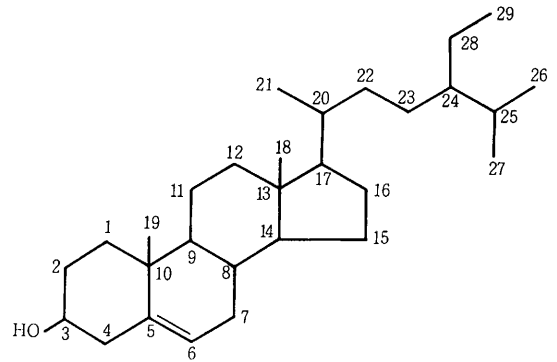


図1 β-シトステロール

(5) 紫外線吸収スペクトル

λ max(Ethanol)(ε mM): 199.5(3.60)nm π→π*
文献値¹⁴⁾ λ max(Ethanol)(ε mM): 206.0(3.62)nm

(6) ¹H-NMRスペクトル

¹H-NMRスペクトルは図3に示す。σ(CDCl₃; TMS標準) 0.70(s, 3H, H₁₈), 0.79~0.89(m, 9H, H₂₇, H₂₉), 0.96(d, 3H, H₂₁), 1.02(s, 3H, H₁₉), 3.50(m, 1H, H₃), 5.33(d, 1H, H₆) ppm. 文献値¹⁵⁾ σ(CDCl₃; TMS標準) 0.68(s, 3H, H₁₈), 0.80(d, 3H, H₂₇), 0.82(d, 3H, H₂₆), 0.90(d, 3H, H₂₁), 1.01(s, 3H, H₁₉), 3.50(m, 1H, H₃), 5.33(d, 1H, H₆) ppm.

(7) ¹³C-NMRスペクトル

¹³C-NMRスペクトルは図4に示す。σ(CDCl₃; TMS標準) 11.9(C₁₉), 12.0(C₂₉), 18.8(C₂₁), 19.1(C₂₇), 19.4(C₁₉), 19.8(C₂₆), 21.1(C₁₁), 23.2(C₂₆), 24.3(C₁₅), 26.2(C₂₃), 28.2(C₁₆), 29.3(C₂₅), 31.7(C₂), 32.0(C₇, C₉), 34.0(C₂₂), 36.2(C₂₀), 36.5(C₁₀), 37.3(C₁), 39.8(C₁₂), 42.2(C₄), 42.4(C₁₃), 45.9(C₂₄), 50.2(C₉), 56.1(C₁₇), 56.8(C₁₄), 71.8(C₃), 121.6(C₆), 140.6(C₅) ppm. 文献値¹⁵⁾ σ(CDCl₃; TMS標準) 11.9(C₁₈), 12.0(C₂₉), 18.9(C₂₁), 19.1(C₂₇), 19.5(C₁₉), 19.9(C₂₆), 21.1(C₁₁), 23.1(C₂₆), 24.4(C₁₅), 26.2(C₂₃), 28.3(C₁₆), 29.3(C₂₅), 31.7(C₂), 31.9(C₇), 34.1(C₂₂), 36.2(C₂₀), 36.6(C₁₀), 37.3(C₁), 39.8(C₁₂), 42.3(C₄), 42.3(C₁₃), 45.9(C₂₄), 50.2(C₉), 56.1(C₁₇), 56.8(C₁₄), 71.8(C₃), 121.7(C₆), 140.8(C₅) ppm.

