

Title	数種の中国産甘草サポニン成分の化学的研究
Author(s)	堀, 一之
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3070540
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名 堀 一 之

博士の専攻分野の名称 博 士 (薬 学)

学位記番号 第 1 0 9 3 0 号

学位授与年月日 平成 5 年 9 月 21 日

学位授与の要件 学位規則第 4 条第 2 項該当

学位論文名 数種の中国産甘草サポニン成分の化学的研究

論文審査委員 (主査)
教授 北川 勲(副査)
教授 今西 武 教授 岩田 宙造 教授 北 泰行

論 文 内 容 の 要 旨

甘草 (*Glycyrrhiza* 属植物の根またはストロン) は、漢方方剤に最も多く配合されるのみならず、甘味料やタバコのフレーバーなどとしても用いられる重要な生薬の一つである。甘草の含有成分については、これまでにフェノール性成分について詳細に研究されており、種々の flavanone, chalcone, isoflavane, isoflavone, flavone およびそれらの配糖体など、数多くの flavonoid 系化合物が知られている。また、中国新疆地区産の甘草の特有成分として、retrochalcone 類が見出だされ、その特異的な生合成経路が明らかにされるとともに、甘草の品質評価の指標の一つとされている。しかし、甘草の主要成分のサポニン成分としては、glycyrrhizin が報告されているに過ぎない。

甘草は、中国においては、単に乾燥したものを切片として用いるのみならず、蜂蜜とともに炙った「炙甘草」としても処方され、両者は薬物としては区別して用いられている。日本においては周皮を除去した「皮去り甘草」として用いられることも多く、生薬修治の科学的な解明の課題として興味深い。著者は、生薬修治の科学的解明研究の一環として、「甘草」についての検討を行なうこととした。

中国において甘草は、*Glycyrrhiza uralensis* (ウラル甘草)、*G. inflata* (脹果甘草)、*G. glabra* (光果甘草) などが生薬「甘草」の基原植物として規定され、いずれも漢方方剤に用いられている。一方、日本市場においては、中国から輸入される甘草は、東北甘草、西北甘草、新疆甘草などと中国の産地方別の通称で区別され取り扱われており、それらの基原植物や明確な産地など日本では不明な部分が多い。また、これまでの日本における甘草の成分研究においても、その殆どが、基原植物や産地が明確なものではなかった。そこで、甘草修治に関わる化学成分の変動を明らかにする前段階として、産地および基原植物の明確な甘草の含有成分について、詳細な検討を行なう必要があると考え、中国の研究者の協力を得て、基原植物と産地の明確な数種の中国産の甘草を入手し、それらの含有成分、特にサポニン (トリテルペンオリゴ配糖体) 成分について詳細に検討した。

まず、中国東北地区産の *Glycyrrhiza uralensis* を基原植物とする甘草含有成分の検討を行ない、サポニン成分として、glycyrrhizin を単離同定するとともに、新規サポニン成分10種、すなわち licorice-saponin A3, B2, C2, D3, E2, F3, G2, H2, J2 および K2 を見出だし、それらの化学構造を明らかにした。また、その研究の過程で、gly-

cyrrhizin を出発物質として、licorice-saponin A3, B2および C2へ化学誘導する方法を開発した。

また、中国新疆地区産の *Glycyrrhiza inflata* を基原植物とする甘草のサポニン成分として、glycyrrhizin, licorice-saponin A3, G2, H2とともに、2種の新規サポニン成分 apioglycyrrhizin と araboglycyrrhizin を単離し、それらの化学構造を明らかにした。そして、apioglycyrrhizin 構造研究の過程で、オリゴ配糖体の糖部アルコール性水酸基が、ジアゾメタン処理によって部分的にメチル化されることを見出だした。さらに、apioglycyrrhizin, araboglycyrrhizin および licorice-saponin 類の甘味について検討し、サポニン類の構造と甘味作用の関連性について若干の知見を得た。

つぎに、中国新疆地区産の *Glycyrrhiza uralensis* が基原植物の甘草のサポニン成分として、glycyrrhizin, licorice-saponin A3, E2, G2, H2, apioglycyrrhizin, araboglycyrrhizin および 18α -glycyrrhizin を得たほか、新規化合物 licorice-saponin L3を得、その化学構造を明らかにした。

さらに、中国新疆地区産の甘草 *Glycyrrhiza glabra* のサポニン成分として、glycyrrhizin, licorice-saponin A3, C2, E2, G2, H2, apioglycyrrhizin および araboglycyrrhizin の存在を確認した。

Glycyrrhizin は、ショ糖の150倍の甘味を示すほか、抗炎症、抗アレルギー、鎮咳、解毒、抗ウイルスなど種々の作用を示すことが知られ、実際、肝機能障害や消化管潰瘍の治療薬や抗炎症剤（点眼薬、軟膏剤）として使われている。しかし、市販 glycyrrhizin はその製造法から考えて、今回、著者が得た licorice-saponin 類が夾雑していることが推測されたので、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）で市販の glycyrrhizin を分析したところ、夾雑成分として licorice-saponin G2, H2などが夾雑していることが明らかになった。

また、今回得られた licorice-saponin 類を指標物質として、甘草のサポニン成分の、HPLC による定量を含めた分析方法を開発し、先に成分研究を行なった、基原植物の明らかな甘草4種（東北地区産 *G. uralensis*, 新疆地区産 *G. inflata*, *G. glabra* および *G. uralensis*）と、大阪市場品の東北甘草、西北甘草、新疆甘草、アフガニスタン甘草およびロシア甘草について、含有サポニン成分のパターン分析を行ない、産地による甘草サポニン成分の特徴を見出だした。

以上、数種の中国産甘草のサポニン成分について、それらの詳細な化学構造の研究を行ない、13種の新規オレアナン型サポニン成分の化学構造を明らかにし、また、glycyrrhizin を出発物質とした、licorice-saponin A3, B2および C2への変換を行った。また、甘草サポニン成分の化学構造と、甘味に対する検討を行なった。さらに、産地によって、甘草の含有サポニン成分の組成に特徴があることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

甘草は、日本において最も多用されている生薬で、主として中国より輸入されている。これまでの日本における甘草の研究は、中国の産地名によって区別されたものについて行なわれてきたが、植物基原が明らかにされたものについてではない。また、甘草の生物活性サポニン成分としては、ただ一つグリチルリチンが明らかにされているのみである。

本論文では、基原植物の明らかな、代表的な数種の中国産甘草について、サポニン成分を精査し、新たに実験的肝障害回復促進活性物質リコリスサポニン B2や強力甘味物質アピオグリチルリチンの発見などをはじめ十数種の新規サポニンを分離し、それらの化学構造を明らかにするなど、甘草のサポニン成分について重要な知見を得ている。

以上の成果は、博士（薬学）の学位論文として充分価値あるものと認められる。