

# 宮崎県産および韓国産のアシタバ (*Angelica keiskei* Koidzumi) 葉の成分の分離および分析

菅本 和寛<sup>1)</sup>・松下 洋一<sup>2)</sup>・松井 隆尚<sup>3)</sup>・黒木 千亜紀<sup>4)</sup>・朴 鍾喆<sup>5)</sup>

## Isolation and Analysis Components of Ashitaba (*Angelica keiskei* Koidzumi) Leaves Growing in Miyazaki and Korea

Kazuhiro SUGAMOTO, Yoh-ichi MATSUSHITA, Takanao MATSUI, Chiaki KUROGI,  
and Jong Cheol PARK

### Abstract

Five flavonoids, Luteolin (**1**), Cynaroside (**2**), Isoquercitrin (**3**), Xanthoangelol (**5**) and 4-Hydroxyderricin (**6**) were isolated from the methanol extract of leaves of Ashitaba (*Angelica keiskei* Koidzumi) in Miyazaki. On the other hand, **1**, **2** and Hyperoside (**4**) were isolated from the methanol extract of leaves of Ashitaba in Korea. The methanol extracts of Ashitaba leaves growing in Miyazaki and Korea were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC).

### Key words:

Ashitaba (*Angelica keiskei* Koidzumi), Miyazaki, Korea, Methanol extract, flavonoids, HPLC

### 1. 緒言

アシタバ (*Angelica keiskei* Koidzumi) は房総半島、伊豆半島、伊豆諸島、紀伊半島に自生する日本固有のセリ科の大型多年生植物である。本植物は葉、茎、根に多量の黄色物質を含んでおり、切断面から黄汁が出る点で他のセリ科の植物と異なっている。アシタバの葉茎部は以前から民間伝承薬および健康野菜として食されている。アシタバの葉から単離された主な成分は、Fig. 1 に示すフラボン類、フラボノール類、およびカルコン類など、黄色物質のフラボノイドである。従来、アシタバの黄色物質は luteolin(1)や isoquercitrin(3)など

のフラボノイドであると考えられていた<sup>1)</sup>。小澤らはアシタバの黄色物質の主成分がキサントアンゲロール(5)や4-ヒドロキシデリシン(6)といったカルコン類であることを明らかにした<sup>2)</sup>。その後もアシタバ特有のカルコン類の存在が確認されている<sup>3-5)</sup>。アシタバに含まれるこれらカルコン類は抗菌作用、ガンの転移抑制作用や血圧上昇抑制作用など様々な生理活性を有することが明らかにされつつある<sup>6,7)</sup>。

また、アシタバの種類は八丈島系と大島系の2つのタイプがあり、構成成分や含有分量に違いがある<sup>8)</sup>。生育年数および季節等によってカルコン類の含有量に差異があることが報告されている<sup>9)</sup>。

本研究では宮崎県産(大島系)と韓国産(八丈島系)の2種類のアシタバを試料とし、アシタバ葉部のメタノール抽出物に含まれる成分を単離した。また、単離化合物を標品として、アシタバ葉の成分の栽培地による違いを比較するため、高速液体クロマトグラフィー

1) 宮崎大学工学部物質環境化学科助教

2) 宮崎大学工学部物質環境化学科准教授

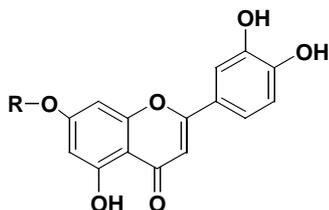
3) 宮崎大学工学部物質環境化学科教授

4) 宮崎大学大学院工学研究科物質環境化学専攻院生

5) 順天大学校生命産業科学大学韓薬資源学科教授

(HPLC) による分析比較を行った。これらの研究結果を報告する。

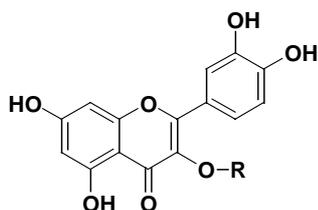
### Flavones



R=H : Luteolin (1)

R=Glucose : Cynaroside (luteolin 7-O-glucoside) (2)