アロエベラ (Aloe vera (L.) Burm. f.) 葉肉中の β -シトステロール

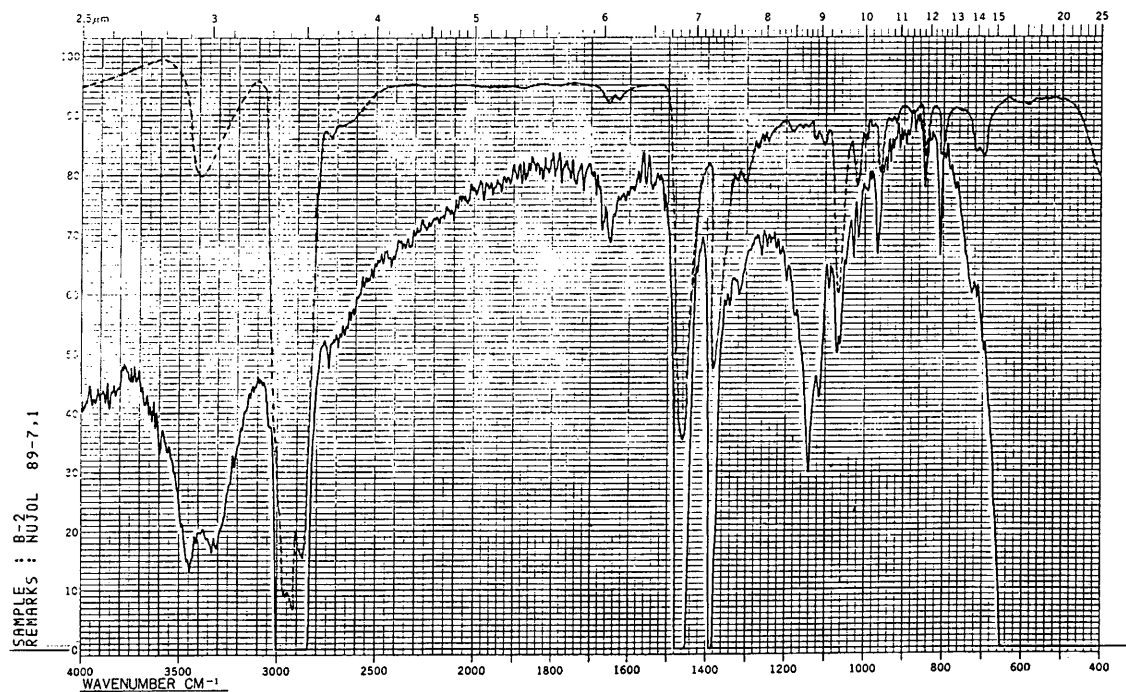


図2 白色針状結晶のIRスペクトラム (Nujol) 点線は標準試料スペクトラム¹³⁾

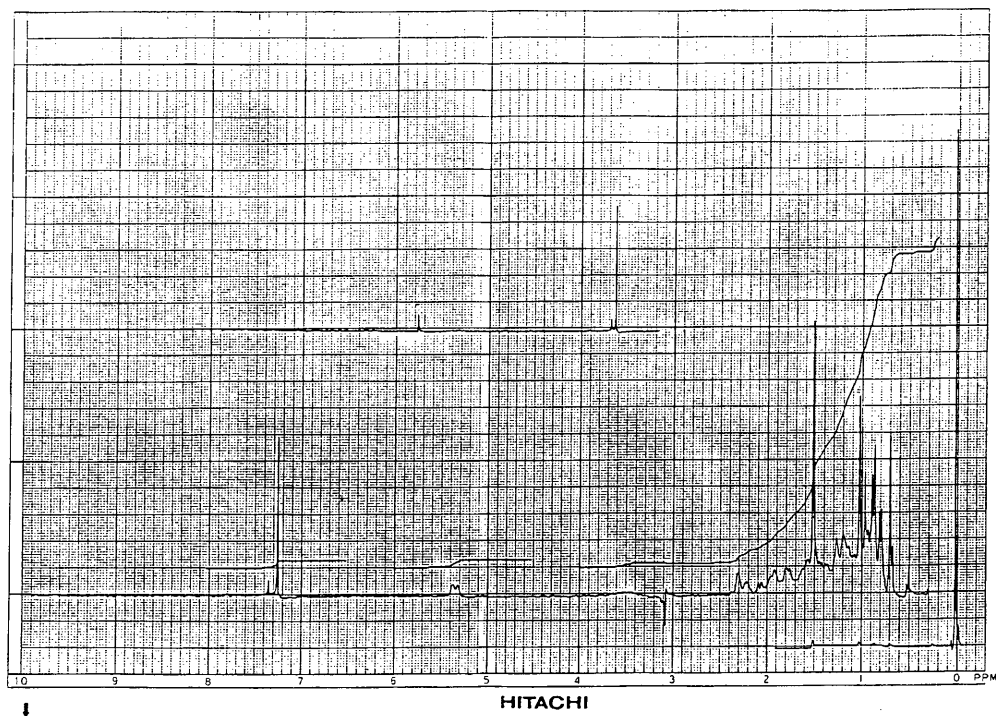


図3 白色針状結晶の¹H-NMRスペクトラム (CDCl₃, TMS std.)

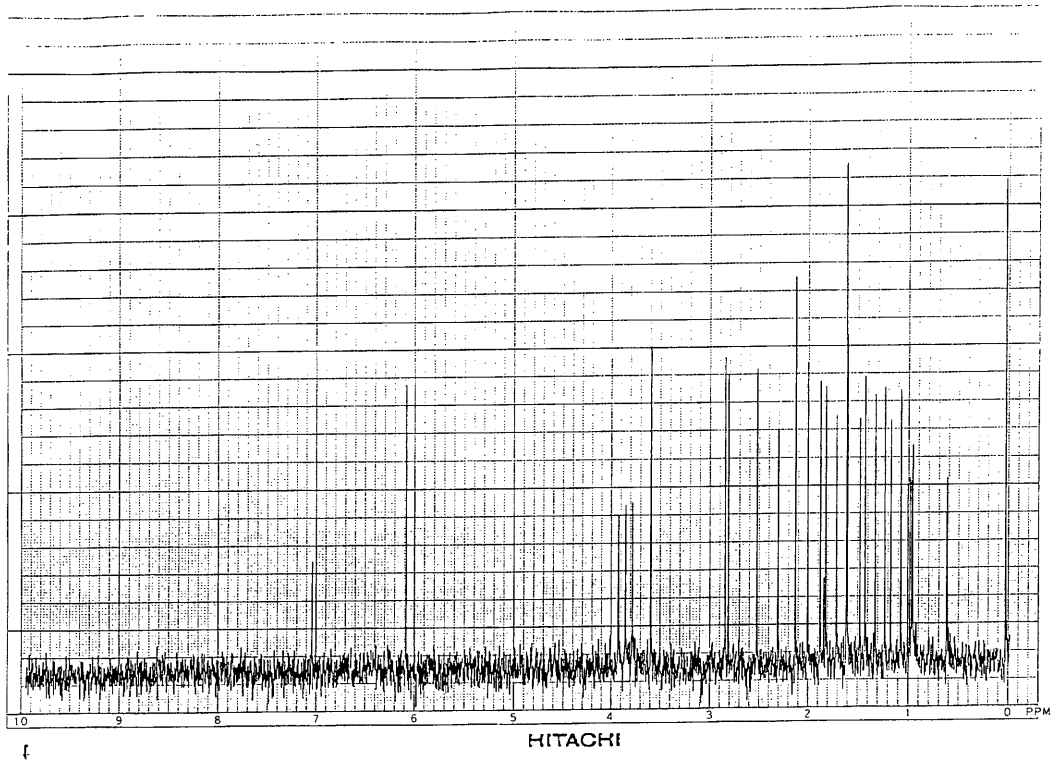


図4 白色針状結晶の ^{13}C -NMRスペクトラム(CDCl_3 , TMS std.)

(8) 質量分析

Mass スペクトルは図5に示す. 文献値¹⁵⁾ m/e 414 (M, 76%), 396(32), 381(22), 329(27), 303(37), 273 (24), 255(29), 213(32), 145(42), 119(34), 107(54), 55

(75), 43(100). 開裂様式は図6に示す.

