

中国遼寧省野生チョウセンゴミシ果実の形成過程と分果中のリグナン含量の季節変動

張 永煜^a, 中島 薫^{*,b}, 三木栄二^b, 池谷幸信^b, 林 紘司^b岡田 稔^b, 丸野政雄^b, 郭 允珍^a, 三橋 博^b^a 瀋陽薬学院, ^b 株式会社ツムラ生物・化学研究所Developmental Course of Fruit of *Schisandra chinensis* (TURCZ.) BAILL. Collected in
Liaoning Province of China and Seasonal Variation of Lignan
Contents in the FruitletsZHANG YONG-YU,^a KAORU NAKAJIMA,^{*,b} EIJI MIKI,^b YUKINOBU IKEYA,^b KOJI HAYASHI,^b
MINORU OKADA,^b MASAO MARUNO,^b GUO YUN-ZHEN^a and HIROSHI MITSUHASHI^b^a Shenyang College of Pharmacy, 103 Wenhua Road, Shenyang, China^b Research Institute for Biology & Chemistry, Tsumura & Co.,

3586 Yoshiwara Ami-machi, Inashiki-gun, Ibaraki 300-11, Japan

(Received September 7, 1992)

Developmental processes of fruitlets and seeds of *Schisandra chinensis* (TURCZ.) BAILL. (Schisandraceae), and the seasonal variations of lignan contents in the fruitlets were investigated by using the materials collected in the same place in Liaoning Province of China during the three years, 1988~1990. The weights of the seeds and the fruitlets reached their maxima in the beginning of August and the beginning of September, respectively. The production of lignans, i.e. schizandrin (I), gomisin A (II), angeloylgomisin H (III), deoxyschizandrin (IV), (±)-γ-schizandrin (V) and gomisin N (VI) ended by the end of July, and after this time, the apparent lignan contents decreased gradually owing to the increase of the sarcocarp weight. Although the lignan compositions in the fruitlets considerably varied from year to year, it may be due to a sampling error caused by the difficulty in the identification of individual plant. These results show the best time for the harvest of the fruitlet for the preparation of the crude drug in Liaoning Province is the middle of September.

Keywords—*Schisandra chinensis*; Schisandraceae; Schisandrae Fructus; developmental course; harvest time; seasonal variation; lignan; quantitative analysis; HPLC; Liaoning Province

(北)五味子はチョウセンゴミシ *Schisandra chinensis* (TURCZ.) BAILL. (マツブサ科 Schisandraceae) の成熟果実の分果を乾燥したもので、日本国内においては小青竜湯や清暑益気湯などの漢方薬に配合され、中国では不眠症、滋養強壮、肝炎治療などに用いられている重要な生薬の一つである。チョウセンゴミシは中国の東北および華北地方、朝鮮半島、アムール地方、サハリンおよび日本に分布している。日本国内では主に長野県や北海道などに自生しているがその産量は少なく、国内消費のほとんどは中国または朝鮮半島を原産地とする輸入品である。

五味子のリグナン成分としては、1961年に Kochetkov らによってジベンゾシクロオクタジエン骨格を有するビフェニルリグナン schizandrin (I), deoxyschizandrin (IV), (±)-γ-schizandrin (V) などが初めて単離された¹⁾。その後、田口、池谷らによって精査され^{2,3)}, gomisin A (II), N (VI) を始めとする約 30 種のリグナンが単離構造決定されているほか、陳らによっても wuweizisu C などが単離されている⁴⁾。

我々はすでに市場品五味子(中国, 朝鮮産)と日本国内採集品のリグナン含量を比較し、市場品では schizandrin (I), gomisin N (VI) および gomisin A (II) が主成分であり、国内採集品では schizandrin (I) と deoxyschizandrin (IV) が主成分となっていること。生合成的には中国および朝鮮半島に育成するチョウセンゴミシでは、ビフェニルが R 配置のリグナンの酸化がより進行しており、日本のものでは S 配置のリグナンの酸化がより進行して

