

(様式第3号)

## 学 位 論 文 要 旨

氏名: 木村英人

題目: あく抜き処理したトチノキ種子のサポニン成分の化学構造と食品機能性  
( Chemical Structures and Nutraceutical Activity of Saponins from Edible Seeds of Japanese Horse Chestnut (*Aesculus turbinata* BLUME) after Treatment with Wooden Ashes )

---

トチノキ(*Aesculus turbinata* BLUME)の種子, いわゆるトチノミは, 日本各地で, 枳餅や枳の実だんごなどの食品原料として使用されている. トチノミは, エスシンと呼ばれるトリテルペノイド化合物のサポニンを非常に多く含んでいる. このエスシンは, 西洋トチノキ(*Aesculus hippocastanum* L.)の種子にも含まれており, 血糖値上昇抑制, アルコール吸収抑制, 抗炎症, さらに抗腫脹などの種々の薬理活性が報告されている. 従って, この抽出物は, 実際に炎症や腫脹の治療を目的とする医薬品や化粧品に使用されるようになった.

トチノミを食品として使用するためには, アルカリ性の木灰液に浸漬してあく抜き処理を行う. この処理により, ある程度のサポニンは除去されると考えられる. しかし, このあく抜き処理後のトチノミに存在するサポニンの含有量や成分についての報告はない. 今回, 実際に食品原料として使用されているトチノミのサポニン成分の含有量や化学構造, そして, それらの血糖値上昇抑制作用について調べた. あく抜き処理前のトチノミと, あく抜き処理後のトチノミから, Dianion HP-20カラムとChromatorex ODS 1024Tカラムを用いて精製して得たサポニン画分の重量を比較したところ, あく抜き処理を行った後も, 処理前のサポニン類の30%が残存することが確認された. この残存しているサポニン成分をTLCで確認すると, エスシンはほとんど残存しておらず, デサシルエスシンと未知のスポットが確認された. あく抜き処理後のサポニン画分をHPLC分析, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, ESI-MS, ESI-MS/MSのような種々の機器分析法により分析し, エスシンに由来する4種の誘導体の化学構造を明らかにした. その結果, これらの化合物は, 4種類のエスシン類のC22位のアセチル基が脱離した物質として同定された. すなわち, 21-O-tigloyl-protoaescigenin 3-O-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1-2)][ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1-4)]- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl acid (デアセチルエスシン I a), 21-O-tigloyl-protoaescigenin 3-O-[ $\beta$ -D-xylopyranosyl-(1-2)][ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1-4)]- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl acid (デアセチルエスシン II a), 21-O-angeloyl-protoaescigenin 3-O-[ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1-2)][ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1-4)]- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl acid (デアセチルエスシン I b), 21-O-angeloyl-protoaescigenin 3-O-[ $\beta$ -D-xylopyranosyl-(1-2)][ $\beta$ -D-glucopyranosyl-(1-4)]- $\beta$ -D-glucuronopyranosyl acid (デアセチルエスシン II b)と同定された.

このうち, デアセチルエスシン I a とデアセチルエスシン I bは, 中国産トチノキ(*Aescul*

us chinensis)の種子，すなわち天師栗から単離されたAesculioside A, Aesculinoside Bと同一の化学構造であった．天師栗は，健胃や鎮痛の目的で使用されるSha Luo Ziと呼ばれる生薬の原料になっているという．今回，同定したデアセチルエスシンⅡaとデアセチルエスシンⅡbの化学構造をもつサポニンについては，我々の知る限り，未だ報告がない．これらの生物活性を明らかにする目的で，あく抜き処理前の天然のトチノミと，あく抜き処理後の食品原料とするトチノミを用いて，Dianion HP-20カラムとChromatorex ODS 1024Tカラムで精製して得たサポニン画分，さらにHPLCカラムにより，それらを個々の成分に単離，精製したものについて，雄のICRマウスにおける血糖値上昇抑制活性を検討した．精製されたデアセチルエスシンⅠa, Ⅱa, Ⅰb, Ⅱbは，天然のエスシンに比べて若干，弱いものの，有意な血糖値上昇抑制作用を示した．血糖値上昇抑制活性の強さは，エスシン>デアセチルエスシン>デサシルエスシンの順番となった．これらの知見は，C21位のアシル基とC22位のアセチル基が血糖値の上昇抑制作用に重要であることを示唆する．エスシンとその関連化合物は，(-)-エピガロカテキンガレートに比較するとかなり弱いものの，膵臓や唾液の $\alpha$ -アミラーゼに対する阻害活性を示した．一方，小腸の $\alpha$ -グルコシダーゼ活性を，ほとんど阻害活性しなかった．これらの結果により，エスシンとその誘導体による血糖値の上昇抑制作用は，糖質消化酵素の活性阻害というよりも，小腸での糖吸収阻害により主に引き起こされていると思われる．デアセチルエスシンとデサシルエスシンが主成分であるあく抜き処理後のサポニン画分の苦味は，同一濃度であく抜き処理前のものと比べて，かなり低下していた．以上の結果を合わせて考えると，あく抜き処理後の食用トチノミに由来するデアセチルエスシンとデサシルエスシンは摂食しやすい．また，これらは，食後の血糖値の上昇抑制活性を保持しているため機能性食品素材としても有用と考えられる．