

# 樹木抽出成分 (1)

— 古くて新しい天然資源 —

北海道大学名誉教授 笹谷 宜志

## はじめに

石油化学技術の著しい発展は、有用な多くの製品を創り出し、人類に豊かな生活をもたらしましたが、反面、地球環境に深刻な諸問題を提起しました。このような状況の中、あらためて天然物の役割を見直す機運が盛り上がり、中でも樹木抽出成分が注目されてきております。

平成元年、林野庁の樹木抽出成分利用促進事業（グリーンスピリット・プロジェクト）として、「樹木抽出成分利用技術研究組合」（根拠法律：鉱工業技術研究組合法：昭和36年法律第81号）が設立され、これに木材関連、化学、医薬、食品、繊維、加工機械の諸業種の23企業が参加し、(1)効率的な抽出技術の開発、(2)抽出成分利用の開発、(3)残渣利用技術の開発の三大課題に対し、5ヶ年計画で研究を進めてきました。平成5年度までの試験研究事業費は614,473千円（内国庫補助332,472千円）に達しております。平成6年度以降は各組合員の自主研究活動に移っています。平成5年度までの成果は平成7年3月「樹木抽出成分—利用技術研究成果集」にまとめられました<sup>1)</sup>。

樹木抽出成分は樹木の木部、樹皮、枝葉、根、花、果実などに含有される微量な副次成分であり、樹木細胞壁成分のセルロース、ヘミセルロース、リグニンと異なり、比較的容易に溶剤（水をも含む）溶出、圧搾、蒸溜またはタッピング（傷付け）などの方法で分離することができます。抽出成分は樹種間、または同一樹種でも部位により成分組成や含有量が異なり、しかもその種類（化合物）が豊富です。さらに様々な機能や物性を持ち、生物活性を示すものが多く、天然にはその潜在量が多く、再生産が可能である特徴を持っています。

人類は有史以前より、木本または草本植物の抽出成分と深く関わり、香料、染料、医薬、農薬、塗料、防腐剤、接着剤、燃料として、生活の広い範囲で用いて

きました。

多種多様な抽出成分を大づかみに、1) 精油を含むテルペン類 2) フラボノイド、タンニン、リグナンなどを含むフェノール類 3) 脂質 4) 配糖体、アルカロイド塩基性物質 5) 炭水化物および可溶性多糖類 6) ワックス 7) 無機塩類に分けることができます。

抽出成分利用は、それらがもつ物性や機能を十分に発揮させるように利用する事が建前ですが、これまで利用されてきたものの中にはその物性・機能が熟知されているとはいえないものもあります。現在、これらの未知の物質を精査する基礎研究が精力的に行われており、かなり明らかにされてきています。一方、解明がまだ充分とはいえない抽出物を用いて、種々の現象に対応する効果の検討もまた鋭意行われています。

## テルペン類 (テルペン系および非テルペン系精油を含む)

揮発性の高いテルペン類は森林浴、森林療法の立役者であることは既に本誌（1994年8号）にのべられているところです<sup>2)</sup>。

## 商品化が進むヒバ油<sup>3)</sup>

ヒバ油はヒバ（ヒノキアスナロ：*Thujopsis dolabrata* var. *hondae* Makino）の精油です。青森県の特産である青森ヒバは資源量が約1,360万m<sup>3</sup>で、年間19.6万m<sup>3</sup>が伐採され、加工時に約20%が廃材となります。材の水蒸気蒸溜物は約1%で、年間約20tのヒバ油が生産されています。このヒバ油は香りの成分となるセスキテルペン類からなる中性油分と抗菌性の中心であるフェノール類（酸性油分）から構成され、含有されるヒノキチオール（ $\beta$ -ツヤプリシン）はとくに抗菌活性が強く、ヒバ油中で約2%を占めております。青森県の特産工芸品の津軽塗の漆器が有名ですが、このヒバ油は品質を落とすので嫌われ、これまでいかに

して油分を除くかに精力が注がれていました。しかしヒバ油の抗菌性の利用の気運と共に事情が変わってきたようです。

これまでの試験研究でヒバ油はヒノキチオールと同様、細菌、真菌、担子菌にわたって発育阻害の効力が明らかになりました。ヒバ油を用いた後も、これらの菌の耐性菌が極めて出にくく、長時間使用できることが明らかになりました。

