

薩南諸島の天然資源に含まれる二次代謝産物に関する研究

濱田季之・鬼束聡明・岡村浩昭

Study on Secondary Metabolites in Natural Resources in the Satsunan Islands

HAMADA Toshiyuki, ONITSUKA Satoaki and OKAMURA Hiroaki

鹿児島大学大学院理工学研究科
Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University

要旨

生物多様性に富む薩南諸島の天然資源は、特異な生物活性や新規の化学構造を持つ二次代謝産物の宝庫である。今回、薩南諸島北部の大隅諸島に属する硫黄島、竹島近海に生息する海藻、海綿、および腔腸動物を調査・採取し、それらの中に含まれる二次代謝産物を探索した。また、薩南諸島南部の奄美諸島に属する喜界島産の伝承薬用植物を調査し、そのうち14種の植物に含まれる二次代謝産物を探索した。更に、喜界島の在来島みかんの果皮油の香気成分をGC-MS分析した。

はじめに

鹿児島の海域は、熱帯区、亜熱帯区、温暖帯区の3生物地理区(西村 1981, 1992)にまたがっており、豊かな生態系を作り出している。このような環境下で、個々の生物は、厳しい生存競争に晒されながらもそれに適応しつつ独自の生態系を築いてきた。多くの生物は、厳しい生存競争に生き残るための戦略として、自らの体内で二次代謝産物を生産し蓄えていると考えられている。薩南諸島(大隅諸島、トカラ列島、奄美諸島など)に生育する海洋生物や薬用植物の中には、未開発の二次代謝産物が無数に含まれている。それら二次代謝産物を探索することで薩南諸島の生物多様性を科学的に考察するとともに、医薬品のリード化合物の開発も目指す。

硫黄島・竹島近海に生育する海藻、海綿および腔腸動物に含まれている 二次代謝産物の探索

薩南諸島北部の大隅諸島に属する三島(竹島、硫黄島、黒島)の海域には、南方系の海産資源が豊富である。近年の黒潮の北上により、海洋生物(特に魚類)の熱帯-亜熱帯境界線がこの付近にあると言われている(MOTOMURA 2017)。2015年9月12-14日および2016年6月21-22日に、三島近海にて海洋生物の調査を行い、図1に示す22種類を採取した。2種類の海藻については、昭和硫黄島の硫化水素ガスが噴出しているたぎりに集中して生育して

いたものをそれぞれ 100 g 程度採取した。20 種類の海洋無脊椎動物（海綿および腔腸動物）については、竹島沖にてそれぞれ 100–500 g 程度採取した。それぞれメタノールおよびメタノール：ジクロロメタン（1：1）中でホモジナイズし、得られた有機溶媒抽出物を酢酸エチルと水で二層分配した。得られた酢酸エチル抽出画分と水抽出画分について、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定し、含まれる代謝産物の化学構造に関する情報を得、特徴的な情報を示した画分については、更にカラムクロマトグラフィー法を駆使して、分離・精製を行っている。また、二層分配物については、成人 T 細胞白血病（ATL）患者由来のがん細胞株 S1T 細胞に対する細胞傷害性試験を行い、サンプル濃度 $0.1 \mu\text{g/mL}$ で 60%以上の細胞傷害性のある画分やフラクションを更に分離・精製し、抗 ATL 活性物質を探索している。