### Flavonols

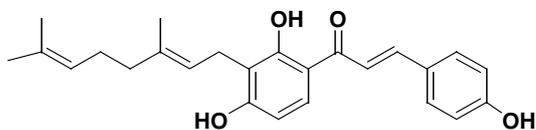


R=Glucose : Isoquercitrin (quercetin 3-O-glucoside) (3)

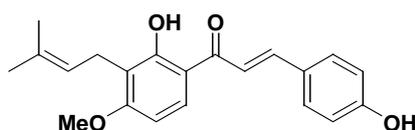
R=Galactose : Hyperoside (quercetin 3-O-galactoside) (4)

R=Rhamnose : Quercitrin (quercetin 3-O-rhamnoside)

### Chalcones



Xanthoangelol (5)



4-Hydroxyderricin (6)

Fig.1 Ashitaba flavonoids.

## 2. 実験

### 2.1 試料、試薬および測定機器

宮崎県青島産アシタバ葉 (大島系、2007年4月2日採取) を60の乾燥機で約50時間乾燥し、ワンダーブレンダー WB-1 (大阪ケミカル株式会社) で粉末状にしたのち抽出に用いた。試料の含水率は、ケット式赤外水分測定器 F-1A (Kett Electric Laboratory) により重量減少から求め、3.3%であった。韓国済州島産アシ

タバ葉 (八丈島系、2006年7月採取) を暗所で2週間乾燥し、3-5 cm程度に切断したのち抽出に用いた。

シリカゲル BW-300 (破碎型、富士シリシア)、シリカゲル 60N (球状 63-210  $\mu\text{m}$ 、関東化学)およびシリカゲル 60 (63-200  $\mu\text{m}$ 、メルクジャパン) をカラムクロマトグラフィーに用いた。また、Sephadex LH-20 (バイオサイエンス) をゲルろ過クロマトグラフィーに用いた。薄層クロマトグラフィー (TLC) プレート シリカゲル 60F<sub>254</sub> (20×20 cm、メルクジャパン) を TLC 分析に使用した。分取薄層クロマトグラフィー (PLC) プレート シリカゲル 60F<sub>254</sub>, 1 mm (20×20 cm、メルクジャパン) を PLC 分取に用いた。融点はマイクロ融点測定器 MP-500D (柳本製作所) で測定し未補正である。赤外吸収 (IR) スペクトルは赤外分光光度計 270-30 (日立製作所) で、<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C 核磁気共鳴 (<sup>1</sup>H-NMR および <sup>13</sup>C-NMR) スペクトルは、Bruker AV-400M (400 MHz および 100 MHz) で測定した。高速液体クロマトグラフィー分析および分取液体クロマトグラフィーには送液ユニット LC-6AD、オンラインデガッサ DGU-20AS、オートサンブラ SIL-10AF、検出器 SPD-20A、およびフラクションコレクタ FRC-10A (島津) を用いた。

### 2.2 宮崎県産アシタバ葉のメタノール抽出物の成分分離

#### 2.2.1 宮崎県産アシタバ葉の溶媒抽出分画

宮崎県産青島産アシタバ葉 200 g (含水率 3.3%) を、メタノール 800  $\text{cm}^3$  で3時間加熱還流し成分を抽出した。冷却後吸引ろ過し、メタノール抽出液を減圧下で溶媒留去した。試料は繰返し抽出し、以上の操作を計4回行った。暗緑色粘性固体のメタノール抽出物 50.4 g を得た。メタノール抽出物 50.4 g のうち 45.6 g を 10%メタノール水溶液 1000  $\text{cm}^3$  に溶解し、メタノール水溶液とした。メタノール水溶液を 2000  $\text{cm}^3$  三角フラスコに入れ、ジクロロメタン 500  $\text{cm}^3$  を加え室温で1時間攪拌した。攪拌後、分液し、得られたジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウム適量で乾燥後、ろ過し減圧下で溶媒留去した。以上の操作を4回繰返し、ジクロロメタン分画物 18.1 g を得た。残ったメタノール水溶液は同様の操作で酢酸エチル 500  $\text{cm}^3$  で10回抽出し、酢酸エチル分画物 1.54 g を得た。さらに残ったメタノール水溶液は同様の操作で *n*-ブタノール 500  $\text{cm}^3$  で3回分画し、*n*-ブタノール分画物 3.22 g を得た。残ったメタノール水溶液は凍結乾燥し、凍結乾