また、ヒバ油は昆虫に対し、忌避作用をもち、特にシロアリやゴキブリに対し殺虫剤に作用します。シロアリが好んで食する木にヒバ油を塗布するとほとんど食害にあいません。抗菌活性の中心はヒノキチオールと考えられますが、ヒノキチオールは急性毒性も低く、また突然変異作用もほとんどないことが確かめられています。その結果、平成元年、化学的合成品以外の食品添加物（旧：天然添加物）リストに保存剤として認められ、また、ヒバ油も香料として使用することが認められました。現在、靴用防臭剤「アスナオール」、風呂用洗浄剤「翌檜香」「森林浴」、木材保護接着剤「あすなろ」、ヒバチップ入り枕「ヒバ眠」、ヒバ粉入り化粧落としスポンジ「スポンジチーフ」、鉛「アスナロ鉛」、空気清浄器「森林浴の館」、靴敷き「水虫キラー靴敷」、ヒバ油入り石けんなどが新たに地場産品として生産されています。さらに同県の基幹産業のリングを脅かしているカビの病気・腐乱病の防除に効果をあげています。平成5年、ヒバ油生産5社による「ヒバ油利用研究協議会」が設立され、青森ではヒバでフィーバーしているそうです。

### 健康や快適性と樹木抽出成分

樹木や木材のもつ香りは人の健康や快適性の増進に寄与していることは経験的に良く知られているところです。しかし、その評価はこれまで必ずしも明確ではなく、単に「木って気持ちがいい」などといった表現で表し、漠然としております。現在、「気分」を評価するのに生理的応答と心理的応答を測定することが行われており、心理的官能評価の自然感とさわやか感の測定の結果、自然感ではヒノキ科樹木木部の精油が、またさわやか感では柑橘類の精油が各々強く相関していることがわかりました<sup>4)</sup>。ヒノキ *Chamaecyparis obtusa* (Sieb, et Tucc.) Endl. 材の匂いは4-テルピネオール、ボルネオールなどのモノテルペンの刺激臭とセドロールやカジノールなどのセスキテルペン類の

木香の複合的な香りと考えられています。一方、生理的応答で、血圧と脈拍数の変化をタイワンヒノキ *C. obtusa* var. *formosana* Rehd の材の精油、オレンジ果皮の精油、不快感の強いオイゲノールとで比べますと、自然感の強いタイワンヒノキ精油と快適感の強いオレンジ精油は血圧を低下させる効果が認められますが、オイゲノールは脈拍数を増加させます。自律神経系の変化をよく反映しているといわれる脳波、R波についてR-R間隔変動係数はタイワンヒノキ材の精油の吸入時に減少することがわかりました。この係数の減少は気分が集中していることを示し、作業能率に強く反映します。これらの結果、例えばリハビリテーションを必要とする居住区に木材を多く用いると効果的であることを示唆します<sup>5)</sup>。

本邦産針葉樹36種の樹種の精油量の測定結果<sup>6)</sup>は、トドマツ *Abies sachalinensis* Mast. が最も高く(8.0ml/絶乾葉100g)、ネズコ *Thuja standishii* (4.6)、ニオイヒバ *Thuja occidentalis* Linn. (4.0)、ヒノキ(4.0)の順になっています。エゾマツ *Picea jezoensis* Carr. (2.1)、アカゾマツ *Picea glehnii* Mast. (1.4)、カラマツ *Larix kaempferi* Carr. (= *L. leptolepis* Gordn.) (0.3) はトドマツに比べ低い値ですが、採取時期により、その量はかなり変動します。トドマツ精油は $\alpha$ -ピネン(10.7%、精油中の百分率)、カンフェン(16.0)、 $\beta$ -ピネン(7.7)、ミルセン(1.5)、リモネン(18.1)、 $\beta$ -フェランドレン(12.5)、ボルニルアセテート(21.6)などのモノテルペンが主体の混合物です。 $\alpha$ -ピネンは交感神経系の興奮を抑え、副交感神経系の働きを強めて、気持ちを安らかにするので、 $\alpha$ -ピネンの雰囲気中での睡眠は疲労の軽減に効果があります。このため、トドマツ精油のマイクロカプセル化による徐放効果をもつ建材の製造が行われています。また、繊維との複合素材の開発も行われています。精油のもつ機能に着目し、減圧下高周波乾燥したトドマツ針葉、小豆、ホウノキ *Magnolia obovata* Thunberg の樹皮(漢方での和厚朴)を組み合わせた「トドマツ寝林枕・レム」(竹内木材工業・旭川)が市販されている<sup>7)</sup>ことは周知のことと思います。このようにトドマツ精油はそのもつ機能を発現させますと、化粧品、浴用剤、室内噴霧剤、除臭剤、消毒剤、吸入剤、石けん香料の広い分野へ応用可能です。戦前から戦後の一時期にかけてトドマツ精油はアビエスオイル・ジャパニーズとして国外に輸出されていた実績