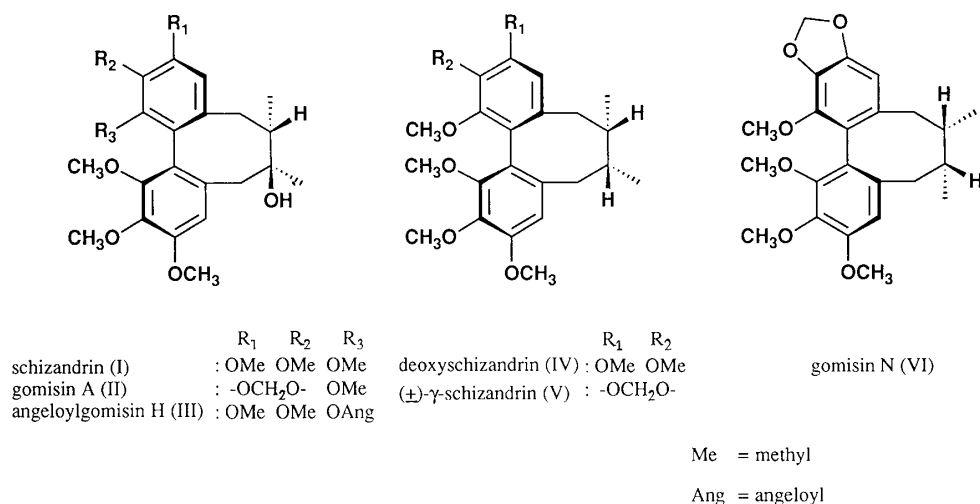


Chart 1.

いると推測されること。さらに日本国内における野生チョウセンゴミシ果実中の各リグナンは、種子が形成される8月上旬には既に一定の組成比で生成しており、その後、果実の充実にともなって相対的にリグナン含量が減少すると推定されることを報告した²⁾。

本報においては日本産チョウセンゴミシとは成分組成比が異なり、市場性も高い中国産五味子として中国遼寧省の主産地である清原県の一定の場所で野生チョウセンゴミシ果実を3年間にわたって採集し、果実の形成過程と、主なりグナン含量の季節変動について高速液体クロマトグラフィー（以下 HPLC と省略）を用いて詳細に調査し、五味子の採集適期を明らかにしたので報告する。なお、チョウセンゴミシの果実は伸長した花床上に成熟した子房が10～20個付く集合果であるため、以下房全体を果実、成熟した各々の子房を分果とする。

実験の部

1. 標品

市場品の五味子より単離同定または構造決定された下記の化合物を用いた(Chart 1)。

schizandrin (I), gomisin A (II), angeloylgomisin H (III), deoxyschizandrin (IV), (±)-γ-schizandrin (V), gomisin N (VI)。

2. 試料

中国遼寧省撫順市清原県柵乃甸郷の一人の農民に委託し、一定の場所でチョウセンゴミシ果実を採集した。1988年は半径約20 m 以内の1地点で果実(約30個)を房ごと採集し、天日で数日間乾燥したのち花床より取りはずした分果を試料とした。1989年と1990年は約1 km 離れた3地点、各地点共に半径約20～30 m 以内で果実(約30個)を採集し、各地点の分果を合わせて一つの試料とした。1988年の採集期間は7月20日から10月10日までの10日ごと、1989年は6月30日から10月10日までの5日または10日ごと、1990年は6月15日から10月10日までの5日または10日ごとと設定した。

3. 分果及び種子重量測定

- 1) 分果：試料の個数を数え、総重量を測定し、分果100粒当りの重量に換算した。
- 2) 種子：各試料50粒を取り、一昼夜水浸したのち種子を取り出して種子個数を数え、2日間風乾したのち重量を測定した。

4. HPLC 用試料液の調製

粉碎した試料約200 mg を精秤し、クロロホルム-メタノール(2:1) 30 ml を加え、1時間還流抽出したのち吸引濾過した。残渣に再び同混液を加え同様に操作し、濾液を合わせ減圧下濃縮したのちクロロホルム-メタノール(1:1)を加え正確に10 ml として HPLC 用試料液とした。

5. HPLC の測定条件

装置：Waters 社製 ALC/GPC244, カラム：Waters 社製 μ Bondapak C₁₈ (3.9 mm×30 cm), 検出：254 nm, 移動相：1液 アセトニトリル-メタノール-水(11:11:16), 2液 アセトニトリル-メタノール-水(10:10:10),

