

# Bee-Pollen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 18 年 10 月 5 日受理)

# The Detection of Bioactive Components of the Powder of Bee-Pollen

— Ethanol Fraction —

YAMAGUCHI, Isao

(Received on October 5, 2006)

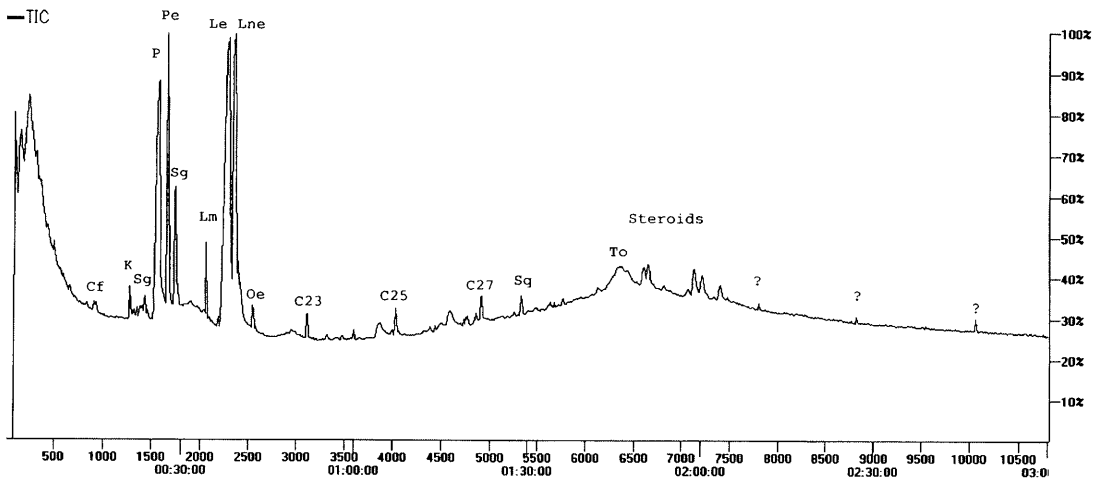
キーワード：ビーポーレン、エタノール抽出物

Key words : Bee-Pollen, Ethanol-Extract

### 緒 言

先に報告した Bee-Pollen 粉末<sup>1)</sup>のエタノール溶媒によ

る抽出画分で得た油状物質についてその一部を用い、GC-MS法によって生理的に有用な化合物の検索を試み、若干の知見を得たので以下に記す。



Abbrev: Cf = caffeine, K = ketone, Le = linoleic acid, ethyl ester, Lm = linoleic acid, methyl ester, Lne = linolenic acid, ethyl ester, Oe = oleic acid, ethyl ester, P = palmitic acid, Pe = palmitic acid, ethyl ester, Sg = sugar, Sq = squalene, To = tocopherol.

図1 エタノール抽出物の TIC

## 実験方法

試料や抽出方法は前報<sup>2)</sup>で報告したように、Bee Pollen 粉末試料 471.51g を 75×210mm の円筒ろ紙 (#84) に入れ、大型ソックスレー型抽出装置 (YMA 科学社製) に装着し、蒸留精製した各 4 ℓ の n-ヘキサン、ベンゼン、クロロホルム、アセトン、エタノールそして 80%-エタノール溶媒を用いて、この順序で抽出を繰り返した。今回報告するエタノール画分では、黒褐色油状物質 21.81g を得た<sup>3)</sup>。

また各行程で用いた薬品は関東化学(株)製特級または精留した 1 級である。

測定：上記黒褐色油状物質全量を 30ml のエタノールに溶解し、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°C、インレット部温度 200°C、オープン温度 150°C で 5 分間放置後、1°C/min の速度で 250°C まで昇温した。カラムは 30m × 0.25mm (ID)、FFS-ULBON HR-1 (信和化工製)、キャリアガスは He (2.1ml/min) を用いた。

