



Title	葉中のフェノール性成分によるカバノキ属樹木のケモタキシノミー
Author(s)	沈, 艶波; SHEN, Yanbo; 姜, 洪洲 他
Citation	北海道大学農学部 演習林研究報告, 57(1), 53-65
Issue Date	2000-02
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/21461">https://hdl.handle.net/2115/21461</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	57(1)_P53-65.pdf



# 葉中のフェノール性成分によるカバノキ属樹木の ケモタキノミー

沈 艶波<sup>1</sup> 姜 洪洲<sup>1</sup> 聶 紹全<sup>2</sup> 祖 元剛<sup>2</sup>  
高田 克彦<sup>3</sup> 玉井 裕<sup>1</sup> 寺沢 実<sup>1</sup>

## Chemotaxonomic Survey of Phenolics in the Leaves of 15 Birch Species

by

Yanbo SHEN<sup>1</sup>, Hongzhuo JIANG<sup>1</sup>, Shaoquan NIE<sup>2</sup>, Yuangang ZU<sup>2</sup>  
Katsuhiko TAKATA<sup>3</sup>, Yutaka TAMAI<sup>1</sup> and Minoru TERAZAWA<sup>1</sup>

### 要 旨

葉を用いて、カバノキ属 (*Betula*) 樹木を化学成分的に識別すること (ケモタキノミー) の可能性を検討した。

これまでにカバノキ属樹木の葉から単離された18種のフェノール性配糖体 [5種の *p*-ヒドロキシフェニール誘導体の配糖体 (II, IV, V, VIII, XV), 2種のリグナン配糖体 (I, VII) 11種のフラボノイド配糖体 (III, IX, X, XII, XIV, XVI~XXI)] を標品として用いて、15種のカバノキ属樹木葉の含有成分を薄層クロマトグラフィーを用いて比較した。

その結果、カバノキ属に共通する成分 (I, II), 単一で種を特定することが可能な指標成分 (XV, XXI), 属内をグループ分けすることが可能な指標成分 (IV, V, VIII, XVII, XIX, XX), グループ内の成分の組み合わせにより種を特定することが可能な指標成分 (III, VII, X, XII, XV, XVI, XVIII) などの存在が明らかとなった。配糖体 XVIII は形態学的に類似した *B. pendula* と *B. pubescens* を識別することを可能にする指標成分であった。さらに、*B. alleghaniensis* と *B. lutea* は別種とされていたが、最近の形態学的分類学の成果により同一樹種であると認定された。本研究においても、両樹種の含有化学成分はまったく同一であることが分かり、形態学的分類上の成果を化学分類学的に支持する結果となった。

キーワード：カバノキ属, フェノール性配糖体, ケモタキノミー

1999年9月13日受理. Received September 13, 1999.

1：北海道大学大学院農学研究科

Graduate School of Agriculture, Hokkaido University

2：中国東北林業大学

Northeast Forestry University, China

3：九州大学農学部

Faculty of Agriculture, Kyushu University

## 1. はじめに

カバノキ科 (Betulaceae) の樹木は, Betuleae, Caryleae の2亜科からなり, 前者は *Alnus*, *Betula* の2属が, また, 後者には *Corylus*, *Carpinus*, *Ostrya*, *Ostryopsis* などの4属が分類されている<sup>1)</sup>。カバノキ属 *Betula* 樹木は北半球の温帯から亜寒帯にかけての主要樹種の一つであり, 約40種ほどあるといわれる<sup>2)</sup>。カバノキ属樹木の英名は birch で, 中国名は樺木である。カバノキ属樹木の主要な形態的通性をあげると, 落葉高木または低木, 葉は互生する単葉である。花は単性で雄雌同株。雄花には雌ずいが2個あって花糸が2裂すること, 球果状を呈する果序の鱗片は堅果とともに脱落することが異なっている(表1)。

樹木はその形態の特徴および生態の特徴により分類される。しかしながら形態による分類が極めて困難な樹種が存在する。例えば, *B. platyphylla*, *B. platyphylla* var. *mandshurica* および *B. platyphylla* var. *japonica* の種間<sup>3)</sup>, *B. pendula* と *B. pubescens* の種間<sup>4)</sup>, また *B. lenta*, *B. lutea*, *B. alleghaniensis* の種間<sup>5,6)</sup> などである。これらの樹種は確かに互いに形態的に類似しており, 今回の研究においても形態学的分類は困難であった。そこで, カバノキ属樹木の分類を化学成分的に行うことが可能かどうかの検討を行った。

かの検討を行った。

樹木の抽出成分は広範囲の化合物群にわたっているが, Pinaceae (マツ科) の *Pinus* (マツ属) の心材のスチルベン類, Rosaceae (バラ科) の *Prunus* (サクラ属) のフラボノイドのように属に特有な成分および化合物群が見いだされている<sup>7,8)</sup>。また, Salicaceae (ヤナギ科) の *Salix* (オノエヤナギ属) の葉においては, *p*-ヒドロキシフェニール誘導体の配糖体のように樹種特有成分の存在により樹種の識別が可能であるとしている<sup>9)</sup>。以上のように, フェノール類を検討することにより, 属間, また種間の識別に利用する指標成分として利用することが期待し得る。

カバノキ科樹木の木部には C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-C<sub>6</sub> の基本的炭素骨格をもつフェノール成分である diarylheptanoids が含有されている。Betuleae 亜科に属する *Alnus* および *Betula* 両属の樹木には開環および閉環型の diarylheptanoids 化合物が共存する<sup>10)</sup>。一方, Caryleae 亜科に属する *Carpinus* および *Ostrya* 両属の樹種からはこれまでに, 閉環型の成分のみしか単離されていない<sup>11,12)</sup>。このことはカバノキ科の2つの亜科間で化学成分に相違のあることを示す興味ある結果を示している。分類学的見地, とくにケモタキソノミーの観点から, diarylheptanoids は指標成分として利用し得ることを示している。Lund-

