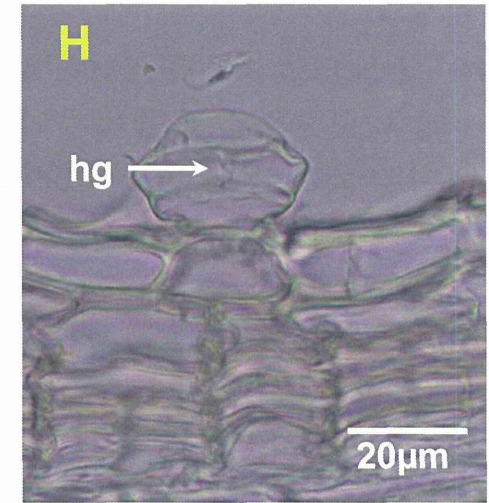
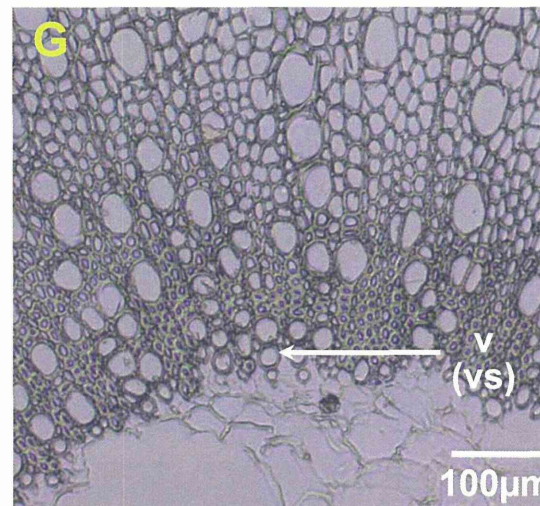
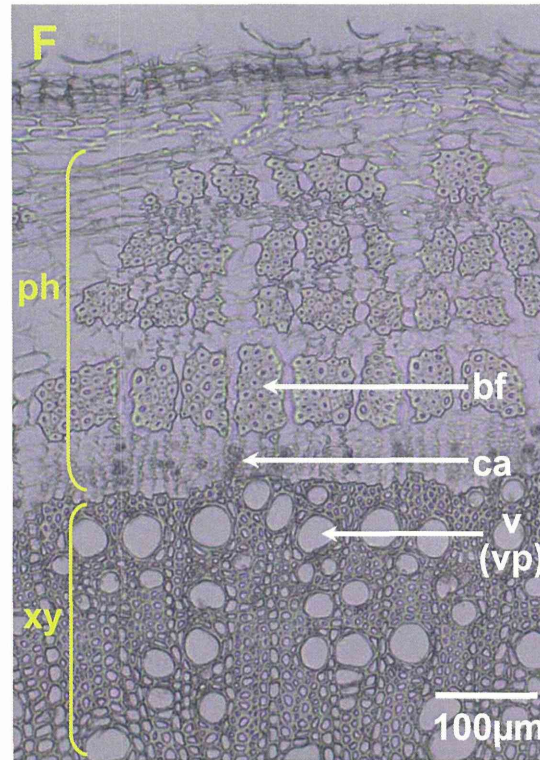
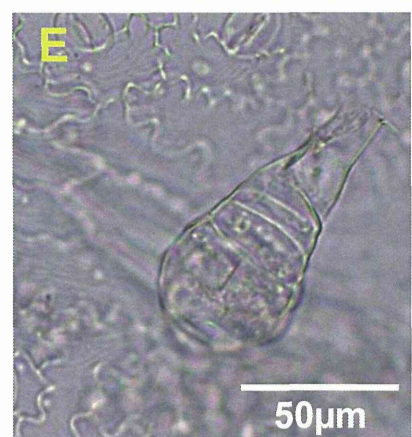
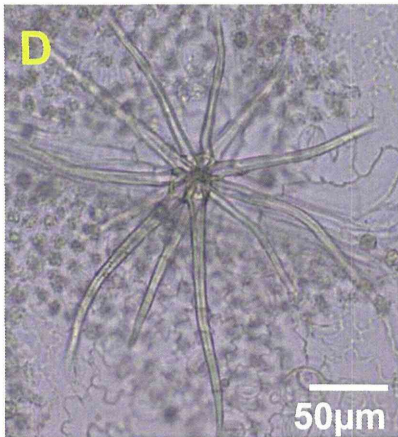
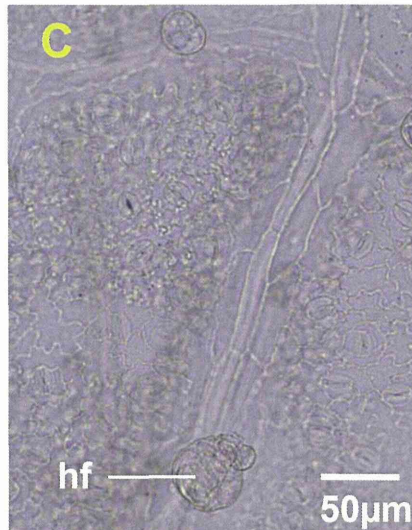
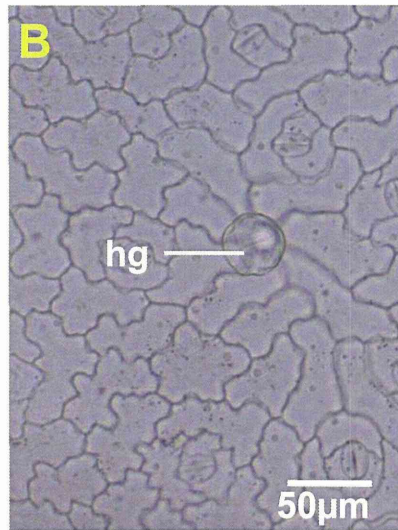


