

Bee-Pollen中の有用な有機化合物の検索 — ベンゼンおよびアセトン画分 —

山口 功

(平成 19 年 10 月 4 日受理)

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

— Benzene and Acetone Fractions —

YAMAGUCHI, Isao

(Received on October 4, 2007)

キーワード：ビーポーレン、ベンゼン抽出物、アセトン抽出物

Key words: Bee-Pollen, Benzene-Extract, Acetone-Extract

緒 言

先に報告した Bee-Pollen 粉末¹⁾のベンゼンおよびアセトン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。

実験方法

抽出：試料や抽出方法は前々報²⁾で報告したように、Bee Pollen 粉末試料 471.51 g を 75×210 mm 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

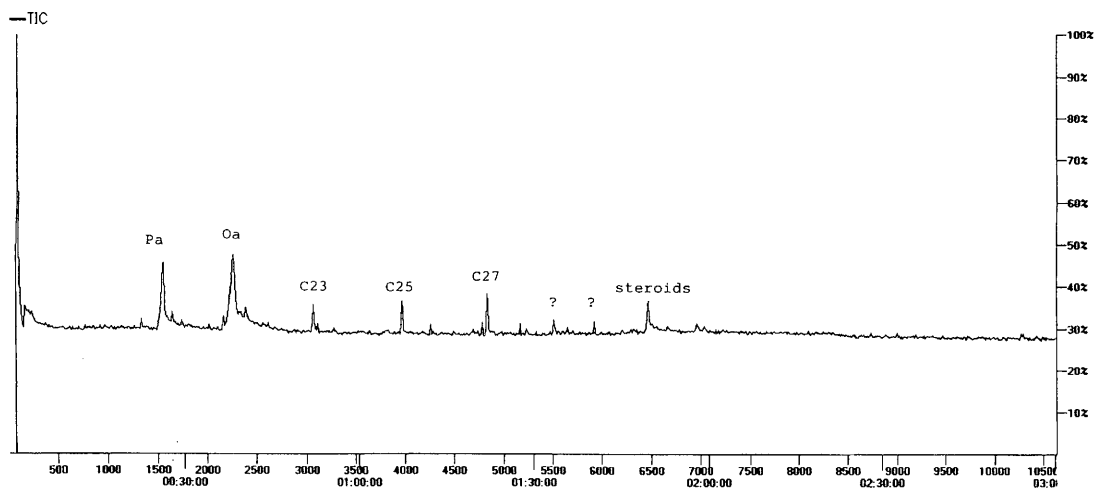


図1 ベンゼン抽出物の TIC

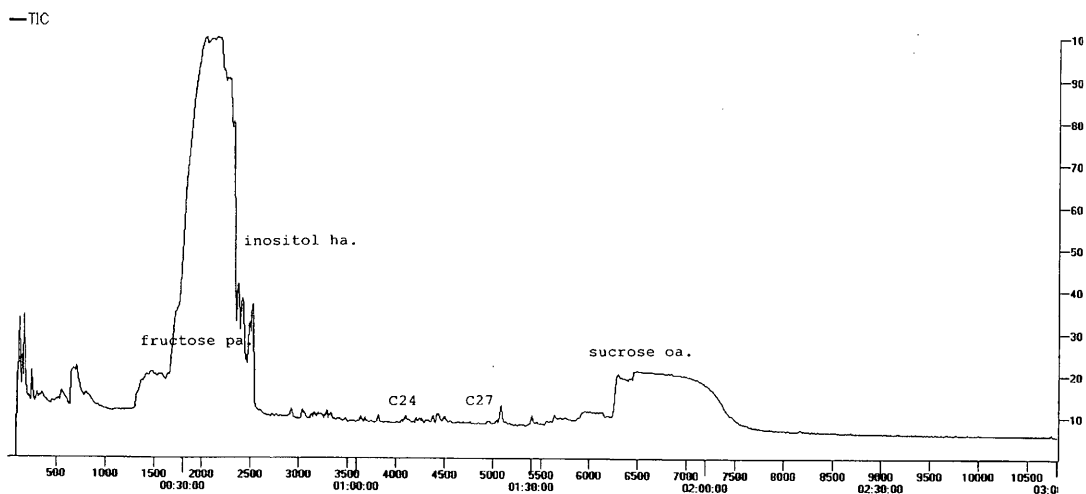


図2 アセトン抽出物のTIC

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。今回報告するベンゼンおよびアセトン画分では、黒褐色油状物質をそれぞれ2.27gおよび4.07gを得た³⁾。