表1 対象としたカバノキ属15樹木の形態特徴と化学的分類特徴

	樹種	樹高(m)	葉	樹皮	雄花序	雌花序	果実	備考(グループ, 指標成分)
1	<i>B. platyphylla</i>	20	三角状広卵状	白色	下垂	上向き	下垂	グループ・1
2	<i>B. platyphylla</i> var. <i>mandshurica</i>	20	三角状広卵状	白色	下垂	上向き	下垂	IV, V, VIII
3 <sup>+</sup>	<i>B. platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	20	三角状広卵状	白色	下垂	上向き	下垂	
4	<i>B. papyrifera</i>	20-25	卵形	白色	下垂	上向き	下垂	グループ・2
5	<i>B. costata</i>	30	楕円状卵形	黄褐色			直立	
6*	<i>B. ermanii</i>	20	三角状広卵形	灰白色~灰褐色	下垂	上向き	直立	IX, XIV
7	<i>B. pendula</i>	20	ひし卵形	白色	下垂	斜上	下垂	
8	<i>B. pubescens</i>	20	ひし卵形	白色	下垂	斜上	下垂	
9	<i>B. lenta</i>	20-25	長楕円状卵形	赤褐色	下垂	上向き	直立	グループ・3
10	<i>B. lutea</i>	30	長楕円状卵形	暗赤色	下垂	上向き	直立	XVIII, XIX
11	<i>B. alleghaniensis</i>	30	長楕円状卵形	暗赤色	下垂	上向き	直立	
12	<i>B. fruticosa</i>	0.5-2.5	卵形~長卵形	灰褐色			直立	グループ・4
13	<i>B. davurica</i>	20	ひし卵形	灰褐色, はげ落ちる	下垂	斜上	下垂	XX
14*	<i>B. tatewakiana</i>	2	楕円形~卵円形	白色	下垂	上向き	直立	
15 <sup>+</sup>	<i>B. maximowicziana</i>	25	広卵状心形	黄褐色	下垂		下垂	グループ・5 XXI

+ : 単独の成分の存在で判別可能

\* : 北海道主要カバノキ属樹木

樹高 : 生育地での到達樹高

grenらは、カバノキ属樹木の *B. pendula* と *B. pubescens* は形態的に類似しており、互いに識別が困難であるが、内樹皮に含まれる diarylheptanoid 配糖体である platyphylloside<sup>13)</sup> が *B. pendula* 樹皮の特徴成分として多量に存在し、*B. pubescens* には微量しかないので両樹種を化学的に識別が可能であることを示した<sup>14)</sup>。しかしながら、これまでの研究は、対象樹種が2、3種と限られており、化学成分的に多数のカバノキ属 (*Betula*) 樹木を分別する研究はなされていない<sup>14)</sup>。

樹木の葉は形態分類上の指標の一つであり、木を伐倒することなく、容易に入手できるなど研究対象として利用しやすいなどの特色を有する。本研究はカバノキ属 (*Betula*) 樹木15種の葉を対象とし、含まれるフェノール性化合物について検討し、化学分類の可能性を探った。

## 2. 実 験

### 2.1 葉の抽出および分画

#### 2.1.1 試料

本研究に用いた15種のカバノキ属樹木の葉は、北海道大学演習林札幌苗畑、林木育種センター北海道育種場、中国黒竜江省東北林業大学帽子山演習林で採集した。採取場所、採取時期などを表2に示した。

日本産カバノキ属樹木は11種とされ<sup>15)</sup>、その

うち、6種が北海道に生育する。本研究では、*B. apoinensis* Nakai (アポイカンバ)<sup>16)</sup>を除く5種を用いた。すなわち、*B. platyphylla* Sukatchev var. *japonica* Hara (シラカンバ)、*B. ermanii* Chamisso (ダケカンバ)、*B. tatewakiana* M. Ohki (ヤチカンバ)、*B. maximowicziana* Regel (ウダイカンバ) および *B. davurica* Palls (ヤエガワカンバ) である<sup>16)</sup>。アジア産の樹種としては、シラカンバの基本種である *B. platyphylla* Sukatchev (コウアンシラカンバ) をはじめとして、*B. platyphylla* var. *mandshurica* (マンシュウカンバ)、*B. costata* Treutvetter (チョウセンミネバリ)、*B. fruticosa* (チャボオノオレ) などを用いた。これらはアジアの東北部に分布している<sup>17)</sup>。ヨーロッパ産の樹種としては *B. pendula* Roth (オウシュウシラカンバ) および *B. pubescens* Ehrhart (ウラゲシラカンバ) などを用いた<sup>4)</sup>。これらはヨーロッパのほぼ全域からシベリアにかけて分布している。北米産の樹種としては *B. lenta* Linnaeus (アメリカミズメ)、*B. lutea* Linnaeus Michaux (キハダカンバ)、*B. alleghaniensis* Britton (キカンバ)<sup>18)</sup> および *B. papyrifera* Marshall (アメリカシラカンバ)<sup>6)</sup> などを用いた。これらは北アメリカ・カナダに分布している。

#### 2.1.2 抽出および分画

各種樹木の葉 (約100g) を採取後、直ちに95%エタノール (EtOH) (約500ml) に浸漬し、室温で2週間抽出した。抽出液は減圧下で40℃でシロップ

表2 供試木の種類、採取地および採取時期

No.	樹 種	採 取 地	採取時期 (1995年)
1	<i>B. platyphylla</i>	中国黒龍江省ハルビン	7/30
2	<i>B. platyphylla</i> var. <i>mandshurica</i>	林木育種センター北海道育種場	9/20
3	<i>B. platyphylla</i> var. <i>japonica</i>	北大農学部苗畑	8/14
4	<i>B. papyrifera</i>	林木育種センター北海道育種場	9/20
5	<i>B. costata</i>	中国黒龍江省ハルビン	7/30
6	<i>B. ermanii</i>	〃	〃
7	<i>B. pendula</i>	林木育種センター北海道育種場	9/20
8	<i>B. pubescens</i>	〃	〃
9	<i>B. lenta</i>	〃	〃
10	<i>B. lutea</i>	〃	〃
11	<i>B. alleghaniensis</i>	〃	〃
12	<i>B. fruticosa</i>	中国黒龍江省ハルビン	7/30
13	<i>B. davurica</i>	林木育種センター北海道育種場	9/20
14	<i>B. tatewakiana</i>	〃	〃
15	<i>B. maximowicziana</i>	〃	〃

状になるまで濃縮した。得られたエタノール抽出物は分液ロートを用いて、クロロホルム可溶部、水飽和酢酸エチル可溶部に分別した。各試料の水飽和酢酸エチル可溶部を用いて、クロロホルム：メタノール：水 (CHCl<sub>3</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O) (60:10:1~40:10:1, v/v) を溶出溶媒として、シリカゲルカラム (Wakogel C-200) を通過させ、分離を行った。各フラクションの確認は薄層クロマトグラフィー (TLC) (Silica gel: Merk Kieselgel 60GF254, 展開溶媒: CHCl<sub>3</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O=40:10:1 (v/v), 発色剤: ジアゾ化スルファニル酸 (DSA) アルカリ溶液, 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液, 10分間加熱) で行った。これまでに、カバノキ属15種樹木の葉より、18種のフェノール成分を含む21種の化合物が単離された (図1-1~1-4)。

### 2.1.3 誘導体化

単離化合物についてアセチル誘導体を調製した。乾燥した試料を少量のピリジンに溶解し、さらに少量の無水酢酸を加え、密封したのち55℃で24時間放置し、アセチル化を行った。反応後、反応液を50mlの氷水に滴下し、10分間放置した後、生じた沈殿を濾過した、得られた沈殿を蒸留水で洗浄し、乾燥させた。単離したアセテートはシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製したのち、分析に供した。

