

Chart 2 Known compounds isolated from *Impatiens balsamina* (2)

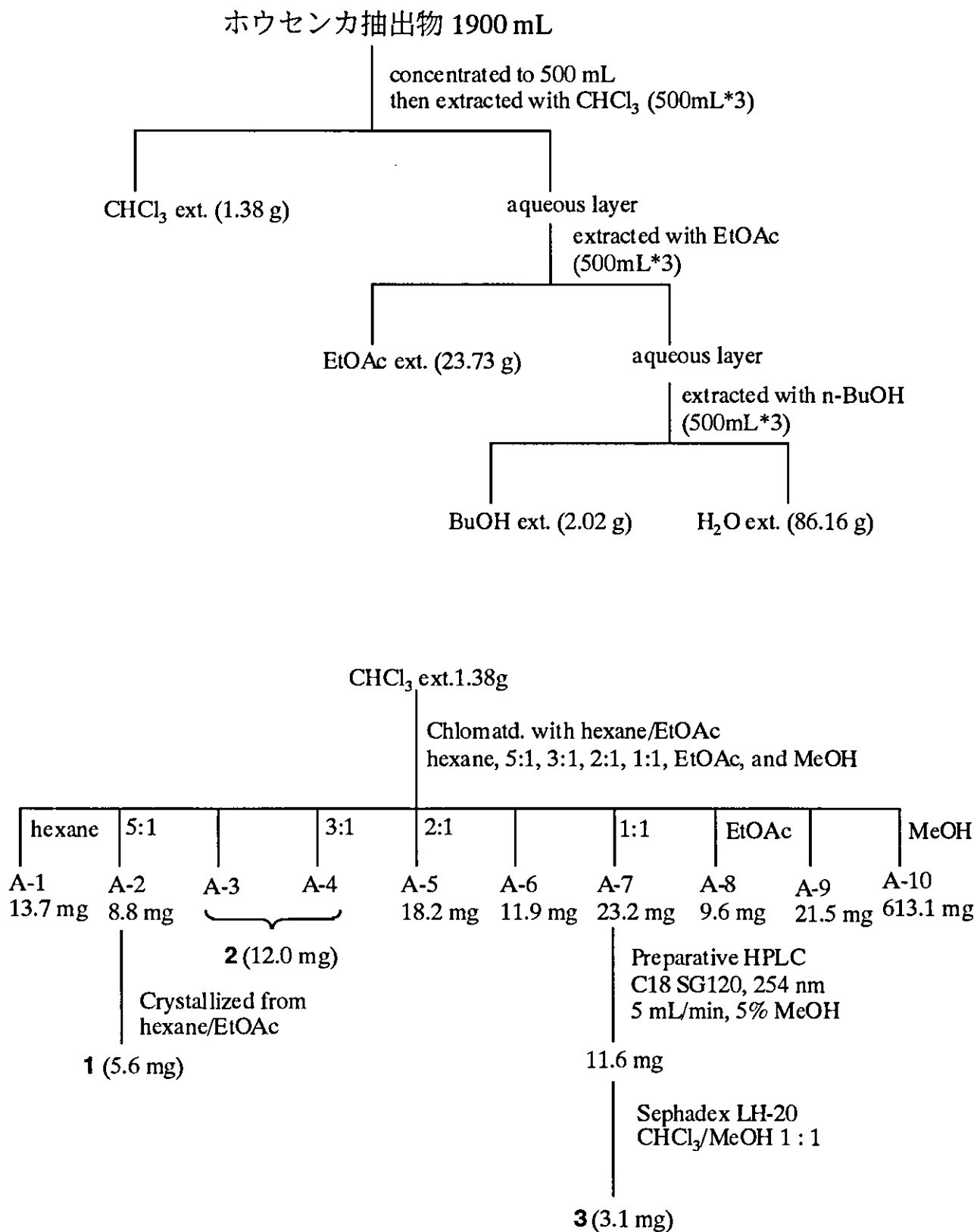


Chart 3. Isolation of compounds from *Impatiens balsamina* (1)

