筑波実験植物園研報 7: 149-158, 1988.
Ann. Tsukuba Bot. Gard.

日本産アザミ属植物の葉から分離されたフラボノイド成分の同定とその特殊性*

岩科　司**・伊藤　勉***・大谷俊二****

IWASHINA, Tsukasa,** Tsutomu ITO*** and Shunji OOTANI****: Identification and Peculiarity of Flavonoid Compounds in Leaves of Japanese *Circium* Species

アザミ属 (Genus *Cirsium*) 植物は世界に約250種，日本には50種以上が山地から海浜に至る広い地域に分布している (北村 1981)。これらの植物に含まれるフラボノイド成分については森田らを中心とした研究グループによって日本産アザミ属植物数種の葉が分析され，pectolinarigenin 7-*O*-rutinoside (pectolinarin), acacetin 7-*O*-rutinoside (linarin), luteolin 7-*O*-glucoside と 7-*O*-glucuronide, apigenin 7-*O*-rutinoside, cirsimaritin 4′-*O*-glucoside (cirsimarin) などが分離同定されている (Lin *et al.* 1978, 森田 1976, 森田・清水 1963, 森田ら 1964, 1965, Morita *et al.* 1973, 中沖・森田 1959, 1960)。一方，外国産のアザミ属植物の葉からは上記のフラボン配糖体のいくつかとともに tricin 5-*O*-glucoside も報告されている (Gardner 1973, 1974, Wagner *et al.* 1960, Wallace 1974, Wallace and Bohm 1971)。このようにアザミ属は質的にも，時には量的にもフラボノイドの豊富な植物群の一つであることなどからフラボノイド成分と分類との関連性も検討された (森田 1976)。しかしながら，いまだにフラボノイドの未知の種も多く，各種フラボノイドの検出同定を広く行なう必要があり，さらに外国産のアザミに存在するフラボノール (quercetin 3-*O*-diglycoside, Gardner 1974) の存否について日本産アザミの分析が不可欠となってきた。

今回は日本産アザミ属植物のうち，まだフラボノイドの報告のないカツラカワアザミ (*C. lucens* Kitam. var. *opacum* Kitam.) とトネアザミ (*C. nipponicum* (Maxim.) Makino var. *incomptum* (Franch. et Savat.) Kitam.) の分析とチシマアザミ (*C. kamtschaticum* Ledeb.), エゾノサワアザミ (*C. kamtschaticum* Ledeb. subsp. *pectinellum* (A. Gray) Kitam.), ノアザミ (*C. japonicum* DC.), アズマヤマアザミ (*C. microspicatum* Nakai), オハラメアザミ (*C. microspicatum* Nakai var. *kiotoense* Kitam.), サワアザミ (*C. yezoense* (Maxim.) Makino) およびタチアザミ (*C. inundatum* Makino) の含有成分について定性を行なった。

材料および方法

材　料

今回実験に用いた9種類のアザミ属植物の採集地は下記の通りである。著者らが採集したチシ

* Contribution from the Research Institute of Evolutionary Biology, No. 89.
** 国立科学博物館 筑波実験植物園. Tsukuba Botanical Garden, National Science Museum, Tsukuba, 305.
*** 北興化学工業(株)，〒461 名古屋市東区東桜. Hokko Chemical Industry Co., Ltd., Nagoya 461.
**** (財)進化生物学研究所，〒158 東京都世田谷区上用賀 The Research Institute of Evolutionary Biology, Tokyo 158.

マアザミとエゾノサワアザミを除くすべての植物が東京大学総合研究資料館の上野達也氏によって採集され，標本として東京大学理学部附属植物園標本館に保管されている。

チシマアザミ—北海道日高支庁えりも町，
エゾノサワアザミ—北海道十勝支庁陸別町，
カツラカワアザミ—滋賀県大津市，
サワアザミ—岐阜県揖斐郡春日村，
ノアザミ—滋賀県伊香郡余呉町，
アズマヤマアザミ—岐阜県大野郡丹生川村，
オハラメアザミ—福井県大野郡和泉村，
タチアザミ—長野県木曽郡大桑村，
トネアザミ—岐阜県高山市日影平山

