

# Bee-Pollen 中の有用な有機化合物の検索 —アセチル化エタノール画分—

山口 功  
(平成 20 年 9 月 30 日受理)

## The Detection of Bioactive Components of the Powder of Bee-Pollen —Acetylated Ethanol Fraction

YAMAGUCHI, Isao  
(Received on September 30, 2008)

キーワード：ビーポーレン、エタノール抽出アセチル化物  
Key words : Bee-Pollen, Acetylated 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アセチル化したものを試料とし、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

試料や抽出方法は前々報<sup>2)</sup>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 21.81 g を得た<sup>3)</sup>。この油状物質 3 g を定法<sup>4)</sup>によりアセチル化し、2.6 g のアセチル化物を得た。

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 10 mL のクロロホルムに溶解し、その 2 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 分間放置した後、1°C/min の速度で 200°C まで昇温した。カラムは 30 m × 0.25 mm(ID), FFS-ULBON HR-1 (信和化工製)、キャリアガスは He(2.1 mL/min)を用いた。

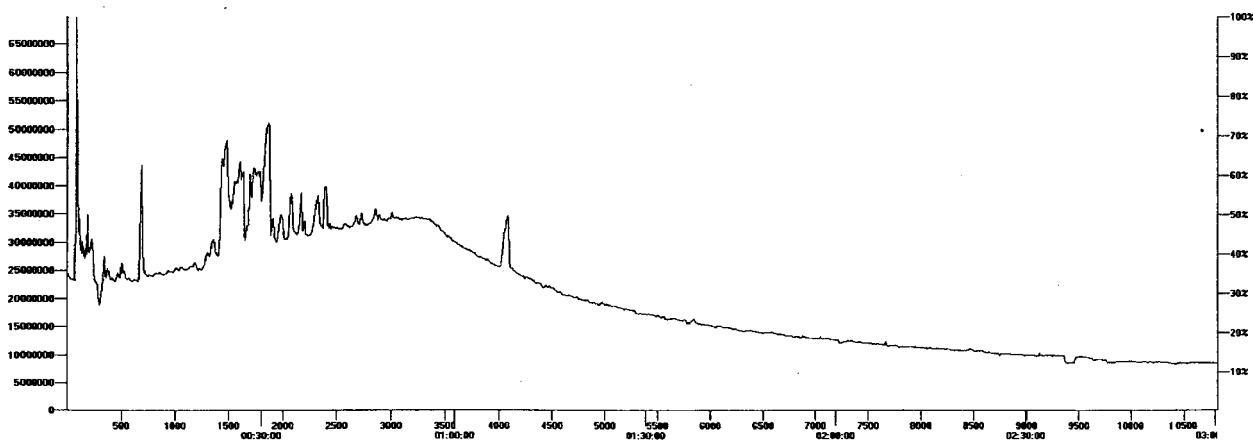


図 1. アセチル化エタノール抽出物の TIC

## 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のマススペクトロメトリライブラリーサーチシステム<sup>5)</sup>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、検出された化合物は、アセチル化された糖類が最も多く、それらはスキャン番号500~3000に集中しており、その後半は各種のイノシトール類であった。脂肪酸誘導体がそれに次ぎ、アルカン類は1個のみ検出された。トリテルペン類やステロイド類はここでは検出されなかった。

表1. アルカン

Scan#	Chem. F	M. W.	Chem. Name
6593	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	268	nonadecane

表2. 脂肪酸誘導体

Scan#	Chem. F	M. W.	Chem. Name
146	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298	9-methylheptadecanoic acid methyl ester
164	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298	16-methylheptadecanoic acid methyl ester
190	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298	methyl stearate
193	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298	14-methylheptadecanoic acid methyl ester
199	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298	15-methylheptadecanoic acid methyl ester
948	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	368	methyl 2,4-dimethylheneicosanate
1306	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	128	methyl 3-methyl-3E-pentenoate
1455	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	298	methyl stearate
1695	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	ethyl palmitate
2314	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	linoleic acid
2433	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	ethyl oleate
2454	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	octadecanoic acid
2587	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	ethyl stearate
5825	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub>	414	1-palmityl-2,3-diacetin
5848	C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub>	414	2,3-bis(acetyoxy)propyl hexadecanoic acid ester