(4)~(8)の各スペクトルデータから, n -ヘキサン抽出液中に含まれていた白色針状結晶は, β -シトステロールと同定した.

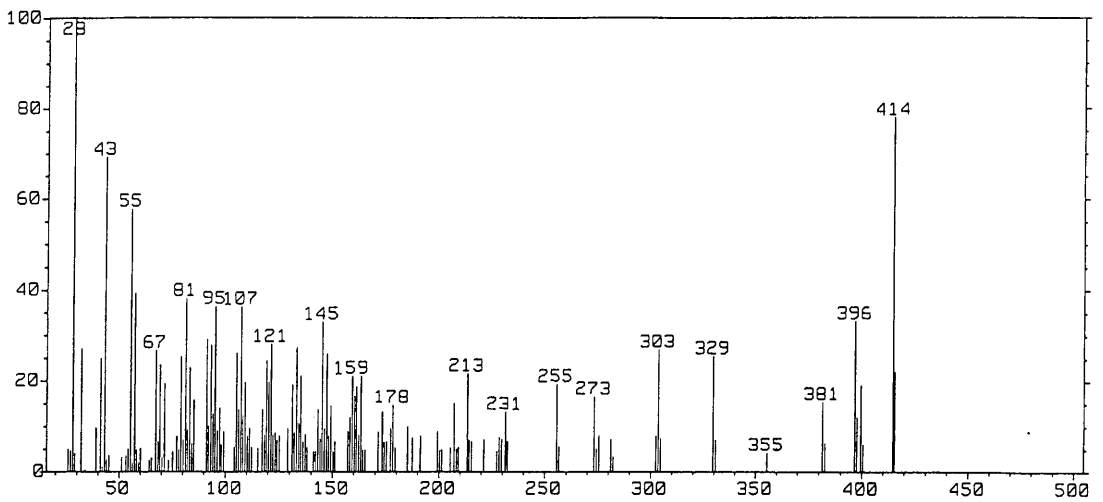


図5 白色針状結晶のマススペクトラム

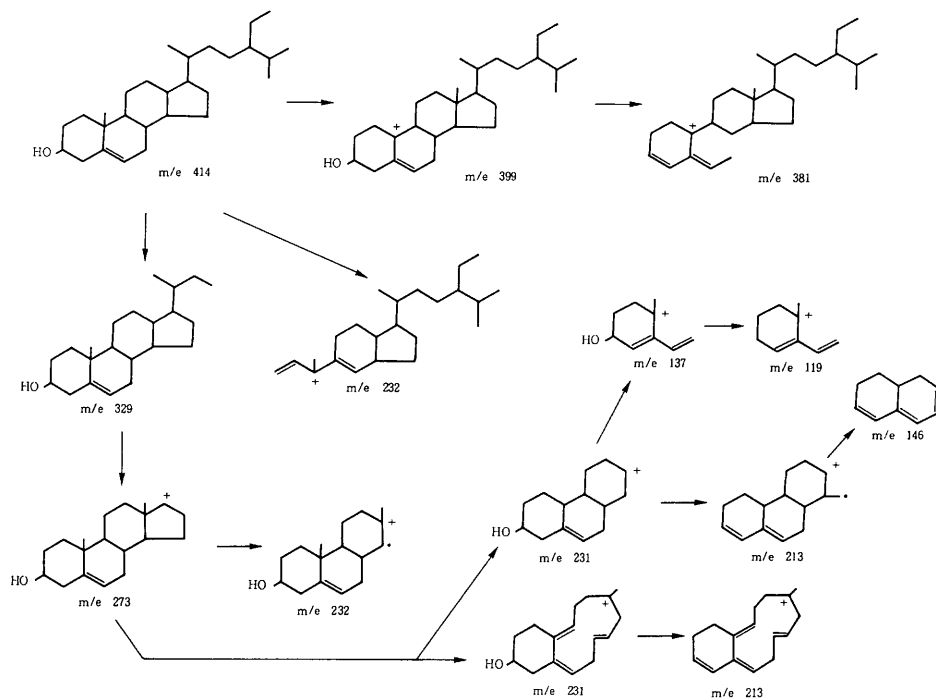


図6 白色針状結晶のマススペクトラム開裂様式

Ⅲ 考 察

β -シトステロールは、植物中のテルペン類から生成され、ほとんどの高等植物に含まれているもので、アロエベラ葉肉ゲル中に含まれていても、不思議ではない。

また、ガスクロマトグラム (図7) から、得られた白色針状結晶は極めて純度が高く、再結晶により精製されていることが判る。他のn-ヘキサン抽出物の諸成分については、現在マススペクトラムにより検討中であり、結果が出次第、報告するつもりである。

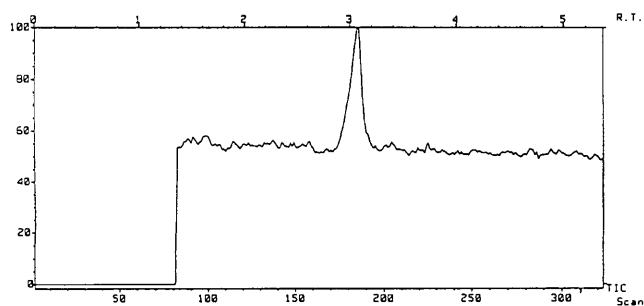


図7 GC-MSによる白色針状結晶のガスクロマトグラム

Inj. temp : 300°C, Col. temp : 280°C, Car. gas : He, 1.2kg/cm²
Col. dimension : 0.25mm×25m, Liquid phase : OV-1

IV 参 考 文 献

- 1) Rowe, T. D. and Parks, L. M: *Journal of the American Pharmaceutical Association.*, 30, 262 (1941)
- 2) Gowda, D. C., Neelisiddaish, B. and Anjaneyalu Y. V.: *Carbohydr. Res.*, 72, 201 (1979)
- 3) Mandal, G. and Das, A.: *Carbohydr. Res.*, 87, 249 (1980)
- 4) Waller, G. R., Mangiafico, S. and Ritchey, C. R.: *Proceeding of the Oklahoma Academy of Science.*, 58, 69 (1978)
- 5) Bouchey, G. D. and Gjerstad, G.: *Quarterly Journal of Crude Drug Research.*, 9, 1445 (1969)