方　法

フラボノイド成分の分離・精製：新鮮葉をメタノールで冷浸し，沪過後，減圧下で少容量に濃縮する。これを東洋沪紙 No. 50 で展開溶剤 BAW (n-BuOH/AcOH/H_2O=4:1:5，上層，一次) と展開溶剤 15%AcOH (二次) とによる二次元ペーパークロマトグラフィー (2D-PC) にあて，各植物のフラボノイド組成の変化を調査した後，それらの各パターンによって各種展開溶剤(Table 1 参照) によるマス-ペーパークロマトグラフィー (mass-PC，東洋沪紙 No. 50)，ポリアミド (polyamide C-200，和光純薬工業) およびセファデックス LH-20 (sephadex LH-20, Pharmacia Fine Chemicals) を用いたカラムクロマトグラフィーなどによって，適宜にフラボノイド成分を分離・精製した。

フラボノイド成分の同定：分離されたフラボノイドは紫外・可視吸収スペクトル，酸加水分解とその生成物の同定，^{1}H-NMR スペクトル，基準標品とのクロマトグラフ特性の比較などによって，主に下郡山 (1980) に従って構造を決定した。この際，同定に用いた基準標品 kaempferol 3-*O*-glucoside はシラネアオイ (*Glaucidium palmatum* Sieb. et Zucc.) の花から単離した結晶 (岩科 未発表) であり，その他の色素は Roth 社より購入した結晶標品である。

紫外・可視吸収スペクトル：フラボノイドの吸収スペクトルについては日立自記分光光度計 EPS-3T 型あるいは島津マルチパーパス自記分光光度計 MPS-2000 型を用いて，メタノール溶液あるいはそれに各種試薬 (Table 2 参照) を添加して，Mabry *et al.* (1970), Markham (1982) および林ら (1984) に従って測定した。

^{1}H-NMR スペクトル：フラボノイドの NMR スペクトルはジメチルスルホキシド (DMSO-d_6) 中，テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として測定を行なった。

結果および考察

普通，アザミ属植物には多数のフラボノイド成分が含まれているから，今回は結晶または溶液として単離されたものについて以下にまとめることにする。

各植物からのフラボノイド成分の単離

チシマアザミ (*C. kamtschaticum*)：新鮮葉 (140 g) をメタノール (1 *l*) で抽出し，沪過後，減圧下で約 100 m*l* に濃縮した。これを室温で 2 日間放置すると淡黄色の微細針状晶が析出する。これを沪別し風乾後，70% メタノールに温溶し，冷蔵庫に 1 夜放置すると cirsimarin の針状晶が得られる。収量約 30 mg。

エゾノサワアザミ (*C. kamtschaticum* subsp. *pectinellum*): 新鮮葉 (94 g) をメタノール (2 *l*) で抽出し，沪過後，少容量に濃縮し，冷蔵庫で1夜放置するとゲル状物質とともに淡黄色の針状晶 (pectolinarin) が析出する。これを温めてゲルを溶かしてから，結晶を沪別風乾する。収量約 50 mg。次に pectolinarin の結晶を沪去した母液をさらに濃縮し，BAW，続いて 15% AcOH での mass-PC にあて，linarin に相当するバンド (UV, UV/NH_3 でいずれも暗紫色) をメタノールで溶離した。この溶離液を濃縮乾涸した後，残渣を少量の 70% メタノールに溶かし，セファデックス LH-20 カラム (1×15 cm, 70%メタノールで溶離) でさらに精製し，linarin を単離することができた。

カツラカワアザミ (*C. lucens* var. *opacum*): 新鮮葉 (50 g) をメタノール (400 m*l*) で2回反復して抽出し，全量を約 60 m*l* まで濃縮した。この濃縮液を 2D-PC で分析すると，UV および UV/NH_3 下でともに暗紫色の2つのスポット (pectolinarin と linarin) と UV 下で暗紫色，UV/NH_3 下で暗緑色に変化する1つのスポット (kaempferol 3-*O*-glucoside) が観察された。これらのデータをもとに BAW での mass-PC を行ない，3種類のフラボノイドをそれぞれ分離した。各フラボノイド溶液はさらに展開溶剤 15% AcOH による mass-PC およびセファデックス LH-20 カラムでのクロマトグラフィーにかけて，さらに純化した。

サワアザミ (*C. yezoense*): 上記カツラカワアザミと同一のクロマトグラフパターンを示すサワアザミの新鮮葉 (85 g) をメタノール (500 m*l*) で2回反復抽出し，約 250 m*l* に濃縮する。この溶液を2日間放冷すると淡黄色の針状晶が析出する。これをエーテルで洗った後，沪別し風乾して pectolinarin の結晶 (収量，約 50 mg) を得た。この母液をさらに濃縮した後，カツラカワアザミの場合とほぼ同様の mass-PC およびセファデックス LH-20 カラムクロマトグラフィーにより，その他の含有フラボノイド (linarin と kaempferol 3-*O*-glucoside) の分離精製を行なった。