### 2.1.4 機器分析

単離された化合物は以下の措置を用いて同定、構造決定を行った。<sup>1</sup>H-および<sup>13</sup>C-核磁気共鳴 (NMR) は Bruker 製 AM-500, 紫外線 (UV) スペクトルは日立製作所製 U-3200型, 赤外線 (IR) スペクトルは BIO-Rad 製 FTS-7型, 質量 (MS) スペクトルは EI-MS は島津製作所製 GCMS-QP1000および日本電子製 JEOLJMS-DX300, FD-MS は日本電子製 JEOLJMS-OISG-2, 旋光度は日本分光製 DIP-360型であった。

## 2.2 カバノキ属樹木15種葉中の含有成分の比較

15種カバノキ属樹木の葉 (約100g) のエタノール抽出物の水飽和酢酸エチル可溶部を用いた。厳密な分離確認のために市販の薄層クロマトグラフィー [HPTLC-DIOLF254S (10×10cm) を用い、展開溶媒として CHCl<sub>3</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O=40:10:1 (v/v) を、発色剤として DSA, 50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 105℃加熱] を用いて、含有成分を比較検討した。

## 3. 結果と考察

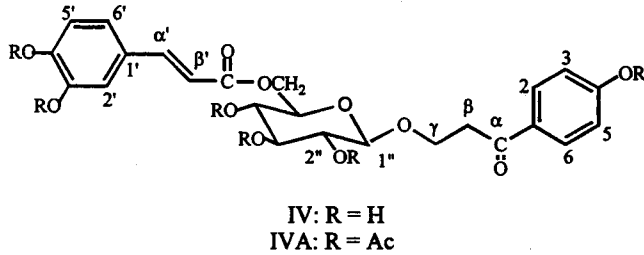
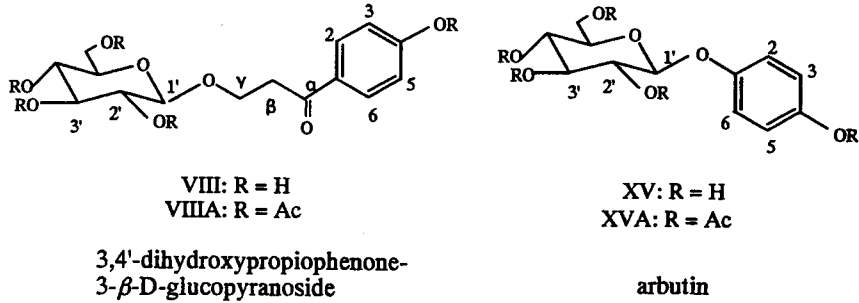
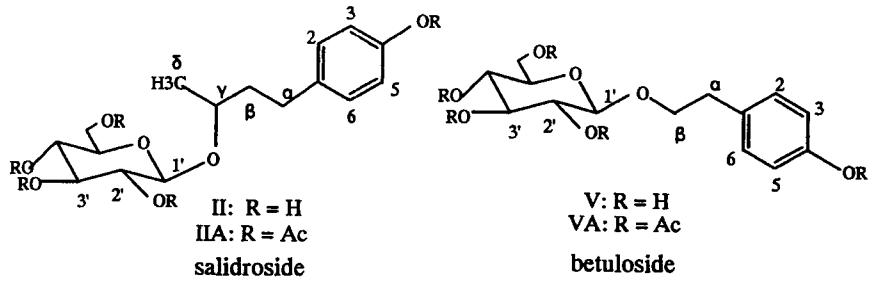
### 3.1 15種のカバノキ属樹木葉の抽出成分

各樹種の葉のエタノール抽出物の水飽和酢酸エチル溶液画分から、18種のフェノール性配糖体を単離し、構造を解析し報告した (図1-1~1-4)<sup>19-21)</sup>。

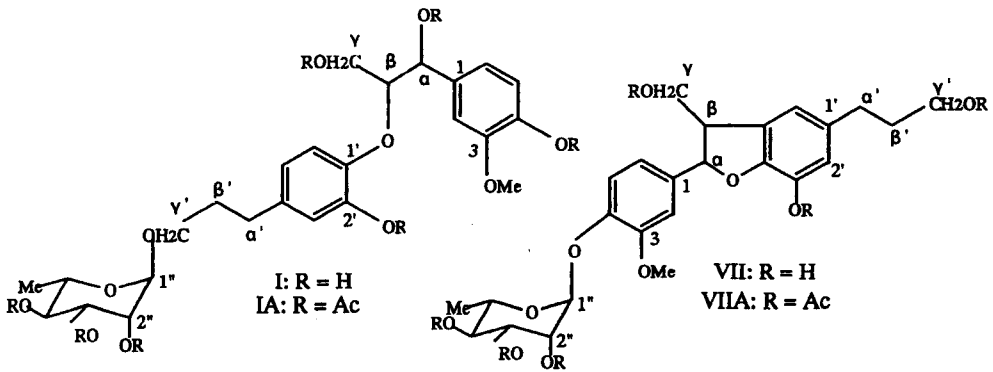
*B. platyphylla* var. *japonica* (シラカンバ, 表1の3)の葉より betuloside (II), 3,4'-dihydroxypropiophenone-3-β-D-glucopyranoside (VIII), salidroside (V), arbutin (XV), 3,4'-dihydroxypropiophenone-3-(6"-caffeoyl)-β-D-glucopyranoside (IV) など5種の *p*-ヒドロキシフェニール誘導体の配糖体を (図1-1)<sup>19)</sup>, 1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-[1"- (3-α-L-rhamnopyranosyloxypropyl)-3"-hydroxyphenoxy]-1,3-propanediol (I) および *cis*-2,3-dihydro-2-(4'-α-L-rhamnopyranosyloxy-3'-methoxyphenyl)-3-hydroxymethyl-7-hydroxy-5-benzofuranpropanol (VII) などの2種のリグナン配糖体を (図1-2)<sup>20)</sup>, myricetin-3-β-D-lyxofuranoside (X), quercetin-3-α-D-arabinofuranoside (III), quercetin-3-rhamnopyranoside (IX), quercetin-3-α-D-galactopyranoside (XII), myricetin-3-rhamnopyranoside (XIV), quercetin-3-β-D-xylopyranosyl-(1-2)-β-D-galactopyranoside (XVI) など6種のフラボノイドを<sup>21)</sup>単離した (図1-3)。

