

Aloe vera (L.) Burm. f. ゲル中のエタノール抽出における有用な有機化合物の検索

加藤 真紀

(平成9年10月2日受理)

The Detection of Bioactive Components of the Gel of Aloe vera (L.) Burm. f. in the Ethanol Extract

Maki KATO

(Received on October 2, 1997)

緒 言

既報の通り、筆者らはこれまでアロエベラゲル中に含まれている有機化合物の検索をこれまで一貫して行って来た。¹⁾⁻⁴⁾ それらのデータ分析から多数の化合物を同定してきたが、それらは種々の有効な効果を持つ化合物あるいはその類縁体であることを示した。今回は、これまでの抽出溶媒の中で最も極性の高いエタノールおよび含水エタノール溶媒でそのゲル中に含まれている成分を抽出し、抽出された成分をGC-MS装置を用いて検索した。したがって、この画分では今までに行った溶媒抽出では未抽出であったアロエベラゲル中の有効成分が抽出できるのではないかと期待され、数十個の化合物の同定を行ったのでここに報告する。

実験方法

(1) 試料の抽出および調整

凍結乾燥したAloe veraゲル87.5 gを7 lの蒸留 n-ヘキサン、ベンゼン、クロロホルム、アセトンにより順次20日間抽出した後、同様にエタノールおよび80%エタノールにより抽出した。それぞれの画分を濃縮し、エタノール画分#1(5.31 g)および80%エタノール画分#2(6.5 g)が得られた。

エタノール画分#1(5.31 g)は、さらに二画分に別して分析を行った。一方は画分#1をエタノール:クロロホルム:アセトン=20:5:5(v/v/v)、50℃で溶解させ、この中の10 mlに酸化カルシウム約10 gを加え4℃

で一晩放置して溶液を乾燥させた後、濾過、濃縮を行った(#1-a 3.4 g)。他方は、同画分を水 10mlに溶解し、うち3mlを濃縮後、アセトンに再溶解した。これを4℃で一晩放置した後、濾過、濃縮した(#1-b 2 g)(図1)。

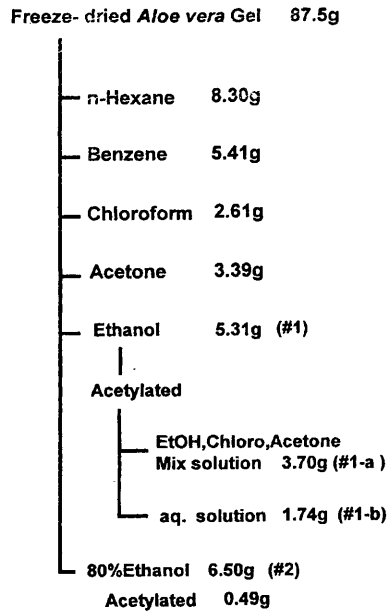


図1 アロエベラゲル成分抽出法

(2) 試料のアセチル化

得られた試料をGC-MS測定で解析を行ったが満足な結果が得られなかったため、全ての試料をアセチル化した。試料は10倍容の1%塩化亜鉛-無水酢酸に溶解し、順次0℃で4-5時間、室温で1時間、50℃で2時間攪拌した。そして、試料の100倍容の水を加え2時間攪拌した