ノアザミ (*C. japonicum*): ノアザミの新鮮葉 (715 g) をメタノール (8.5 *l*) で抽出する。これを沪過後，1/3 容まで濃縮するとゲル状の物質が沈殿する。このゲルにメタノール (約 1 *l*) を加え，湯浴上で溶かした後に再度沪過し，5°C で約1週間放置すると淡黄色の針状晶が析出する。この結晶をエーテルで洗った後に沪別風乾し，pectolinarin の結晶を得た。収量約 4 g。一方，linarin は粗抽出液から展開溶剤 BAW，続いて15% AcOH による mass-PC およびセファデックス LH-20 カラムでの純化 (溶離は70%メタノール) によって単離することができた。

アズマヤマアザミ (*C. microspicatum*): 2D-PC で唯一の暗紫色スポット (UV下) の出現するアズマヤマアザミの新鮮葉 (9 g) をメタノール (150 m*l*) で抽出し，濃縮後 BAW，15% AcOH での mass-PC，セファデックス LH-20 でのカラムによる精製で pectolinarin を単離することができた。

オハラメアザミ (*C. microspicatum* var. *kiotoense*) およびトネアザミ (*C. nipponicum* var. *incomptum*): 同一のクロマトグラフパターンを有するオハラメアザミ (33 g) およびトネアザミ (21 g) の新鮮葉をそれぞれメタノールで2回反復抽出し，5°C で1夜放置すると両種からそれぞれに淡黄色の針状晶が析出する (それぞれ 50 mg および 10 mg)。これらの結晶を沪別した後，母液を BAW，次いで 15% AcOH での mass-PC にあて，分離した linarin および kaempferol 3-*O*-glucoside に相当するバンドを切り抜き，メタノールで溶離した。これらの溶離液を濃縮乾涸後，70%メタノールに溶かし，セファデックス LH-20 カラム (展開溶剤—70%メタノール)でさらに純化を行ない，それぞれのフラボノイドを単離した。

タチアザミ (*C. inundatum*): 新鮮葉 (18.5 g) をメタノール (160 m*l*) で反復して抽出し，沪過後，BAW，15% AcOH で mass-PC し，最終的に各フラボノイド溶液をセファデックス LH-20 カラムで純化することにより，luteolin 7-*O*-glucoside と 4′-*O*-rhamnosylglucoside を得た。

フラボノイド成分の同定

Pectolinarin (pectolinarigenin 7-*O*-rutinoside, Fig. 1): 今回分析を行なったアザミ属植物のうち，チシマアザミとタチアザミを除く7種から分離されたこの物質はメタノール中で 277 nm と 320 nm に吸収極大をもち，比較的水酸基の少ないフラボン体と推定された。もとの配糖体と，酸加水分解によって生成されたアグリコンの吸収スペクトルを比較すると，強アルカリ（ナトリウムメチラート，NaOMe）を添加しての吸収極大の移動はともに長波長側のピーク（Band I）の明らかな吸光度の減少を伴なう深色移動（bathochromic shift）であり，また $AlCl_3$ を添加した時に生じた深色移動は，この溶液に HCl を添加してもほとんど変化がみられない。しかしながら，酢酸ナトリウム（NaOAc）を添加した場合については，アグリコンでは短波長側のピーク（Band II）の明らかな深色移動が観察されるが，もとの配糖体ではスペクトル上の変化がみられない（Table 2 および 3)。従って，これらの結果はこのフラボノイドが 5-位に遊離水酸基，4′-位にメトキシル基，そして 7-位の水酸基に糖を結合していることを示唆している (Mabry *et al.* 1970)。また加水分解によって生成される糖は基準標品とのクロマトグラフによる比較でグルコースおよびラムノースと同定された。^{1}H-NMR スペクトルでは，δ1.05 (3H, ラムノシル CH_3), δ4.50 (1H, ラムノシルアノマー), δ5.12 (1H, グルコシルアノマー), δ6.81 (1H, singlet, H-8), δ7.08 (2H, doublet, H-3′, 5′) および δ7.91 (2H, doublet, H-2′, 6′) 以外に δ3.72 と δ3.79 に2つの OCH_3 基に由来するシグナル (2×3H, singlets) が観察され，逆に H-6 のシグナルがみられないので，メトキシル基が 4′-位ばかりでなく 6-位にも存在していることが判明した。以上の結果から，この配糖体は pectolinarin，すなわち 5, 7-dihydroxy-6, 4′-dimethoxyflavone 7-*O*-rutinoside と同定された。

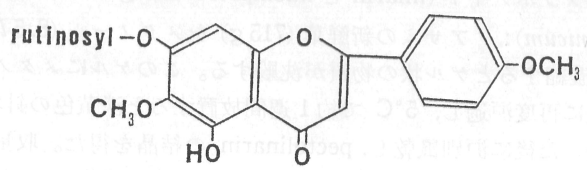

Fig. 1. Pectolinarin.