燥物 22.62 g を得た。

### 2.2.2 酢酸エチル分画物からのフラボノイドの単離

酢酸エチル分画物 1.54 g のうち 1.29 g をシリカゲル BW-300 45 g を用いたカラムクロマトグラフィーで分離した。ジクロロメタン、ジクロロメタン (D) : メタノール (M) : 水 (W) = 15 : 1 : 1 ~ 7 : 3 : 1 の混合溶媒を分液ロートに入れ下層を分液し溶離液とし、溶媒組成を変えて順次溶出した。各溶出フラクションについて薄層クロマトグラフィー (TLC)、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR および IR 測定を行い含有成分を同定した。

フラクション (以下 Fr. と略す) 3-5 (D : M : W = 15 : 1 : 1 ~ 10 : 1 : 1) で得た黄褐色固体 297 mg をメタノールで再結晶し、黄色粉状結晶の Luteolin (1) 25.0 mg を単離した。Fr. 10-11 (D : M : W = 25 : 8 : 5) で得た茶褐色固体 89.7 mg を PLC (D : M : W = 25 : 8 : 5) で分取し、黄色粉状結晶の Isoquercitrin (3) 9.3 mg を単離した。Fr. 15-17 (D : M : W = 7 : 3 : 1) で得た黄白色固体 471.0 mg をメタノールで再結晶し、黄白色粒状結晶の Cynaroside (2) 90.2 mg を単離した。

### 2.2.3 ジクロロメタン分画物からのフラボノイドの単離

ジクロロメタン分画物 18.1 g のうち 201 mg を用い、分取液体クロマトグラフィーにより以下の条件で成分を分取した。：分取条件；検出器，紫外可視分光光度計検出器；検出波長，254 nm；使用カラム，ULT RON VX-ODS, 250 L × 20 mm I.D. (Shinwa chemical 社製)；流速，15.0 cm<sup>3</sup>/min；分離液，(A) H<sub>2</sub>O, (B) MeOH；グラジエント，B.Conc. 80-90% (0-60 min), 90-100% (60-70 min), 100% (70-80 min)

リテンションタイム (以下 RT と略す) 50 分で Xanthoangelol (5) 5.6 mg および RT 62 分で 4-Hydroxyderricin (6) 3.1 mg をそれぞれ単離した。

## 2.3 韓国産アシタバ葉メタノール抽出物の成分分離

### 2.3.1 韓国産アシタバ葉の溶媒抽出分画

韓国済州島産アシタバ葉 350 g を、メタノール 4000 cm<sup>3</sup> で 4 時間加温抽出した。冷却後ろ過し、メタノール抽出液を減圧下で溶媒を留去した。この操作を 3 回繰り返す、計 1050 g の試料から暗緑色粘性固体のメタノール抽出物 400 g を得た。

メタノール抽出物 400 g を 10%メタノール水溶液 1000 cm<sup>3</sup> に溶解し、メタノール水溶液とした。メタノール水溶液を 2000 cm<sup>3</sup> 分液ロートに入れ、ジクロロメタン 500 cm<sup>3</sup> を加え、振り混ぜたのち分液した。得られたジクロロメタン層は減圧下で溶媒を留去した。以上の操作を可溶物量が少なくなるまで繰り返し、ジクロロメタン分画物 97.7 g を得た。残ったメタノール水溶液は同様の操作で酢酸エチルで分画し酢酸エチル分画物 29.4 g を得た。残ったメタノール水溶液は同様の操作で *n*-ブタノールで分画し *n*-ブタノール分画物 133g を得た。残ったメタノール水溶液は溶媒を留去し 122 g を得た。

酢酸エチル分画物 29.4g をシリカゲル 650 g を用いてカラムクロマトグラフィーで分離した。ジクロロメタン、ジクロロメタン (D) : メタノール (M) : 水 (W) = 20 : 1 : 1 ~ 7 : 3 : 1 の混合溶媒を分液ロートに入れ下層を分液し溶離液とし、溶媒組成を変えて順次溶出した。各溶出フラクションについて TLC、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR および IR 測定を行い含有成分を同定した。

