#### 日本財団補助金による

#### 1998 年度日中医学協力事業報告書

-調査並びに研究に対する助成-

1999年3月11日

財団法人 日中医学協会理事長中 島 章 殿

研究代表者氏名
所属機関名 明治菜科大学 生物石开究室
職 名 助孝对授 年齢 44 才
所在地干之04-8588 東宇都清瀬市野塩
電話 0424-95-859 内線
1. 研究課題
雲南省の地衣類の Chemotaxonomy 並びに
地衣成分の薬理スクリーニング"試験
·

- 2. 研究期間 自 1998 年 4 月 1 日 ~ 至 1999 年 3 月 15 日
- 3. 研究組織

日本側研究者氏名 <u>方文 井 孝 本 隹</u> (44 z) 所属機関<u>明治棄料 大学 生物研究</u>室 職名 <u>助 寿</u> 以 寿 文 持 交

中国侧研究者氏名 王 立 木公 (36才) 所属機関中国科学院昆明植物研究所 職名 李任講師

#### 4. 研究報告

別添書式を参考に、報告本文4000字以上で作成して下さい(枚数自由・ワープロ使用)研究成果の発表予定がある場合は発表原稿・抄録集等を添付して下さい。 論文発表に当っては、日中医学協会-日本財団補助金による旨を明記して下さい。

# 雲南省の地衣類の chemotaxonomy 並びに 地衣成分の薬理スクリーニング試験

# 成 井 孝 雄明治薬科大学生物研究室助教授

雲南省各地で地衣類の調査・採集を実施し、400種を超えるサンプルを得た。現在、これらの chemotaxonomy とスクリーニング試験を実施している。ここでは、雲南省において現在も食品やお茶などに用いられている地衣類の中で、今回の調査・研究で二次代謝産物の詳細を明らかにすることが出来た 12種の地衣類の chemistry などを報告する。

KEY WORDS — chemotaxonomy; gradient HPLC; lichen; secondary product; standardized TLC analysis; Yunnan

中国雲南省は熱帯地方から高山地帯まで極めてバラエティー

## [序論]

に富んだ環境を有し、植物学的に未調査の地域が存在するばかりでなく、この地域にのみ産する地衣類が数多く存在する事で知られる。実際、著者らが今回採集した地衣類標本は 400 種を超えており、これら全てのサンプルの chemistry の解明と、薬理スクリーニング試験にはもう暫く研究時間が必要である。ここでは、中国側の共同研究者が既に雲南省の周辺で採集し、昨年4月から日本と米国に於いて化学分析を始めてきた 12 種の地衣類サンプルの分析結果を報告する。一方、これらの地衣類は、現地の少数民族が食品や健康茶などに古来から用いているもので、それらの用法や効能などに関する現地調査の結果は新規の医薬品開発の一助となりうる情報を含むと考えられた。そこでこれらの調査結果も併せて報告する。なお今回の調査・研究に、米国ノースカロライナ州デューク大学植物学部のChicita F. Culberson 教授、並びに William L. Culberson 教授の両氏を共同研究者として加えた。

#### [目的]

雲南省各地に居住する多数の少数民族が食用もしくは薬用や健康食品として利用してきた以下の地衣類の chemistry 並びにそれらの用法、あるいは効能に関して調査・研究する。

Everniastrum cirrhatum (Fr.) Hale ex Sipman, Lasallia asiaeorientalis f. major Wei & Jiang, Lethariella cladonioides (Nyl.)
Krog em Wei, Lobaria isidiophora Yoshim., Lobaria kurokawae
Yoshim., Ramalina conduplicans Vainio, Sulcaria sulcata (Lev.)
Bystr. ex Brodo & Hawksw., Thamnolia vermicularis (Sw.) Ach. ex
Schaerer, Thamnolia subuliformis (Ehrh.) W. Culb., Thamnolia
vermicularis ssp. solida Sato, Umbilicaria indica Frey, Usnea
longissima Ach.