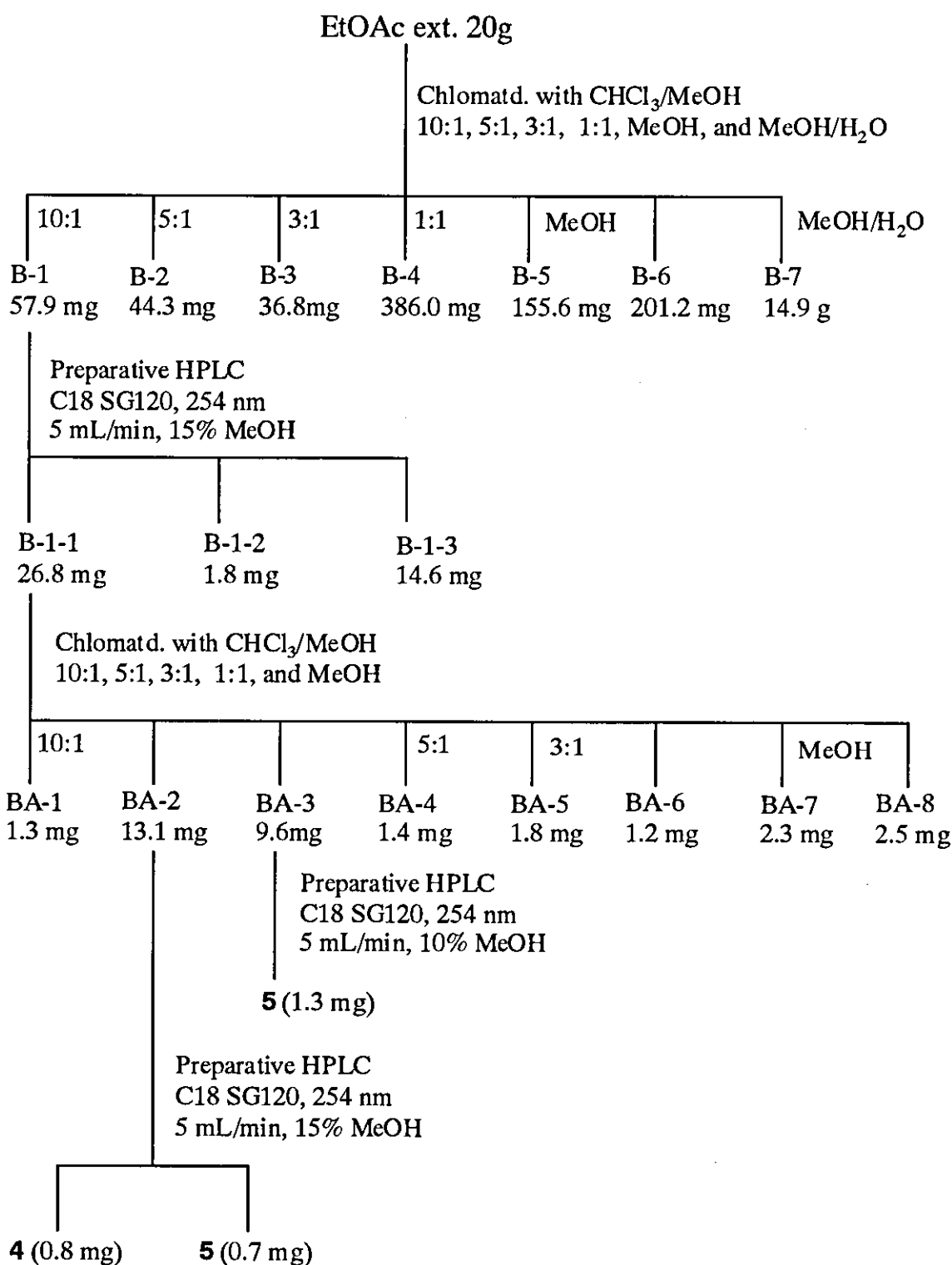


Chart 4. Isolation of compounds from *Impatiens balsamina* (2)

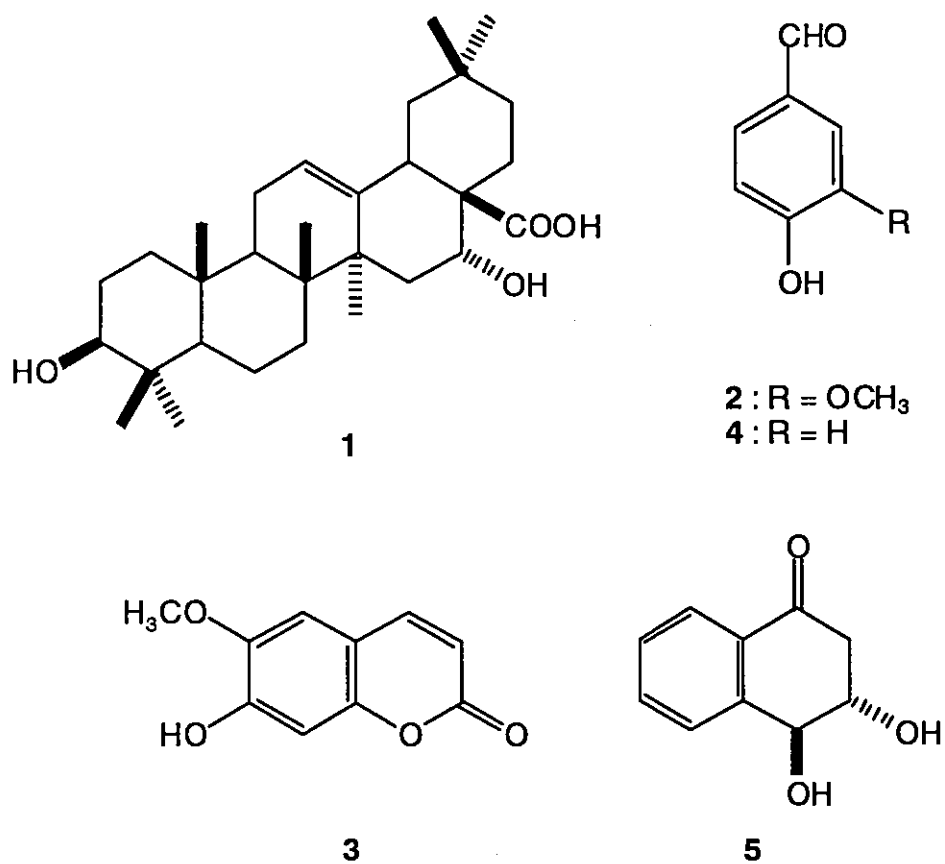


Chart 5. Chemical structure of compounds (1-5)