また各行程で用いた薬品は関東科学(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のそれぞれを50mlのベンゼンおよびアセトンに溶解し、ベンゼン溶液はその2 μ gを、アセトン溶液はその1 μ g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 $^{\circ}$ C、インレット部温度200 $^{\circ}$ C、オープン温度150 $^{\circ}$ Cで5分間放置後、1 $^{\circ}$ C/minの速度で250 $^{\circ}$ Cまで昇温した。カラムは30m \times 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装置に注入したベンゼン試料およびアセトン試料のトータルイオンクロマトグラム(TIC)をそれぞれ図1および図2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ライブラリーサーチシステム⁴⁾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。検出された化合物はベンゼン試料ではアルカン類(表1)、飽和および不飽和脂肪酸と各種脂肪酸エステル類(表2)、アルデヒド類(表3)、桂皮酸誘導体(表4)、ケトン類(表5)、ステロイド類(表6)、複素環および縮合多環炭化水素化合物類(表7)などであった。

表1. アルカン類

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|---------------------------------|------|-------------|
| 1337 | C ₁₄ H ₃₀ | 198 | tetradecane |
| 2163 | C ₂₁ H ₄₄ | 296 | heneicosane |
| 3062 | C ₂₃ H ₄₈ | 324 | tricosane |
| 3969 | C ₂₅ H ₅₂ | 352 | pentacosane |
| 4827 | C ₂₇ H ₅₆ | 380 | heptacosane |

表2. 脂肪酸と脂肪酸エステル類

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|--|------|--|
| 1555 | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 256 | palmitic acid |
| 1644 | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ | 284 | palmitic acid, ethyl ester |
| 2250 | C ₂₁ H ₃₆ O ₂ | 320 | 11,14,17-eicosatrienoic acid, methyl ester |
| 2261 | C ₂₁ H ₃₄ O ₂ | 318 | methyl [Z]-5,11,14,17-eicosatrienoate |
| 2273 | C ₁₈ H ₃₄ O ₂ | 282 | oleic acid |
| 2385 | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ | 284 | stearic acid |

表3. アルデヒド類

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|---|------|-------------------------|
| 174 | C ₇ H ₅ NO ₂ | 135 | 2-nitrosobenzaldehyde |
| 2255 | C ₁₈ H ₃₀ O | 262 | 9,12,15-octadecatrienal |

表4. 桂皮酸誘導体

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|--|------|--|
| 9359 | C ₁₂ H ₁₆ O ₃ | 208 | p-methoxy-β-methylhydrocinnamic acid, methyl ester (?) |

表5. ケトン類

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|-----------------------------------|------|--|
| 9543 | C ₁₈ H ₃₂ O | 264 | 6,10,14-trimethyl-9,13-pentadecadien-2-one (?) |

表6. ステロイド類

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|--|------|----------------------------------|
| 6470 | C ₂₈ H ₄₆ O | 398 | ergosta-5,24[28]-diene-3-ol |
| 6472 | C ₃₀ H ₄₈ O ₂ | 440 | ergosta-5,24-diene-3-ol, acetate |

表7. 複素環・縮合多環炭化水素化合物

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|--|------|---|
| 165 | C ₅ H ₅ N | 79 | pyridine |
| 4692 | C ₁₇ H ₁₈ N ₂ S | 282 | 2-ethyl-6-(2,4,6-trimethyl-3-pyridinyl)-benzothiazole |
| 7982 | C ₁₆ H ₁₇ NO | 239 | 5-ethanoldibenz[B,F]azepine |
| 8669 | C ₂₇ H ₁₈ O | 358 | 9-benzhydridene-10-anthrone |
| 9997 | C ₁₅ H ₁₃ N | 207 | 2-methyl-3-phenyl-1H-indole (?) |