## 実験結果

GC-MS 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 のマスマスベクトロメトリーライブラリーサーチシステム<sup>4)</sup>により自動的あるいは手動的に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、検出された化合物はアルカン類 (表 1)、アルケン類 (表 2)、飽和および不飽和脂肪酸 (表 3) と各種脂肪酸エステル類 (表 4)、16 種類の各種ステロイド類 (表 5)、ケトン類 (表 6)、アルコール類 (表 7)、糖類 (表 8)、芳香族化合物 (表 9) およびその他の化合物 (表 10) として、ケトン類以下計 14 種類が検出された。検出された糖類に関しては、それらは総てアセチル化されていた。TIC (図 1) における Scan 番号 1500~2500 での大きなピークは、Scan 番号の低いものから順にパルミチン酸、パルミチン酸エチルエステル、グルコースペンタアセテート、リノレン酸メチルエステル、リノール酸エチルエステル、リノレン酸エチルエステルおよびオレイン酸エチルエステルであった。

表 1. アルカン類

SCAN#	Mol. F.	M <sup>+</sup>	Chemical Name
1350	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268	n-nonadecane
2188	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296	n-heneicosane
3109	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	324	n-tricosane
3863	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	338	3-methyltricosane
4029	C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>	352	n-pentacosane
4475	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>	366	n-hexacosane
4912	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	380	n-heptacosane
5763	C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	408	n-nonacosane

表2. アルケン類

SCAN#	Mol. F.	M <sup>+</sup>	Chemical Name
113	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	124	1-acetylcyclohexene
3871	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub>	350	Z-12-pentacosene
4770	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub>	364	1-hexacosene
4855	C <sub>27</sub> H <sub>54</sub>	378	1-heptacosene
4587	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub>	262	1,3,12-nonadecatriene
5633	C <sub>29</sub> H <sub>58</sub>	406	9-nonacosene
5332	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	410	squalene

表3. 脂肪酸類

SCAN#	Mol. F.	M <sup>+</sup>	Chemical Name
835	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	myristic acid
1576	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	palmitic acid
2273	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	linoleic acid
2305	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	278	9,12-octadecadienoic acid (Z, Z)
2315	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	oleic acid
2416	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	284	stearic acid

表4. 脂肪酸エステル

SCAN#	Mol. F.	M <sup>+</sup>	Chemical Name
462	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	ethyl laurate
835	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	354	dimethyl-4-isopropyl-6,8,10-trimethyl-heptalene-1,2-dicarboxylate
934	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	ethyl myristate
1385	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270	14-methylpentadecanoic acid, methyl ester
1667	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	hexadecanoic acid, ethyl ester
2053	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292	9,12,15-octatrienoic acid, methyl ester
2355	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	308	linoleic acid, ethyl ester
2366	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	306	linolenic acid, ethyl ester
2398	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	ethyl oleate
2549	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	ethyl stearate
3477	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	340	eicosanoic acid, ethyl ester
4385	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	368	docosanoic acid, ethyl ester
5258	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	396	tetracosanoic acid, ethyl ester

表5. ステロイド類

SCAN#	Mol. F.	M <sup>+</sup>	Chemical Name
6138	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414	(22R, 24S) -22, 24-dimethylcholesterol
6598	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O	398	22, 23-methylene-cholesterol, 4th diastereomer
6607	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O	398	ergosta-5, 24-diene-3-ol (3β)
6609	C <sub>28</sub> H <sub>46</sub> O	398	22, 23-methylene-cholesterol, 3rd diastereomer
6645	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O	400	(23R) -methylcholesterol
6652	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O	400	24-methyl-5-cholestene-3-ol
6654	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O	400	(24R) -methylcholesterol
6660	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O	400	ergost-5-en-3-ol (3β)
7118	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414	γ-sitosterol
7123	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414	22, 23-dihydrostigmasterol
7128	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414	stigmast-5-en-3-ol (3β)
7134	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414	(23S) -ethylcholest-5-en-3β-ol
7153	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414	β-sitosterol
7207	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O	412	stigmasta-5, 24(28) -diene-3-ol (3β, 24Z)
7213	C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> O	412	fucosterol
7399	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	414	stigmast-7-en-3-ol (3β, 5α, 24S)