# 図1: 台湾台中市場『賜米草』の組織形態



- A: 切片作成前試料写真
- B: 葉・向軸面
- C: 葉・背軸面
- D: 背軸面・星状毛
- E: 背軸面・とっくり状腺毛
- F: 茎
- G: 茎・木部
- H: 茎・球状腺毛
- bf: 師部繊維, ca: 集晶
- hf: とっくり状の腺毛
- hg: 球状の腺毛
- ph: 師部, v: 道管(p:孔紋道管 s:らせん紋道管), xy: 木部

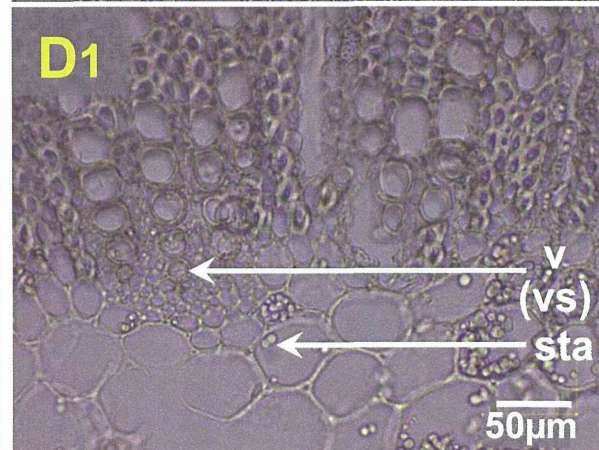
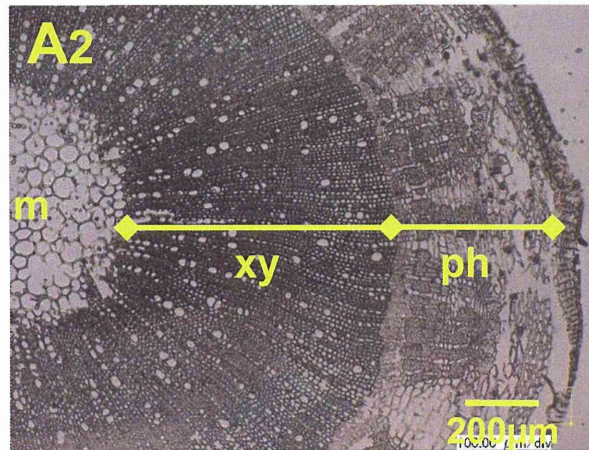