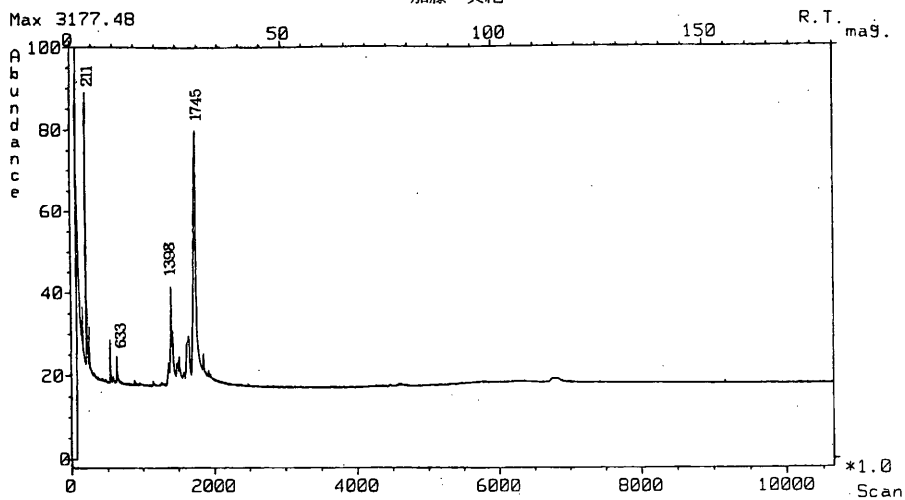


図2 エタノール・クロロホルム・アセトン混合抽出画分のTIC

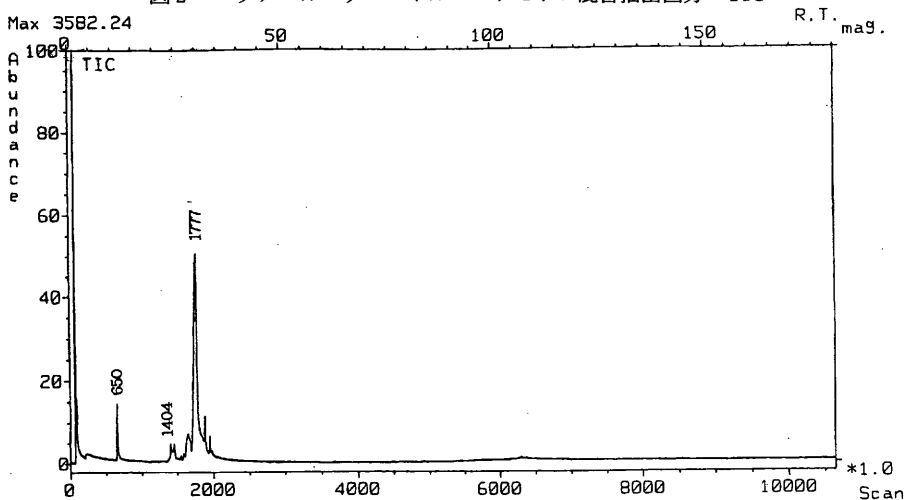


図3 水溶性抽出画分のTIC

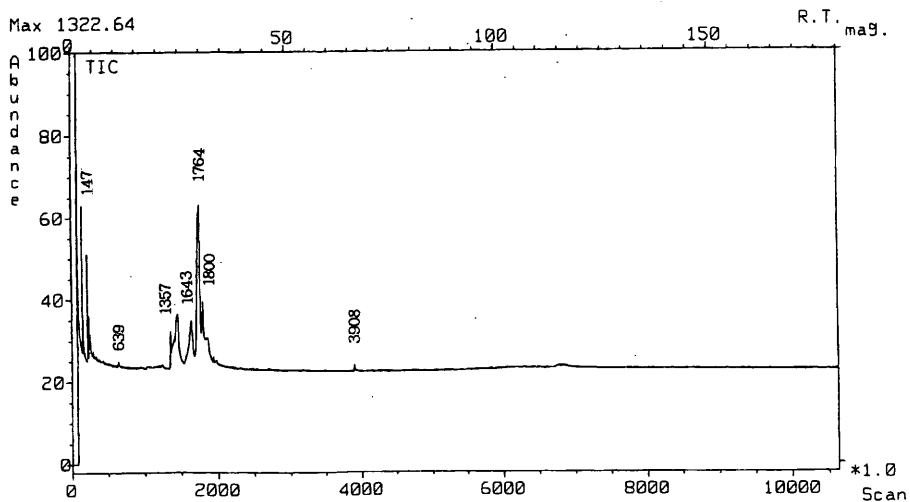


図4 80%エタノール抽出画分のTIC

後、炭酸水素ナトリウムで中和した。次いで、5倍容のクロロホルムで抽出し、3回水洗を行い、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濃縮し以下のものが得られた。アセチル化後の試料重量は#1-a(3.70g), #1-b(1.74g), #2(0.49g)であった(図1)。

(3) GC-MS分析

試料は、次の溶媒に溶解した。すなわち、#1-a(3.70g)はエーテル：クロロホルム(2:1) 30 ml, #1-b(1.74g)はエーテル：クロロホルム(2:1) 30 ml, #2(0.49g)クロロホルム10 ml にそれぞれ溶解し、各試料溶液の1 μ gをGC-MS装置(DX-30型, 日本電子製)に注入しEI法(70 eV)で分析した。カラムはFFS-ULB ON HR-1(信和化工社製 30 m \times 0.25 mm(i.d.))を用い、注入温度200 $^{\circ}$ C, オープン温度は150 $^{\circ}$ Cから250 $^{\circ}$ Cまで1 $^{\circ}$ C/minで昇温した。キャリアガスはヘリウムを使用し、流量 2.1 ml/min, スプリット比 30:1で測定した。