表6. ケトン類

SCAN#	Mol. F.	M <sup>+</sup>	Chemical Name
358	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126	3-octen-2-one
666	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O	226	2-pentadecanone
1278	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O	254	2-heptadecanone

表7. アルコール類

SCAN#	Mol. F.	M <sup>+</sup>	Chemical Name
1315	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	256	2-heptadecanol
1765	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O	290	3, 7, 11, 15-tetramethylhexadeca-1, 6, 10, 14-tetraene-3-ol

表8. 糖類

SCAN#	Mol. F.	M <sup>+</sup>	Chemical Name
1427	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>10</sub>	378	$\alpha$ -ethyl-1-sorbose tetraacetate
1733	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	380	D-glucose 2,3,4,5,6-pentaacetate
1744	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	380	$\beta$ -D-glucopyranose, pentaacetate
6430	C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> O <sub>19</sub>	678	sucrose, octa-o-acetate

表9. 芳香族化合物

SCAN#	Mol. F.	M <sup>+</sup>	Chemical Name
370	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166	4-methoxybenzoic acid, methyl ester
387	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	166	2-methoxybenzoic acid, methyl ester
494	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	224	3-benzylphthalide
1386	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	dibutylphthalate
3991	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390	bis(2-ethylhexyl) phthalate

表10. その他

SCAN#	Mol. F.	M <sup>+</sup>	Chemical Name
112	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	124	1-acetylcyclohexene
138	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	126	5-hydroxymethylfurfural
152	"		
349	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> NO	163	5,6,7,8-tetrahydro-5-methyl-2[1H] -quinolinone
359	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	184	methyl-3-(5-methoxy-2-furyl)-propionate
433	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub> S <sub>3</sub>	177	thiocyanuric acid
438	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> N <sub>5</sub> O	177	7-amino-3-methylpyrimide[4,5-c] pyridazine-5[6H]-one
914	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	194	caffeine
6436	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	430	D- $\alpha$ -tocopherol

また、Scan 番号6000～7500にはScan番号6436のビタミンE以外は各種のステロイド類であった。

## 考 察

一般に植物コレステロールは動物性コレステロールの吸収を抑制し血液コレステロールを低下させる作用がある。その中で、24-methylcholesterolのフェルラ酸エステルはヘルペスウイルス活性を抑制する<sup>5)</sup>ことが知られている。また ergostane, ergosten あるいは stigmasterane 型などのステロイド類はそれらの血液循環レベルのアンバランスの結果、自己免疫疾患の引き金になり、紅斑性狼瘡、肺ガン、粥状動脈硬化による心臓血管疾患を引き起こし、さらにパーキンソン病やアルツハイマー病への引き金となる<sup>5)</sup>。fucosterolではLDLの低下作用、血栓予防作用、抗腫瘍活性作用が知られている<sup>6)</sup>。

## 参考文献

1. 山口功, 辻貴子: 東京家政大学研究紀要, **42**, 111-114 (2002)
2. 山口 功: 東京家政大学研究紀要, **43**, 73-76 (2003)
3. 辻貴子: 平成11年度修士論文「ガス・マスによるBee-Pollen中の有用な有機化合物の検索」 p.5 (2000).
4. Palisade Co.: *Bench Top/PBM, Ver. 3.10, Wiley Registry of Mass Spectral Data 7N ed.*, 1995.
5. **USP, 7, 033, 779** April 25, 2006.
6. [www.medscape.com/medline/abstract/14582960](http://www.medscape.com/medline/abstract/14582960).

## Abstract

About 21.8g of the dark brown-colored ethanol extract was dissolved in 30ml of ethanol, and 1  $\mu$ l of the solution was analyzed with the GC-MS equipment. The result showed in tables that 8 kinds of alkanes, 7 kinds of alkenes, 6 kinds of fatty acids, 13 kinds of esters of fatty acids, 16 kinds of steroids, 3 kinds of ketones, 2 kinds of alcohols, 4 kinds of sugar, 5 kinds of aromatic compounds, and 8 kinds of miscellaneous compounds were detected.