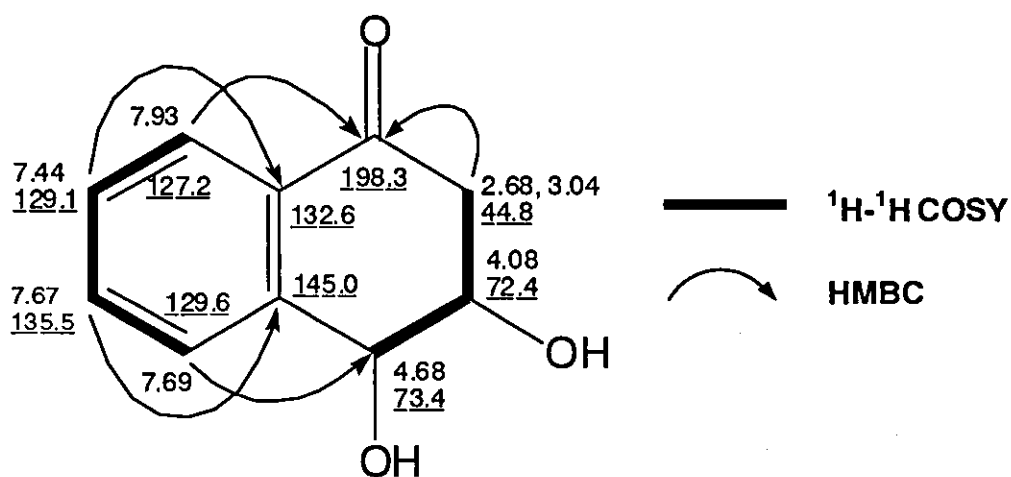


Fig. 1 ¹H-¹H and long-range ¹³C-¹H correlations of 5

厚生労働科学研究費補助金(食品の安全性高度化推進研究事業)
既存添加物の安全性確保上必要な品質問題に関する研究

平成 16 年度分担研究報告書
ユーカリ葉抽出物の成分に関する研究

分担研究者 合田幸広 国立医薬品食品衛生研究所 生薬部長

研究要旨 既存添加物「ユーカリ葉抽出物」の規格作成に関する基礎的研究を行い、同製品中に含有される化合物の化学構造を NMR 及び FAB-MS を用いて解析し、主化合物として、没食子酸, Quercetin 3-O-β-D-glucuronide, Kaempferol 3-O-β-D-glucuronide, grandinol 類縁新規配糖体及び macrocarpal I を含むことを明らかにした。

研究協力者

川原信夫 (国立医薬品食品衛生研究所 生薬部)
酒井信夫 (国立医薬品食品衛生研究所 生薬部, 現
千葉大学大学院薬学研究院)

A. 研究目的

「ユーカリ葉抽出物」は、既存添加物名簿収載品目リストに、「フトモモ科ユーカリ (*Eucalyptus globulus* LABILL) の葉より、水蒸気蒸留して得られたもの、又はエタノールで抽出して得られたものである。有効成分はβ-ジケトン類である。」と記載されている(既存添加物名簿番号, 456)。基原植物であるユーカリノキ (*Eucalyptus globulus* Labill., 英名: Tasmanian Blue Gum) はオーストラリア原産で、世界各地の温暖な地域で栽培される常緑高木である。薬効としては、葉の成分が抗菌作用、駆虫作用、去痰作用が示される他に、関節痛、陽炎、火傷、湿疹などに対する抗炎症作用も認められている。食品添加物としての用途は、油脂系食品への酸化防止剤と考えられる。主成分と考えられるエラグ酸は、「ユーカリ葉抽出物」と

別途に食品添加物として登録され(既存添加物名簿番号, 56)、果実などの天然食品中に常在成分として含有されている。本研究では、公的な成分規格のない既存添加物「ユーカリ葉抽出物」の規格作成に関する基礎的検討を行うため、市販「ユーカリ葉抽出物」製品を入手し、昨年度に引き続き、主成分に関する研究を行ったので報告する。

B. 研究方法

試料及び試薬 市販「ユーカリ葉抽出物」は日本食品添加物協会より入手した。メタノールは MERCK 製の HPLC 用を、水は RO 水を更に Milli-Q (日本ミリポア製) により精製して得られた超純水を用いた。オープンカラムの担体は、三菱化学製 DIAION HP-20 (HP-20) を用いた。NMR 溶媒は Dimethyl-*d*₆ Sulfoxide 99.9% (Isotec 製) 及び Pyridin-*d*₅ 99.8% (MERCK 製) を用いた。その他の試薬は、全て試薬特級品を用いた。本研究において、動物由来試料を用いた実験は行わず、倫理面で大きな支障となる問題は無いと考えられる。

装置及び測定条件 HPLC は島津製作所製 Shimadzu LC-10AT system (ポンプ: LC-10ATVP x 2, 紫外可視検出器: SPD-6A, カラムオープン: Water Bath Incubator BT-22) に、インテグレータとして Hitachi Chromato Integrator D-2500 を接続したものを用い、下記条件で測定した。

カラム: LiChrosphere 100 RP-18 (5 mm, 4 x 250 mm, Merck 社製), 移動相 A: 5%酢酸, 移動相 B: メタノール, リニア溶出グラジエント: 0→50%B (0→30 分); 50→85%B (30→35 分); 85→85%B (35→40 分); 85→90%B (40→50 分), 90→100%B (50→55 分); 100→100%B (55→70 分), 流速: 1.0 mL/min, カラム温度: 40°C, 検出波長: 紫外 270 nm.

NMR は, JEOL JNM-ECP600 を用いた. ¹H-及び ¹³C-NMR のケミカルシフト値は 35°C 測定における *d* 溶媒ピーク (Dimethyl-*d*₆ Sulfoxide: *d*¹H 2.50, *d*¹³C 39.5, Pyridin-*d*₅: *d*¹H 8.71 / 7.55 / 7.19, *d*¹³C 149.9 / 135.5 / 123.5) に対する *d* 値 (ppm) で示した. Chemical Shift Correlation Spectroscopy (COSY), Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (NOESY), Heteronuclear Multiple Quantum Coherence (HMQC), Heteronuclear Multiple Bond Correlation (HMBC) スペクトルの測定には, 磁場勾配システムを用いた.

MS は, JEOL JMS-AX500 を用い, FAB イオン化, ポジティブモードで測定した. マトリックスには glycerol, *m*-Nitrobenzyl alcohol を用いた.