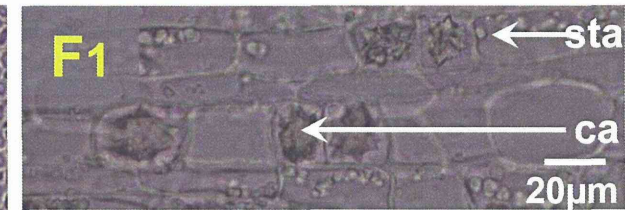
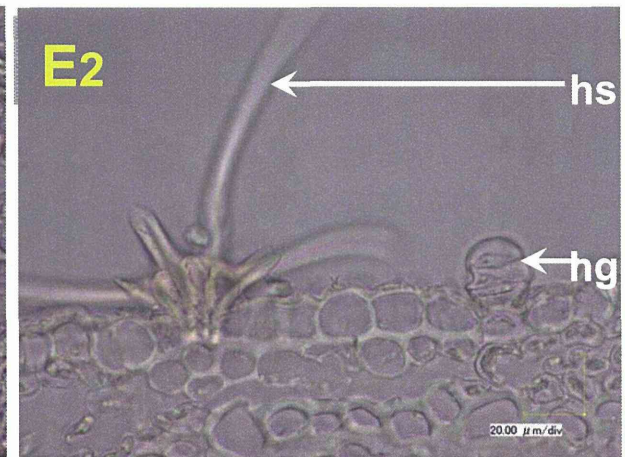
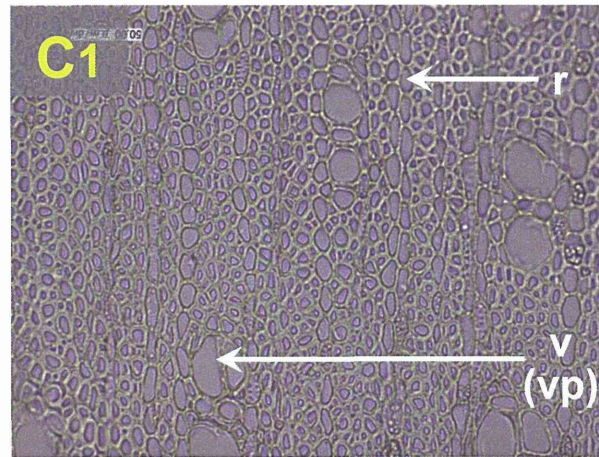
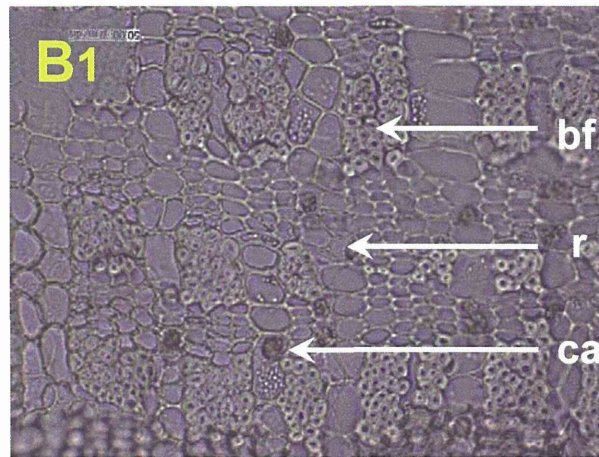
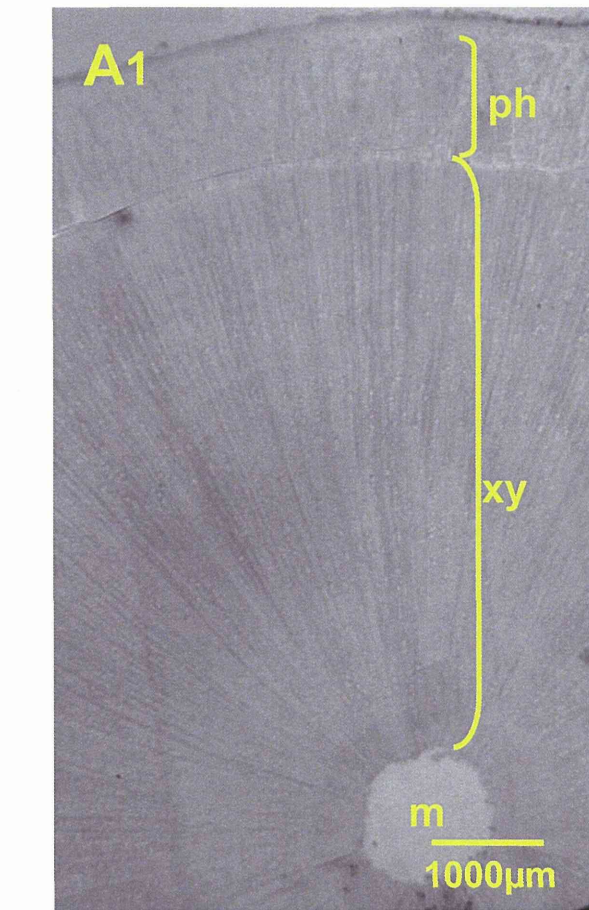


図2: *Sida cordifolia*における茎の組織形態

A: 茎横切面(1. 基部, 2. 枝元)

B: 二次師部, C: 二次木部

D: 一次木部及び髓

E: 枝元表皮に残る星状毛(左)及び球状腺毛(右)