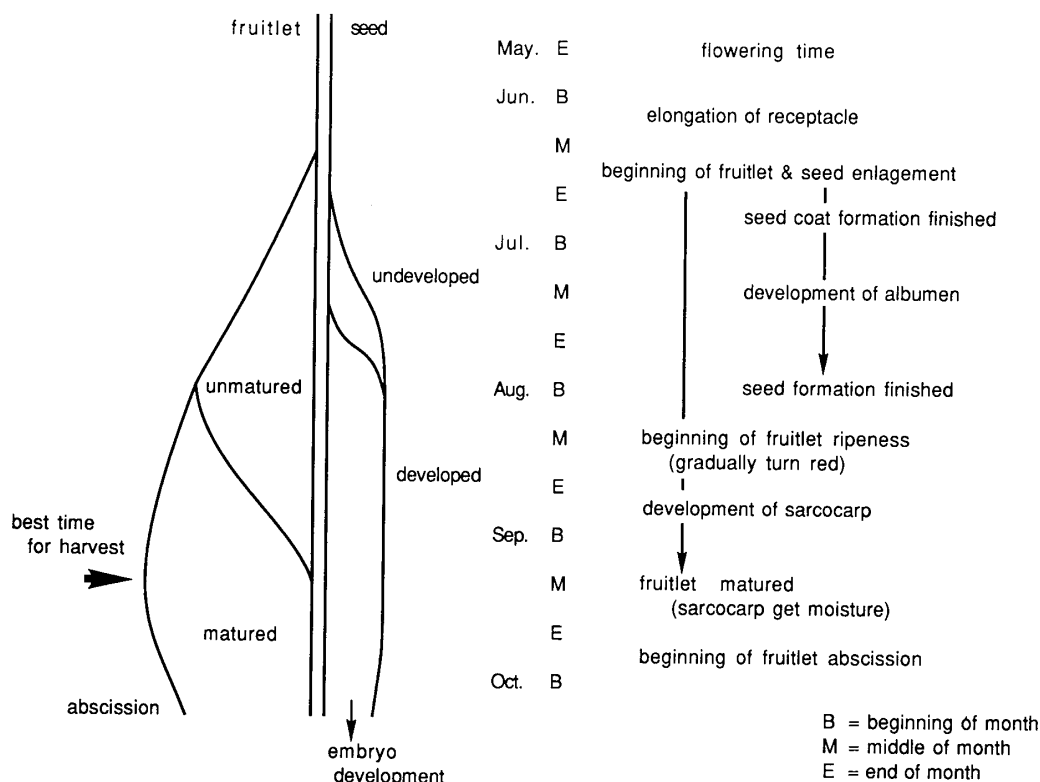


Fig. 1. Formation Process of Fruitlet and Seed of *S. chinensis*

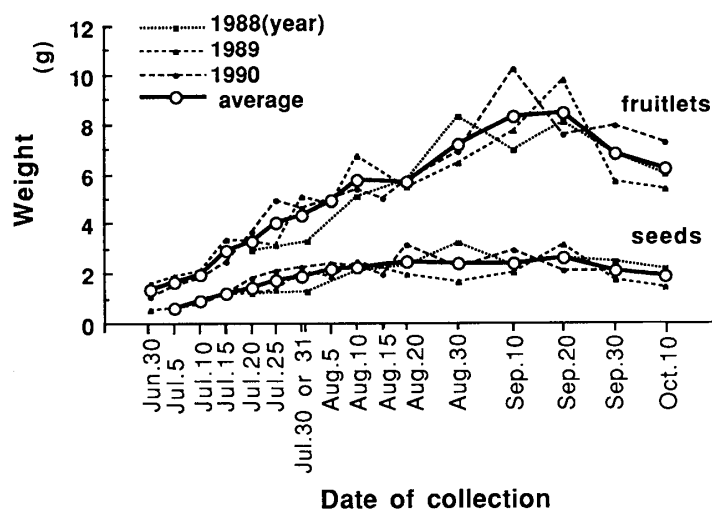


Fig. 2. Developmental Course of Fruitlet Weight per 100 Grains and Seed Weight in the Fruitlets of *S. chinensis*

11 分後に 1 液から 2 液に切り換える (stepwise-濃度勾配溶出), 流速: 1 ml/min なお, 定量値はピーク面積を測定し外部標準法より求めた。