表 3. 脂環式炭化水素化合物

Scan#	Chem. F	M. W.	Chem. Name
114	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	124	3,5-dimethyl-2-cyclohexen-1-one
351	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	126	3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopentan-1-one
839	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	112	3-ethylcyclopentanone
1155	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200	2-(1-methylcyclohexyloxy)-1-oxacyclohexane
1273	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138	3-(1-propen-3-yl)cyclohexanone
2030	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub>	138	endo-2,2,3-trimethylnorbornan

表 4. 芳香族(ベンゼン)化合物

Scan#	Chem. F	M. W.	Chem. Name
249	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> S	164	cis-crotyl phenyl sulfide
320	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	138	4-methylbenzoic acid
473	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	190	3-(3-methylphenyl)-2-propenoic acid, ethyl ester
534	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	270	hexestrol
572	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	168	(4-hydroxyphenoxy)-acetic acid
528	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	166	3-methylsalicylhydrazine
859	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	312	6-phenoxy-5-((4-methoxyphenyl)methoxy)-1-hexene
903	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	168	2-hydroxy-3-methoxy- $\alpha$ -methylbenzenemethanol
954	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	226	2,3,4-trihydroxy-6-propylbenzoic acid methyl ester
4057	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	390	bis(2-ethylhexyl)phthalate

表 5. 複素環式化合物

Scan#	Chem. F	M. W.	Chem. Name
116	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> NO	139	4,4-dimethyl-1,3,4,5-tetrahydro-2H-azepine-2-one
126	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO	113	1-acetylpyrrolidine
227	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	146	1,6-dimethyl-1H-indazole
277	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	146	1,6-dimethylindazole
381	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294	tetrahydropyran 12-tetradecyn-1-ol ether
389	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	152	[1S,4R,5S]-(+)-2(10)-pinenol
444	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	188	2,3-dihydro-2-isopropyl-1H-indene-1,3-dione
513	C <sub>5</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	126	3-methyluracil
938	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	194	caffeine
988	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O	210	4-hydroxymethyl-3,3,5,5-tetramethyl-4-(1-methylethyl)cyclohexane trans
1135	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N	125	N-propenylpiperidine
1674	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	348	2β-hydroxy-2α-acetoxymethyl-3α,4α,5α-triacetyloxytetrahydropyran

表 6. 含硫化合物

Scan#	Chem. F	M. W.	Chem. Name
625	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub> S	307	[2R,5R,6S]-benzyl-6-hydroxy-3,3-dimethyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo[3,2,0]-heptane-2-carboxylate
896	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> S	150	1-(2-thienyl)cyclopentene
1045	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> OS	168	2-(isopropylthio)phenol
1049	C <sub>6</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	186	2-(formamidomethyl)thiazole-4-carboxylic acid
1205	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub> S	261	methyl 2,3-dihydro-1-oxo-1H-pyrrolo-[2,1-c]-(1,4)benzothiazine-4-carboxylate
1294	C <sub>15</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	261	benzo(4,5)thieno(2,3b)quinoxaline-9-carbonitrile