アセトン試料では高位のアルカン類 (表8), 脂肪酸とフラボノイド類 (表13), 糖類 (表14), 不飽和環状炭化そのエステル類 (表9), 多価アルコールのアセテート類水素類 (表15), その他ステロイド (表16) などが検出 (表10), ベンゼン誘導体 (表11), フラン誘導体 (表12), された。

表8. アルカン類

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|---------------------------------|------|----------------------|
| 4078 | C ₂₄ H ₅₀ | 338 | n-tetracosane |
| 4964 | C ₂₇ H ₅₆ | 380 | n-heptacosane |
| 4967 | C ₂₈ H ₅₈ | 394 | 9-methylheptadecane? |

表9. 脂肪酸と脂肪酸エステル類

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|--|------|----------------------------------|
| 1398 | C ₁₇ H ₃₄ O ₂ | 270 | hexadecanoic acid methyl ester |
| 1568 | C ₁₆ H ₃₂ O ₂ | 256 | palmitic acid |
| 5023 | C ₂₅ H ₅₀ O ₂ | 382 | tetracosanoic acid, methyl ester |

表10. ポリアルコールのアセテート類

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|---|------|-----------------------------------|
| 183 | C ₉ H ₁₄ O ₆ | 218 | glycerol triacetate |
| 193 | C ₇ H ₁₂ O ₅ | 176 | glycerol diacetate |
| 463 | C ₁₂ H ₁₈ O ₈ | 290 | 1,2,3,4-butanetetrol tetraacetate |
| 2475 | C ₁₈ H ₂₄ O ₁₂ | 432 | myo-inositol, hexaacetate |

表11. ベンゼン誘導体

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|--|------|---------------------------------------|
| 119 | C ₉ H ₁₀ O ₂ | 150 | benzyl acetate |
| 145 | C ₁₀ H ₁₂ O ₂ | 164 | phenylethyl acetate |
| 222 | C ₁₁ H ₁₂ O ₄ | 208 | phenylmethanediol diacetate |
| 248 | C ₁₁ H ₁₂ O ₂ | 176 | trans-cinnamyl acetate |
| 805 | C ₁₀ H ₁₀ O ₃ | 178 | methyl p-hydroxycinnamate |
| 5415 | C ₁₃ H ₁₂ O ₆ | 264 | 3,4-dihydroxycinnamic acid, diacetate |
| 4060 | C ₂₄ H ₃₈ O ₄ | 390 | bis[2-ethylhexyl]phthalate |

表12. フラン誘導体

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|---|------|---|
| 150 | C ₈ H ₁₀ S | 130 | cis dihydro-2[4 or 5]dimethyl-3[2H]-thiophenone |
| 156 | C ₈ H ₁₈ O ₄ | 168 | 5-acetoxymethyl-2-furaldehyde |
| 1422 | C ₁₅ H ₂₂ O ₁₀ | 362 | 2 α -methoxy-2 α ,5 β -diacetyloxymethyl-3 β ,4 β -diacetyloxytetrahydrofuran |

表13. フラボノイド類

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|--|------|--|
| 3684 | C ₁₈ H ₁₈ O ₄ | 298 | 2,3-dihydro-5-hydroxy-7-isopropoxyl-2-phenyl-4H-1-benzopyran-4-one? |
| 4015 | C ₁₆ H ₁₂ O ₄ | 268 | 5-hydroxy-7-methoxyflavone |
| 4386 | C ₁₈ H ₁₈ O ₄ | 298 | 2,3-dihydro-5,7-dihydroxy-2-(p-isopropyl)phenyl-4H-1-benzopyran-4-one? |
| 4439 | C ₁₅ H ₁₀ O ₄ | 254 | chrysin |

表14. 糖類

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|---|------|---|
| 1374 | C ₁₅ H ₂₂ O ₁₀ | 362 | β -methyl-1,3,4,6-tetra-O-acetyl-D-furctofuranose |
| 1644 | C ₁₆ H ₂₂ O ₁₁ | 390 | β -D-fructopyranose, pentaacetate |
| 1730 | C ₁₆ H ₂₂ O ₁₁ | 390 | D-fructose, 1,3,4,5,6-pentaacetate |
| 6342 | C ₂₈ H ₃₈ O ₁₉ | 678 | sucrose octaacetate |