このフラボノイドはすでに報告のあるエゾノサワアザミ，サワアザミ，ノアザミ，アズマヤマアザミ，オハラメアザミに存在することが今回再確認された。他にカガノアザミ (*C. kagamontanum* Nakai)，モリアザミ (*C. dipsacolepis* (Maxim.) Matsum.)，タテヤマアザミ (*C. babanum* Koidz. var. *otayae* (Kitam.) Kitam.) などいくつかのアザミ属植物からも報告されている (Gardner 1973, 1974, Lin *et al.* 1978, 森田ら 1964, 森田 1976, 中沖・森田 1959, Wagner *et al.* 1960)。さらに今回，pectolinarin はカツラカワアザミとトネアザミからも新たに検出された。

Linarin (acacetin 7-*O*-rutinoside, Fig. 2): このフラボノイドの UV スペクトル特性 (Table 2) は，極めて pectolinarin に類似しており，5-位に遊離の水酸基をもち，7- および 4′-位の水酸基が置換されているフラボン配糖体であることを示唆している。さらにこの配糖体を酸加水分解すると，アグリコンと2種類の糖とを生成し，これらは基準標品との co-PC によってそれぞれ acacetin (5, 7-dihydroxy-4′-methoxyflavone), glucose および rhamnose と同定された (Fig. 3)。以上の点から，この物質を acacetin 7-*O*-rhamnosylglucoside と推定し，基準標品の linarin (acacetin 7-*O*-rutinoside) とクロマトグラフおよび吸収スペクトル特性を比較したところ，両者は完全に一致した (Table 1 および 2)。

Table 1. Chromatographic data of flavonoids in the leaves of *Cirsium* species

Flavonoids	Rf values				Colors
	BAW	BEW	TBA	15%AcOH	UV/NH_3*
Pectolinarin	0.54	0.60	0.65	0.46	dark purple
Linarin	0.52	0.56	0.53	0.29	dark purple
Cirsimarin	0.66	0.61	0.64	0.47	dark purple
Luteolin 7-glucoside	0.52	0.57	0.43	0.16	bright yellow
Luteolin 4′-rhamnoglucoside?	0.71	0.67	0.62	0.19	dark purple
Kaempferol 3-glucoside	0.73	0.67	0.63	0.46	yellow

BAW=n-BuOH/AcOH/H_2O (4:1:5, upper phase),
BEW=n-BuOH/EtOH/H_2O (4:1:2.2),
TBA=t-BuOH/AcOH/H_2O(3:1:1),
15%AcOH=AcOH/H_2O (15:85).
* All glycosides appeared as dark purple spots under the UV light.

Table 2. Spectral properties of flavonoids in the leaves of *Cirsium* species

Flavonoids	λ_{max}. (nm)					
	in MeOH	+NaOMe	+$AlCl_3$	+$AlCl_3$/HCl	+NaOAc	+NaOAc/H_3BO_3
Pectolinarin	277, 320	289 sh, 298, 323 sh ↓	262 sh, 287, 300, 346	262 sh, 287, 300, 349	277, 330	277, 330
Linarin	270, 329	245 sh, 292, 360 ↓	277, 300, 345, 372 sh	279, 301, 340, 380	270, 328	270, 330
Cirsimarin	251 sh, 278, 327	252, 296, 375 ↓	262 sh, 294 sh, 300, 354	261, 292 sh, 299, 347	254 sh, 278, 328	254, 278, 328
Luteolin 7-glucoside	257, 268, 351	270, 300 sh, 395 ↑	274, 295 sh, 340 sh, 428	267 sh, 276, 297, 364 sh, 388	262 sh, 267, 295 sh, 407	261, 290 sh, 374
Luteolin 4′-rhamnoglucoside?	270, 288 sh, 337	269, 298 sh, 388 ↓	262 sh, 279, 293 sh, 353, 378 sh	258, 280, 291 sh, 345, 379 sh	274, 325 sh, 370	270, 338
Kaempferol 3-glucoside	270, 299 sh, 344	276, 330, 402 ↑	255 sh, 277, 306, 364, 390 sh	279, 297 sh, 357, 394 sh	274, 305, 378	270, 298 sh, 350

↓=decrease in intensity of each flavonoid in methanol solution, ↑=increase in intensity.