# [方法]

TLC は Chicita らの "Three solvent systems" を用いた (1981) '。 すなわち、展開溶媒に

A 液:toluen — dioxane — actic acid = 180:45:5

pre B 液:60 % acetic acid (5 min)

B液: hexane — methyl tertiary-butyl ether — formic acid

= 140:72:18

pre C液: acetic acid (3 min)

C液: toluene — acetic acid = 200:30

を使用し、コントロールレーンには norstictic acid と atranorin を用いた。TLC プレートは Merck 社の Silica gel 60 F254 5715 を使用した。

## HPLC は溶媒系として

Solvent 1 methonol — water — o-phosphoric acid = 30:70:1 Solvent 2 methanol

を用いた。グラジエント条件は Narui らの報告<sup>2</sup> に従い、80% の Solvent 1 を 40 分間で15% の Solvent 1 にリニアグラジエントした。次に、この条件を 20 分間維持し、計 60 分間測定した。カラムは Beckman 社製の ODS カラムを用い、検出波長に 270

nm を用い、色素の検出には 430 nm と 760 nm を採用した。

# [結果-1]

雲南省周辺で採集した 12種の地衣類の chemistry

#### 1. Everniastrum cirrhatum (Fr.) Hale ex Sipman

記注—CHINA. Yunnan Prov.: Luquan Co.; 3,000 m. Wang Li-song 93-18129, 1993. (HKAS 16051)

成分一アトラノリン、クロロアトラノリン、コンサラチン酸、サラチン酸、脂肪酸、プロトリケステリン酸、リケステリン酸。

#### 2. Lasallia asiae-orientalis f. major Wei & Jiang

記注—CHINA. Sichuan Prov.: Hueili Co., Longzhoushan; 3,500 m. On rock.

Wang Li-song, 97-17832, 1997. (HKAS 16059)

成分―ヂロフォール酸、パプロシン酸、ヒアスチン酸、ラッサリル酸、レカノール酸、トリテルペノイド。

# 3. Lethariella cladonioides (Nyl.) Krog em Wei

記注—CHINA. Yunnan Prov.: Lijiang Co.; 3,900 m. Wang Li-song 81-18132, 1981. (HKAS 16053)

成分一アトラノリン、カナリオン、コンノルスチクチン酸、 ノルスチクチン酸。

## 4. Lobaria isidiophora Yoshim.

記注—CHINA. Sichuan Prov.: Luding Co.; 2,450 m. On *Picea* sp.

Wang Li-song 96-16930, 1996. (HKAS 15922)

成分—クリプトスチクチン酸、コンスチクチン酸、スチクチン酸、デロフォール酸、ノルスチクチン酸、レカノール酸。

#### 5. Lobaria kurokawae Yoshim.

記注—CHINA. Yunnan Prov.: Binchuan Co.; 3,000 m. Wang Li-song <u>96-18134</u>, 1996. (HKAS 16060) 成分—ヂロフォール酸、レカノール酸。

# 6. Ramalina conduplicans Vainio

記注—CHINA. Yunnan Prov.: Lijiang Co.; 2,500 m. On a bush. Wang Li-Song 81-18130, 1981. (HKAS 16052)

成分—ウスニン酸 (trace)、コンサラチン酸、サラチン酸、 色素成分 SV-1。

## 7. Sulcaria sulcata (Lev.) Bystr. ex Brodo & Hawksw.

記注—CHINA. Sichuan Prov.: Hueili Co.; 3,450 m. On Rhododendron sp.

Wang Li-song, <u>97-18133</u>, 1997. (HKAS 16054)

成分—アトラノリン、プソローム酸、プソローム酸に関連 した構造の未同定化合物、未同定化合物 (Rf class = A6B5-6C6; H+ 黄緑; トルエン不溶)。

#### 8. Thamnolia vermicularis (Sw.) Ach. ex Schaerer

記注—CHINA. Yunnan Prov.: Lijiang Co.; 4,100 m. Wang Li-song 81-18131, 1981. (HKAS 16050)

成分—(Wang Li-song <u>81-18131B</u>, <u>1-18131D</u>): スカマート酸、タムノール酸、デカルボキシタムノール酸、ベオミケス酸。地衣体は UV- を示した。

# 9. Thamnolia subuliformis (Ehrh.) W. Culb.

記注—CHINA. Yunnan Prov.: Lijiang Co.; 4,100 m. Wang Li-song 81-18131, 1981. (HKAS 16050)

成分--バルバチン酸、 $3-\alpha$ -ヒドロキシバルバチン酸、ベオミケス酸、スカマート酸。地衣体は UV+ を示した。

#### 10. Thamnolia vermicularis ssp. solida Sato

記注—TIBET. 4,400 m. Collector in Chinese, <u>87</u>, 1975. (HKAS 1089)

