

学 位 論 文 題 名

カバノキ属樹木葉の抽出成分に関する研究

学位論文内容の要旨

シラカンバ (*Betula platyhylla* var. *japonica*) はカバノキ属の樹木で、北海道の材蓄積の 12 %をしめる主要林木であるが、乾燥時に細かい亀裂が出易いなどの理由から林業的には極めて評価の低い樹木であった。12 年ほど前から溢出樹液を飲料としての活用する動きが契機となって、その資源としての価値が見直されつつある。一方で、健康に良いとして、カバノキ属樹木の葉をハーブ茶として利用する習慣が古くからブルガリアにあることを知り、現在、日本でもシラカンバの葉を用いてハーブ茶作りが試みられている。このような状況下で、カバノキ属樹木に含まれる化学成分に注目が集まり、抗酸化成分、抗アレルギー成分等の存在が報告され始めている。しかし、葉中の含有成分はこれまでに詳しい研究は行われておらず二、三のフェノール成分の存在が分かっているにすぎない。

本研究は、シラカンバ葉をハーブ茶等として飲用に供する材料として活用するのに際して、その原料中の含有化学成分、特に水溶性成分を徹底して明らかにすることを第一の目的とした。

シラカンバ葉のエタノール抽出物を対象にしてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて含有成分の内容を検討した。その結果、23 種の化合物を単離し構造を明らかにした。そのうち 5 種は新規化合物であった（*印）。

シラカンバ葉から単離された化合物は、*p*-hydroxybenzoic acid (B)、anisic acid (C)、3,4'-dihydroxypropiophenone (D)、apigenin (E)、5-methylapigenin * (F)などの低分子フェノール成分と、betuloside (I)、3,4'-dihydroxypropiophenone-3-β-D-glucopyranoside (II)、salidroside (III)、arbutin (IV)など 7 種の *p*-ヒドロキシフェニル誘導体の配糖体、1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-[1''-(3-α-L-rhamnopyranosyloxy-propyl)-3''-hydroxyphenoxy]-1,3-propanediol (V)、*cis*-2,3-dihydro-2-(4'-α-L-rhamnopyranosyloxy-3'-methoxyphenyl)-3-hydroxymethyl-7-hydroxy-5-benzofuranpropanol * (VI)などの 2 種のリグナン配糖体、roseoside (VII)、dihydoroseoside * (VIII)の 2 種のセスキテルペン配糖体、および myricetin-3-β-D-lyxofuranoside * (X)、

3,4'-dihydroxypropioophenone-3-(6''-caffeoyl)- β -D-glucopyranoside * (XI)、quercetin-3- α -D-arabinofuranoside (XII)、quercetin-3-rhamnopyranoside (XIII)、quercetin-3- α -D-galactopyranoside (XIV)、myricetin-3-rhamnopyranoside (XV)、quercetin-3- β -D-xylopyranosyl-(1-2)- β -D-galactopyranoside (XVI)など 7 種のフラボノイド配糖体であった。その他、 β -sitosterol (A)などのステロールや、ethylfructofuranoside (IX)、 α -D-glucopyranose (G)、sucrose (H)などの糖質成分も単離された。

本研究でシラカンバ葉中にその存在が明らかにされた arbutin (IV)は、利尿剤として広く知られており、腎臓病、尿道炎および膀胱炎のように尿管の炎症性障害に対する効果があること、apigenin (E)には痛風発症に関する酵素 xanthine oxiasase の阻害活性があること、また、quercetin およびその配糖体には、毛細血管を強化し、透過性を高めて正常に保つといった生理的活性があること、最近、salidroside (III)に抗癌作用があること、などが報告されている。一方、シラカンバ葉の抽出物をマウスに対して経口投与することで、抗原抗体反応により誘発されたカユミ、また、ヒスタミンで誘発されたクシャミおよび鼻掻き回数の増加を抑制する効果が見られ、アレルギー性鼻炎の予防および治療に効用ありとの報告がなされ、これらの原因物質は、同様の効果を示すペパーミントの成分との比較から、フラボノイド配糖体であろうと推定されている。また、一般にフラボノイド、リグナン、フェノール酸などのフェノール成分には抗酸化能があるとされている。本研究の成果は、シラカンバ葉をハーブ茶として有効利用に際しての貴重な基礎資料を提示するものである。