表15. 不飽和環状炭化水素類

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|--|------|--|
| 289 | C ₁₅ H ₂₄ O ₂ | 236 | 2,6-di(t-butyl)-4-hydroxy-4-methyl-2,5-cyclohexadien-1-one |
| 1578 | C ₁₅ H ₁₂ O ₄ | 256 | 2-methoxy-5-[3',4'-methylenedioxyphenyl]cyclohepta-2,4,6-trien-1-one |

表16. ステロイド類

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|---------------------------------|------|----------------------|
| 8170 | C ₂₉ H ₄₈ | 396 | stigmastan-3,5-diene |

表 17. その他

| Scan# | Chem. F. | M. W | Chem. Name |
|-------|--|------|-------------------------|
| 1906 | C ₁₃ H ₁₂ O ₂ | 200 | naphthylmethyl acetate? |

考 察

フラボノイド類は抗ガン性と抗炎症性作用を持つことが知られている。chrysin は抗炎症剤および抗菌剤として知られ、最近では抗 HIV 活性を示すことが分かった⁵⁾。さらに、細胞核内にあるペルオキシソーム増殖剤応答性受容体 (PPAR γ) のアゴニスト (作動薬) として働き⁶⁾、それ自身は強力な抗酸化作用を持ち、体内テストステロンレベルを増加させると同時に、エストロゲンレベルを減少させる作用を持っている⁷⁾。また、白血病細胞 U983 や大腸ガン細胞 Caco-2 に対するアポトーシス誘導作用が認められ、それらの疾病に対する予防効果が期待される。

5-hydroxy-7-methoxyflavone (tectochrysin) もまた抗酸化剤として知られており⁸⁾、それ以外には肺ガンにおける抗ガン剤耐性獲得の作用物質としてガン細胞表面の細胞膜に存在する BCRP (breast cancer resistance protein) である ABCG2 タンパク質に対する有効で特異的な阻害剤としての作用が知られている⁹⁾。

ステロイドのエルゴステロールはプロビタミン D であり、マウスでの Sarcoma 180 腫瘍細胞の増殖を経口投与で抑制するという報告がある。また、そのパーオキサイド体はガン細胞 HL60 のアポトーシス誘導効果が明らかにされている¹⁰⁾。

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. M.Mitova et al.: *Z. Naturforsch*, 58c, 697-703 (2003)
6. S.Miyamoto et al.: *Oncol Rep.*, 15 (5), 1169-73 (2006)
7. www.vitaviva.com/en/health/health_products_details.626.aspx
8. E.K.Donbaeva et al.: *ICNPAS-2004*, Sep. 12-14, Novosibirsk, Russia, Poster Presentation
9. A.Ahmed-Belkacem et al.: *Cancer Research*, 65, 4852-60 (2005)
10. 武井利之, 古川成治: 福島県林業研究センター研究報告, 39, 51-60 (2005)

Abstract

About 2.27 g of the dark-brown-colored benzene extract and about 4.07 g of the same-colored acetone extract was dissolved in 10 ml of benzene and in 20 ml of acetone, respectively and 1 μ l of each solution was injected to and analyzed with JEOL DX-30 GC-MS equipment.

The result showed in figures and tables that 8 kinds of alkanes (table 1 and 8), 9 kinds of fatty acids and a part of their esters (table 2 and 9), 2 kinds of aldehydes (table 3), 3 kinds of steroids (table 6 and 16), a kind of cinnamic acid derivative (table 4) and ketone (table 5), 4 kinds of acetates of polyalcohols (table 10), 4 kinds of sugars (table 14), 7 kinds of benzene derivatives (table 11), 3 kinds of furan derivatives (table 12), 4 kind of flavonoids (table 13), 2 kinds of cyclic unsaturated hydrocarbon compounds (table 15), 5 kinds of heterocyclic and fused hydr-carbon ring compounds (table 7) and a miscellaneous compound (table 17) were detected.