*B. platyphylla* var. *mandshurica* (マンシュウカンバ, 表1の2)の葉より myricetin-3-β-D-galactopyranoside (XVIII) を単離し, *B. lenta* (アメリカミズメ, 表1の10)の葉より kaempferol-3,7-dirhamnopyranoside (XVII), kaempferol-3-rhamnopyranoside-7-β-D-xylopyranosyl-(1-2)-rhamnopyranoside (XIX) を単離し<sup>21)</sup>, *B. latewakinan* (ヤチカンバ, 表1の14)の葉より quercetin-3-rhamnopyranosyl-(1-6)-β-D-glucopyranoside (XX) を単離し<sup>21)</sup>, *B. maximo-wicziana* (ウダイカンバ, 表1の15)の葉より quercetin-3-rhamnopyranosyl-(1-2)-β-D-glucopyranoside (XXI) をそれぞれ単離した (図1-4)<sup>21)</sup>。

フラボノイドの配糖体は quercetin, myricetin, kaempferol をアグリコンとして、その3位に1~3個の糖残基を結合する配糖体であり、この属の樹木の特徴と考えられた。



3,4'-dihydroxypropiophenone-3-(6''-caffeoyl)- $\beta$ -D-glucopyranoside  
 図1-1 シラカンバ葉から単離された *p*-ヒドロキシフェニール誘導体配糖体



1-(4'-hydroxy-3'-methoxyphenyl)-2-[1''-(3- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyloxypropyl)-3''-hydroxyphenoxy]-1,3-propanediol

*cis* 2,3-dihydro-2-(4'- $\alpha$ -L-rhamnopyranosyloxy-3'-methoxyphenyl)-3-hydroxy-methyl-7-hydroxy-5-benzofuranpropanol

図1-2 シラカンバ葉から単離されたリグナン配糖体

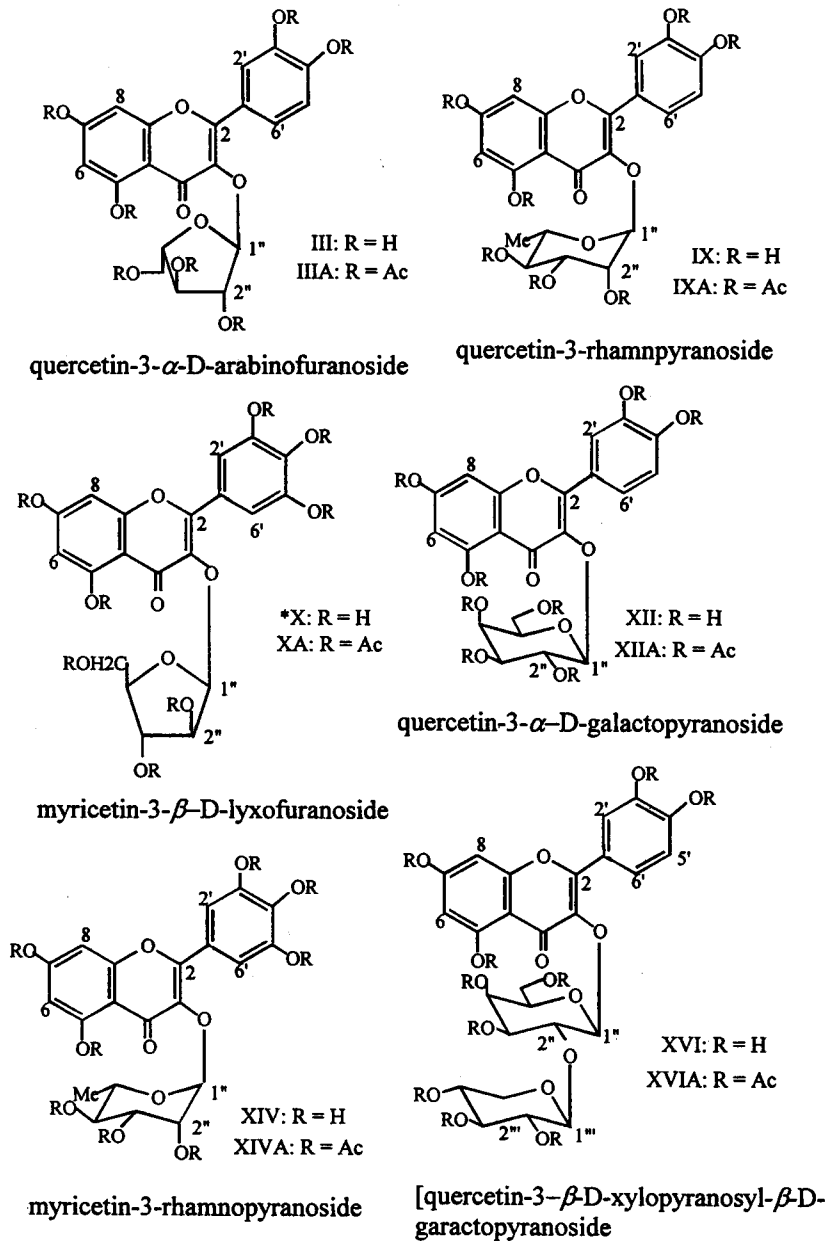
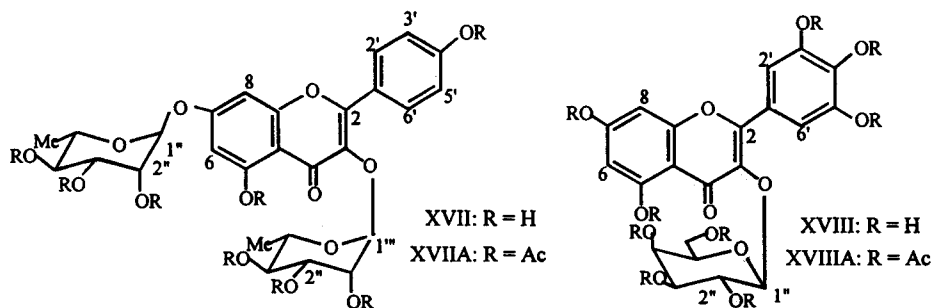
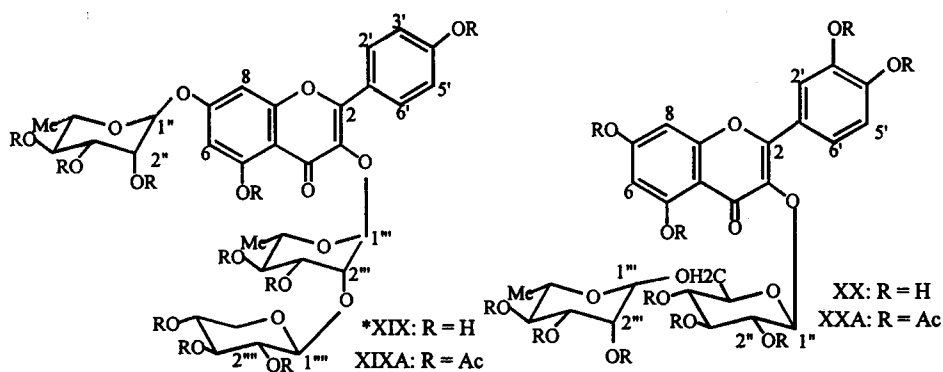