### 2.3.2 酢酸エチル分画物からのフラボノイドの単離

酢酸エチル分画物 29.4g をシリカゲル 650 g を用いてカラムクロマトグラフィーで分離した。ジクロロメタン、ジクロロメタン (D) : メタノール (M) : 水 (W) = 20 : 1 : 1 ~ 7 : 3 : 1 の混合溶媒を分液ロートに入れ下層を分液し溶離液とし、溶媒組成を変えて順次溶出した。各溶出フラクションについて TLC、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR および IR 測定を行い含有成分を同定した。

酢酸エチル分画物 29.4 g をメタノールに溶解した際に不溶物として黄色粒状結晶の Hyperoside (4) が析出し、66.2 mg を単離できた。また、Fr. 275-285 で得た黄褐色固体を D : M : W = 20 : 1 : 1 で再結晶し、1 を 30.5 mg 単離できた。Fr. 610-694 (D : M : W = 7 : 3 : 1) で得た黄色個体をメタノールで再結晶し、4 を 163 mg 単離できた。Fr. 695-800 (D : M : W = 7 : 3 : 1) で得た黄色個体をメタノールで再結晶し、2 を 276 mg 単離できた。

## 2.4 単離化合物のスペクトルデータ

2.2.2、2.2.3 および 2.3.2 で単離した化合物 (1-6) のスペクトルデータを以下に示す。

### Luteolin (1)

黄色結晶；<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm 6.20 (1H, d, *J*=2.0, H-8), 6.45 (1H, d, *J*=2.1, H-6), 6.68 (1H, s, H-3), 6.90 (1H, d, *J*=8.3, H-5'), 7.40 (1H, d, *J*=2.2, H-2'), 7.42 (1H, dd, *J*=8.2 and 2.3 Hz, H-6'), 12.98 (1H, s, OH)；<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) δ ppm 94.4 (C-8), 99.4 (C-6), 103.2 (C-3), 104.0 (C-10), 113.8 (C-2'), 116.5 (C-5'), 119.4 (C-6'), 121.9 (C-1'), 146.3 (C-3'), 150.3 (C-4'), 157.8 (C-9), 161.9 (C-5), 164.3 (C-2'), 146.9 (C-7'), 182.1 (C-4)

### Cynaroside (Luteolin 7-O-glucoside) (2)

黄白色粒状結晶;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 5.08 (1H, d,  $J=7.3$  Hz, anomeric H-1''), 6.45 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-6), 6.76 (1H, s, H-3), 6.80 (1H, d,  $J=2.1$  Hz, H-8), 6.91 (1H, d,  $J=8.3$  Hz, H-5'), 7.42 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-2'), 7.45 (1H, dd,  $J=8.3$  and  $2.2$  Hz, H-6'), 13.11 (1H, s, OH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 60.6 (C-6''), 69.5 (C-4''), 73.1 (C-2''), 76.4 (C-3''), 77.1 (C-5''), 94.7 (C-8), 99.5 (C-6), 99.9 (C-1''), 103.2 (C-3), 105.3 (C-10), 113.5 (C-2'), 116.0 (C-5'), 119.1 (C-6'), 121.4 (C-1'), 145.8 (C-3'), 149.9 (C-4'), 156.9 (C-9), 161.1 (C-5), 162.9 (C-7), 164.4 (C-2), 181.6 (C-4)

#### Isoquercitrin (Quercetin 3-*O*-glucoside) (3)

黄色結晶;  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 5.44 (1H, d,  $J=7.4$  Hz, anomeric H-1''), 6.18 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.37 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.83 (1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-5'), 7.56 (1H, d,  $J=2.3$  Hz, H-2'), 7.57 (1H, dd,  $J=5.8$  &  $2.2$  Hz, H-6'), 12.62 (1H, s, OH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 60.1 (C-6''), 69.9 (C-4''), 74.0 (C-2''), 76.4 (C-3''), 77.5 (C-5''), 93.5 (C-8), 98.7 (C-6), 100.8 (C-1''), 103.8 (C-10), 115.1 (C-2'), 116.1 (C-5'), 121.1 (C-1'), 121.5 (C-6'), 133.2 (C-3), 144.8 (C-3'), 148.4 (C-4'), 156.2 (C-9), 156.3 (C-2), 161.2 (C-5), 165.0 (C-7), 177.3 (C-4)