化合物の単離 「ユーカリ葉抽出物」粉末 100 g を *n*-ヘキサン, 酢酸エチル, *n*-ブタノールで順次抽出した. 得られた *n*-ブタノール抽出液及び酢酸エチル抽出液を濃縮した後, HP-20 カラム (60 x 350 mm) に供し, 0~100% のメタノール濃度勾配で溶出させて分画した (Fig. 1). 分取 HPLC は下記条

件で測定した.

カラム, Inertsil ODS-3 (20 mm i. d. x 250 mm); 移動相, 60~90% メタノール (5% 酢酸含有); 流速, 9.5~12 mL/min, カラム温度, 40 °C, 検出波長: 紫外 270 nm.

カラム, LiChrosphere 100 RP-18 (5 mm, 4 x 250 mm, Merck 社製), 移動相, 60~90% メタノール (5% 酢酸含有); 流速: 1.0 mL/min, カラム温度: 40°C, 検出波長: 紫外 270 nm.

C. 研究結果

「ユーカリ葉抽出物」のメタノール抽出物を HPLC に供したところ, A~E の主ピークが確認された (Fig. 2). それらのうち化合物 A は, 没食子酸標準品のピークと保持時間が一致した. 更に各種 2 次元 NMR の測定により没食子酸であることを確認した.

化合物 B は, エラグ酸標準品のピークと保持時間が一致し, LC/MS で M+H に対応する 303 のピークが観測されたこと, その HRMS で推定分子式 C₁₁H₁₀O₆ が得られたこと, また文献にエラグ酸が主成分との報告があったことから, 前年度エラグ酸と推定した. しかし今回, このピークの単離精製を行い, NMR 及び FAB-MS を用いて構造を詳細に解析したところ. その結果, [M+Na]⁺ に対応する *m/z* 501 を与え, 推定組成式 C₁₁H₁₀O₇ を導き, Quercetin の 3 位にグルクロン酸が結合した構造であることが明らかとなった. 従って, 昨年度の同定したものは, 微量含まれるエラグ酸かその異性体である可能性が高い.

また, 化合物 C は製品ロット間で様々な含有率を示したが, [M+H]⁺ に対応する *m/z* 463, [M+Na]⁺ に対応する *m/z* 485 を与え, 推定組成式 C₁₁H₁₀O₁₁ を導き, Kaempferol の 3 位にグルクロン酸が結合した構造と同定した.

化合物 D は, FAB-MS を用いて質量分析した結果, $[M+Na]^+$ に対応する m/z 421, $[M+K]^+$ に対応する m/z 437, $[M-glc+H]^+$ に対応する m/z 237 を与え, 推定組成式 $C_{11}H_{16}O_7$ を導き, 配糖体であることが示唆された. 更に, 各種 2 次元 NMR の詳細な検討によって, grandinol の類縁体で 3 位にグルコースが一分子結合した構造であることが明らかとなった. なお, 化合物 D は新規化合物であるため, 比旋光度及び赤外吸収スペクトルを分析し, それぞれの測定値として $[\alpha]_D^{25} = +19.0^\circ$ (c 1.0, MeOH), IR (KBr) ν_{max} 3357, 2928, 1715, 1624, 1434, 1383, 1286, 1154 cm^{-1} を得た.

また, 化合物 E は, FAB-MS を用いて質量分析した結果, $[M+Na]^+$ に対応する m/z 513, $[M+K]^+$ に対応する m/z 529 を与え, 推定組成式 $C_{18}H_{14}O_7$ を導いた. 更に各種 2 次元 NMR の詳細な分析によって, Osawa らによってユーカリ葉より単離の報告がある macrocarpal I と同定した. 以上, 化合物 A~E の化学構造を Fig. 3 に示す.

化合物 A: Gallic acid. pale yellow grease; $C_7H_6O_5$, $mw=170$. UV (MeOH) λ_{max} 274 nm.

1H -NMR [measured at 600 MHz, Dimethyl- d_6 Sulfoxide]: d 6.92 (2H, *s*, H-2 and H-6).

^{13}C -NMR [measured at 150 MHz, Dimethyl- d_6 Sulfoxide]: d 109.3 (C-2 and C-6), 121.2 (C-1), 138.5 (C-4), 146.0 (C-3 and C-5), 168.0 (C-7).

化合物 B: Quercetin 3-*O*- β -D-glucuronide. pale yellow grease; $C_{21}H_{18}O_{13}$, $mw=478$. UV (MeOH) λ_{max} 207 nm. MS (FAB, positive mode), m/z : 501 $[M+Na]^+$. 1H -NMR [measured at 600 MHz, Dimethyl- d_6 Sulfoxide]: d 3.27 (H, *m*, H-5"), 3.28 (H, *m*, H-3"), 3.31 (H, *m*, H-2"), 3.50 (H, *m*, H-4"), 5.37 (H, *d*, $J=7.14$, H-1"), 6.21 (H, *s*, H-6), 6.41 (H, *s*, H-8), 6.83 (H, *d*, $J=8.52$,

H-2'), 7.48 (H, *dd*, $J=1.92, 8.22$, H-6'), 7.92 (H, *brs*, H-5'). ^{13}C -NMR [measured at 150 MHz, Dimethyl- d_6 Sulfoxide]: d 72.1 (C-2"), 74.6 (C-3"), 75.7 (C-4"), 76.8 (C-5"), 94.2 (C-8), 99.4 (C-6), 102.7 (C-1"), 104.4 (C-10), 115.9 (C-2'), 117.6 (C-5'), 121.2 (C-1'), 121.7 (C-6'), 134.2 (C-3), 145.4 (C-3'), 149.1 (C-4'), 157.0 (C-9), 157.5 (C-2), 161.7 (C-5), 164.9 (C-7), 171.0 (C-6"), 178.0 (C-4).