- 6) Robson, M. C., Heggers, J. P. and Hagstrom, W.J.: *Journal of Burn Care and Rehabilitation.*, 3, 157 (1982)
- 7) Stepanova, O. S. et al: *Fiziologicheski Aktivnye Veshchestva.*, 9, 94 (1977)
- 8) 添田百枝: 東邦医会誌, 16, 365 (1969)
- 9) 添田百枝, 藤原美恵子, 大友道子: 日本医学放射線学会雑誌, 24, 1109 (1964)
- 10) 添田百枝, 大友道子, 青梅美恵子, 河嶋和子: 日本細菌学雑誌, 21, 609 (1966)
- 11) 公開特許公報, 昭59-13727
- 12) H. R. McDaniel: *Breakthrough Hotline*, Mar. 1, (1988)
- 13) C. J. Pouchert ed.: *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, Edn 1, vol. 2, Aldrich Chemical Co., Inc. Wisconsin, 1985, p. 1048
- 14) J. G. Grasselli and W. M. Ritchey ed.: *Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds*, 2nd Edn Vol. IV, CRC Press. Inc., Ohio, 1975, p. 524
- 15) 松原義治, 沢辺昭義, 飯塚義富: 日本農芸化学会誌, 63, 1115 (1989)

Summary

White needle crystalline compound was obtained from the leaves gel of Aloe vera (L.) Burm. f. by extracting with n-hexane, which was identified as β -sitosterol by the spectra of the infrared, the $^1\text{H-NMR}$, the $^{13}\text{C-NMR}$, and the M^+ peak of the GC-high-MS.