図1-3 シラカンバ葉から単離されたフラボノイド配糖体



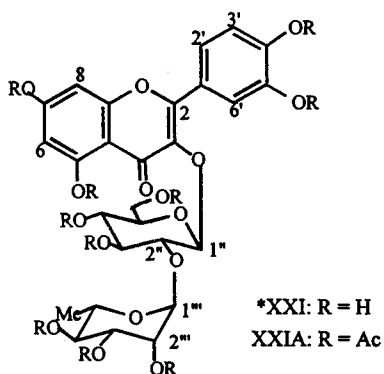
kaempferol-3,7-dirhamnopyranoside

myricetin-3-β-D-garactopyranoside



kaempferol-7-rhamnopyranoside-3-xylopyranosyl (1-2)-rhamnopyranoside

quercetin-3-rhamnopyranosyl-(1-6)-β-D-glucopyranoside



quercetin-3-rhamnopyranosyl-(1-2)-β-D-glucopyranoside

*B. platyphylla* var. *mandshurica*: XVIII

*B. maximowicziana*: XXI

*B. lenta*: XVII, XIX

*B. tatewakinan*: XX

図1-4 シラカンバ以外のカバノキ属葉から単離されたフラボノイド配糖体

3.2 カバノキ属樹木葉に含まれるフェノール性配糖体の比較  
 単離した18種のフェノール性化合物の TLC を

図2に示した。Rf 値および呈色反応により、それぞれを明確に区別ができることを示した。単離した配糖体を用いて、各樹種葉の水飽和酢酸エチルの含

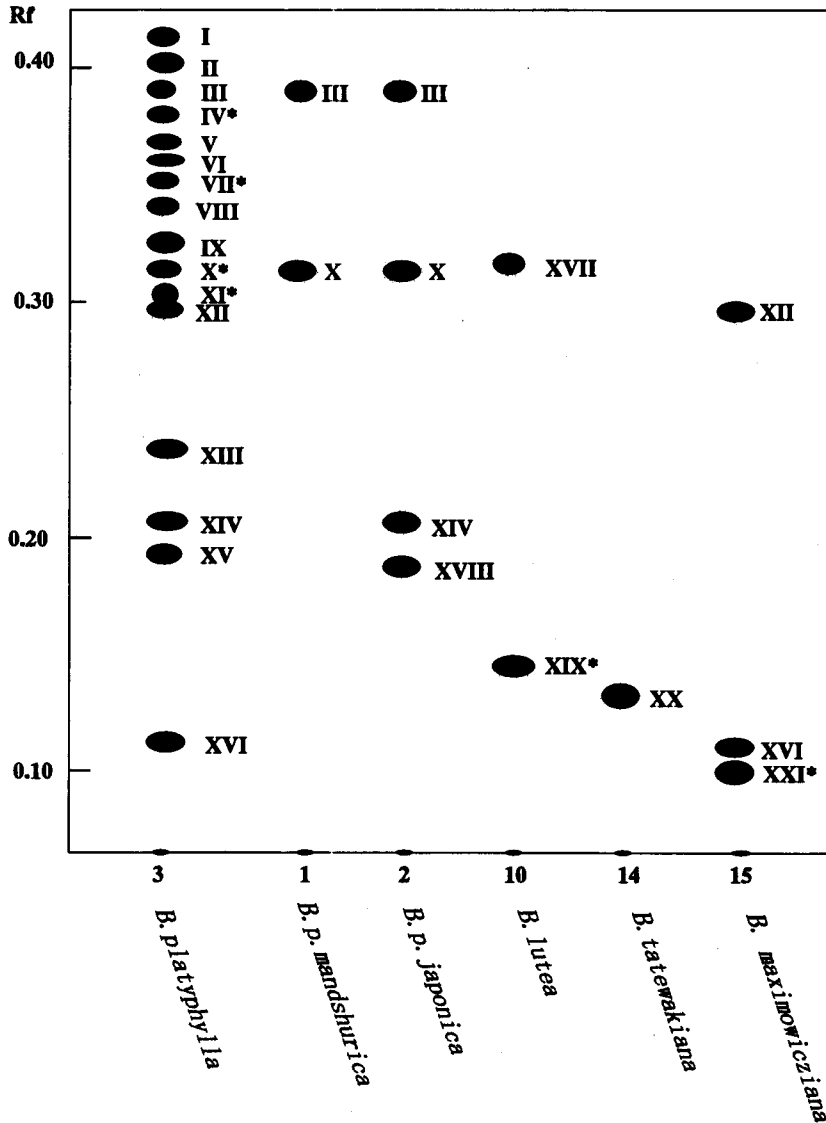


図2 カバノキ属の樹木葉から単離された化合物(21種)の TLC

展開溶媒:  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}=40:10:1$ , v/v ; 呈色反応:  $\text{DSA} + 50\% \text{H}_2\text{SO}_4$  ;  
 VI, XI: セスキテルペン配糖体; XIII: 糖質; \*: 新規化合物