#### Hyperoside (Quercetin 3-*O*-galactoside) (4)

黄色粒状結晶; m.p. 252-254 (MeOH);  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 5.36 (1H, d,  $J=7.7$  Hz, anomeric H-1''), 6.19 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.39 (1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.81 (1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-5'), 7.52 (1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-2'), 7.66 (1H, dd,  $J=8.5$  &  $2.2$  Hz, H-6'), 9.19, 9.75, 10.91, 12.61 (each 1H, s, OH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  ppm 60.1 (C-6''), 67.9 (C-4''), 71.2 (C-2''), 75.8 (C-5''), 73.2 (C-3''), 93.5 (C-8), 98.7 (C-6), 101.8 (C-1''), 103.8 (C-10), 115.1 (C-5'), 115.9 (C-2'), 121.0 (C-1'), 121.9 (C-6'), 133.4 (C-3), 144.8 (C-3'), 148.5 (C-4'), 156.2 (C-9), 156.3 (C-2), 161.1 (C-5), 164.3 (C-7), 177.4 (C-4)

#### Xanthoangelol (5)

黄色微細針状結晶, m.p. 122.7-123.8 °C (ヘキサソルブプロピルエーテル),  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 1.59 (3H, s), 1.67 (3H, s), 1.83 (3H, s), 2.08 (4H, m), 2.12 (4H, m), 3.49 (2H, d,  $J=7.1$  Hz), 5.07 (1H, m), 5.30 (1H, t,  $J=7.0$  Hz), 5.96 (1H, br.s), 6.33 (1H, br.s), 6.43 (1H, d,  $J=8.8$  Hz), 6.87

(2H, d,  $J=8.8$  Hz), 7.45 (1H, d,  $J=15.6$  Hz), 7.54 (2H, d,  $J=8.8$  Hz), 7.72 (1H, d,  $J=8.8$  Hz), 7.83 (1H, d,  $J=15.6$  Hz), 13.9 (1H, s);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 16.27, 17.70, 21.71, 25.67, 26.34, 39.71, 107.93, 113.99, 114.10, 116.03, 117.96, 121.01, 123.72, 127.62, 129.27, 130.57, 132.10, 139.66, 144.19, 158.19, 161.85, 163.84, 192.28.

#### 4-Hydroxyderricin (6)

鮮黄色針状結晶; m.p. 136-138 °C (Hexane / EtOAc); IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3640 (O-H), 3300-3500 (O-H), 3050, 3000, 2950, 2890 (C-H), 1650 (C=O), 1620, 1590, 1520, (arom. C=C), 1450, 1430, 1390 (C-H);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 13.48 (1H, s, -OH), 7.83 (1H, d,  $J=15.6$  Hz, H- $\beta$ ), 7.79 (1H, d,  $J=9.2$  Hz, H-6'), 7.53 (2H, d,  $J=8.4$  Hz, H-2, 6), 7.45 (1H, d,  $J=15.6$  Hz, H- $\alpha$ ), 6.89 (2H, d,  $J=8.8$  Hz, H-3, 5), 6.48 (1H, d,  $J=9.2$  Hz, H-5'), 5.21-5.25 (1H, m, H-2''), 3.94 (3H, s, - $\text{OCH}_3$ ), 3.38 (2H, d,  $J=7.0$  Hz, H-1''), 1.80 (3H, s, H-4''), 1.67 (3H, s, H-4'');  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 192.39 (C=O), 163.16 (C-4'), 162.97 (C-2'), 159.00 (C-4), 144.28 (C- $\beta$ ), 131.88 (C-3''), 130.53 (C-2, 6), 129.09 (C-6'), 127.91 (C-1), 122.70 (C-2''), 117.67 (C- $\alpha$ ), 117.54 (C-3'), 116.12 (C-3, 5), 114.69 (C-1'), 102.04 (C-5'), 55.76 (- $\text{OCH}_3$ ), 25.81 (C-4''), 21.72 (C-1''), 17.81 (C-4'')

## 2.5 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析

宮崎県産および韓国産のアシタバ葉メタノール抽出物から単離したフラボノイド 1-4 を標品として用い、アシタバ葉の成分の産地タイプおよび栽培地による違いを比較するため、アシタバ葉のメタノール抽出物を以下の条件で HPLC 分析した。: 分析条件; 検出器, 紫外可視分光光度計検出器; 検出波長, 254 nm; 使用カラム, Nova-Pak C18 4  $\mu\text{m}$ , 4.6  $\times$  150 mm, (Waters 社製); 流速, 1.0  $\text{cm}^3/\text{min}$ ; 分離液, (A) 2 %  $\text{CH}_3\text{COOH}$  aq., (B)  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; グラジエント, B.Conc 5%-90% (0-60 min), 90% (60-70 min).