があります。今一度見直す必要があると思います。

バルサムモミ *Abies balsamea* の生松脂（精油と樹脂の混合物）から蒸留したカナダバルサムはレンズやガラスの接着剤として良く知られております。国産の最高級カメラのレンズには天然のカナダバルサムが使われ、今でも年間数トン程度輸入されているようです。トドマツの生松脂の屈折率はカナダバルサムに相当し、この方面での利用が期待されます。

### 天然農薬・生理活性物質への応用

道立林産試験場の研究で、トドマツよりセスキテルペンのジュバビオンが単離されました<sup>8)</sup>。この物質は昆虫の変態ホルモンとして知られており、カイコやホシカメムシの幼虫を用いた研究で、幼虫が変態せず死亡することが明らかになっております。虫害防除の点から興味があります。ジュバビオンはトドマツ酸のメチルエステルの構造です。トドマツ酸は以前、トドマツのパルプ廃液から得られ、二次的産物と考えられていましたが、その後、トドマツ材中に存在することが明らかになりました<sup>9)</sup>。

スギ *Cryptomeria japonica* D. Don. の葉のn-ヘキサン抽出物（約2%、絶乾葉）中、ジテルペンの(-)-カウレン（約4.4%、対抽出物）が存在します。この(-)-カウレンを囊子菌 *Gibberella fujikuroi* の菌体外酵素により生長ホルモンのジベレリン様物質に微生物変換できます。この変換生成物の評価を矮生稲（dwarf rice）の二次子葉を用いた伸長試験で行うと、コントロールの伸長に対し、生長ホルモンのジベレリン- $A_3$ は2.8倍、(-)-カウレン変換物は4.1倍の生長を示し、この変換物はジベレリン- $A_3$ の約1.5倍の効力をもっています<sup>10)</sup>。また、生物変換だけではなく化学変換でも行うことができ、ホルモン関連物質への利用分野が期待されています。

針葉樹の樹脂はロジンとして塗料、インキ、製紙、接着剤、化粧品、農薬、医薬製造の諸工業へ供給されており、それは数種のジテルペンの樹脂酸の混合物です。カラマツの樹脂は乾燥、加工時に嫌がられる存在ですが、上記以外の利用が考えられます。

イモチ病菌 *Pyricularia oryzae* に罹病したイネは、自己防衛機構の結果、抵抗物質のファイトアレキシンを作ります。この時生成される物質はオリザレキシン(A~D)といわれます。この物質は(-)-カウレンと同様ジテルペン系のケトンおよびアルコールですが、

その構造はカラマツ樹脂の主成分であるジテルペンカルボン酸の樹脂酸と極めて類似しています。正常な生育をするイネは、テルペン生成の前駆体のメバロン酸よりカウレンを経てジベレリン様ホルモンを生成する過程を有していると推定されますが、イモチ病に罹病すると生長ホルモンの代謝機構が変わり、ファイトアレキシンであるオリザレキシン類を生成するものと考えられます。イモチ病菌の発芽管伸長と胞子発芽阻害効果を調べると発芽管伸長に対し、オリザレキシB（ケトンタイプ）の阻害効果のED<sub>50</sub> 18ppmに対し、樹脂酸のアビエチン酸は8 ppm、同じくイソピマル酸は9 ppmと極めて高い阻害効果を示します。また、胞子発芽阻害はオリザレキシBのED<sub>50</sub>は68ppmですが、アビエチン酸、イソピマル酸のそれは各々25ppm、44ppmと非常に効果的です<sup>11)</sup>。

カラマツに限らず、針葉樹の樹脂にはアビエチン酸のような樹脂酸が含有されています。これまでの樹脂の利用と同様、期待される分野の一つと思われます。木材の有効利用上、製材工場をはじめ、加工工場から排出される木部、樹皮等から、いかに効率よく樹脂を分離できるか、また水に不溶の樹脂酸（あるいは樹脂）をどのような形でイモチ病防除効果を発現できるかが、今後の課題といえそうです。

