

Bee-Propolis中の有用な有機化合物の検索

—エタノール画分—

山口 功

(平成15年10月2日受理)

The Detection of Bioactive Components of the Tablets of Bee-Propolis—Ethanol Fraction

YAMAGUCHI, Isao

(Received on October 2, 2003)

キーワード：プロポリス

Key words : Propolis

緒言

Bee Propolisには樹脂50~55%, 密蝋30%, 精油8~10%, 花粉5%, その他の微量成分として脂肪酸, アミノ酸, ビタミン類, ミネラル類, その他の有機化合物として各種フラボノイド類(フラボンとしてアピゲニン, クリシン, アカセチンなど; フラボノールとしてケムフェロール, ケルセチン, ケルシトリンなど; フラバノンとしてイソサクラネチン, ピノストロピンなど), フェノール類(カフェー酸, 桂皮酸, *p*-クマル酸など), クマリン類(スコボレチン, エスケクレチンなど), 芳香族アルデヒド類(バニリン, イソバニリンなど), エステル類(カフェー酸フェネチルエステル), クロレダン系ジテルペン, アルテピリンCなどが含まれ, それらは抗菌作用, 抗炎症作用, 抗酸化作用, 局所麻酔作用, 抗腫瘍作用などのどれかに有効であることが知られている¹⁾. 今回, 筆者はFLP社製の精製されたBee-Propolis錠剤中に含まれている有効成分の検索を行い, 若干の知見を得たので報告する.

実験方法

試料: 1999年9月にFLP Japan有限会社から得たBee-Propolis錠剤約170.0gを75×210mm円筒ろ紙(#84)に入れ, それを大型ソックスレー型抽出器(YMA科学社製)に装填し, 精留管で一回蒸留した4ℓの*n*-ヘキサン,

ベンゼン, クロロホルム, アセトン, エタノールおよび80%エタノールを順にそれらの各抽出溶媒で抽出した. エタノール抽出の場合は約95時間抽出した. 抽出液は全部をロータリエバポレーターで濃縮して, 黒褐色油状残渣115.0gを得た. この重量は完全に抽出溶媒が除去された値ではない. 完全に溶媒を除去することは困難であった.

測定: 油状残渣の一部を50mlのエタノールに温めて溶かし, その2μℓをDX-30 GC-MS分析装置(日本電子社製)のガスクロ部に注入した. ガスクロ注入部温度200℃, インレット部温度200℃, オープン温度150℃で1分間放置の後, 1℃/minの速度で昇温した. カラムは30m×0.25mm.i.d.FFS-ULBON HR-1(信和化工製)を用いた.

実験結果

GC-MS分析装置に注入して得たトータルイオンクロマトグラム(TIC)を図1に示した. TICに示された各ピークはスキャン番号順に, パソコンにセットアップされたBench Top/PBMのマスマスペクトロメトリーライブラリーサーチシステム³⁾により自動的あるいは手動的なブラウザー法により個々に検索し分析した. 分析結果を以下の表に示した. 表1から, 試料には脂肪酸およびそのエステル, ケトン類, 単糖類の誘導体など数種で, アルカン類は3-methylhexadecane以外には検出されなかった. TIC自身も試料に含まれている糖類の影響を受けてピークが明瞭ではなかった.