## 3. 結果および考察

### 3.1 宮崎県産アシタバ葉の溶媒抽出分画とフラボノイドの単離

宮崎県青島産アシタバの葉 200.54 g をメタノール 800  $\text{cm}^3$  で 3 時間加熱還流した。この操作を計 4 回行い、暗

緑色粘性固体のメタノール抽出物 50.4 g を得た。

メタノール抽出物 50.4 g のうち 45.6 g を 10%メタノール水溶液 1000 cm<sup>3</sup> に溶解し、ジクロロメタン、酢酸エチルおよび *n*-ブタノールで順次分画した。ジクロロメタン分画物 18.1 g、酢酸エチル分画物 1.54 g、および *n*-ブタノール不溶分画物は凍結乾燥を行い、凍結乾燥物 22.6 g を得た。

得られた酢酸エチル分画物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離した。ジクロロメタン、ジクロロメタン (D):メタノール (M):水 (W)=15:1:1~7:3:1 の混合溶媒の下層を展開溶媒として順次溶出した。D:M:W=15:1:1~10:1:1 で Luteolin (1)、D:M:W=25:8:5 で Isoquercitrin (3)、D:M:W=7:3:1 で Cynaroside (2) をそれぞれ単離できた。

また、ジクロロメタン分画物をセミ分取液体クロマトグラフィーにより分取し、Xanthoangelol (5) および 4-Hydroxyderricin (6) を単離できた (Fig. 2)。

### 3.2 韓国産アシタバ葉の溶媒抽出分画とフラボノイドの単離

韓国済州島産アシタバの葉 1050 g をメタノール 12000 cm<sup>3</sup> で 4 時間加温抽出し、暗緑色粘性固体のメタノール抽出物 400 g を得た。

メタノール抽出物 400 g を 10%メタノール水溶液 1500 cm<sup>3</sup> に溶解し、ジクロロメタン、酢酸エチルおよび *n*-ブタノールで順次分画した。ジクロロメタン分画物 97.7 g を得た、酢酸エチル分画物 29.4 g、*n*-ブタノール分画物 133 g、および *n*-ブタノール不溶分画物 122 g を得た。

酢酸エチル分画物 29.4 g にメタノールを加えると、Hyperoside (4) 66.2 mg 析出し、単離できた。

酢酸エチル分画物 29.4g をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離した。ジクロロメタン、ジクロロメタン (D):メタノール (M):水 (W)=20:1:1~7:3:1 の混合溶媒の下層を展開溶媒として順次溶出した。各溶出フラクションについて TLC、<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR および IR 測定を行い含有成分を同定した。D:M:W=15:1:1 で 1、D:M:W=7:3:1 で Hyperoside (4) 163 mg と 2 (276 mg) をそれぞれ単離できた (Fig. 2)。