### フェノール類

樹木をはじめ、植物界には広くフェノール類（遊離フェノール性水酸基をもつ）が分布し、一般にフェノール類は抗酸化作用があることが知られています。これは主として、ヒドロパーオキシドから生ずるラジカルを捕捉するという機構が考えられております。このようなラジカルが生成されますと、次々に連鎖的に変化し、その結果、酸素（活性酸素の生成）や遺伝子までに作用します。このことが例えば人間の老化機構の原因の一つになると考えております。このような悪者ラジカルを捕捉する物質として、フラボノイド（黄色系天然色素の一つ）、リグニン、リグナン、フェノール酸、フェノール酸エステルなどが挙げられます。このような作用に期待して商品化されているものもあり、例えばヘムロックからのコニデンドリン（リグナン）、茶葉中のカテキン（フラボノイド）、米ヌカのアリザノール類（トリテルペンフェノールエステル）が知られています。

## 老化防止・ガン予防に頼もしい助っ人 フラボノイド

黄色系天然色素の一つであるフラボノイドは抗酸化作用はもちろんのこと、構造中の拡張された二重結合、共役されたカルボニル基、水酸基などの官能基をもち紫外線の吸収能力をもっています。またフラボノイドは古くから染料として利用され、灰汁、各種金属イオンなどによる媒染で染色しています。これは金属キレート形成能を利用したものです。

漢薬の絡石藤の生理作用の一つに、痛風発症に関連するキサンチンオキシダーゼ(XO)という酵素の阻害活性が知られています。このXOは核酸から尿酸を生成し、これが痛風の原因とされています。さらにXOはスーパーオキシドアニオンラジカルの発生を通して生体組織の酸化損傷をひき起こし、これが老化の原因にもなります。絡石藤から単離されたフラボンのアピゲニンおよびルテオリンのXO阻害効果は各々IC<sub>50</sub> 1.7および2.4 μMで高い活性を示し、これらの配糖体(糖を結合)にも糖の種類、結合位置によりその阻害活性に差異のあることが明らかになりました。この二つのフラボンに各々水酸基が3位に結合したフラボノールのケンペロール、ケルセチンのXOに対するIC<sub>50</sub>(μM)は5.6および7.0を示し、同様の効果が期待されます<sup>12)</sup>。これらのフラボン、フラボノールは広く樹木にも存在が明かで、痛風の治療に期待されます。どのような構造のものが生理、薬理、生物活性に最も効果的かを知るには、かなり多くの検証が必要です。

循環器系疾患やアレルギー性疾患はアラキドン酸(炭素20の不飽和脂肪酸)の代謝物が関与していることが知られています。血小板にある12-リポキシゲナーゼによりアラキドン酸は12-ヒドロキシ-5,8,10,14-エイコサテトラエン酸(12-HETE)に変換されます。この物質が動脈硬化やアレルギー発症に関与します。また、血小板中のシクロオキシゲナーゼによりアラキドン酸はトロンボキサンA<sub>2</sub>(TXA<sub>2</sub>)に代謝され、血小板凝集を引き起こし血栓を作ります。フラボンのバイカレインを用いたin vitro(試験管内)実験で、このフラボンは12-HETE生成のみ選択的に阻害し、TXA<sub>2</sub>に関与しない結果を得ています。このことはバイカレインは選択的に12-リポキシゲナーゼの活性を阻害したことになります<sup>13)</sup>。試験に用いた他の17種のフラボノイドにはこの効果が認められません。先に述

べたケルセチンも効果がありません。このように薬理、生理活性にはかなり構造依存の特異性があるように思われます。フラボノイドではありませんがアオダモ(コバノトネリコ) *Fraxinus lanuginosa* koikz. 樹皮(漢方:秦皮)中のクマリン誘導体の一つのエスケレチンもまた、12-HETE生成阻害をバイカレインと同様に示します。

本年3月22日、森林・木質資源利用先端技術推進協議会、第14回ウッドケミカルズ研究会(於:京都大学木質科学研究所)で興味ある話題が提供されました。丸善製薬(株)水谷健二氏による「抽出成分の食品・化粧品産業への利用—黄杞茶の成分とその機能」<sup>14)</sup>と題する講演です。中国南部産黄杞 *Engelhardtia chrysolepis* Hance(クルミ科、常緑喬木)の樹葉から製造した黄杞茶は中国南部で古くから清熱、解毒、減肥満等の目的で飲用され、民間医薬としても利用されているといわれています。