化合物 C: Kaempferol 3-*O*- β -D-glucuronide. pale yellow grease; $C_{21}H_{18}O_{17}$, $mw=462$. UV (MeOH) λ_{max} 206 nm. MS (FAB, positive mode), m/z : 463 $[M+H]^+$, 485 $[M+Na]^+$. 1H -NMR [measured at 600 MHz, Dimethyl- d_6 Sulfoxide]: d 3.23 (H, *m*, H-3"), 3.26 (H, *m*, H-5"), 3.33 (H, *m*, H-2"), 3.52 (H, *m*, H-4"), 5.48 (H, *d*, $J=7.44$, H-1"), 6.20 (H, *s*, H-6), 6.42 (H, *s*, H-8), 6.88 (2H, *d*, $J=8.82$, H-3' and H'-5), 8.04 (2H, *d*, $J=8.76$, H-2' and H'-6). ^{13}C -NMR [measured at 150 MHz, Dimethyl- d_6 Sulfoxide]: d 72.1 (C-2"), 74.5 (C-3"), 76.2 (C-4"), 76.5 (C-5"), 94.3 (C-8), 99.4 (C-6), 101.7 (C-1"), 104.5 (C-10), 115.7 (C-3' and 5'), 121.2 (C-1'), 131.5 (C-2' and C-6'), 133.7 (C-3), 156.9 (C-2 and C-9), 160.6 (C-4'), 161.7 (C-5), 164.9 (C-7), 170.7 (C-6"), 177.8 (C-4).

化合物 D: pale yellow grease; $C_{11}H_{16}O_7$, $mw=398$. $[\alpha]_D^{25} = +19.0^\circ$ (c 1.0, MeOH). UV (MeOH) λ_{max} 210 nm. IR (KBr) ν_{max} 3357, 2928, 1715, 1624, 1434, 1383, 1286, 1154 cm^{-1} . MS (FAB, positive mode), m/z : 421 $[M+Na]^+$, 437 $[M+K]^+$. 1H -NMR [measured at 600 MHz, Dimethyl- d_6 Sulfoxide]: d 1.05 (6H, *d*, $J=6.6$, H₃-10 and H₃-11), 2.13 (3H, *s*, H₃-13), 2.40 (1H, *q*, $J=6.6$, H-9), 3.09 (1H, *m*, H-3'), 3.24 (1H, *t*, $J=8.76$, H-5'), 3.33 (1H,

m, H-2'), 3.42 (1H, *t*, $J=5.22$, H-6' a), 3.51 (1H, *m*, H-4'), 3.59 (1H, *d*, $J=11.58$, H-6' b), 4.55 (1H, *d*, $J=7.68$, H-1'), 6.41 (1H, *d*, $J=16.2$, H-7), 6.53 (1H, *dd*, $J=6.84$, 16.2). $^{13}\text{C-NMR}$ [measured at 150 MHz, Dimethyl-*d*₆ Sulfoxide]: δ 10.1 (C-13), 23.2 (C-10 and C-11), 32.8 (C-9), 61.6 (C-6'), 70.4 (C-4'), 74.6 (C-2'), 76.9 (C-5'), 77.6 (C-3'), 105.8 (C-1'), 109.4 (C-2), 109.7 (C-6), 111.3 (C-4), 116.9 (C-7), 141.8 (C-8), 157.1 (C-3), 160.5 (C-1), 162.8 (C-5), 195.4 (C-12).

化合物 E: Macrocarpal I. pale yellow grease; $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_7$, $\text{mw}=490$. MS (FAB, positive mode), m/z : 513 [M+Na]⁺, 529 [M+K]⁺. $^1\text{H-NMR}$ [measured at 600 MHz, Pyridin-*d*₅]: δ 0.95 (3H, *d*, $J=6.3$, H₃-13'), 1.06 (3H, *d*, $J=6.36$, H₃-12'), 1.25 (3H, *s*, H₃-14), 1.27 (3H, *s*, H₃-15), 1.36 (1H, *m*, H-9a), 1.39 (3H, *s*, H₃-12), 1.41 (3H, *s*, H₃-13), 1.49 (1H, *m*, H-6b), 1.53 (1H, *m*, H-2b), 1.58 (1H, *m*, H-8b), 1.64 (1H, *m*, H-7), 1.73 (1H, *dd*, $J=1.92$, 12.36, H-5), 1.75 (1H, *d*, $J=13.2$, H-1), 1.91 (1H, *dd*, $J=3.3$, 14.82, H-3a), 1.93 (1H, *brd*, $J=13.2$, H-8a), 2.04 (1H, *d*, $J=12.6$, H-3b), 2.19 (1H, *dd*, $J=2.76$, 13.74, H-2a), 2.41 (1H, *d*, $J=12.36$, H-9b), 2.72 (1H, *d*, $J=10.98$, H-6a), 2.74 (2H, *dd*, $J=2.74$, 11.8, H₂-10'), 3.90 (1H, *ddd*, $J=5.5$, 6.1, 11.6, H-9'), 10.52 (CHO, *s*, H-8'), 10.53 (CHO, *s*, H-7'). $^{13}\text{C-NMR}$ [measured at 150 MHz, Pyridin-*d*₅]: δ 16.0 (C-14), 22.1 (C-12'), 22.7 (C-6), 23.5 (C-15), 23.7 (C-8), 24.6 (C-13'), 25.3 (C-2), 27.5 (C-11'), 27.8 (C-12), 28.1 (C-13), 31.5 (C-9'), 39.9 (C-10), 43.4 (C-9), 44.8 (C-10'), 45.5 (C-3), 50.5 (C-7), 55.2 (C-1), 57.3 (C-5), 71.1 (C-4), 71.7 (C-11), 106.3 (C-6'), 107.8 (C-4'),

107.9 (C-2'), 172.0 (C-3' and C-5'), 173.4 (C-1'), 191.3 (C-7'), 191.5 (C-8').