結果及び考察

1. チョウセンゴミシ果実の形成過程

1988年から1990年までの3年間, 中国遼寧省撫順市清原県柵乃甸郷の一定の場所で採集したチョウセンゴミシ果実の性状は次のようであった (Fig. 1). 1988年と1989年のチョウセンゴミシ果実では採集開始日には分果はすでに大きくなり始めていた。1990年では分果は6月30日より大きくなり始め, 7月5日では十分な大きさに達していた。また, 分果が赤色づくのは8月20日ごろ, 果肉部に潤いが出て果皮が脆くなるのは9月10日ごろから, これらは3年間で年次的な変動は認められなかった。

TABLE I. Developmental Course of Fruitlet and Seed of *Schisandra chinensis*
Collected at Qingyuan (清原) in Liaoning Province of China

Date of collection	Weight per 100 fruitlets (g)		One seed weight (mg)
	Fruitlet	Seed	
Jul. 20, 1988	2.92	1.19	9.8
Jul. 31	3.30	1.30	10.2
Aug. 10	5.07	2.09	17.6
Aug. 20	5.76	2.31	17.9
Aug. 30	8.26	3.23	26.5
Sep. 10	6.90	2.34	16.7
Sep. 20	8.04	2.63	17.2
Sep. 30	6.77	2.47	17.8
Oct. 10	5.95	2.16	16.6
Jun. 30, 1989	1.57	0.54	4.7
Jul. 5	1.85	0.62	5.4
Jul. 10	2.09	0.97	7.0
Jul. 15	3.32	1.22	9.4
Jul. 20	3.28	1.22	9.7
Jul. 25	3.14	1.33	8.9
Jul. 30	5.07	2.06	14.3
Aug. 5	4.47	1.89	14.8
Aug. 10	6.71	2.45	16.8
Aug. 20	5.41	1.95	11.8
Aug. 30	6.44	1.66	11.2
Sep. 10	7.67	2.04	15.0
Sep. 20	9.79	3.10	19.4
Sep. 30	5.70	1.71	13.8
Oct. 10	5.40	1.41	11.6
Jun. 15, 1990	—	—	—
Jun. 20	—	—	—
Jun. 25	—	—	—
Jun. 30	1.08	—	—
Jul. 5	1.47	0.57	4.1
Jul. 10	1.80	0.78	5.6
Jul. 15	2.43	1.22	7.2
Jul. 20	3.65	1.82	12.0
Jul. 25	4.89	2.12	15.4
Jul. 30	4.65	2.26	15.7
Aug. 5	5.00	2.37	16.7
Aug. 10	5.40	2.28	16.3
Aug. 15	4.98	1.93	14.0
Aug. 20	5.74	3.10	18.9
Aug. 30	6.83	2.26	16.1
Sep. 10	10.19	2.87	21.7
Sep. 20	7.51	2.08	17.6
Sep. 30	7.88	2.06	16.9
Oct. 10	7.20	1.97	17.0

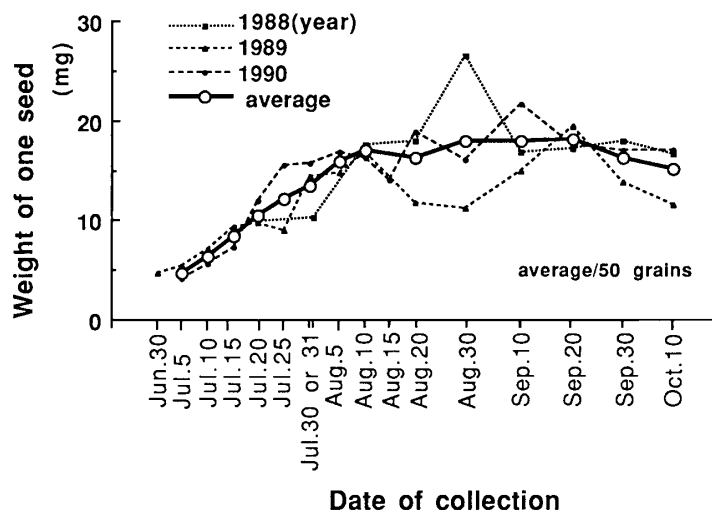


Fig. 3. Developmental Course of One Seed Weight in the Fruitlets of *S. chinensis*