有成分の比較を TLC により行った (図3)。極性の低い化合物群から極性の高い化合物群をそれぞれ共有する樹種をグループとしてまとめた。

その結果を形態学的分類の結果と比較すると両者はよく一致した。なお、樹木名の後の ( ) 内の数字は表1に対応する。

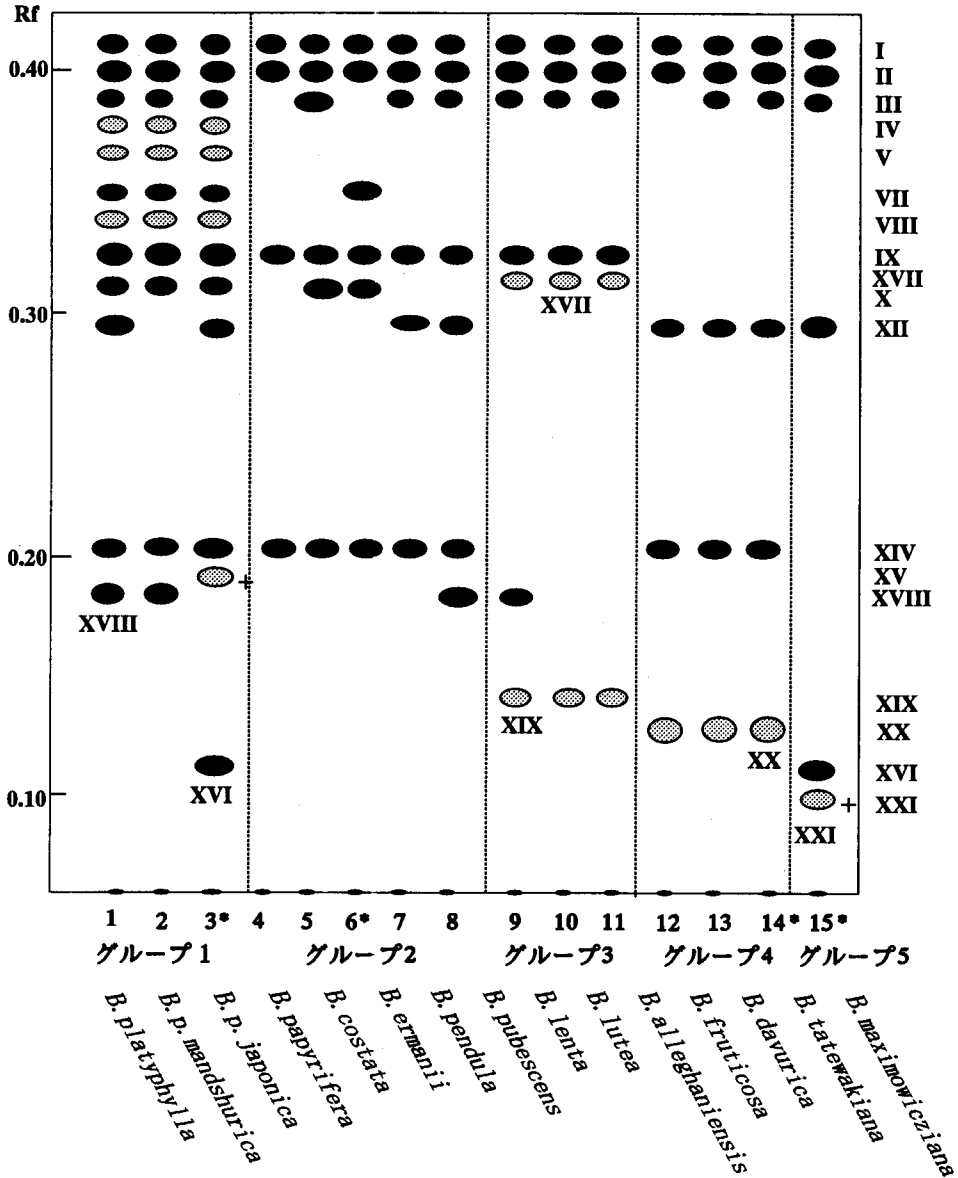


図3 TLCによるカバノキ属の葉に含まれるフェノール性化合物(18種)の比較

展開溶媒:  $\text{CHCl}_3:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}=40:10:1, \text{v/v}$ ; 呈色反応:  $\text{DSA} + 50\% \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
 ●: 指標成分; +: 単独の成分の存在で判別可能; \*: 北海道の主要カバノキ属樹木; 縦軸(右)の数字: 単離した化合物

### 3.2.1 カバノキ属樹木を識別することが可能な指標成分

リグナン配糖体である化合物 I および *p*-ヒドロキシフェニール誘導体の配糖体である化合物 II は、本研究に供した15種のカバノキ属樹木のすべての樹種から検出された。従って、化合物 I および II はカバノキ属と他の属を区別することを可能とする指標成分である可能性がある。

### 3.2.2 単一で樹種を特定することが可能な指標成分の存在

*p*-ヒドロキシフェニール誘導体の配糖体である化合物 XV および quercetin をアグリコンとするフラボノイド配糖体である化合物 XXI は、それぞれ *B. platyphylla* var. *japonica* (3), *B. maximowicziana* (15) のみに存在する成分であり、これらの存在によりこれらの種を他の種から識別しえた。

### 3.2.3 属内をグループ分けすることが可能な指標成分

葉に含まれるフェノール性配糖体の共通性により、15種のカバノキ属樹木を5つのグループに分けることができた。

1) *B. platyphylla* (1) およびその変種である *B. platyphylla* var. *mandshurica* (2) と *B. platyphylla* var. *japonica* (3) に含まれるフェノール配糖体のパターンは互いによく類似していた。*p*-ヒドロキシフェニール誘導体の配糖体である化合物 IV, V および VIII はこれら3樹種のみで共通して存在した。これらは、その他のカバノキ属樹種から識別しえる指標成分となりうることを示した。最も多くのフェノール配糖体を検出できるグループとしてこれらを一つのグループ(グループ1)にまとめた。これら3種は形態的にも類似しており、同定が難しいとされていた<sup>3)</sup>。化学成分にも互いに類似していた。

2) *B. costata* (5) および *B. ermanii* (6) は外観には違いがあるが、果実の形態の類似から近縁とされていた<sup>4)</sup>。これら2樹種の化学成分のパターンは類似しており、化学成分的にも近縁であることが示された。その他、*B. papyrifera* (4), *B. pendula* (7) および *B. pubescens* (8) に含まれるフェノール性配糖体のパターンは互いに類似していた。これらはいずれも配糖体 IX および XIV を共通して含み、極性の低い化合物を含まないところから、同一グループとした(グループ2)。

*B. pendula* (7) と *B. pubescens* (8) とは互い

に形態的に類似しており同定が難しいとされていた<sup>4)</sup>、含有成分も類似していたが、*B. pubescens* (8) に特有な成分が存在した。

3) *B. lenta* (9), *B. lutea* (10) および *B. alleghaniensis* (11) に含まれるフェノール性配糖体のパターンは互いに類似していた。kaempferol をアグリコンとするフラボノイド配糖体 XII および XIX は3樹種のみで共通して存在し、その他のカバノキ属樹種から識別しえる指標成分となりうることを示した。これらを一つのグループ(グループ3)にまとめた。これらの内、*B. lutea* (10)<sup>18)</sup> と *B. alleghaniensis* (11) とは形態的に類似しており区別が難しく、両樹種は同一であるとされていた<sup>5,6)</sup>。

4) *B. fruticosa* (12), *B. davurica* (13) および *B. tatewakinan* (14) に含まれるフェノール配糖体のパターンは互いに類似していた。quercetin をアグリコンとするフラボノイド配糖体 XX はこれら3樹種のみで共通して存在し、その他のカバノキ属樹種から識別しえる指標成分となりうることを示した。また、これらは、共通成分 XII および XIV を含むところから一つのグループ(グループ4)にまとめた。

5) quercetin をアグリコンとするフラボノイド配糖体である化合物 XXI は *B. maximowicziana* (15) のみに存在しており、その他のカバノキ属樹種から識別しえる指標成分となりうることを示した。これらは、他の樹種に存在しない極性の高い化合物群(XVI, XXI)を含むところから、一つのグループ(グループ5)とした。