Table 3. Chromatographic and spectral properties of aglycones obtained by acid hydrolysis

Aglycones	Rf values				Colors		$\lambda_{max.(nm)}^{MeOH}$					Original glycosides
	BAW	BEW	TBA	15%AcOH	UV	UV/NH_3	alone	+NaOMe	+$AlCl_3$	+$AlCl_3$/HCl	+NaOAc	
Pectolinarigenin	0.95	0.96	0.87	0.08	dark purple	dark purple	274, 330	272 sh, 291, 357↓	277 sh, 301, 357	285 sh, 301, 350	288, 367	pectolinarin
Acacetin	0.91	0.92	0.84	0.11	dark purple	dark purple	269, 330	277, 295, 362↓	278, 300, 348, 383	278, 302, 341, 384	276 sh, 296, 357	linarin
Cirsimaritin	0.85	0.88	0.94	0.17	dark purple	dark purple	270, 325	278, 292 sh, 357↓	292, 348	290, 340	272, 290 sh, 354	cirsimarin
Luteolin	0.85	0.78	0.74	0.05	dark purple	greenish yellow	251, 268, 298 sh, 350	270, 335 sh, 400↑	274, 300 sh, 338 sh, 420	265 sh, 277, 296, 360, 386	257 sh, 271, 300 sh, 361	luteolin 7-glucoside or 4′-rhamnoglucoside
Kaempferol	0.89	0.86	0.78	0.03	yellow	bright yellow	267, 325 sh, 366	dec.	272, 302 sh, 375, 425	272, 302 sh, 364, 427	272, 336 sh, 370, 431	kaempferol 3-glucoside

dec.=decomposition, ↓=decrease in intensity of each flavonoid in methanol solution, ↑=increase in intensity.

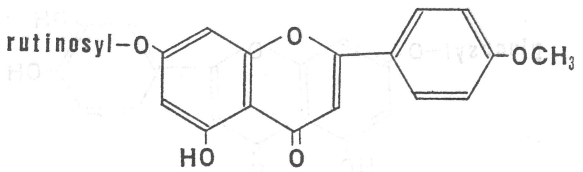

Fig. 2. Linarin.

linarin はアザミ属では今回実験に用いたエゾノサワアザミの外に，フジアザミ (*C. purpuratum* (Maxim.) Matsum.)，オイランアザミ (*C. spinosum* Kitam.)，*C. coloradense* (Rydb.) Cockerell, *C. oleraceum* Scop. からすでに発見されているが (Gardner 1973, 中沖・森田 1959, 森田ら 1964, Wagner *et al.* 1960)，本研究ではさらに，カツラカワアザミ，サワアザミ，ノアザミ，オハラメアザミ，トネアザミでも pectolinarin に伴なって副次成分として検出された。しかしながら，以前に報告のあったチシマアザミ (Morita *et al.* 1973) からは今回検出することができなかった。

Cirsimarin (cirsimaritin 4′-*O*-glucoside, Fig. 3)：チシマアザミから得られた淡黄色針状晶のメタノール溶液に各種試薬を添加しての吸収極大の移動は pectolinarin の場合と同じく 5-位に遊離の水酸基をもち，7, 4′-位の水酸基が置換されたフラボンの性質を示した (Table 2)。しかしながら，酸加水分解生成物の吸収スペクトル特性は pectolinarin や linarin とは異なって 5, 4′-位の遊離水酸基の存在を示し，遊離の糖として glucose のみが検出された。したがって，もとの配糖体は 7-位ではなく 4′-位に glucose が結合しているものと推定される。さらに ^{1}H-NMR では2つのメトキシル基の存在 (δ3.79 と δ3.92, 2×3H, singlets) と H-6 の欠失 (δ6.50 付近の singlet の欠失) が観察された。以上の点から，この配糖体は 4′-位に glucose を結合し，7-位に加えて 6-位にもメトキシル基をもつフラボンと同定された。これは以前にハマアザミ (*C. maritimum* Makino) とオオノアザミ (*C. tanakae* Matsum. subsp. *aomorense* Kitam.) で報告された cirsimarin (5, 4′-dihydroxy-6, 7-dimethoxyflavone 4′-*O*-glucoside, 森田・清水 1963, 森田ら 1964) と同一のものであり，今回チシマアザミからも新たに検出された。

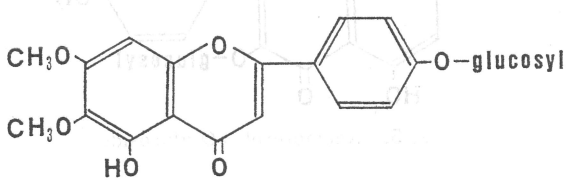

Fig. 3. Cirsimarin.