成分—スカマート酸、バルバチン酸、3-α-ヒドロキシバルバチン酸、ベオミケス酸。地衣体は UV+を示した。

#### 11. Umbilicaria indica Frey

記注—CHINA. Sichuan Prov.: Hueili Co., Longzhoushan; 3,500 m. On rock. Wang Li-song, 97-17831, 1997. (HKAS 16058)

成分一ヂロフォール酸、未同定トリテルペノイド、ヒアスチン酸、レカノール酸。

#### 12. Usnea longissima Ach.

記注—CHINA. Sichuan Prov.: Julong Co.; 3,000 m. On Rhododendron sp.

Wang Li-song, 96-16561, 1996. (HKAS 15923)

成分―ウスニン酸、ニューロポゴリン酸、ネオジヒドロム ロリン酸、ノルバルバチン酸、バルバチン酸、ムロ リン酸。

# [結果-2]

雲南省周辺の食用地衣類の調査・研究

#### A. 食品としての地衣類

雲南省の少数民族は5種の地衣類を食糧としてきた。その内、 Lobaria 属の3種は油で炒めて温かい料理として食べる。一方、 Ramalina 属の2種は通常は冷製料理として供されてきた。

#### 1. 冷製として

Ramalina conduplicans Vain., Ramalina sinensis Jatta, Nuov.

地方名: 'shu hua' (Jinggu 郡)、 'shi hua cai' (雲南省中心部).

雲南省南西部、Yi族、Dai族、Han族などが暮らす Jinggu 郡では、Ramalina 属の上記2種の地衣類を結婚式の際の冷製として宴会料理に供する。この習慣は古代から今日まで変わることなく続いており、調味料として塩と唐辛子粉が添えられる事はあるが、温められた料理が給仕されることはない。例外的に、雲南省中央部や Chuxiong 地方ではこれら2種の地衣類が豚肉と一緒に油炒めで供される事がある。

食べる際には、まず地衣体を重曹の入った湯で 10-20 分沸騰させた後、流水で 1-2 日晒してから前記の目的で食用に用いる。 2種の地衣類は外観が良く似ており、現地の人々はこれらを区別することはない。Jingdong 郡の食品店は何処も 2種を混合した状態で販売している。

R. canduplicans は樹皮に着生する樹枝状地衣で、0.5-2 mm 幅で、平坦かつ不規則に2分枝しながら生長する。R. sinensis も

樹皮着生で、扇状に生長し、長さ6cm、幅3-5cm になる。

#### 2. 珍味として

Lobaria kurokawae Yoshim., Lobaria isidiophora Yoshim.

地方名: 'qing wa pi' (Dali、Bin chuan 郡).

雲南省北西部の Bai 族の居住地域ではこの 2 種はごく普通の 食料である。初め地衣体を 10-20 分間煮て、清水に 1-2 日浸し た後、豚肉と油で炒めて食膳に供す。

この2種は区別が容易であるため、Bin chuan 郡の食料品店では分けて販売しているが、混合状態で売られている事もあった。

Lobaria isidiophora はブナなどの樹皮に着生し、直径 15 cm を超えて生長するのは珍しくない。共生藻は緑藻。湿っている状態では地衣体の背面は緑灰色、裂芽は円筒状で縁生、裂片の背面に裂芽を持つ。一方、L. kurokawae は樹皮などに着生し、直径 10-15 cm に生長する。共生藻は藍藻で、地衣体の背面は黒茶色、湿潤時は緑藍色。裂芽や粉芽は無く、背面は凸凹な小じわが有るか滑らかである。

#### 3. 救荒食として

Lobaria orientalis (Asahina) Yoshim.