得られたマススペクトラムデータはパソコンにより、標準マススペクトルデータ(Wiley/NBS社製)との比較により同定した⁵⁾。

結 果

それぞれのTotal Ion Chromatogram (TIC)を 図 2,3,4に示した。今回は二種のエタノール系溶媒で抽出を行ったが両画分ともほぼ同様な化合物が同定された。エタノールおよび80%エタノール抽出画分を比較すると極性の高い80%エタノール画分の方がより多くの化合物を含んでおり、これまで用いた溶媒で抽出されていない化合物が数種同定された。各画分のScan No.1750前後にみられるTICの高いピークは糖質を示していた。このほか、多数の抽出物が得られた80%エタノール画分(#2)では主に、ブチロフェノン、ピペコリン酸、フタル化合物などが新たに同定された(表1-8)。

考 察

糖類はアロエベラ中に多量に含まれる化合物であり、その中でもグルコースとマンノースの含有量は特に多い⁶⁾。今回はアセチル化されたそれら共に、フルクトース、キシロースが同定された。アロエは糖類の含有量が多いにもかかわらず、これまでの溶媒では一度も抽出されなかったことから、エタノールは糖類の抽出に有効であったと考えられる。

表1 80%エタノール抽出中の糖類

Scan No.	M ⁺	formula	Compound
639	288	C12H16O8	1,3,4-tri-o-acetyl-2,6-anhydro- β -D-fructofuranose
1643	390	C16H22O11	α -D-mannopyranose pentaacetate
1744	390	C16H22O11	β -D-mannopyranose pentaacetate
1764	390	C16H22O11	α -D-glucopyranose pentaacetate
1800	390	C16H22O11	β -D-glucopyranose pentaacetate

表2 80%エタノール抽出液中のブチロフェノン

184	164	C10H12O2	2-hydroxybutyrophenone
-----	-----	----------	------------------------

表3 80%エタノール抽出中のピペコリン酸

252	199	C10H17O3	1-acetyl-2-piperidinecarboxylic acid ethyl ester
-----	-----	----------	--

表4 80%エタノール抽出中のフラン化合物

159	168	C8H8O4	5-formyl-2-furfurylthanoate
-----	-----	--------	-----------------------------

表5 80%エタノール抽出中のフタル酸エステル

1357	278	C16H22O4	dibutyl phthalate
3908	502	C32H54O4	didodecyl phthalate

表6 80%エタノール抽出中のその他の化合物

147	190	C8H14O5	diethyl hydroxybutandioate
161	176	C7H12O5	1,2,3,-propanetriol, diacetate
174	218	C9H14O6	1,2,3,-propanetriol, triacetate
290	218	C15H22O	2,6-di-t-butyl-4-methylene-2,5-cyclohexadiene-1-one
341	166	C10H14O2	3-methyl-5-pentylidene-2-furanone

表7 エタノール・クロロホルム・アセトン混合抽出液中の化合物

Scan No.	M'	Formula	Compound
157	168	C8H8O4	5-formyl-2-furfurylethanoate
184	164	C10H12O2	1-(2-hydroxyphenyl)-1-butanone
249	199	C10H17O3	1-acetyl-2-piperidinecarboxylic ethyl ester
633	288	C12H16O8	1,3,4-tri-O-acetyl-2,6-anhydro- β -D-fructofuranose
1342	278	C16H22O4	1,2-benzenedicarboxylic acid dibutyl ester
1398	390	C16H22O11	β -D-fructopyranose pentaacetate
1511	362	C15H22O10	β -D-mannopyranoside methyl tetraacetate
1745	390	C16H22O11	α -D-glucopyranose pentaacetate

表8 水溶性抽出画分中の化合物

Scan No.	M'	Formula	Compound
650	288	C12H16O8	1,3,4-tri-O-acetyl-2,6-anhydro- β -D-fructofuranose
1404	290	C12H18O8	2,3,4-triacetyl-methyl- α -D-xylopyranoside
1720	390	C16H22O11	β -D-glucopyranose pentaacetate
1711	390	C16H22O11	β -D-mannopyranose pentaacetate
1777	390	C16H22O11	α -D-glucopyranose pentaacetate
1975	432	C18H24O12	myo-inositol hexaacetate