Luteolin 7-*O*-glucoside (Fig. 4)：タチアザミから得られたこの化合物を酸加水分解するとアグリコンと1種類の糖とが生成される。これらは基準標品との直接の co-PC によって luteolin および glucose と同定された (Table 3)。また，もとの配糖体のスペクトル特性は 5, 3′, 4′-位の遊離水酸基の存在と 7-位の水酸基の置換を示した (Table 2)。以上のことから，この配糖体を luteolin 7-*O*-glucoside と推定して，基準標品との直接のクロマトグラフで比較したところ両者は完全に一致した。

この luteolin 7-*O*-glucoside はアザミ属では従来，テリアザミ (*C. lucens* Kitam.)，ギョウジャアザミ (*C. gyojanum* Kitam.)，ヒメアザミ (*C. buergeri* Miq.)，ハクサンアザミ (*C. matsumurae* Nakai)，ケハクサンアザミ (*C. matsumurae* Nakai var. *pubescens* Kitam.)，ツクシア

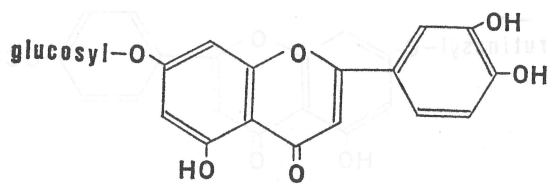

Fig. 4. Luteolin 7-*O*-glucoside.

ザミ (*C. suffultum* (Maxim.) Matsum.), ヨシノアザミ (*C. nipponicum* (Maxim.) Makino var. *yoshinoi* (Nakai) Kitam.), ヤクシマアザミ (*C. yakushimense* Masam.) から発見されており (Morita *et al.* 1973, 中沖・森田 1960, 森田ら 1964, 1965, 森田 1976), 今回さらにタチアザミでも検出され, このフラボノイドがアザミ属の中で pectolinarin とともに, 最も普遍的なものの一つであることが判った。

Luteolin 4′-*O*-rhamnosylglucoside?: luteolin 7-*O*-glucoside とともにタチアザミから得られたこの配糖体は酸加水分解によって luteolin, glucose および rhamnose を生成する。またもとの配糖体の吸収スペクトルの移動は 5,7-位の遊離水酸基の存在と 4′-位の水酸基の置換を示す (Table 2) ので, glucose と rhamnose の両方あるいはどちらかが luteolin の 4′-OH に結合しているものと考えられる。しかしながら, 吸収スペクトルの移動からは 3′-位の水酸基が遊離の状態なのか, または置換されているのかは判明しない。以上からこの配糖体は luteolin 4′-*O*-rhamnoglucoside, あるいは 3′,4′-*O*-rhamnogluco-side と推定されたが詳細な構造については現在なお検討中である。

Kaempferol 3-*O*-glucoside (Fig. 5): このフラボノイドの各種試薬を添加しての吸収スペクトルの移動は 5,7- および 4′-位の遊離水酸基の存在を示した (Table 2, Mabry *et al.* 1970)。また, 加水分解生成物として kaempferol と glucose が得られた。以上の点からこれを kaempferol 3-*O*-glucoside と推定して, 基準標品との co-PC を行なったところ両者は完全に一致した。

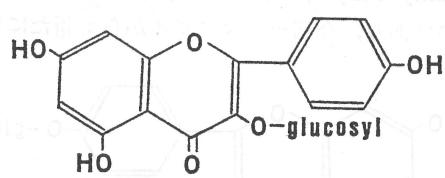

Fig. 5. Kaempferol 3-*O*-glucoside.