D. 考察

「ユーカリ葉抽出物」は、既存添加物収載品目リストに酸化防止剤として、「フトモモ科ユーカリ (*Eucalyptus globulus* LABILL)の葉より、水蒸気蒸留して得られたもの、又はエタノールで抽出して得られたものである。有効成分はβ-ジケトン類である。」と記載されている。また、これまでの同植物中の二次代謝物の研究においては、Fig.4 に示す没食子酸、エラグ酸、macrocarpal 類の存在が報告されている。他方、本研究に用いた「ユーカリ葉抽出物」からは、主化合物として、没食子酸、macrocarpal 類、フラボノール配糖体等が単離されたものの、エラグ酸は、単離されなかった。植物体に含有される抗酸化活性を示す二次代謝物は多岐に渡る。酸化防止剤としての食品添加物の用途を踏まえると、本研究で同定された化合物群の抗酸化能を測定し、同食品添加物中の活性本体を解明することが、今後の検討課題であると考えられた。

E. 結論

既存添加物「ユーカリ葉抽出物」製品に含まれる主化合物として没食子酸、Quercetin 3-*O*-β-D-glucuronide, Kaempferol 3-*O*-β-D-glucuronide, grandinol 類縁新規配糖体及びmacrocarpal I が含まれることを明らかにした。

F. 健康危機情報

特になし。

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

H. 知的所有権の取得状況

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

参考文献

Y. Amakura, Y. Umino, S. Tsuji, H. Ito, T. Hatano, T. Yoshida and Y. Tonogai, *Food Chemistry*, **77**, 47-56 (2002).

Y. Yamakoshi, M. Murata, A. Shimizu and S. Homma, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 1570-1576 (1992).

W. D. Crow, T. Osawa, D. M. Paton and R. R. Willing, *Tetrahedron Lett.*, **12**, 1073-1074 (1977).

K. Osawa and H. Yasuda, *J. Nat. Prod.* **59**, 823-827 (1996).

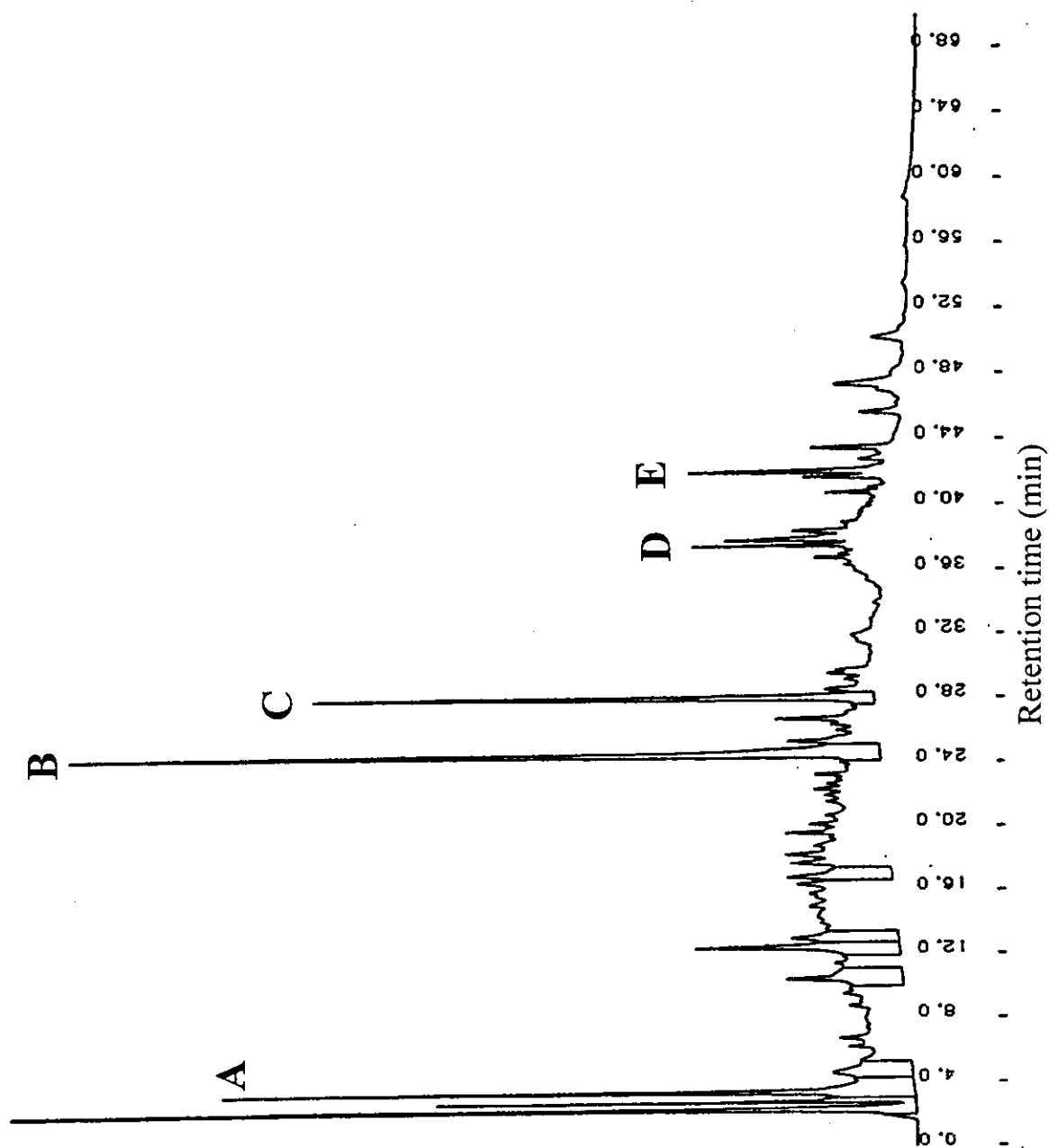
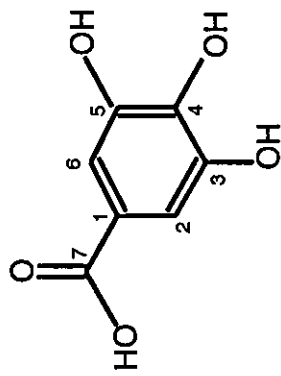
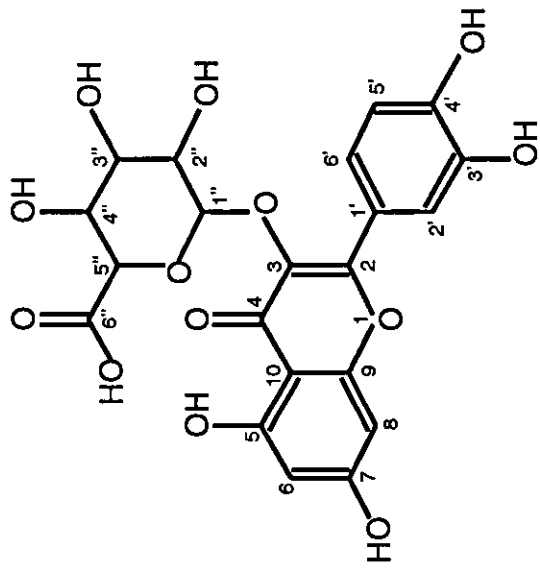