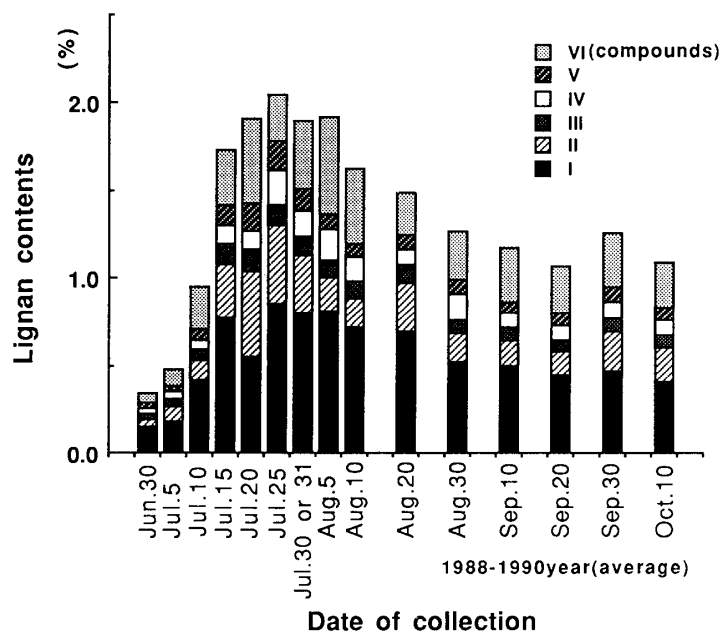


Fig. 4. Seasonal Variation of Lignan Contents in the Fruitlets of *S. chinensis*

2. 分果重量・種子重量の季節変動

3年間のチャウセンゴミン分果100粒あたりの重量およびその中に含まれる種子の重量を調べたところ、いずれも分果重量は9月中旬まで増加し、その後やや減少していた。種子重量は8月上旬まで増加し、その後はほぼ一定で9月下旬よりやや減少していた (TABLE I, Fig. 2)。分果重量に対する種子重量の割合は8月中旬までは約40%とほぼ一定であるが、8月下旬にかけては約30%にまで減少し、その後はほぼ一定であった。重量および性状から分果は9月中旬に成熟することが判明し、一方、種子の重量増加は8月上旬で終了しており、8月中旬から下旬にかけて分果重量中の種子重量の割合が減少するのはその時期に果肉部の重量が増加するためであると推定された。

チャウセンゴミンの種子1個の重量をみると、7月上旬から8月上旬にかけて増加し、その後9月中旬にかけてはほぼ一定となり、9月下旬からは減少傾向を示した (TABLE I, Fig. 3)。9月下旬以降に分果重量・種子重量が減少する原因として、分果はその中に1個もしくは2個の種子を持ち、2個の種子を持つ分果は大型であり、早く完熟したその種子を持つ大型の分果の脱落が9月下旬から始まるためと推定された。

3. リグナン含量の季節変動

1988年から1990年までの3年間、チャウセンゴミン分果中のリグナン含量 (%) を HPLC で調査した結果を示す (TABLE II)。各定量値は1検体3試験で各成分共に変動係数は約3%以内であった。五味子のリグナンは種子内部

TABLE II. Seasonal Variation of Lignan Contents in the Fruitlets of *Schisandra chinensis*
Collected at Qingyuan (清原) in Liaoning Province of China

(Dry wt. %)