この配糖体は今まで多くの植物で報告されているが, アザミ属からは全く知られていなかった。今回初めてカツラカワアザミ, サワアザミ, オハラメアザミおよびトネアザミから分離・同定された。

アザミ属におけるフラボノイド成分の特殊性

今までアザミ属で検出されたフラボノイドはほとんどがフラボンであり, 特に cirsimarin, pectolinarin, cirsilineol 4′-*O*-glucoside (5,4′-dihydroxy-6,7,3′-trimethoxyflavone 4′-*O*-glucoside), cirsiliol 4′-*O*-glucoside (5,3′,4′-trihydroxy-6,7-dimethoxyflavone 4′-*O*-glucoside) のように比較的多くのメトキシル基をもつものが多い。しかもこれらが微量ではなく, 主要成分として出現することが特徴とされる (Table 4)。一方, フラボノールの報告は少なく, 北米のワイオミング州のいくつかのアザミ属植物, 例えば *Cirsium subinveum* Rydb. などで3種類の quer-

Table 4. Flavonoid profile of *Cirsium* species obtained from this experiment

Taxa in the genus *Cirsium*	Flavonoids	
	Major	Minor
C. microspicatum (アズマヤマアザミ)	pectolinarin	
C. kamtschaticum subsp. *pectinellum* (エゾノサワアザミ)	〃	linarin
C. japonicum (ノアザミ)	〃	〃
C. lucens var. *opacum* (カツラカワアザミ)	〃	linarin and kaempferol 3-glucoside
C. microspicatum var. *kiotoense* (オハラメアザミ)	〃	〃
C. nipponicum var. *incomptum* (トネアザミ)	〃	〃
C. yezoense (サワアザミ)	〃	〃
C. kamtschaticum (チシマアザミ)	cirsimarin	
C. inundatum (タチアザミ)	luteolin 7-glucoside	luteolin 4′-rhamnoglucoside ?

cetin 3-*O*-diglycoside が知られている (Gardner 1974) ほかは，一般的には別属とされる (北村 1981)，エゾノキツネアザミ (*Breea setosa* (Bieb.) Kitam.=*Cirsium arvense* Scop. var. *setosum* Ledeb.) から quercetin 3-*O*-rutinoside が (森田ら 1964)，*Carduus lanceolatus* L. (=*Cirsium lanceolatum* (L.) Hill) から quercetin 3-*O*-glucoside, 3-*O*-galactoside および kaempferol 3-*O*-glucoside が検出されている (McGowan and Wallace 1972) のみである。

日本産のアザミ (Genus *Cirsium*) では今までにフラボノールの報告はなく，今回はじめて4種 (Table 4) からその存在 (kaempferol 3-*O*-glucoside) が明らかとなったことは類縁関係を知るうえで興味深い。今後も多くの種について分析を行ない，フラボノールの属内分布とフラボン組成との関係を追求する予定である。

謝　　辞

本研究の実施にあたって終始便宜を賜わった(財)進化生物学研究所理事長近藤典生博士ならびに研究のご指導を頂いた同研究所主任研究員林孝三博士に篤く感謝の意を表する。また，植物材料の収集と同定をお願いした東京大学総合研究資料館植物部門上野達也氏，NMR スペクトルの測定をお願いした富山医科薬科大学川崎勝博士，および本論文作成にあたって校閲の労を賜った国立科学博物館筑波実験植物園園長黒川道博士にも併せて謝意を表する。

Summary

In our series of flavonoid survey in Japanese *Cirsium* species, the flavonoid components appearing in the leaves of *C. lucens* Kitam. var. *opacum* Kitam., *C. nipponicum* (Maxim.) Makino var. *incomptum* (Franch. et Savat.) Kitam., *C. kamtschaticum* Ledeb. subsp. *pectinellum* (A. Gray) Kitam., *C. japonicum* DC., *C. microspicatum* Nakai var. *kiotoense* Kitam., *C. yezoense* (Maxim.) Makino and *C. inundatum* Makino were isolated and identified (cf. Table 4). Among six kinds of flavonoid glycosides which were obtained in crystalline state or as purified solutions in this experiment, pectolinarin (5, 7-dihydroxy-6, 4′-dimethoxyflavone 7-*O*-rutinoside) was found in six taxa as a major component together with a minor amount of linarin (5, 7-dihydroxy-4′-methoxyflavone 7-*O*-rutino-

side), while *C. microspicatum* contained pectolinarin alone as an exception. Cirsimarin (5, 4′-dihydroxy-6, 7-dimethoxyflavone 4′-*O*-glucoside) was present in *C. kamtschaticum*, while two kinds of luteolin glycosides 〔7-*O*-glucoside and 4′-*O*-rhamnoglucoside (?)〕 were present in *C. inudatum*. And, kaempferol 3-*O*-glucoside was found in four taxa, *C. lucens* var. *opacum*, *C. yezoense*, *C. microspicatum* var. *kiotoense* and *C. nipponicum* var. *incomptum*, whereas no flavonol has been detected in Japanese *Cirsium* species, excepting *C. arvense* (Morita *et al.* 1964) which is now transferred to the genus *Breea*.