### 3.3 宮崎県産および韓国産のアシタバ葉メタノール抽出物の高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析

3.1 と 3.2 で単離したフラボノイド 1-4 を標品として、

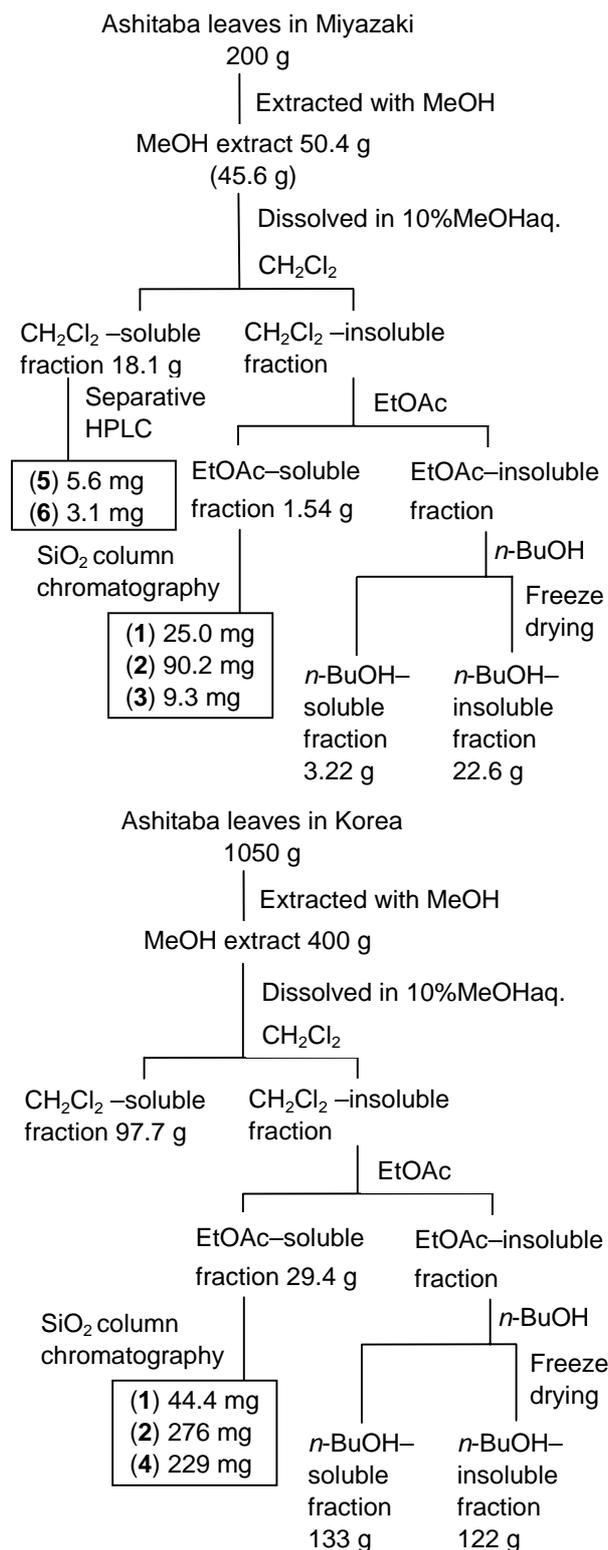


Fig.2 Isolation of components of Ashitaba leaves in Miyazaki and Korea.

宮崎県産および韓国産のアシタバ葉メタノール抽出物を HPLC で定性分析を行った (Fig. 3)。馬場らは八丈島産と大島産のアシタバの根と果実に含まれる成分を比較しており、両者では含まれるクマリン類に大きな違

いがあることを明らかにしている<sup>8)</sup>。宮崎県産は大島系であり、韓国産は八丈島系である。今回分析をした1-4は相対比は異なるが宮崎県産と韓国産の両者ともに含まれており、八丈島系と大島系のアシタバ葉に含まれる成分であることが明らかになった。

#### 4. まとめ

- 1) 宮崎県産アシタバ葉メタノール抽出物の酢酸エチル分画物 1286.0 mg から **1** (25.0 mg)、**2** (90.2 mg)、**3** (9.3 mg) を単離した。またジクロロメタン分画物から **5** (5.6 mg)、**6** (3.1 mg) を単離した。
- 2) 韓国産アシタバ葉メタノール抽出物の酢酸エチル分画物 35.0 g から、**1** (44.4 mg)、**2** (275.9 mg)、**4** (229.0 mg) を単離した。
- 3) 宮崎県産および韓国産のアシタバ葉メタノール抽出物を HPLC 分析した結果、両者ともフラボノイド **1-4** を含んでおり、八丈島系と大島系のアシタバ葉に含まれる成分であることが明らかになった。

#### 参考文献

- 1) 木村雄四郎, 西川洋一, 東京都立衛生研究所年報, **6**, 142 (1956)
- 2) 小澤貢, 森田伸子, 馬場きみ江, 奏清之, 薬学雑誌, **98**, 210 (1978)
- 3) K. Baba, N. Nakata, M. Taniguchi, T. Kido, *Pytochemistry*, **26**, 3907 (1990).
- 4) K. Nakata, M. Taniguchi, K. Baba, *Natural Medicines*, **53**, 329 (1999)
- 5) T. Akihisa, H. Tokuda, D. Hasegawa, M. Ukita, Y. Kimura, F. Enjo, T. Suzuki, H. Nishino, *J. Nat. Prod.*, **69**, 38 (2006).
- 6) Y. Inamori, K. Baba, H. Tsujibo, M. Taniguchi, K. Nakata, M. Kozawa, *Chem. Pharm. Bull.*, **39**, 1604 (1991)
- 7) 南晴文, 谷口雅彦, 芝野真喜雄, 馬場きみ江, 東京農総研究報, **3**, 81 (2008).
- 8) 中田功二, 勝又博司, 谷口雅彦, 喜多俊二, 馬場きみ江, *Natural Medicines*, **51**, 532 (1997)
- 9) 木曾雅昭, 吉田優, 東京農試研報, **30**, 1 (2001)