ピリジンの2位にカルボキシル基を有するピペコリン酸は自然界では豆科植物に存在し、ホップ、大麦、キノコ類にも少量含まれている化合物である⁷⁾。ラットの脳のリシン代謝経路でのサッカロピンを中間体とする代謝産物としてこの化合物が脳皮質内のシナプトソームへ取り込まれ、リシン代謝に関与していることが報告されている⁸⁾。

今回抽出された5-ホルミル-2-フルフリルエタノエートの基本骨格である2-フランカルボン酸は、ヒトおよび数種の動物中にフルフラールの新陳代謝物として存在している⁹⁾。そして、フラン化合物の生理作用は、マウスにおいてカルシウムチャンネル拮抗体として働き、皮膚

に対する抗炎症作用が認められている¹⁰⁾。抗炎症作用はアロエの薬効として知られるものであり、フラン化合物もその一成分と考えられる。

ジブチルフタレートの薬理作用については不明であるが、その類似化合物としてブチル基から炭素数がそれぞれ一個少ないジエチルフタレートは、一般に薬剤のコーティング、化粧品、プラスチックフィルムから食品のラップなどに広く使用されている。しかし、その性質は粘膜を刺激し、高濃度では麻酔作用を示すことが知られ、その使用には注意が必要とされる¹¹⁾。フタル酸エステルに関する生理活性試験によると、ラットにおいてペルオキシゾーム増殖に関連し、肝腫瘍発生率の増加を示す化合物に属しているとされている¹²⁾。また、これらの基本骨格であるフタル酸は、ヒトおよび動物における性ホルモンのエストロゲンおよびテストステロンを攪乱することが報告されている¹³⁾。これらの化合物は健康に害を及ぼす可能性があり、体内への摂取はできるだけ避けるべきであると考えられる。

アロエの薬効に関しては火傷の治療、抗腫瘍作用、LDL減少作用、下剤作用など多数知られている。これまでにわれわれが実験で同定した化合物はどのようにヒト対しに有効であるか現在のところ明らかとされていないが、今後これらのアロエベラ成分の薬効が解明されさらに医薬品の開発に応用されることを期待している。

要約

凍結乾燥アロエベラゲルをエタノールおよび80%エタノール溶媒で抽出し、アセチル化処理後GC-MS分析で有機化合物を同定した。これらエタノール系画分は、既に抽出したn-ヘキサン、ベンゼン、クロロホルム、アセトン溶媒では未抽出であった化合物が数種同定された。それらは、糖類、ブチロフェノン、ピペコリン酸、フラン化合物およびその他の化合物であった。

同定されたアロエベラ中の有機化合物は、アロエの薬効成分の解明に役立つと期待される。

謝辞

本稿作成にあたりご指導いただいた山口功教授に感謝致します。また、実験にご協力いただいた栄養学科秋葉京子、鎌田亜紀子、中村祐子さんに御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 安藤 紀子, 山口 功: 東京家政大学紀要, 30(2), 15-20 (1990).
- 2) I. Yamaguchi, N. Mega and H. Sanada: *Biosci. Biotech. Biochem.*, 57(8), 1350-1352, 1993.
- 3) 加藤 真紀, 山口 功: 東京家政大学紀要, 37(2), 39-42 (1997).
- 4) 山口 功, 白石 ゆり江, 加藤 真紀: 東京家政大学紀要, 37(2), 115-120 (1997).
- 5) Palisade Co. ed.: *The Wiley Registry of Mass Spectral Data 5th*, N. Y., 1993.
- 6) D. Grindlay and T. Reynolds: *J. Ethnopharmacology*, 16, 117-151 (1986).
- 7) The committee of the Dictionary of Organic Compounds ed.: *Dictionary of Natural Products (CD-ROM)* Chapman & Hall, London, 1995.
- 8) Y. Chang and A. Charles: *Biochem. Biophys. Acta.*, 1238(1), 29-33 (1995).
- 9) 大木道則ら編: 化学大辞典, 東京化学同人, 1989, p.2034
- 10) G. Vries, A. Mclaughlin, M. Wenzel, J. Perez, D. Harcourt, G. Lee, M. Garst and L. Wheeler. *Inflammation*, 19 (2) 261-275 (1995).
- 11) M. Windholz ed.: *The Merck Index, 10th*, 1993, p.7261
- 12) R. Okita and J. Okita: *Pharmaceutical Reserch*, 12(9) 1648-1653 (1992).
- 13) M. Warhurst: *Introduction to hormone disrupting chemicals* 1997, <http://easyweb.easy.net.co.uk//mwarhurst/oestrogenic.html>.