一方、カバノキ科樹木は 6 属 200 種からなり、シラカンバの属するカバノキ属においても種間の分類が困難な場合がいくつかある。

本研究の第二の目的は、カバノキ属 (*Betula*) 樹種分類を化学成分的に可能かどうかの検討である。15 種のカバノキ属樹木葉を対象に成分の比較、および単離・同定を行った。その結果、5 種のフラボノール配糖体を単離し、そのうち 2 種は新規化合物であった (*印)。

すなわち、マンシュウカンバ (*B. platyphylla* var. *mandshurica*) およびウダイカンバ (*B. maximowicziana*) の葉から myricetin-3- β -D-galactopyranoside (XVII)、quercetin-3-rhamnopyranosyl-(1-2)- β -D-glucopyranoside (XVIII)を、レンタカンバ (*B. lenta*) の葉から kaempferol-3,7-dirhamnopyranoside (XIX)、kaempferol-7-rhamnopyranoside-3- β -D-xylopranosyl-(1-2)-rhamnopyranoside * (XX) を、ヤチカンバ (*B. larewakirca*) の葉から quercetin-3-rhamnopyranosyl-(1-6)- β -D-glucopyranoside * (XXI)をそれぞれ単離し構造を明らかにした。

これらの結果をもとにカバノキ属樹木葉の化学分類学的指標成分を検討し、

1) ウダイカンバ (*B. maximowicziana*) は、quercetin-3-rhamnopyranosyl-(1-2)- β -

D-glucopyranoside (XVIII)の存在により、シラカンバは arbutin (IV) の存在により他の種から識別しえる、

2) ヤチカンバ (*B. laewakirca*)、コノオレカンバ (*B. davurica*)、フルチコーサカンバ (*B. fruticosa*) に共通して存在し、他の種から識別しえる指標成分として quercetin-3-rhamnopyranosyl-(1-6)- β -D-glucopyranoside (XVIII)の存在、

3) ルテカンバ (*B. lutea*)、レンタカンバ (*B. lenta*)、およびアレガニカンバ (*B. lenta* var. *allegghanensis*) に共通して存在し、他の種から識別しえる指標成分として kaempferol-3,7-dirhamnopyranoside (XIX)、kaempferol-3-rhamnopyranoside-7- β -D-xylopyranosyl-(1-2)-rhamnopyranoside (XX) の存在、

4) 近縁のプラティヒラカンバ (*B. platyphylla*)、シラカンバ (*B. platyphylla* var. *japonica*)、マンシウカンバ (*B. platyphylla* var. *mandshurica*) 共に共通して存在し、他の種から識別しえる指標成分として、3,4'-dihydroxypropiophenone-3- β -D-glucopyranoside (II)、salidroside (III)、3,4'-dihydroxypropiophenone-3-(6''-caffeoyl)- β -D-glucopyranoside (XI)の存在、などを明らかにした。また、今回明らかになった成分の存否を組み合わせることにより、かなりの種を特定することが可能であった。本研究の成果を応用すると、形態学的分類では区別しづらい場合も、化学成分の情報を加味することで問題の解決に役立つことが判明した。

以上の結果は、北海道産のシラカンバ資源の有効利用のための基礎と応用とに役立つ情報を提供するとともに、また、カバノキ属の種間の分類に葉中の含有化学成分の比較が役立つ事を示したもので学術的にも評価される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 寺 澤 實

副 査 教 授 佐 野 嘉 拓

副 査 助 教 授 小 島 康 夫

学 位 論 文 題 名

カバノキ属樹木葉の抽出成分に関する研究

本論文は、図 99、表 17、引用文献 114 を含み 4 章からなる総頁 214 の和文論文である。別に参考論文 3 編が添えられている。

シラカンバ (*Betula platyhylla* Sukachev var. *japonica* Hara) はカバノキ属の樹木で、北海道の材蓄積の 12 %をしめる主要林木である。本研究は、シラカンバ葉をハーブ茶等として飲用に供する材料として活用するのに際して、その原料中の含有化学成分、特に水溶性成分を徹底して明らかにすることを第一の目的とした。

シラカンバ葉のエタノール抽出物を対象にしてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて含有成分の内容を検討した。その結果、23 種の化合物を単離し構造を明らかにした (*印：新規化合物)。