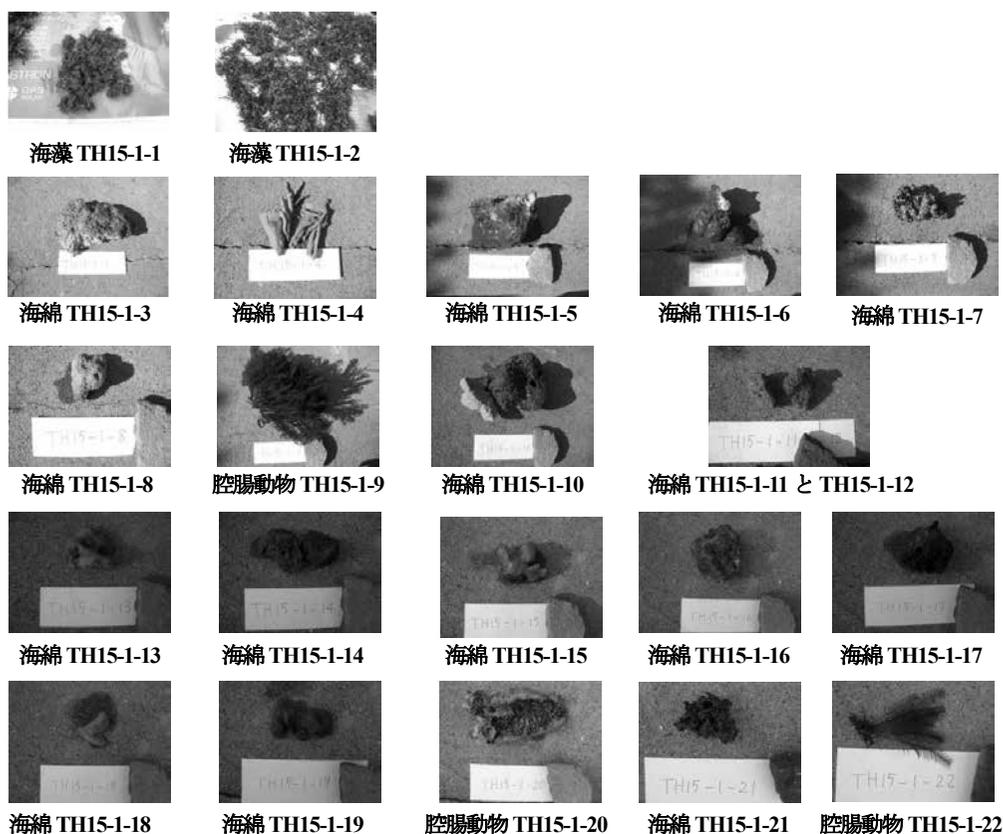


図 1. 竹島沖で調査用に採取した海洋生物（種については同定依頼中）

喜界島の伝承薬用植物に含まれている二次代謝産物の探索

薩南諸島南部の奄美諸島に属する喜界島は、約 12 万年前にサンゴ礁が隆起して出来た比較的新しい島である。植物種は、奄美大島などの近隣の島々から移動してきたとも言われているが、ヒメタツナミソウなどの固有種も報告されており、植生の更なる調査が必要である。

2015 年 10 月 20–22 日および 2016 年 9 月 14–17 日に、喜界島にて植物の調査および採取を行った。調査した 81 種の植物の中で、薬効が伝承的に知られている植物 10 種 [ノカンゾ

ウ (花)、イソマツ (茎・葉)、ホソバワダン (茎・葉)、リュウキュウヨモギ (茎・葉)、モクビャッコウ (茎・葉)、テンニンギク (花・茎・葉)、ミズガンピ (茎・葉)、ソナレムグラ (茎・葉)、イソフサギ (茎・葉)、月桃 (茎・葉)] と、喜界島に多く群生するが薬効が全く分かっていない植物4種 [アカテツ (茎・葉)、アカギ (茎・葉)、タイワンソクズ (茎・葉)、スナヅル (茎)] について、それぞれ湿重量 300 g 程度を間引きしつつ採取した (図2)。

上記の三島産海洋生物の時と同様に、それぞれの試料について、メタノール抽出、二層分配、およびカラムクロマトグラフィーを行い、新規化合物や抗 ATL 活性を有する化合物を探索している。



図2. 喜界島で調査用に採取した植物

喜界島在来柑橘の果皮油の成分研究

アルカリ土壌で育つ喜界島の在来柑橘類は、小規模ながら独特の機能性成分を含んでいる。特に、ケラジ (*C. keraji hort. ex TANAKA*) やクリハー (*C. keraji hort. ex TANAKA var. Kabuchii*) には、動脈硬化、紫外線皮膚炎症、リュウマチなどに効果があるポリメトキシフラボノイドが多く含まれていることが報告されている。今回、喜界島産柑橘の香気成分の有効性を明らかにすることを目的として、上記のケラジとクリハーに加えて、シークー (*C. sp.*)、クネンボ (*C. nobilis Lour.*)、フスー (*C. rokugatsu hort. ex Y. TANAKA*) の5種の柑橘類の果皮に含まれる香気成分を詳細に分析した (HAMADA *et al.* 2017, 早崎ほか 2017)。