F: 二次師部の一次放射組織中に認められる集晶及びでんぷん粒

bf: 師部繊維, ca: 集晶, hg: 球状腺毛, hs: 星状毛, m: 髓, ph: 師部, r: 放射組織, s: 師細胞, sta: でんぷん粒, v: 道管(p: 孔紋道管, s: らせん紋道管), xy: 木部

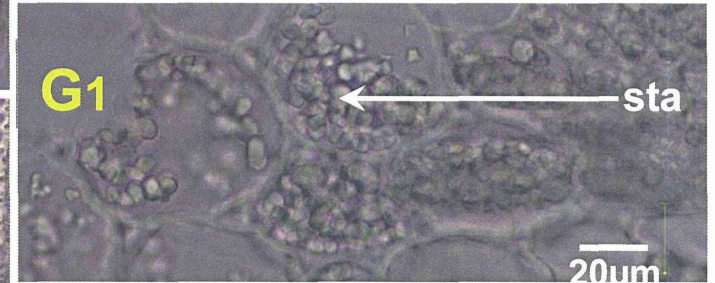
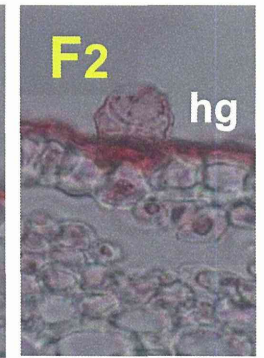
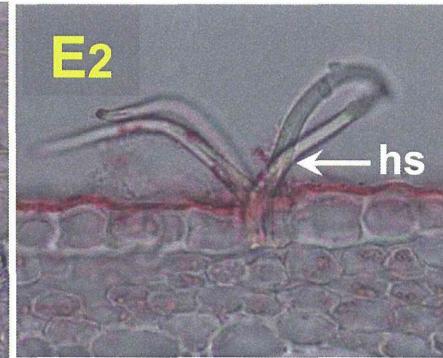
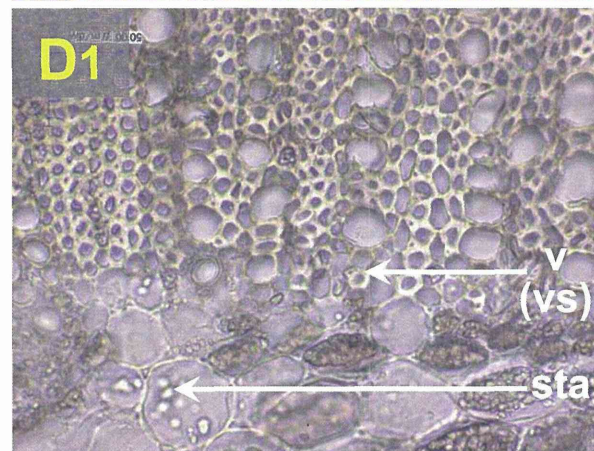
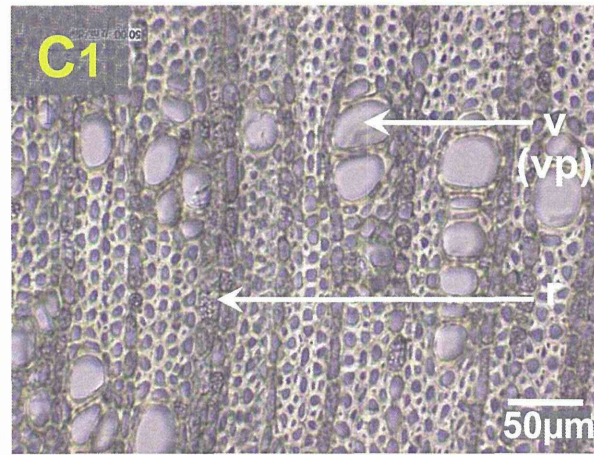
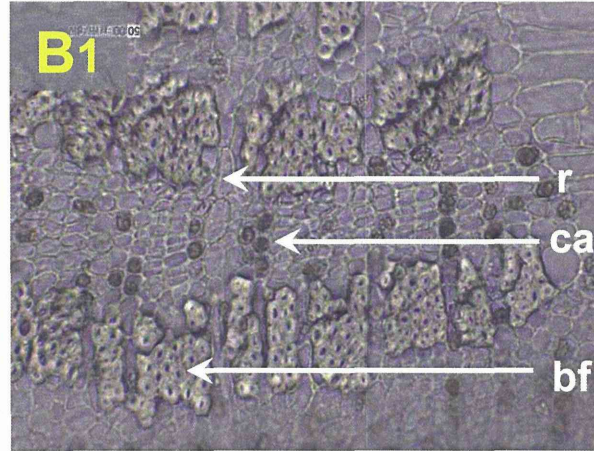
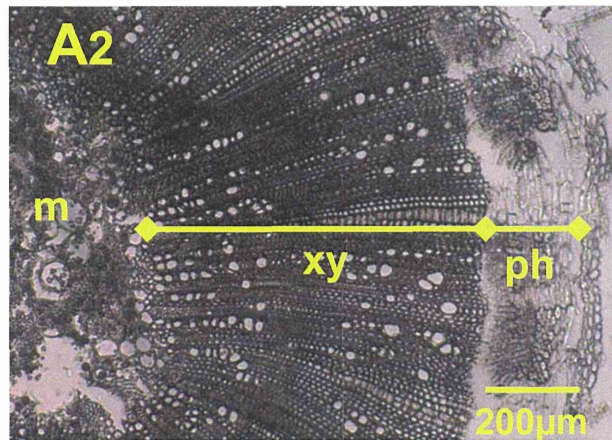
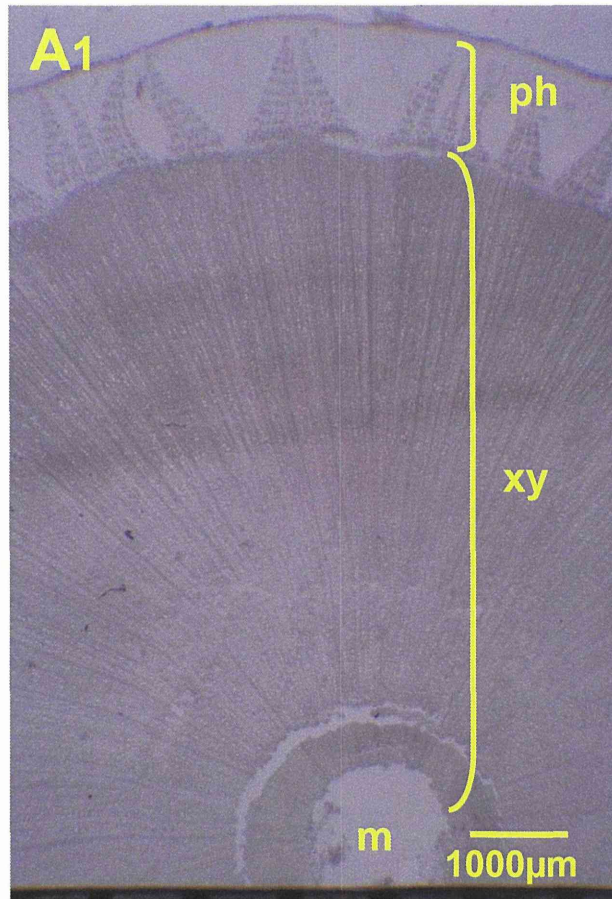