黄杞茶はアスチルビン(タキシホリン-3-ラムノシド)、その4種の立体異性体、ケルセチン(ケルセチン-3-ラムノシド)、クロモン配糖体等、主としてフラバノン配糖体を含有しています。フラバノンはフラボンの構造の一部の不飽和の部分が飽和され、構造全体として不飽和の連続が欠如した構造です。タキシホリンはケルセチンの還元体です。これら化合物中、主成分のアスチルビンとそれからラムノースがはずれた構造のタキシホリン(このものは黄杞茶に見いだされていません)について老化に係する活性酸素消去の結果が話されました。ニトロブルーテトラゾリウム(NTB)還元法による活性酸素消去作用の評価で、アスチルビンおよびタキシホリンのIC<sub>50</sub>(μg/ml)は各々4.0および1.80で強い活性酸素消去が認められ、配糖体のアスチルビンよりアグリコン(糖が除かれた構造)のタキシホリンが約2.6倍の高い効果を示しております。また、ロダン鉄法によるリノール酸の自動酸化抑制にこの2つの化合物は顕著な抑制効果を示しています。この結果は生体内過酸化脂質生成抑制および生体内抗酸化酵素活性化作用に有効で、活性酸素が関与する生体の酸化的障害、また老化に対し抑制的に機能する事を示唆しております。I型アレルギー(即時型アレルギー)ではヒアルロニターゼと呼ばれる酵素が活性化され、肥満細胞内からヒスタミンなどの起炎物質(化学伝達物質)を放出させ、気管支炎、アレルギー性鼻炎、アトピー性皮膚炎を発症させます。ア



アスチルビンおよびタキシホリンはヒアルロニダーゼ阻害、ラット好塩基性白血病、RBL-2H3細胞によるヘキソサミニターゼを指標としたヒスタミン遊離抑制にいずれも活性でした。一方、接触性皮膚炎などと遅延型過敏症はIV型アレルギーと呼ばれています。IV型アレルギー抑制作用の評価を塩化ピクリルをマウスの耳介に塗布させたマウス接触性皮膚炎の慢性アレルギーモデルで行われ、経口投与試験で、アスチルビンは、16.8%の抑制を示しましたが、タキシホリンでは認められませんでした。しかし患部への外用塗布試験ではアスチルビンでは26.5%、タキシホリンでは22.2%の抑制率を示しています。

正常な細胞が何らかの原因でキズがつけられますと変異細胞ができます。この細胞はその状態から何らかの刺激がなければそれ以上変化しません。このキズつけ屋をイニシエーターと呼び、この過程をイニシエーションと呼びます。この変異細胞をガン細胞に仕立てる悪者がいて、繰り返し刺激された変異細胞はガン細胞に変化します。この悪者をプロモーター（ガン化誘導物質）と呼び、この過程をプロモーションと呼んでいます。この二段階の過程がガン化過程であると現在、広く認められています。ガン細胞はその後、増殖促進因子による増殖過程を経て大きくなり、最悪の転移を起こします。

7,12-ジメチルベンツ ( $\alpha$ ) アントラセン (DMBA) をイニシエーター、12-O-テトラデカノイルボール-13-アセテート (TPA) をプロモーターとして皮膚ガンを誘発させたマウス皮膚二段階発ガンに対し、アスチルビン外用塗布は41.9%、タキシホリン外用塗布は46.8%の腫瘍抑制率を示し、2つの物質は良いプロモーション抑制効果をもつことが明らかとなりました。また、4-ニトロキノリン-N-オキシド (4-NQO) をイニシエーターとして、マウスの背部皮下投与後、プロモーターのグリセロールを含む飲料水で飼育したマウスに、アスチルビンおよびタキシホリンを1日0.2mg経口投与させますと肺二段階発ガンによる腫瘍の抑制率は71.7%および67.4%であることが認められ、ガン予防に有効に作用するものと期待されます。

アスチルビンは黄杞樹葉に4~6%含有されています。アスチルビンと同様の有用な効果を示したタキシホリンは道産カラマツ材に1~2%含有し、やや低い値ですが、北海道はカラマツの供給は容易ですので、期待のもてる利用ができると考えられます。