Fig. 2 Chromatogram of methanol extract of commercial Eucalyptus leaf



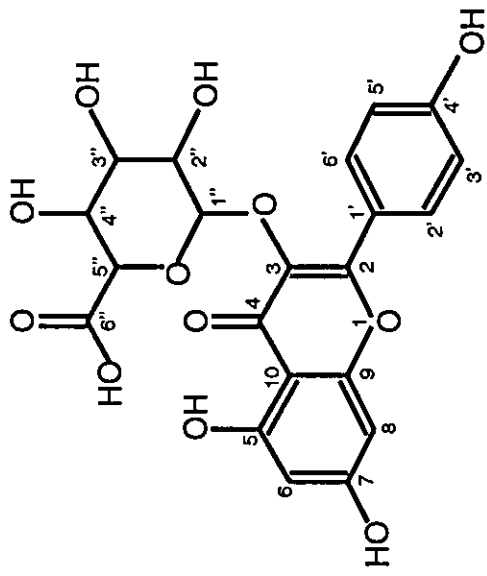
compound A

Gallic acid



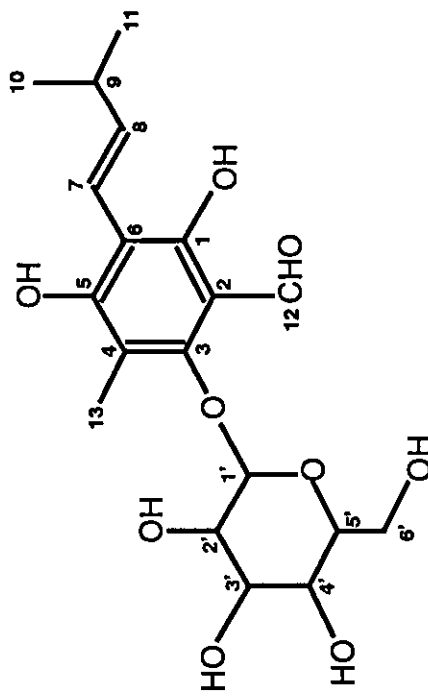
compound B

Quercetin 3-O-β-D-glucuronide

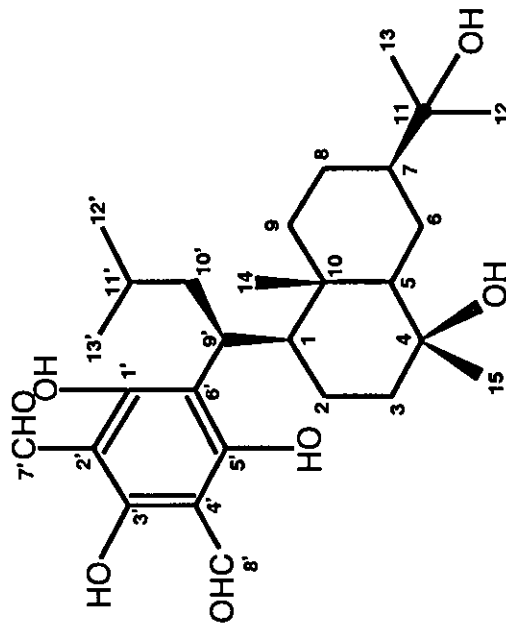


compound C

Kaempferol 3-O-β-D-glucuronide



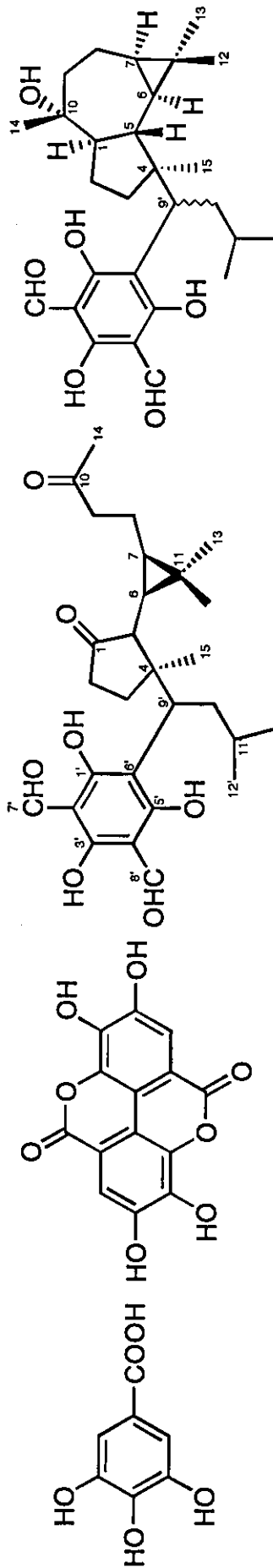
compound D



compound E

Macrocarpal I

Fig. 3 Chemical structures of compound A-E

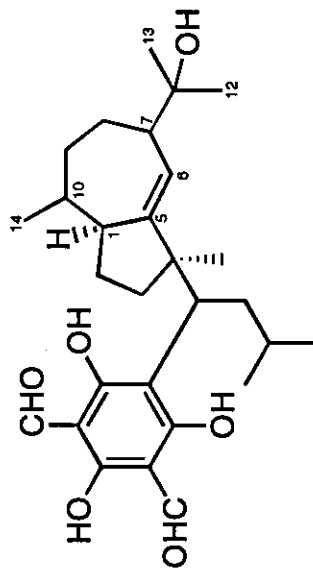


Gallic acid

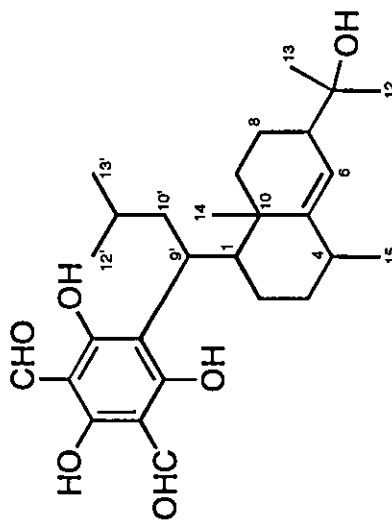
Ellagic acid

Eucalyptone

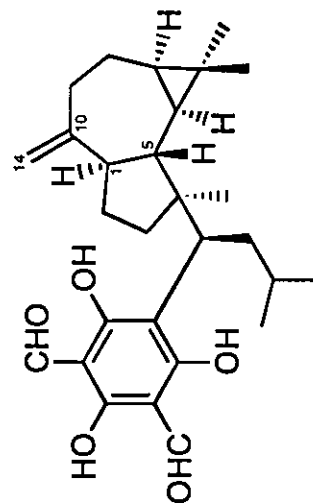
Macrocarpal A (9'β-isobutyl)
Macrocarpal B (9'α-isobutyl)



Macrocarpal D



Macrocarpal E



Macrocarpal C

Fig. 4 Chemical structures of compounds from Eucalyptus leaf extract

厚生労働科学研究費補助金（食品の安全性高度化推進研究事業）
既存添加物の安全性確保上必要な品質問題に関する研究

平成 16 年度分担研究報告書
ゴマ油不ケン化物の成分に関する研究

分担研究者 中澤 裕之 星薬科大学 薬品分析化学教室 教授

研究要旨：