図3: *Sida rhombifolia*における茎の組織形態

A : 茎横切面(1. 基部, 2. 枝元)

B : 二次師部, C : 二次木部

D : 一次木部及び髓

E : 枝元表皮に残る星状毛

F : 球状腺毛

G : 髓の柔組織中に認められたでんぷん粒

bf: 師部繊維, ca: 集晶, hg: 球状腺毛, hs: 星状毛, m: 髓, ph: 師部, r: 放射組織, s: 師細胞, sta: でんぷん粒, v: 道管(p: 孔紋道管, s: らせん紋道管), xy: 木部

厚生労働省科学研究費補助金（医薬品・医療機械等レギュラトリーサイエンス総合研究事業） 分担研究報告書

研究課題名 健康食品と称して販売される無承認無許可医薬品の調査・分析・有害性予測と監視に関する研究

分担研究者 大塚 英昭 安田女子大薬学部 教授

分担課題名 健康食品と称して販売される無承認無許可医薬品の調査・分析・有害性予測と監視に関する研究

#### 研究要旨

バンレイシ科植物であるトゲバンレイシ(*Annona muricata*)の果実は美味で可食である。その葉を一部カリブ海沿岸地方で茶として飲用している。激しい運動を伴う狩猟などに出掛ける前や、豪雨にあつて体が冷え切った時にトゲバンレイシの葉を煎じて飲む習慣を持っている。しかし時として Parkinson 病的症状を呈することが報告されている。同科同属植物であるバンレイシ(*Annona squamosa*)の成分にも興味をもたれ、成分研究を行ってきている。

#### 研究協力者名

広島大学 教授 松浪勝義、講師 杉本幸子  
安田女子大学 准教授 稲垣昌宣、助手 新谷彰教  
チェンマイ大 准教授 Sorasak Lhieochaiphant