表 7. 糖類誘導体

Scan#	Chem. F	M. W.	Chem. Name
617	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub>	274	$\gamma$ -ribonolactone acetate
690	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	318	$\beta$ -D-ribofuranose tetraacetate
699	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	318	$\beta$ -D-xylofuranose tetraacetate
892	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	183	5-diethylamino-3,4-dimethyl- 2(5H)-furanone
1006	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub>	362	1,2,3,4,5-penta-O-acetyl-D- xylitol
1141	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub>	362	1,2,3,4,5-penta-O-acetyl-D- xylitol
1572	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	348	1,3,4,5-tetraacetyl- $\beta$ -D-fruc- topyranose
1676	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub>	348	$\alpha$ -l-sorbose tetraacetate
1759	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	390	D-fructose 1,3,4,5,6-penta- acetate
1906	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	390	$\alpha$ -D-glucose pentaacetate
1973	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	390	$\beta$ -D-mannopyranose, pentaacetate
1987	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	390	$\beta$ -D-glucose pentaacetate
2079	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	434	iditol hexaacetate
2141	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	434	D-mannitol hexaacetate
2150	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>	434	D-glucitol hexaacetate
2200	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	432	muco-inositol, hexaacetate
2683	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	432	allo-inositol, hexaacetate
2860	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	432	neo-inositol, hexaacetate
2892	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	432	epi-inositol, hexaacetate
2895	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	432	cis-inositol, hexaacetate
2897	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	432	D-chilo-inositol, hexaacetate
3015	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>	432	myo-inositol, hexaacetate

表 8. フラン誘導体

Scan#	Chem. F	M. W.	Chem. Name
611	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub>	274	2- $\beta$ -acetoxymethyl-3- $\alpha$ -4- $\beta$ -di- acetoxyperhydrofuran-5-one
1038	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	126	3-methoxy-5-methylene-2(5H)- furanone
1066	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	126	5-hydroxymethyl-2-furaldehyde

表9. 多環式芳香族炭化水素誘導体

Scan#	Chem. F	M. W.	Chem. Name
1055	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> O	186	2,3-dimethyl-1-naphthalene-methanol
1269	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> O	278	1-methyl-4-methyl-4-methoxy-5,6,6a,7,12,12a-hexahydrobenzo(a)anthracene

表10. カプロラクタム

Scan#	Chem. F	M. W.	Chem. Name
9708	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> NO	127	7-methylcaprolactam

## 考 察

肥大前立腺の *in vitro* における嫌氣的解糖は好氣的解糖の2倍以上になることが知られているが、その嫌氣的解糖は estrogen や androgen によって抑制され、また肥大前立腺や前立腺ガンでは女性ホルモン様作用物質であるジフェニルエチレン類の1種である stilbestrol や、今回検出されたジフェニルエタン類の1種である hexestrol によって抑制されるとの報告がある<sup>6)</sup>。軟質塩化ビニル樹脂の可塑剤として広く用いられている bis(2-ethyl-hexyl) phthalate は人に対する発ガン性はないものの、玩具への使用は禁止されている。降雨などによる環境汚染物質として考えられるが、土壌や水中の微生物により分解される。シックハウス症候群に関わる長期または反復暴露により精巣や肝臓に障害が起こるとの有害情報がある<sup>7)</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, **47**(2), 29-34 (2007)
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. R.L. Whistler and M.L. Wolfrom, ed., *Method in Carbohydrate Chemistry*, vol II, pp.211-215, 1963, Academic Press, New York
5. Palisade Co., *Bench Top/PBM, Ver.3.10, Wiley Registry of Mass Spectral Data 7N ed.*, 1995.
6. 江田昭英, 平松正彦, 吉田洋一, 日薬理誌, **70**, 47-63 (1974)
7. www.drugsinfo.jp/2007/11/14-00563, 医薬品情報 21, 「フタル酸ビス」, Nov.14 (2007)

## Abstract

Three grams of the dark-brown-colored ethanol extract was acetylated with anhydrous acetic acid, which was catalyzed with zinc chloride<sup>4)</sup>, 2.6 g of product was obtained. The product was dissolved in 10 ml of ethanol, and 2  $\mu$ l of the solution was injected and analyzed by the GC-MS equipment.

The result shows in the above tables that a kind of alkane, 15 kinds of fatty acid derivatives, 6 kinds of alicyclic hydrocarbons, 10 kinds of benzene derivatives, 12 kinds of heterocyclic compounds, 6 kinds of compounds containing sulfur, 3 kinds of furan derivatives, 2 kinds of polycyclic compounds and a kind of caprolactams were detected.