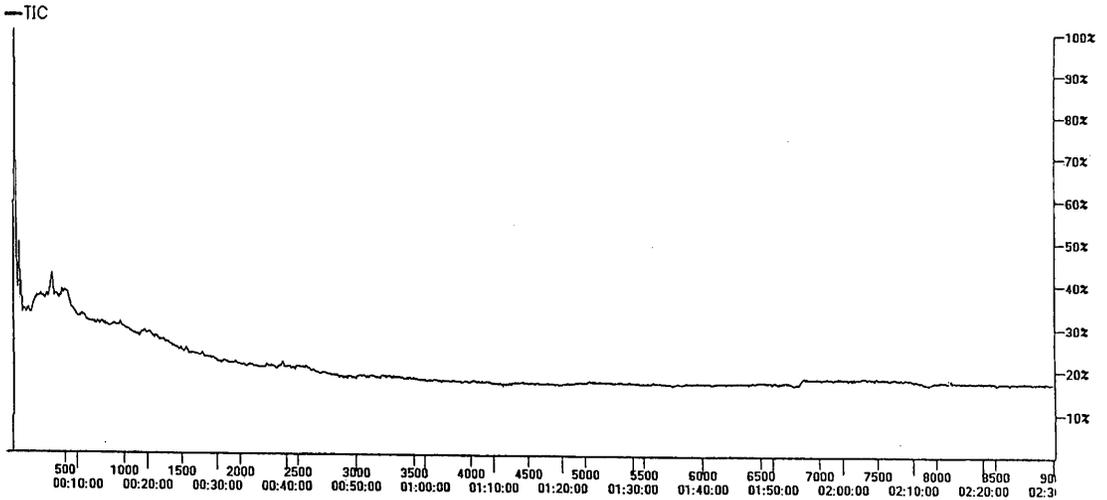


図1 エタノールフラクションのTIC

表1 アルカン類

Scan No.	M. F.	M ⁺	Name
817	C ₁₇ H ₃₆	240	3-methyl hexadecane

表2 アルケン類

Scan No.	M. F.	M ⁺	Name
675	C ₁₅ H ₃₀	210	2-methyl tetradecene

表3 アルデヒド類

Scan No.	M. F.	M ⁺	Name
134	C ₆ H ₆ O ₃	126	5-hydroxymethyl-2-furancarboxyaldehyde
172	C ₈ H ₁₄ O	126	2-ethyl-2-hexanal

表4 ケトン類

Scan No.	M. F.	M ⁺	Name
114	C ₈ H ₁₂ O	124	3,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-one
118	C ₉ H ₁₄ O	138	3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one
121	C ₆ H ₈ O ₄	144	2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl 4H-pyran-4-one
418	C ₈ H ₁₄ O ₃	144	methyl pivaloylacetate(?)

表5 ベンゼン誘導体

Scan No.	M. F.	M ⁺	Name
199	C ₁₀ H ₁₀ O	146	benzalacetone
374	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	3-methoxy-4-methylbenzoic acid

表6 脂肪酸類

Scan No.	M. F.	M ⁺	Name
1542	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	palmitic acid
1685	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	ethyl palmitate
2237	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	linoleic acid
2375	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	ethyl linoleate

表7 単糖類

Scan No.	M. F.	M ⁺	Name
386	C ₉ H ₁₆ O ₆	220	5,6-O-isopropylidene-D-galactofuranose
392	C ₉ H ₁₆ O ₆	220	5,6-O-isopropylidene-D-glucofuranose
1260	C ₈ H ₁₄ O ₆	206	methyl-5-O-acetyl-β-D-xylofuranoside

表8 その他

Scan No.	M. F.	M ⁺	Name
1770	C ₇ H ₁₄ Si	126	2,4-dimethyl-1-silica-3-cyclohexene

考 察

試料であるBee-Propolisはそれ自身を入手することができなかったため、顆粒状またはチョコレート状のPropolisを砕いて蜂蜜およびアーモンドフレーバーを加えて錠剤型に加工されたものを用いた。注目されているフラボノイド類はn-ヘキサンからクロロホルムに至る画分で検出されており、ここでは検出されず、また、アンテピリンCも検出されなかった。

参考文献

- 1) 加藤美蜂園本舗(株); www.sakura-honey.co.jp/present/propolis/propolis.html.
- 2) 伊藤恵美, 小嶋瑠美, 葦沢祐子, 平成13年度学士論文「ガス・マスによるBee-Propolis中の有用な有機化合物の検索」
- 3) C. H. Robson, *Seven Health Secrets From The Hive*, 2 ed., Self-Publication(U.S.A), 1991.
- 4) Palisade Co., Bench Top/PBM, Ver.3.10=Wiley Registry of Mass Spectral Data 7N ed., 1995.

Abstract

This article was reported on the components in the ethanol extract of the FLP's Bee-Propolis tablets. The Bee-Propolis was collected by bee-keepers in Arizona National Park, purified and tableted by staffs of FLP Co. I could detect 18 compounds, but I could not do flavonoids and antepillin C from their mass-chromatograms. It was due to existence of many kinds of sugars in the sample.