#### A. 研究目的

バンレイシ科植物であるバンレイシの果実は釈迦頭と呼ばれ、大変美味である (Fig. 1)。近縁植物のトゲバンレイシはサワーソップとよばれ英国がん研究所によれば、Triamazon という商品名で売られている未認可ハーブ薬の有効成分であるといわれている。またその葉には擬似的 Parkinson 病を引き起こす成分等含んでいると言われ、本研究ではバンレイシの成分の検索を行った。バンレイシからは Fig. 2 に示すような化合物の単離の報告例が有る

[1]。

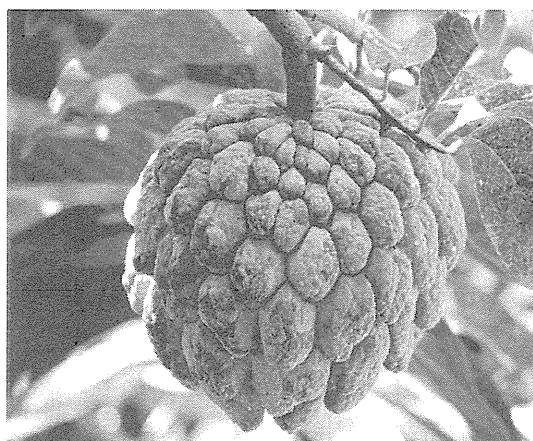


Fig. 1

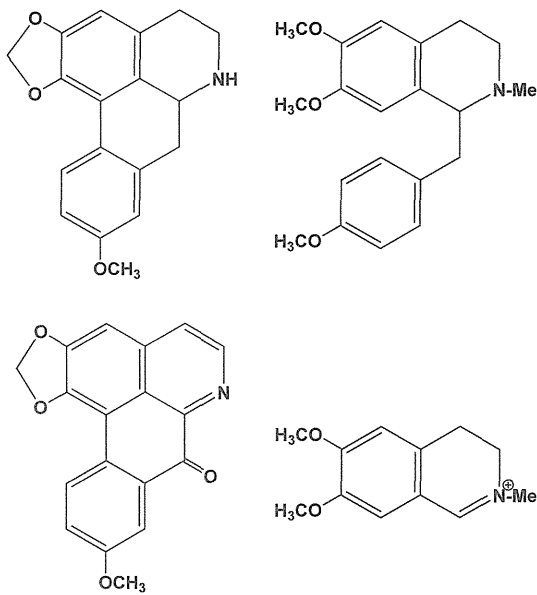


Fig. 2

### B. 研究方法

タイ王国で採集されていたバンレイシ(*A. squamosa*)の葉 (590 g) を粉碎し、メタノールで抽出し、抽出液をヘキサンで洗浄し濃縮乾固して残渣を水に懸濁して、EtOAc と 1-BuOH で分配して EtOAc 可溶画分

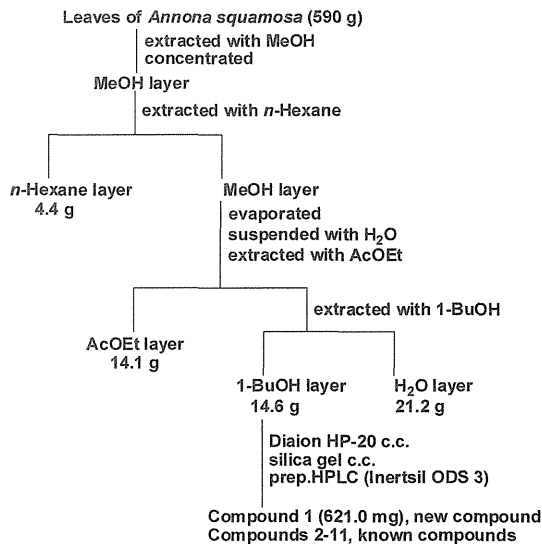


Fig. 3 単離図

(14.1 g)と 1-BuOH 可溶画分 (14.6 g) を得た。本 1-BuOH 可溶画分を順相シリカゲルおよび逆相シリカゲルクロマトグラフィー、逆相 HPLC で分画、精製を行い、化