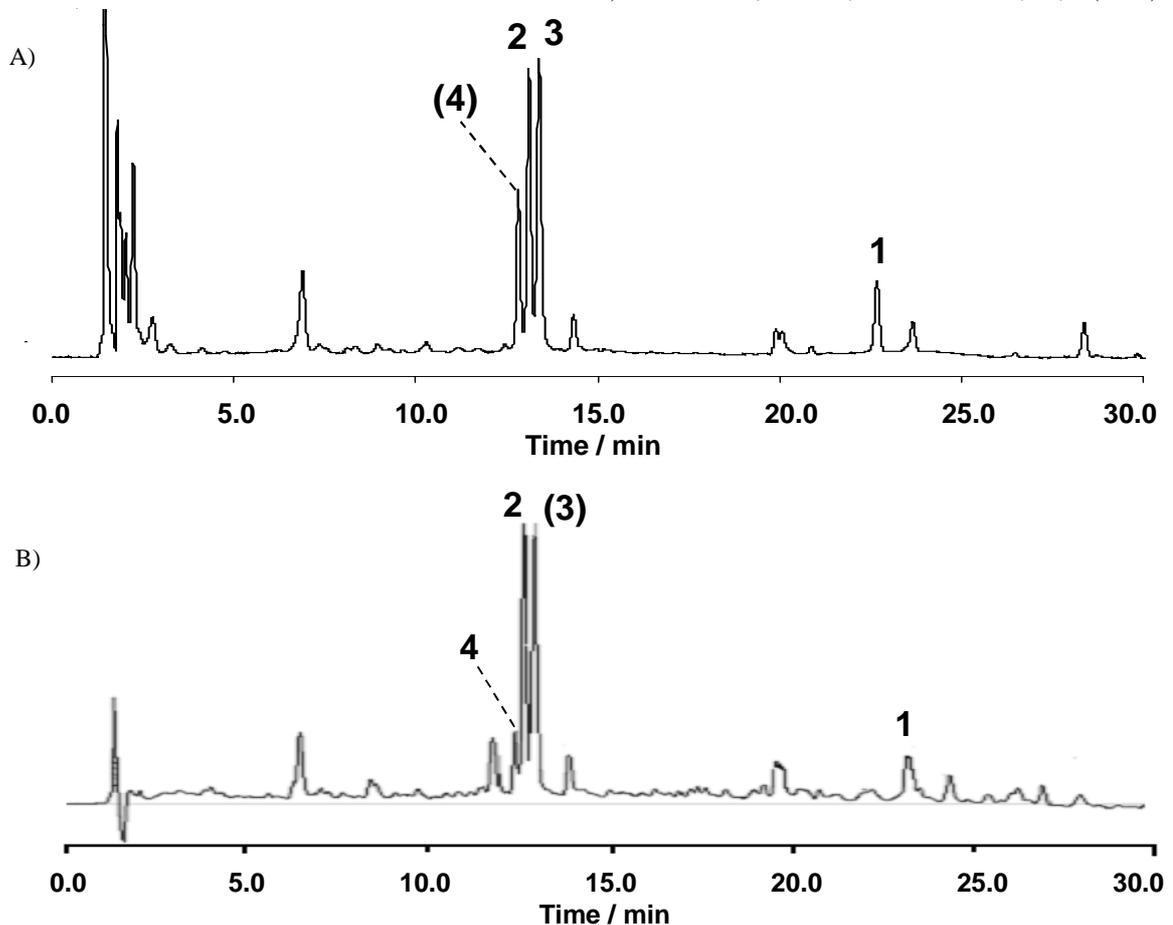


Fig.3 HPLC chromatogram of MeOH extract of Ashitaba leaves in Miyazaki (A) and Korea (B)