### 3.2.4 種の特定

1) グループ1においては、quercetin をアグリコンとするフラボノイド配糖体である化合物 XVI, *p*-ヒドロキシフェニール誘導体の配糖体である化合物 XV は *B. platyphylla* var. *japonica* (3) のみに存在し、他の *B. platyphylla* (1) と *B. platyphylla* var. *mandshurica* (2) と区別し特定することができると示した。quercetin をアグリコンとするフラボノイド配糖体である化合物 XII は、*B. platyphylla* (1) に存在するが、*B. platyphylla* var. *mandshurica* (2) に存在しないことにより、両樹種を区別することができることを示した。

形態的に類似した上記3樹種であるが、含有化学成分の存否で樹種を特定することができた。

2) グループ2においては、myricetin をアグリ

コンとするフラボノイド配糖体である化合物 XVIII, リグナン配糖体である化合物 VII は, それぞれ *B. ermanii* (6), *B. pubescens* (8) に存在し, その他の *B. papyrifera* (4), *B. costata* (5) および *B. pendula* (7) と区別し特定することができることを示した。quercetin をアグリコンとするフラボノイド配糖体である化合物 XII は *B. pendula* (7) に存在し, *B. papyrifera* (4) および *B. costata* (5) と区別ができることを示した。 *B. costata* (5) に存在する 2 つの quercetin および myricetin をアグリコンとするフラボノイド配糖体である化合物 III および X は *B. papyrifera* (4) に存在しないことにより, 両樹種を区別ができることを示した。Lundgren らにより, *B. pendula* (7) と *B. pubescens* (8) とは内樹皮中に存在する platyphylloside<sup>13)</sup> の多少で, 区別し得るとされていた<sup>14)</sup>。葉中の化合物 XVIII が *B. pendula* に存在せず, *B. pubescens* にのみ存在することで両者の区別がよりはっきりと示された。

3) グループ 3 においては, myricetin をアグリコンとするフラボノイド配糖体である化合物 XVIII は *B. lenta* (9) に存在するが, *B. lutea* (10) と *B. alleghaniensis* (11) に存在しないことにより, 両樹種を区別することができることを示した。しかし, これらの内の *B. lutea* (10) と *B. alleghaniensis* (11) の含有成分は全く同一であり, 両者は同一樹種であるとする形態学的分類の報告<sup>5,6)</sup> を化学成分的にも支持した。

4) グループ 4 においては, quercetin をアグリコンとするフラボノイド配糖体である化合物 III は, *B. davurica* (13) と *B. tatewakiana* (14) には存在するが *B. fruticosa* (12) に存在しないことにより, *B. davurica* (13) と *B. tatewakiana* (14) は *B. fruticosa* (12) との区別ができることを示した。しかしながら, *B. davurica* (13) と *B. tatewakiana* (14) は形態的には相違が大きいにもかかわらず, 含有成分に違いが現れず, 化学成分的には区別が困難であった。

5) グループ 5 の *B. maximowicziana* (15) は前述したように, quercetin をアグリコンとするフラボノイド配糖体である化合物 XXI の存在により種の特定が可能であった。

### 3.2.5 *B. lutea* と *B. alleghaniensis*

*B. lutea* (10)<sup>18)</sup> と *B. alleghaniensis* (11) は, その含有成分は全く同じであり, また, 形態的な特

徴も非常に類似しており, 区別しにくい樹種であった。1979年に出版された「Native Trees of Canada」<sup>5)</sup>, 1996年に出版された「木の大本科」<sup>6)</sup>において, 両者は同一樹種であると報告されている。本研究において化学成分的に区別不可能とした両樹種が, 形態学的分類にも同一種であるとされていたことは, 化学的に種を特定する試みの有用性を示している。

### 3.2.6 *B. davurica* と *B. tatewakiana*

*B. davurica* (13) と *B. tatewakiana* (14) は, 今回の研究においては, 含有成分がまったく同じであり, 化学成分的には互いに種の区別が不可能であった。しがしながら, この 2 種は形態的に特徴は大きく異なっている。*B. davurica* (13) は, 高さ 20メートルぐらいになり, 葉は菱形状卵形である。樹皮は帯灰褐色または灰色で, 鱗片状に幾重にもはげ落ちる。一方, *B. tatewakiana* (14) は, 高さ 2メートルに満たない低木で, 葉は質が厚く, 小さな楕円形である。従って, 両樹種は形態上でかなり違う印象を受け, 簡単に識別することはできる<sup>4)</sup>。形態的に大きく異なる 2 種でありながら含有成分が同一であることは, 両樹種の類縁関係の可能性を示唆しており, 地形的特色に応じて適応放散していった可能性を示しており興味深い。遺伝子による分類系統学な検討が望まれる。

## 4. おわりに

15種のカバノキ属樹木葉中のエタノール抽出物の水飽和酢酸エチル溶液可溶部を対象に含有成分の検索を行い, これまでに新規化合物を含め, 5種の *p*-ヒドロキシフェニール誘導体の配糖体<sup>19)</sup>, 2種のリグナン配糖体<sup>20)</sup>, 11種のフラボノイド<sup>21)</sup>などのフェノール性配糖体を以前に単離し構造を明らかにした。

15種のカバノキ属葉の含有成分を比較し, 上記成分の内, 単一で種を特定することが可能な指標成分, 属内をグループ分けすることが可能な指標成分, 属内の成分の存否を組み合わせにより種を特定することが可能な指標成分などが存在することを示した。互いに近縁である樹種 (*B. platyphylla* var. *japonica*, *B. platyphylla*, *B. platyphylla* var. *mandshurica*, または *B. ermanii*, *B. costata*), また形態的に類似した樹種 (*B. pubescens* と *B. pendula*, または *B. lenta*, *B. lutea*, *B. alleghaniensis*) は化学成分から

もそれぞれが同じグループに属することを示した。*B. lutea*と*B. alleghamiensis*は、同一樹種であると分類されており<sup>5,6)</sup>、化学成分的にも同一種であることが支持された。以上のことから、カバノキ属樹種の葉中のフェノール性成分の比較は、形態学的分類と同様に、種間の分類に役立つことを示した。

形態学的分類では区別しづらい樹種 (*B. platyphylla* var. *japonica*, *B. platyphylla*, *B. platyphylla* var. *mandshurica* または *B. pubescens* と *B. pendula*) においても、化学成分の比較により互いに区別することができた。また、一方、化学成分では区別しづらい樹種 (*B. tatewakiana* と *B. davurica*) の場合は、形態学的比較により特定することができた。従って、形態学的と化学成分の知見と総合することによって、カバノキ属15種の同定が可能であった。