地方名: 'Lao long pi' (Mianning 郡近辺)

Zang  $(f \sim 1)$ 族が居住する雲南省北西部では古来から飢饉の際、L orientalis を救荒食とした。 地衣体を水で 30 分間沸騰させた後、清水に 1-2 日浸し、油炒めにしたり、香辛料と混ぜて冷製として供する。

L. orientalis は雲南省北西部では最も一般的に見られる地衣類で、樹皮に着生し、地衣体の直径が 20 cm を超える事が珍しくない。地衣体背面は湿った状態では灰緑色で、厚みがあり、裂芽も粉芽も無い。子器は時折その縁部に認められる。胞子は無色で1子嚢に8個、4室に分かれる。

# B. 健康茶としての地衣類

雲南省では健康維持、あるいは保健飲料として少なくても4種の地衣類がお茶代わりに利用される。 Thamnolia vermicularisと Th. subuliformis の2種が'雪茶'、Lethariella cladonioides

と L. sinensis の 2 種が '紅雪茶'として常用される。現地では上記の地衣体をカップやグラスに入れ、沸騰水を注いで 3-5 分置いた後に直接飲み始める。一般の緑茶を飲用する習慣と同様、極めて日常的な慣習となっている。

#### 1. 雪茶

Thamnolia vermicularis (Sw.) Ach. ex Schaer, Thamnolia subuliformis (Ehrh.) W. Culb.

地方名: Xue cha (Zhong dian、Lijiang 地方)。この Xue Cha とは'高原に生育する茶'を意味する。

Thamnolia vermicularis と Th. subuliformis には抗炎症の効果があるとされ、明代から漢方薬の原料として使用されてきた長い歴史があると信じられる。その他の効能としては体液の生産を高め、渇きを止め、精神を安定させ、心臓を助け、高血圧、神経衰弱、肺炎などに効果があると言われる。

今では雲南省の何処でも入手出来るが、オリジナルな商品は Naxi 族の住む Lijiang 地方で入手出来る。この2種は形態が良 く似ているため、混じり有った状態で売られている事が多い。

#### 2. 紅雪茶

Lethariella cladonioides (Nyl.) Krog em. Wei Krog., Lethariella sinensis Wei et Jiang

地方名:Lu xing cha 叉は Hong xue cha (Deqin、Zgongdian、Lijiang 地方)。

これらの地衣類はチベットの伝統医学で用いられる薬物で、 血圧を下げたり体脂肪を減少させる効があると言われ、一般に、 炎症に有効であると伝承されている。

現地の人々は健康に不安や問題がない場合でも、まるでお茶を飲むように飲用していた。この茶は Zang (チベット)族が居住する Zhongdian 郡などで容易に購入できる。現地の人々は高地まで出かけて」これらの地衣類を採集している。 2 種の地衣類は似かよった赤錆色で形も良く似ており、現地の人々は両者を全く区別せずに採集している。

L. cladonioides は二股に分枝しながら 5-10 cm の高さに直立して生育する。一方、L. sinensis は 15 cm まで枝分かれしなが

ら垂れ下がるように生育する。

# 「考察]

雲南省産の地衣類の chemotaxonomy 並びに地衣成分の薬理スクリーニング試験を実施する第一段階として、現地少数民族の間で古来から食品あるいは健康茶に用いられてきた 12種の地衣類の chemistry を [結果-1] に記載した様に、詳細に明らかにする事が出来た。特に今回は HPLC を併用したため、これまで当該地衣類で存在を確認出来なかった、クロロアトラノリン、コンノルスチクチン、デカルボキシタムノール酸、 $3-\alpha$ -ヒドロキシバルバチン酸、リケステリン酸 などをそれぞれ検出することが出来た。これら微量に存在する二次代謝産物の検出は今後の研究において chemotaxonomy の一助となる可能性が考えられる。なお、今回の調査・研究において、中国で食用地衣類とされる Cladina aggregata, Umbilicaria esculenta の 2種を採集する機会に恵まれず残念であった。

次に、[結果-2]としてこれらの食用地衣類の現地での用法や効能などをまとめた。新婚の2人が Ramalina canduplicans あるいは R. sinensis で造られた冷製を結婚式で食べるのは一種のセレモニーと考えられる。カップルの幸せと生命の誕生そして子孫の繁栄を願い、それらを象徴するのがこの2種の地衣類であると伝えられる。この事実は、彼らが菌類と藻類が共生して新しい生命を創造し、繁殖していくという地衣類の本質をあたかも見抜いているように窺えて興味をそそられる。

## [参考文献]

- 1. Culberson, C. F., Culberson W. L. and Johnson A., A standardized TLC analysis of  $\beta$ -orcinol depsidones. Bryologist 84, 16-29 (1981).
- 2. Narui, T., Culberson, C. F., Culberson, W. L., Johnson, A. and Shibata, S.,

A contribution to the chemistry of the lichen family Umbilicariaceae (Ascomycotina) Bryologist **99**, 199-211 (1996).