Date of collection	Compounds					
	I	II	III	IV	V	VI
Jul. 20, 1988	0.41	0.74	0.13	0.11	0.21	0.41
Jul. 31	0.82	0.32	0.10	0.16	0.12	0.42
Aug. 10	0.93	0.18	0.12	0.12	0.06	0.37
Aug. 20	0.81	0.22	0.11	0.10	0.07	0.26
Aug. 30	0.68	0.09	0.09	0.20	0.06	0.35
Sep. 10	0.66	0.12	0.09	0.12	0.06	0.42
Sep. 20	0.62	0.12	0.08	0.14	0.10	0.42
Sep. 30	0.63	0.23	0.08	0.11	0.09	0.30
Oct. 10	0.57	0.21	0.08	0.09	0.08	0.27
Jun. 30, 1989	0.15	0.06	0.04	0.04	0.04	0.06
Jul. 5	0.19	0.13	0.05	0.04	0.04	0.13
Jul. 10	0.44	0.12	0.07	0.06	0.07	0.26
Jul. 15	0.77	0.31	0.13	0.09	0.12	0.30
Jul. 20	0.55	0.36	0.11	0.10	0.13	0.45
Jul. 25	0.91	0.60	0.14	0.20	0.23	0.28
Jul. 30	0.90	0.29	0.12	0.13	0.09	0.49
Aug. 5	0.97	0.18	0.12	0.12	0.08	0.47
Aug. 10	0.67	0.17	0.09	0.10	0.06	0.34
Aug. 20	0.71	0.35	0.10	0.06	0.08	0.30
Aug. 30	0.44	0.13	0.06	0.17	0.09	0.32
Sep. 10	0.45	0.17	0.06	0.05	0.05	0.26
Sep. 20	0.36	0.12	0.04	0.05	0.04	0.22
Sep. 30	0.38	0.31	0.07	0.10	0.12	0.44
Oct. 10	0.33	0.18	0.06	0.12	0.07	0.29
Jun. 15, 1990	0.12	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
Jun. 20	0.16	0.03	0.02	0.03	0.04	0.03
Jun. 25	0.17	0.05	0.03	0.04	0.04	0.07
Jun. 30	0.15	0.04	0.02	0.02	0.03	0.04
Jul. 5	0.17	0.05	0.04	0.04	0.03	0.06
Jul. 10	0.39	0.10	0.05	0.06	0.05	0.23
Jul. 15	0.77	0.31	0.10	0.11	0.11	0.34
Jul. 20	0.67	0.37	0.12	0.12	0.15	0.57
Jul. 25	0.80	0.28	0.11	0.20	0.11	0.25
Jul. 30	0.69	0.36	0.11	0.17	0.15	0.27
Aug. 5	0.65	0.20	0.07	0.24	0.08	0.66
Aug. 10	0.56	0.16	0.07	0.20	0.09	0.60
Aug. 15	0.68	0.21	0.09	0.12	0.08	0.27
Aug. 20	0.56	0.27	0.10	0.11	0.09	0.17
Aug. 30	0.44	0.28	0.08	0.10	0.09	0.16
Sep. 10	0.38	0.17	0.06	0.08	0.08	0.25
Sep. 20	0.35	0.16	0.06	0.07	0.08	0.15
Sep. 30	0.38	0.17	0.06	0.07	0.06	0.18
Oct. 10	0.31	0.22	0.06	0.06	0.08	0.20

Schizandrin (I), gomisins A (II), angeloylgomisin H (III), deoxyschizandrin (IV), ($\pm$)- γ -schizandrin (V), gomisins N (VI).

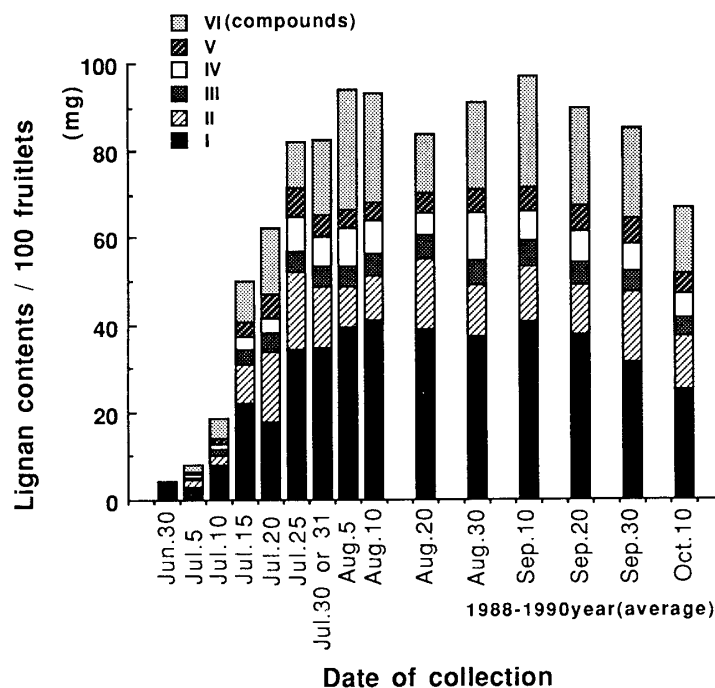


Fig. 5. Seasonal Variation of Lignan Contents per 100 Fruitlets of *S. chipensis*