## リグナン

リグナンはフェニルプロパン ( $C_6 \cdot C_3$ ) の基本構造をもち、同じ単位から構成される細胞壁リグニンとの関連で大変興味のある成分です。現在、これらがもつ生理、薬理、生物活性が注目されています。メギ科 *Podophyllum* 属植物の根から抽出されたポドフィロトキシンおよびその誘導体は腫瘍の化学療法（ケミカセラピー）に用いる天然物の一つと考えられていますし、コショウ科 *Piper* 属の *P. futokadsura* の幹からのカズレノンは喘息、アレルギー、血栓症のような炎症疾患の mediator, PAF (platelet activating factor) の拮抗作用を示します。樹木を含め、薬用植物のスクリーニングの手段として Cyclic AMP (cAMP) ホスホジエステラーゼ阻害試験が用いられています。現在用いられている精神安定剤、血圧降下剤の治療試薬の多くはこの酵素の阻害効果を示します。ピノレジノールグルコシドの cAMP 阻害効果は  $IC_{50}$  ( $10^{-5} M$ ) 14.2 を与え、またヒスタミンの放出阻害は  $IC_{50}$  ( $10^{-5} M$ ) 0.2 を示し、極めて有効な結果を与えます<sup>15)</sup>。様々な構造をもつリグナンの cAMP ホスホジエステラーゼ阻害試験の結果、その活性はジグルコシド  $\geq$  アグリコン  $>$  モノグルコシドの傾向を示します<sup>16)</sup>。針・広葉樹から単離されるリグナンのピノレジノール、シリンガレジンノール、マタイレジノール、トドラクトール A および B<sup>17)</sup>、コニデンドリンの cAMP ホスホジエステラーゼの  $IC_{50}$  ( $10^{-5} M$ ) は各々、7.5, 9.8, 20.8, 11.1, 75.0 を示し<sup>18)</sup>、多くのリグナンは極めて有用と考えられます。リグナンの中には筋肉の弛緩作用をもつものもあります。例えば漢薬の絡石藤茎部中のアークチゲニン、マタイレジノール、トラケロゲニン、ノルトラケロゲニンの  $10^{-4} g/ml$  をヒスタミンで収縮させた Guinea Pig の気管平滑筋に投与するといずれも数分以内に筋肉の弛緩が観察されます。アークチゲニンやノルトラケロゲニンは活性酸素発生の抑制がマタイレジノール、トラケロゲニンより高く、現在、慢性関節リウマチ薬として汎用されているオーラノフィンと同等か、それ以上の抑制効果を示します<sup>19)</sup>。

mammalian リグナン（哺乳動物リグナン）のエンテロラクトンやエンテロジオールはヒトやチンパンジーなどの哺乳動物の尿、血清、胆汁などに見いだされ、植物中の多くのリグナンと異なり、芳香核メタ位に水酸基を持っています、ヒト乳ガン細胞株 2R75-1 を用いた研究で、 $10 \mu g/ml$  の投与でガン増殖を 10~60%

阻害することが認められています<sup>20)</sup>。哺乳類は元来リグナンを合成することができないので、食物中に存在する植物リグナンのセコイソラリシレジノールやマタイレジノールが腸内細菌により加水分解、脱水、脱メチル等を受け、構造的に変換されると推定されます<sup>21)</sup>。乳ガンなどの発ガン機構とエストロゲンの関係が注目されています。エストロゲンは活性酸素により発ガン物質に変換されますが、アークチゲニン、マタイレジノール、トドラクトールAのようなジベンチルブチロラクトンまたはラクトールの存在で、これらのリグナンの酸化の方が早く行われ、エストロゲンの発ガン物質の変換が抑制されると推定されます<sup>22)</sup>。酸化を受けたこれらのリグナンはコニデンドリンのような閉環型のリグニンに変わりますが、これ自身も抗酸化能を持っています。

エゾウコギ *Acanthopanax* Harm. や杜中 *Eucommia ulmoides* Oliver 樹皮はリグナンのシリンガレジノールやピノレジノールを含有しています。リグナンを含む抽出物を与えられたラットの遊泳ストレス負荷試験で、投与されたラットはコントロールに比べ持続性のある結果を示します<sup>23)</sup>。この遊泳負荷試験で生ずるストレス性胃潰瘍に対し、エゾウコギ、杜中抽出物投与で58.5%、16.9%抑制します。エゾウコギ抽出物中のシリンガレジノールおよびクロロゲン酸を投与した場合の胃潰瘍抑制は51.3%、21.4%でリグナン以外の成分も抗潰瘍作用に貢献していることがわかります<sup>24)</sup>。エゾウコギ樹皮抽出物は現在健康食品として市販されています(ヤクハン製薬(株), 札幌郡広島町)。

