

# Bee-Propolis 中の有用な有機化合物の検索 — エタノール画分 (第2報) —

山口 功

(平成 16 年 9 月 30 日受理)

## The Detection of Bioactive Components of the Tablets of Bee-Propolis — Ethanol Fraction (the 2nd. report) —

YAMAGUCHI, Isao

(Received on September 30, 2004)

キーワード：プロポリス

Key words: Propolis

### 緒言

先に報告した Bee-Propolis 錠剤のエタノール溶媒による抽出画分で得た油状物質の一部をアセチル化することにより、その画分中に含まれている有用物質であるアセチル化物の GC-MS 法による検出を試み、若干の知見を得たので以下に記す。

### 実験方法

試料や抽出方法は前報の通りである。また用いた薬品は関東化学(株)製特級または1級である。

**アセチル化：**0℃に冷却した無水酢酸 100 ml に塩化亜鉛 1g を加えて溶解させた後、エタノール溶媒抽出の油物質 1g を加えて3時間半、次に反応温度を上げ、室温で1時間、さらに 50℃で2時間マグネチックスターラー(ヤマト科学(株)製)で攪拌した。その反応液に氷水 200 ml を加え2時間攪拌した後、炭酸水素ナトリウムで中和し、クロロホルム 50 ml で抽出し、その抽出液を 10 ml の水で3回洗い、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。ろ過後、乾燥クロロホルム液をロータリーエヴァポレータで濃縮し、黒褐色油状物質 1.3g を得た。

**測定：**上記黒褐色油状物質全量を 50 ml のクロロホルムに溶解し、その 1 μg を DX-30 GC-MS 分析装置(日

本電子(株)製のガスクロ試料注入部に注入した。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5分間放置後、1℃/min の速度で 250℃まで昇温した。カラムは 30 m × 0.25 mm (ID) DB-1 (Agilent Technologies (株) 製) で、キャリアガスは He (2.1 ml/min)。

### 実験結果

装置に注入した試料の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 のマススペクトロメトリーライブラリーサーチシステム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。分析結果を表に示したが、その中の8種が糖類のアセテートであり、アセチル化して初めて分析が可能となったものである。検出された糖類としてはスキャン番号順にグリセロール、ソルボース、フルクトース、マンノース、イノシトール、グルシトールおよびグルコースであった。

### 考察

試料の一部をアセチル化処理し、図1に示す TIC を得たが、Scan#1177 および Scan#2116 を頂点とする大きなピークおよび巨大ピークが示すマススペクトラムについて、それらの各フラグメントイオンから化学構造を

予想することが出来なかったのは残念である。また、アルテピリンCの解裂様式も不明であるので、上記以外のマススペクトルと比較することも今後の課題である。

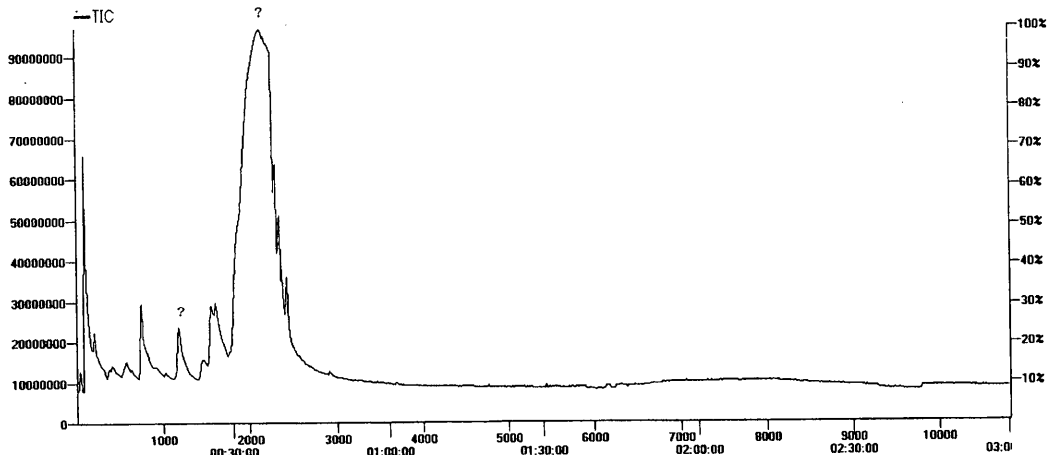


図1 エタノール抽出物アセチル化後のTIC

表1 糖 類

Scan No.	M. Formula	M <sup>+</sup>	Name
199	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>	218	glycerol triacetate
738	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	348	$\alpha$ -1-sorbose tetraacetate
817	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	390	$\beta$ -D-fructopyranose pentaacetate
1461	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub>	362	1, 3, 4, 5-tetra-O-acetyl-2-O-methyl-D-fructopyranose
1551	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	376	$\alpha$ -ethyl-1-sorboside tetraacetate
1573	"		
1605	"		
2294	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	390	mannose pentaacetate
2367	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	432	myo-inositol hexaacetate
2420	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	434	D-glucitol hexaacetate
2907	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	390	$\beta$ -D-glucopyranose

表2 その他

Scan No.	M. Formula	M <sup>+</sup>	Name
37	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	280	2-hexadecene
337	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	236	2,6-di[t-butyl]-4-methyl-2,5-cyclohexadiene-1-one
458	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	170	2-[methoxymethyl]-2-methyl-cycloheptanone
549	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	168	2-aretyl-2-azaquclidine-3-one
575	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> OS	168	o-[propylthio]-phenol
632	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S	168	[S]-(+)-5-sec-butyl-2-pyrimidinthiol
1023	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>9</sub>	346	7-acetoxy-1-methoxycarbonylmethyl-4b-methylperhydrophenanthren-2-one
1161	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub>	270	6-oxocyclohex-4-ene-1,2,3-triyltriacetate
1459	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub>	362	2 $\alpha$ -methoxy-2 $\alpha$ , 5 $\beta$ -diacetyloxymethyl-3 $\beta$ , 4 $\beta$ -diacetoxytetrahyfuran

**参考文献**

- 1) 山口功, 東京家政大学研究紀要, 44, 59-62 (2004)
- 2) Palisade Co., Bench Top/PBM, Ver.3.10, Wiley  
Registry of Mass Spectral Data 7N ed., 1995.

**Abstract**

A part of the dark brown-colored ethanol extract was acetylated with acetic anhydride and zinc chloride. The acetylated material was analyzed by the GC-MS equipment. The result showed that glycerol, sorbose, fructose, inositol, mannose, glucitol and glucose were detected in it. The other compounds were a few done.