研究に用いた喜界島産柑橘5種の果皮由来の香気成分をGC-MS分析したところ、合計53種の香気成分が同定された。5種とも島みかんに特徴的な低い limonene 含有率 (32~47%) を示した。喜界島特有の柑橘であるシークーの果皮は linalool が 22%程度含まれていることからベルガモットと類似の香気成分を含んでいることが分かった。更に、 α -terpineol (12%)、geranyl acetate (5.9%)、geraniol (5.4%) を含んでおり、アロマテラピー等の新しい製品への応用も期待される。残りの4種 (ケラジ、クネンボ、フスー、クリハー) の果皮は既に報告例のある沖縄産のものとはほぼ同じ香気成分を含んでいることが分かった。喜界島原産のケラジは、

ある沖縄産のものとはほぼ同じ香気成分を含んでいることが分かった。喜界島原産のケラジは、クネンボと同様に、 β -myrcene (それぞれ 23%と 25%)が 2 番目に含有率が高く、 γ -terpinene (6.4%と 7.3%) や *p*-cymene (5.3%と 8.6%) も比較的多く含まれていた。喜界ミカンと呼ばれるクリハーは、フスーと同様に γ -terpinene (12%と 24%) と *p*-cymene (11%と 7.0%) の含有率が高く、 β -myrcene も 3.5%含まれていた。詳細は引用文献に示した。

考察・今後の展望

二層分配物やその後の分離・精製において、生物活性や特徴的な二次代謝産物の含有が分かっているため、更に精製を行い、有用化合物を単離していく。この研究を通じて、薩南諸島の生物多様性を科学的に解明したい。また、生物資源に含まれている二次代謝産物の中から、成人 T 細胞白血病などの難治性疾患を含めた多くの病気に対する医薬品のリード化合物を開発していきたい。更に、喜界島や硫黄島の産業振興、島おこしに寄与できればと考えている。

謝辞

現地調査においてお世話になった硫黄島の方々、喜界町の獣医師 高坂 嘉孝様、地域おこし協力隊 田邊 大智様、一般社団法人 喜界島潤命農園 澄川 盛昭代表理事、喜界町役場の方々に感謝する。また、喜界島産柑橘の成分研究に関する試料や情報をいただいた喜界町農産加工センター 輝 政和様、みかん農園 伊地知 告様にも感謝する。植物採取や二次代謝産物の分離・精製を行ってくれた鹿児島大学理学部生命化学科および鹿児島大学大学院理工学研究科生命化学専攻の学生にも深く感謝する。イソマツ、モクビャッコウ、ミズガンピは喜界町自然保護条例第 15 条で管理されている。本研究において、それらの植物採取に関しては、事前に喜界町役場に届出書を提出し、採取許可をいただいている。

本研究の一部は、九州大学先端物質化学研究所「物質・デバイス領域共同研究拠点」の基盤共同研究 (No.23550160、No.26410096、および No.20171299) の一環として実施した。

引用文献

- HAMADA, T., HAYASAKI, M., KITAHARA, H., YAMASHITA, K., KARIYAZAKI, A., ONITSUKA, S., OKAMURA, H. 2017. Essential oil composition of citrus peels in Kikai-jima Island, Japan. *American Journal of Essential Oils and Natural Products*, 5 (3): 12–15.
- 早崎真美・山下慧介・北原ひろみ・仮屋崎綾・鬼束聡明・岡村浩昭・濱田季之 2017. 喜界島産柑橘の果皮に含まれる香気成分. 「香料・テルペンおよび精油化学に関する討論会」(口頭発表), 2017年9月9日, 石川県.
- MOTOMURA, H. 2017. Review of the Ichthyofauna of Yaku-shima Island in the Osumi Islands, Southern Japan, with 15 New Records of Marine Fishes. In: *The Osumi Islands* (Eds. KAWAI, K., TERADA, R. AND KUWAHARA S.), 74–80, Kagoshima University Research Center for the Pacific Islands, Kagoshima.
- 西村三郎 1981. 地球の海と生命—海洋生物地理学序説—. 284 頁, 海鳴社, 東京.
- 西村三郎編 1992. 日本海岸動物図鑑 I. 425 頁, 保育社, 大阪.