シラカンバ葉から単離された化合物は、*p*-hydroxybenzoic acid (B)、anisic acid (C)、3,4'-dihydroxypropiophenone (D)、apigenin (E)、5-methylapigenin * (F)などの低分子フェノール成分と、betuloside (I)、3,4'-dihydroxypropiophenone-3-β-D-glucopyranoside (II)、salidroside (III)、arbutin (IV)などを含む 7 種の *p*-ヒドロキシフェニル誘導体の配糖体、1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-[1''-(3-α-L-rhamnopyranosyloxypropyl)-3''-hydroxyphenoxy]-1,3-propanediol (V)、*cis*-2,3-dihydro-2-(4'-α-L-rhamnopyranosyloxy-3'-methoxyphenyl)-3-hydroxymethyl-7-hydroxy-5-benzofuranpropanol * (VI)などの 2 種のリグナン配糖体、roseoside (VII)、dihydoroseoside * (VIII)の 2 種のセスキテルペン配糖体、および myricetin-3-β-D-lyxofuranoside * (X)、3,4'-dihydroxypropiophenone-3-(6''-caffeoyl)-β-D-glucopyranoside * (XI)、quercetin-3-α-D-arabinofuranoside (XII)、quercetin-3-rhamnopyranoside (XIII)、quercetin-3-α-D-galactopyranoside (XIV)、myricetin-3-rhamnopyranoside (XV)、quercetin-3-β-D-xylopyranosyl-(1-2)-β-D-galactopyranoside (XVI)など 7 種のフラボノイド配糖体

であった。その他、 β -sitosterol (A)などのステロールや、ethylfructofuranoside (IX)、 α -D-glucopyranose (G)、sucrose (H)などの糖質成分も単離された。本研究成果は、シラカンバ葉の有効利用に際しての貴重な基礎資料の提示となるものである。

一方、カバノキ科樹木は6属 200種からなり、シラカンバの属するカバノキ属においても種間の分類が困難な場合がいくつかある。

本研究の第二の目的は、カバノキ属樹種分類を化学成分的に可能かどうかの検討である。15種のカバノキ属樹木葉を対象に成分の比較、および単離・同定を行った。その結果、5種のフラボノイド配糖体を単離した。そのうち2種は新規化合物であった(*印)。

化学分類学的指標成分として、マンシュウカンバ (*B. platyphylla* var. *mandshurica*) およびウダイカンバ (*B. maximowicziana*) の葉から myricetin-3- β -D-galactopyranoside (XVII)、quercetin-3-rhamnopyranosyl-(1-2)- β -D-glucopyranoside (XVIII)を、レンタカンバ(*B. lenta*) の葉から kaempferol-3,7-dirhamnopyranoside (XIX)、kaempferol-7-rhamnopyranoside-3- β -D-xylopyranosyl-(1-2)-rhamnopyranoside * (XX) を、ヤチカンバ (*B. laurifolia*) の葉から quercetin-3-rhamnopyranosyl-(1-6)- β -D-glucopyranoside * (XXI)をそれぞれ単離した。

これらの結果をもとに、カバノキ属樹木葉の化学分類学的指標成分を検討し、1) *B. maximowicziana*、*B. platyphylla* var. *japonica* に共通に存在し、他の種から識別しえる指標成分として quercetin-3-rhamnopyranosyl-(1-2)- β -D-glucopyranoside (XVIII)および arbutin (IV)の存在、2) *B. laurifolia*、*B. davurica*、*B. fruticosa* に共通して存在し、他の種から識別しえる指標成分として quercetin-3-rhamnopyranosyl-(1-6)- β -D-glucopyranoside (XVIII)の存在、3) *B. lutea*、*B. lenta*、および *B. lenta* var. *alleghanensis* に共通して存在し、他の種から識別しえる指標成分として kaempferol-3,7-dirhamnopyranoside (XIX)、kaempferol-3-rhamnopyranoside-7- β -D-xylopyranosyl-(1-2)-rhamnopyranoside (XX)の存在、4) *B. platyphylla*、*B. platyphylla* var. *japonica*、*B. platyphylla* var. *mandshurica* に共通して存在し、他の種から識別しえる指標成分として 3,4'-dihydroxypropiophenone-3- β -D-glucopyranoside (II)、aridroside (III)、3,4'-dihydroxypropiophenone-3-(6''-caffeoyl)- β -D-glucopyranoside (XI)の存在、などを明らかにした。

以上の結果は、北海道産のシラカンバ資源の有効利用のための基礎と応用とに役立つ情報を提供するものであるとともに、また、カバノキ属の種間の化学分類に役立つ情報を提供するものである。

よって、審査員一同は、本論文の提出者 沈艶波は博士(農学)の学位を受けるに十分な資格があるものと認めた。