リグナン類がどのように血液中に存在するのかは議論の多いところですが。ラットにアークチゲニンの配糖体アークチンを経口投与した研究によりすると、これらの配糖体は胃で胃液と接触しても加水分解せずに腸へ移動し、そこで腸内細菌により加水分解された後、脱メチル化を受けアークチンはmetaboliteのAM<sub>2</sub>へ変換されます。3時間後、AM<sub>2</sub>は90.9%に達し、24時間に消失します。AM<sub>2</sub>は消化管から吸収された後、門脈を介し肝臓へ移行し、そこで特に多く分布しているカテコール-O-メチルトランスフェラーゼでメチル化され、真性ゲニンAM<sub>1</sub>へ再変換されると推定されます。このAM<sub>1</sub>はアークチゲニンと同一です。再変換されたアークチゲニンは血液中でアークチゲニンの遊離型および抱合型で存在し、活性になると考えられます<sup>25)</sup>。様々な有用な働きをする腸内細菌を大切

にしたいものです。

このように生理、薬理、生物活性の観点から眺めると、植物のフラボノイドやリグナン類は優れた機能を有していることがわかります。これまでガンに対する医学的療法はガン細胞の増殖抑制に集中していましたが、近頃はガン誘導物質(プロモーター)の阻害に関心が高まり鋭意努力がされています。変異原物質(イニシエーター)の除去は極めて困難と思われる。正常細胞を傷つけるこのイニシエーターは我々の生活環境に充満しています。たとえ傷つけられてもすぐ修復できる体制は可能と考えられます。樹木抽出成分はプロモーションおよびイニシエーションを含むガン化過程の抑制に活用し得る可能性が充分あると思われる。

### 広い用途が期待されるタンニン

タンニンはその構造由来で加水分解型タンニン(クリヤコナラ属のタンニン)や縮合型タンニン(アカシア属や針葉樹のタンニン)に分けられますが、いずれにしても天然の多価フェノール類の一つです。タンニン利用の歴史は古く、主として鞣皮工業に用いられています。これはタンパクとの反応であり、タンパクを捕集または沈澱させる能力を持っています。また、フェノールの性質を利用し、漁網の防霉にも使われていました。さらに重金属の捕捉(金属キレートとして)に応用されます。しかし、現在、鞣皮以外にこれといった決定的利用が少ないのが実状です。タンニン利用研究の中で、早くから試みられていたものの一つにフェノール樹脂接着剤の製造があります。木材の接着剤製造の研究で、アメリカではウエスタンパイン、サザンパイン、ヘムロックの樹皮タンニン、南アフリカ共和国ではブラックワットル(アカシア)の樹皮タンニン、オーストラリアではラジアータパインの樹皮タンニンの研究があります。道立林産試験場ではカラマツタンニンの接着剤製造が試みられていたのは周知のことと思います。針葉樹樹皮タンニンを原料とする場合、得られる樹脂接着剤は速い硬化性、高い粘度を有し、工場での作業性は劣ります。また、比較的低い接着強度、低い耐水性など改善すべき課題もあります。一方、広葉樹のワットルタンニンについてのPizzi等の精力的な研究は、このタンニンの樹脂接着剤への利用に期待がもたれ、針葉樹樹皮タンニン由来の樹脂接着剤より、現在優位な立場にあります。

縮合型のタンニンはフラバンの重合体で、適当な化

学処理で単量体（モノマー）のフラバンまたはその誘導体に変換できます。フラバン類は前述のフラバノン（タキシホリンのような）の構造のカルボニルが還元された構造になっています。フラバン-3-オールのカテキンを用いての抗変異原性，発ガン抑制，抗腫瘍性，抗酸化性，抗ウイルス性，ムシ菌予防，血圧・血糖上昇抑制作用などの研究が精力的に行われ，それぞれ有為な機能をもつことが報告されています。カテキン類は置換基やその結合の位置，また立体構造の違いにより多くの種類が知られています。アルキル化カテキンの血圧降下作用，メチル化エピカテキンの強心作用，血糖低下作用，また4-チオアルキルエピカテキンの抗グラム陽性菌性，抗バクテリア活性も知られています<sup>26)</sup>。