に偏在することから⁵⁾, 分析対象とした主なリグナンを合計した3年間の平均値では, 種子が充実する7月下旬から8月上旬にかけてピークとなり, 約2%のリグナン含量を示し, その後は徐々に減少し9月上旬からはほぼ一定となっていた (Fig. 4). また, 絶対量を示す分果100粒当りのリグナン含量 (mg) では7月下旬から9月中旬まではほぼ一定の値を示し, その後は完熟した2個の種子を持つ大型の分果の脱落が原因と推定されるリグナン絶対量の減少が認められた (Fig. 5). 個々のリグナンでは gomisin N (VI) の様に大きな変動が見られたものがあつたが, 全般的には合計値と同様な傾向を示した (TABLE II). しかし, この個々のリグナン含量の変動は年ごとによって再現性が見られないことから季節変動ではなく, 試料中のリグナン含量にばらつきがあることから, サンプルング誤差によるものと推測された. 採集数量が多いことからチョウセンゴミシ種子または果実ごとの成分構成比の変動が主な原因とは考え難く, チョウセンゴミシの個体ごとに成分構成比の変動があり, サンプルングむらを生じてしまったためと考えられる. チョウセンゴミシは地中にはふく根茎を伸ばして成長するため, ある区域内でチョウセンゴミシの個体を区別することが困難である. リグナン組成比のばらつきについてはチョウセンゴミシの枝を限定し, 種子ごとのリグナン含量を測定することなど, 詳細に検討する必要があると考えられる.

結 論

五味子は大きく果肉がしっとり赤いものが良品とされている⁶⁾. 中国遼寧省撫順市清原県での3年間の調査から, チョウセンゴミシ果実の採集適期は, 分果が大きく果肉に潤いが見られ, しかも大きな分果の脱落が始まらない9月中旬であることが判明した (Fig. 1).

また, 五味子のリグナンは種子の形成に伴い7月下旬までに生成し, その後その絶対量は一定に保たれ, 果肉の充実に伴って相対的に減少する. 試料中のリグナン含量にばらつきが認められるものの, 主なリグナンを合計した絶対量では7月下旬から9月中旬まではほぼ一定の値を示すことから, リグナン含量からも9月中旬がこの地域におけるチョウセンゴミシ果実の採集適期であることが判明した.

引用文献及び注

- 1) N. K. Kochetkov, A. Khorlin, O. S. Chizhov, *Zh. Obshch. Khim.*, **31**, 3454 (1961); N. K. Kochetkov, A. Khorlin, O. S. Chizhov, V. I. Sheichenko, *Tetrahedron Lett.*, **1961**, 730; N. K. Kochetkov, A. Khorlin, O. S. Chizhov, *ibid.*, **1962**, 361.
- 2) 中島 薫, 田口平八郎, 池谷幸信, 遠藤 徹, 吉岡一郎, 薬誌, **103**, 743 (1983).
- 3) Y. Ikeya, H. Taguchi, H. Mitsunashi, S. Takeda, Y. Kase, M. Aburada, *Phytochemistry*, **27**, 569 (1988);

- Y. Ikeya, H. Kanatani, M. Hakozaki, H. Taguchi, H. Mitsuhashi, *Chem. Pharm. Bull.*, **36**, 3974 (1988).
- 4) Y.-Y. Chen, Z.-B. Shu, L.-N. Li, *Scientia Sinica*, **19**, 276 (1976).
- 5) 中国産五味子 1 g に水 50 ml を加え、氷冷下超音波発振器を用い果肉部と種子部に分離した。それぞれを乾燥後、果肉部はそのまま、種子部は潰したのちクロロホルム-メタノール (2 : 1) 100 ml で2回抽出した。その後、本文の定量操作法に従いそれぞれの部分の各リグナンを定量し、種子部に約90%のリグナンが含まれていることを確認した。
- 6) 江蘇新医学院編, “中薬大辞典 上冊”, 上海科学技術出版社, 上海, 1977, p. 386.