文　　献

Gardner, R. C., 1973. Acacetin-7-*O*-rutinoside and pectolinarin from *Cirsium coloradense*. Phytochemistry 12: 223.

————, 1974. Systematics of *Cirsium* (Compositae) in Wyoming. Madroño 22: 239–249.

林　孝三・岩科　司・川崎　勝・大谷俊二, 1984. ヒメシャガ *Iris gracilipes* の花のフラボノイド成分. 進化生研研究報告 2: 75–83.

北村四郎, 1981. キク科 Compositae (Asteraceae). p. 212–220. 佐竹ら（編）, 日本の野生植物Ⅲ. 草本合弁花類. 平凡社, 東京.

Lin, C.-N., M. Arisawa, M. Shimizu and N. Morita, 1978. The constituents of *Cirsium japonicum* DC. var. *takaoense* Kitamura. Isolation of two new flavonoids, cirsitakaoside (IV) and cirsitakaogenin (VI). Chem. Pharm. Bull. 26: 2036–2039.

Mabry, T. J., K. R. Markham and M. B. Thomas, 1970. The Systematic Identification of Flavonoids. p. 35–61. Springer-Verlag, Berlin.

Markham, K. R., 1982. Techniques of Flavonoid Identification. p. 37–51. Academic Press, London.

McGowan, S. G. and J. W. Wallace, 1972. Flavonoids and phenolic acids from *Cirsium lanceolatum*. Phytochemistry 11: 1503–1504.

森田直賢・清水岑夫, 1963. 薬用資源の研究（第21報）. 日本産あざみ属植物の Flavonoid について　その3. はまあざみの葉の成分について. 薬学雑誌 83: 615–618.

————・福田昌子・清水岑夫, 1964. 日本産あざみ属植物の Flavonoid について（その4）. おはらめあざみ, もりあざみ, しまあざみ, はくさんあざみ, やくしまあざみ, ひめあざみ, よしのあざみ, おいらんあざみ, おおのあざみ, えぞのきつねあざみの葉の成分について（薬用資源の研究 第23報）. 生薬学雑誌 18: 9–11.

————・————・————, 1965. 日本産あざみ属植物の Flavonoid について（その5）. てりはあざみ, ぎょうじゃあざみ, びっちゅうあざみ, きせるあざみの葉の成分について（薬用資源の研究　第25報）. 生薬学雑誌 19: 8–10.

Morita, N., M. Shimizu and M. Arisawa, 1973. Two new flavone glycosides from *Cirsium lineare*. Phytochemistry 12: 421–423.

森田直賢, 1976. 植物の分類と成分の関連性について. —特にフラボノイドの Chemotaxonomy への応用について—. 化学教育 22: 475–493.

中沖太七郎・森田直賢, 1959. 薬用資源の研究（第13報）. 日本産あざみ属植物の Flavonoid について　その1. あずまやまあざみ, たてやまあざみ, のあざみ, ししあざみ, ふじあざみの葉の成分について. 薬学雑誌 79: 1338–1340.

————・————, 1960. 薬用資源の研究（第14報）. 日本産あざみ属植物の Flavonoid について　その2. かがのあざみ, たちあざみ, けはくさんあざみの葉の成分について. 薬学雑誌 80: 1296–1297.

下郡山正巳, 1980. 黄色系フラボノイド（フラボン, フラボノール, オーロン, カルコン類）. p. 174–182. 林　孝三（編）, 植物色素. 養賢堂, 東京.

Wagner, H., L. Hörhammer und W. Kirchner, 1960. Über weitere Vorkommen von Pectolinarin und Linarin in Pflanzenreich I. Mitteilung über Compositen- und Papilionaceenflavone. Arch. Pharm. 293: 1053–1062.

Wallace, J. W. and B. A. Bohm, 1971. Cirsimaritin-4′-*O*-rutinoside, a new flavone glycoside from *Cirsium brevistylum*. Phytochemistry 10: 452–454.

————, 1974. Tricin-5-*O*-glucoside and other flavonoids of *Cirsium arvense*. Phytochemistry 13: 2320–2321.