樹木からのタンニン抽出物中にはモノマーのカテキン類が混じっています。緑茶の中には10~18 g/100 gのカテキン類が含有されます。カテキン類の抗酸化作用，前述した過酸化脂質生成抑制やラジカル捕捉に効果があります<sup>27)</sup>。カラマツ樹皮のカテキンは外樹皮に0.40~0.92%，内樹皮に0.39~2.09%存在します<sup>28)</sup>。元来，タンニンは葉食昆虫の食害とか腐朽菌に対する防護の機能があると考えられ，後者は菌から分泌される酵素の失活に役だっていると考えられます。最近，ジャガイモにつくコロラドいもむしの駆除にタンニン液が用いられたり，金属キレート形成能を活かした栄養素担体としての利用があります（アメリカ，ITT-Rayonier社）。銅イオンはリグノセルロース分解菌に最も有毒であり，銅-タンニン複合体による木材腐朽剤の開発も期待されます。また，一部にはビール製造工程で不要のタンパク質を吸着除去するとも聞いており，重金属捕捉機能とあわせて水質浄化へ応用の可能性が期待されます。タンニンの本来もつ収斂性とともにより，収斂作用による保湿性，角質保護，肌を滑らかにする働きも考えられ，抗酸化性と合わせて，基礎化粧品，パック剤へ応用してみたらどうでしょうか。

## 文 献

- 1) 「樹木抽出成分—利用技術研究成果集」:樹木抽出成分利用技術研究組合編 (1995).
- 2) 谷田貝光克:ウッディエイジ, **42**, No.492, 1A-7A; **42**, No.493, 1A-7A (1994).
- 3) 岡部敏弘:APAST—森と木の先端技術情報—, No.3, 14-19 (1992).
- 4) 宮崎良文他:木材学会誌, **39**, 843-849 (1993).
- 5) 宮崎良文他:木材学会誌, **38**, 909-913 (1992).
- 6) 峯村伸哉:「バイオ技術による樹葉等の有効化利用研究・平成4年度研究成果報告書」, (財)北海道地域技術振興センター, 1-5 (1993).
- 7) 竹内木材工業資料
- 8) Yoneyama, S., et al.:*Mokuzai Gakkaishi*, **36**, 777-780 (1990).
- 9) 笹谷宜志他:日本木材学会北海道支部講演集, No.7, 45-48 (1975).
- 10) 橋燦郎他:木材学会誌, **35**, 761-770 (1989).
- 11) 児玉治:「最新農薬の研究成果集—今後の課題」, 産業技術研究会編, 1-15 (1985).
- 12) Nishibe, S., et al.:*Shoyakugaku Zasshi*, **41**, 116-120 (1987).
- 13) Sekiya, K., et al.:*Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **105**, 1090-1095 (1982).
- 14) 水谷健二:「抽出成分の食品・化粧品産業への利用—黄杞茶の成分とその機能」, APAST, 第14回ウッドケミカル研究会資料, 森林先端協 (1996).
- 15) 平井容子他:生薬学雑誌, **37**, 374-380 (1983).
- 16) Nikaido, T., et al.:*Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 3586-3592 (1981)
- 17) Ozawa, S., et al.:*Mokuzai Gakkaishi*, **34**, 169-175 (1988); *ibid.*, **34**, 851-857 (1988).
- 18) 笹谷宜志:未発表
- 19) 藤本啓他:生薬学雑誌, **46**, 224-229 (1992).
- 20) 平野俊彦他:日本薬学会第108年会講演集, 426 (1988).
- 21) Borriello, S, P., et al.:*J. Applied Bacteriology*, **58**, 37-43 (1985).
- 22) 西部三省:私信
- 23) Nishibe, S., et al.:*Chem. Pharm. Bull.*, **38**, 1763-1765 (1990).
- 24) 藤川隆彦:東日本学園大学大学院修士論文 (1993).
- 25) Nose, M., et al.:*Planta Medica*, **59**, 131-134 (1993).
- 26) Laks, P. E.:“Wood and Cellulosic Chemistry”, Ed. Hon. D. N-S., Shiraishi, N., Marcel Dekker Inc., 297-309 (1991).
- 27) 津田憲:フードケミカル, No.3, 32-37 (1995).
- 28) 笹谷宜志:北大演研報, **44**, 1417-1434 (1987).
- 29) 寺澤実:遺伝, **49**, 47-53 (1995).