これまでに、カバノキ科樹木に特徴的な指標として diarylheptanoids が木部や樹皮部から多く得られていた。しかしながら、今回の研究では、カバノキ属樹木の葉中からは diarylheptanoids は検出されなかった。カバノキ属葉中には *p*-ヒドロキシフェニール誘導体の配糖体<sup>19)</sup>、リグナン配糖体<sup>20)</sup>、フラボノイドの配糖体<sup>21)</sup>などが多く存在していた。これらは木部や樹皮部の diarylheptanoids と同様、カバノキ属樹木の樹種を特定する指標成分としての意義を有することが明らかとなった。

今回対象とした北海道産の主要な *Betula* 属樹木のうち、ヤチカンバ (14) を除くシラカンバ (3)、ダケカンバ (6)、ヤエガワカンバ (13)、ウダイカンバ (15) の系統関係について、小池は、ウダイカンバ (15) とダケカンバ (6) が極めて近縁で、シラカンバ (3) とヤエガワカンバ (13) を加えたカバノキ属4種は一つのまとまりを示すとしている<sup>22)</sup>。今回の化学成分の分析からは、シラカンバ (3) はグループ1に、ダケカンバ (6) はグループ2に、ヤエガワカンバ (13) とヤチカンバ (14) はグループ3に、ウダイカンバ (15) はグループ5に属した。北海道産の主要なカバノキ属樹木は化学成分の類似性から、おおまかに5つに分けた各グループに分散して属することが分かった。

*Betula* 属樹木は同時に開花するため、変種が多く見られる<sup>4)</sup>。変種として、アカカンバ (*B. ermanii* var. *subcordata*)、ナガバノダケカンバ (*B. ermanii* var. *japonica*)、エゾノシラカンバ (*B. platyphylla* var. *kamtschatica*)、ヒダカヤエガワ (*B. davurica*

var. *okuboi*) などがある<sup>6)</sup>。これらの樹種の化学成分の比較、最適な比較時期の検討、および遺伝子による系統分類を今後の課題としたい。

## 引用文献

- 1) Hegnauer, H. (1964) : Chemotaxonomie der Pflanzen (III). Birkhauser Verlag, 255~268.
- 2) 森 徳典 (1991) : 北方落葉広葉樹のタネ, p.23, 北方林業会.
- 3) 周 以良 (1986) : 黒龍江樹木誌, p.177, 科学技術出版社.
- 4) 岩月善之助 (1997) : 植物の世界 (8), p.98, 朝日新聞社.
- 5) Hosie, R. C (1979) : Native Trees of Canada, p.156, Fitzhenry Whiteside.
- 6) 平井信二 (1996) : 木の大本科, p.112, 朝倉書店.
- 7) Erdtman, H (1963) : Chemical Plant Taxonomy, p.89, Academic Press.
- 8) Hasegawa, M (1958) : On the flavonoids in *Prunus* wood. *J. Jpn. For. Soc.*, **40**, 111-121.
- 9) Julkunen-Tiitto, R (1989) : Phenolic constituents of *Salix*. A chemotaxonomic survey of further finnish species. *J. Agric. Food Chem.*, **33**, 213-217.
- 10) Sasaya, T. and Izumiya, K. (1974) : Phenolic compounds from the wood of keyamahannoki *Alnus hirsuta* Turcz. (Betulaceae). *Res. Bull. Exp. For. Hokkaido Univ.*, **31**, 23-50.
- 11) 安江保民 (1968) : アサダ材の抽出成分に関する研究—主として Asadanin およびその同族体の化学構造について—, *林試研報* **209**, 77-168.
- 12) Sawa, S., Sasaya, T. and Ozawa, S (1988) : Extractives of the genus *Carpinus* I. Diarylheptanoids of sawashiba *Carpinus cordata* Blume wood (1). *Mokuzai Gakkaishi*, **34**, 162-168.
- 13) Terazawa, M., Koga, T., Okuyama, H. and Miyake, M. (1984) : Phenolic compounds in living tissues of woods III. Platyphylloside, a new diarylheptanoid glucoside from the green bark of shirakamba [*Betula platyphylla* Suk. var. *japonica* Hara (Betulaceae)]. *Mokuzai Gakkaishi*, **30**, 391-403.
- 14) Lunggren, L.N., Pan, H., Theander, O., Eriksson, H., Johansson, U. and Svenningsson, M. (1995) : Development of a new chemical method for distinguishing between *Betula pendula* and *Betula pubescens* in Sweden. *Can. J. For. Res.*, **25**, 1097-1102.

- 15) Tabata, H (1966) : A contribution to the biology of Japanese birches memoirs of college of science, University of Kyoto. Series B. **32** (3), 239-271.
- 16) 佐藤孝夫 (1990) : 樹木図鑑, p.105, 亜璃西社.
- 17) 上原敬二 (1959) : 樹木大図説, I-p.636, 有明書房.
- 18) 上原敬二 (1959) : 樹木大図説, I-p.653, 有明書房.
- 19) Shen, Y., Kojima Y and Terazawa, M. (1999) : Two lignan rhamnosides from birch lesaves. *J. Wood Sci.*, **45**, 326-331.
- 20) Shen, Y., Kojima Y and Terazawa, M. (1999) : Four glucosides of *p*-hydroxyphenyl derivatives from birch lesaves. *J. Wood Sci.*, **45**, 332-336.
- 21) Shen, Y. and Terazawa, M. : 未発表データ.
- 22) 小池孝良 (1994) : 葉のフェノロジー研究における種間比較の意義, フェノロジー研究 **30**, 1-9.

### Summary

Chemotaxonomic survey of chemical components in leaves of *Betula* was conducted.

Phenolic glycosides [5 glucopyranosides of *p*-hydroxyphenyl derivatives(II, IV, V, VIII, XV), 2 lignan rhamnopyranosides(I, VII), 11 flavonoids(III, IX, X, XII, XIV, XVI ~ XXI)] isolated from the leaves of 15 *Betula* species were compared by TLC. The glycosides I and II are the characteristic glycosides found in all species of *Betula*. The glucoside XV was the characteristic component found only in *B. platyphylla* var. *japonica*, and the glycoside XXI was found only in *B. maximowicziana*. Based on the analysis of 18 phenolic glycosides, fifteen birch species were classified into five groups based on the characteristic phenolic glycosides found in each group (IV, V, VIII, XVII, XIX and XX). Combination of phenolic glycosides enable to identify species(III, VII, X, XII, XV, XVI, XVIII). The glycosides XII, XV and XVI could be used for recognition of morphologically similar species *B. platyphylla*, *B. platyphylla* var. *mandshurica* and *B. platyphylla* var. *japonica*, respectively. The glycoside XVIII could be an indicator to distinguish morphologically similar species *B. pendula* and *B. pubescens*. In this study, it was supported by chemical analysis that *B. lutea* and *B. alleghamiensis* are the same species, which have been determined by morphological classification before.

**Key words** : *Betula*, phenolic glycosides, chemotaxonomy