合物 1-11 を得た(Fig. 3)。得られた新規化合物は分析を行い構造を決定し、既知化合物はその各種スペクトルを文献値と比較することにより同定した。

### C. 研究結果

化合物 2-11 は既知化合物であり、それぞれ thalictoside (2), (-)-secoisolarisiresiol 4-hydroxyphenethyl alcohol 4-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (3), 3,4-dihydroxyphenethyl alcohol 3-*O*- $\beta$ -D-glucopyranoside (4), 4-hydroxyphenethyl alcohol 4-*O*- $\beta$ -D-(6'-*O*- $\beta$ -D-xylopyranosyl) glucopyranoside (5) benzyl alcohol  $\beta$ -D-glucopyranoside (6), benzyl alcohol  $\beta$ -D-(6'-*O*- $\beta$ -D-apiofuranosyl)glucopyranoside(7), *Z*hex-3-en-1-ol  $\beta$ -D-glucopyranoside (8), *Z*hex-3-en-1-ol  $\beta$ -D-(6'-*O*- $\beta$ -D-apiofuranosyl)glucopyranoside (9), icariside B<sub>1</sub> (10), citroside (11)と同定した(Fig. 4)。

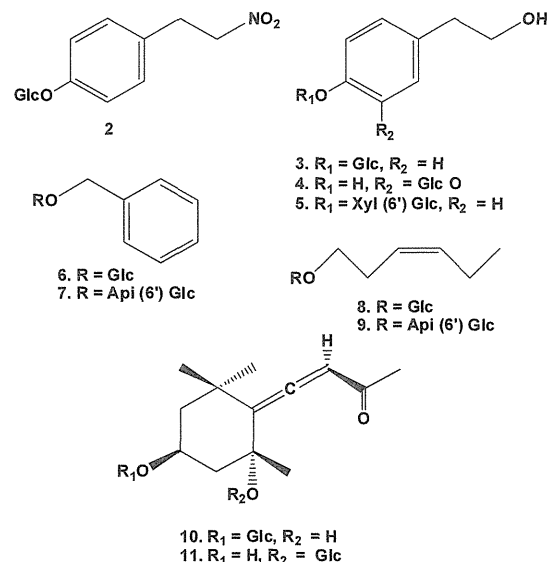


Fig. 4 既知化合物

化合物 1 は無色針状結晶として得られ、IR スペクトルの 3430  $\text{cm}^{-1}$ の吸収より、ヒド

ロキシ基が 1540、1380  $\text{cm}^{-1}$  の極大吸収より、ニトロ基の存在が示唆された。UV スペクトルの吸収より、芳香環の存在がわかり、高分解能マススペクトルより、その分子式を  $\text{C}_{19}\text{H}_{27}\text{O}_{12}\text{N}$  と決定した。

$^{13}\text{C}$ -NMR の 130.8 ppm および 118.2 ppm、 $^1\text{H}$ -NMR の 7.18 ppm (2H) および 7.07 ppm (2H) のシグナルより、パラ置換ベンゼンの存在が示唆された。また、 $^{13}\text{C}$ -NMR の 102.2 ppm および 105.3 ppm、 $^1\text{H}$ -NMR の 4.87 ppm および 4.32 ppm のアノメリック炭素、水素シグナルより、糖が二個存在していた。化合物 1 を加水分解し、糖部を誘導体化し、HPLC 分析を行ったところ、グルコースとキシロースの存在が確認され、さらにその糖の絶対配置はいずれも D 体で有ることが明らかとなった。また、二つのアノマープロトンの結合定数が、7.8 Hz と 7.2 Hz であったことから、いずれも  $\beta$  結合していることが明らかになった。

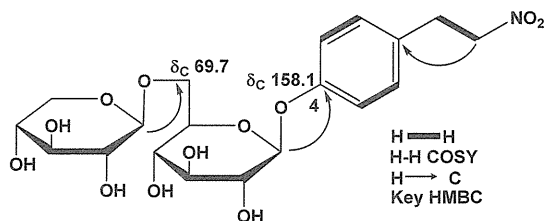


Fig. 3 化合物 1 の COSY (太線) および HMBC 相関

一次元、二次元核磁気共鳴スペクトルを検討した結果、キシロースのアノマープロトンからグルコースの 6 位炭素 ( $\delta_c$  69.7 ppm) に HMBC 相関が観測されたので、キシロースはグルコースの 6 位に結合していることが明らかとなった (Fig. 5)。さらにグルコースのアノマープロトンから 4 位炭素 ( $\delta_c$  158.1 ppm) に HMBC 相関が観測されたので、グルコースはアグリコンのフェ

ノール性ヒドロキシ基に結合していることが明らかとなり、Fig. 4 の 1 に示す構造であると決定した。

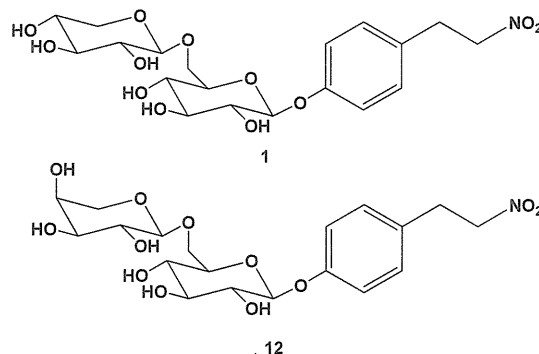


Fig. 4 化合物 1 及び 12

Compound 1 は, arabinothalictoside (12) と同一のアグリコンを有するが、糖の種類がグルコースとキシロースから構成されており、12 は糖がグルコースとアラビノースから構成され、慈姑の塊茎から単離された化合物である [2]。

#### D. 考察

下記、構造を有する tetrahydrobenzylisoquinoline (TBQ) は Parkinson 病の発症で脳内に増加すると言われている (Fig. 7)。また、トゲバンレイシの果実を食したり、その葉をお茶にして飲用すると Parkinson 病に近い症状が見られるようになるといわれている。以前の報告では各種アルカロイドが単離されているが、今回バンレイシの、葉の成分分析により、TBQ と構造の類似した化合物が単離されなかったが、今後 EtOAc 層の精査をすれば、まだその可能性は残されている。

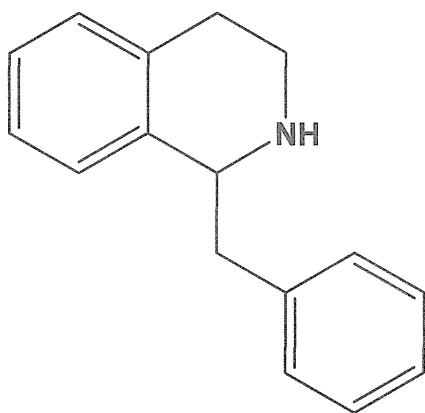


Fig. 7 TBQ

#### E. 結論

タイ王国チェンマイで採集したバンレイシ科(Annonaceae)植物バンレイシ(*Annona squamosa*)の葉より新規成分として、ニトロ基を有する化合物の配糖体がえられた。植物よりニトロ基を有する化合物が得られることは比較的稀である。

#### F. 研究発表

##### 1. 論文発表

なし

##### 2. 学会発表等

新谷彰教、山下弘実、塩見美乃、前原加奈、松山のぞみ、稲垣昌宣、大塚英昭 熱帯産植物バンレイシ(*Annona squamosa*)葉部の成分研究 第53回日本薬学会中国四国支

部学術大会第 (2014.11. 広島)

#### G. 知的財産権の出願・登録状況

##### 1. 特許取得

なし

##### 2. 実用新案登録

なし

##### 3. その他

なし

#### H. 参考文献

[1] Bhaumik, P.K., Mukherjee, B., Juneau, J.P., Bhacca, N.S., Mukhejee, R., Alkaloids from leaves of *Annona squamosa*. *Phytochemistry* **18**, 1584–1586 (1979)

[2] Yoshikawa, M., Yoshizumi, S., Murakami, T., Matsuda, H., Yamahara, J., Murakami, N., Medicinal Foodstuffs. II. On the bioactive constituents of the Tuber of *Sagittaria trifolia* L. (Kuwai, Alismataceae): Absolute stereostructures of trifoliones A, B, C, and D, sagittariosides a and b, and arabinothalictoside. *Chem. Pharm. Bull.* **44**, 492–499 (1996)

研究成果の刊行に関する一覧表

原著論文

発表者氏名	タイトル名	発表誌名	巻、号	ページ	出版年
Maruyama, T.他	Botanical origin of dietary supplements labeled as “kwao keur”, a folk medicine from Thailand.	J. Nat. Med.	68	220-224	2014
Zaima, K.他	Isoheleproline, A New Amino Acid-Sesquiterpene Adduct, from Inula helenium.	J. Nat. Med.	68	432-435	2014

総説

Goda, Y.	Analysis and identification of illegal constituents in health food products implicitly advertizing tonic or slimming effect in the National Institute of Health Sciences in Japan	Yakugaku Zasshi	134	197-202	2014
合田 幸広	健康食品の品質に関する話題	日本食品安全協会年報	9	55-62	2014
合田 幸広	機能性表示制度で求める品質保証	Food Style 21	18(11)	8-9	2014
合田 幸広	食品の新たな機能性表示制度が薬業界に与える影響, 成否の鍵はエビデンス, エビデンス公開, 品質保証	Drug Magazine	58(1)	20-24	2015
合田 幸広	食薬区分と無承認無許可医薬品	漢方薬・生薬認定薬剤師講座テキスト	第4版	in press	2015