既存添加物であるゴマ油不ケン化物中のゴマリグナン類のうち、セサミン及びセサモールの定量を行った。装置に液体クロマトグラフィー／質量分析計を用いて、分析法を構築し、定量分析を実施した。また、主成分であるセサモリンの含有量を文献値より推定した。

研究協力者

斉藤 貢一 星薬科大学 薬品分析化学教室
助教授

伊藤 里恵 星薬科大学 薬品分析化学教室
助手

A. 研究目的

既存添加物の安全性評価及び規格基準の設定に有用な基礎的な情報を提供するために、既存添加物中の成分を明らかにするとともに、成分の分析法を構築することが必要とされる。そこで、現在、使用されているにも関わらず、その成分等が明らかにされていない既存添加物のうち、酸化防止剤として使用されるゴマ油不ケン化物について、その含有成分を検討した。

ゴマ油不ケン化物(既存添加物名簿番号:171)はゴマの種子から得られた、セサモリンを主成分とすると報告されており、その他にゴマリグナン類として、セサモール、セサミン(Fig.1)の存在が知られている¹⁾。

本研究においては、ゴマリグナン類のうち、市販標準品の入手が可能であったセサミン及びセサモールの分析法を構築し、その定量値よりセサモリンの含有量を文献より推定することとした。

B. 研究方法

試料： 測定に供したゴマ油不ケン化物は日本食品添加物協会より提供された。

また、セサミンはSIGMAより、セサモール

はナカライテスク株式会社より購入したものを使用した。各標準品は 5mg を精密に量りとり、アセトニトリル 5mL に溶解し、1000 µg/mL 溶液を調製した。その後、適宜希釈して、各標準溶液を調製した。その他の試薬は、市販 HPLC 用を用いた。

試料前処理： 製造元で確認時に使用されている前処理法を参考に、前処理法を構築した。

その概要は、試料 1g にアセトニトリル 20 ml を加えて超音波抽出し、遠心分離後に上澄をとった。残渣にアセトニトリル 10 ml を加え、再度抽出した。上澄をあわせて、アセトニトリルで全量 50 ml に定容し、0.45 µm のメンブランフィルターを通して測定試料とした(Fig.2)。

測定条件： 測定には Agilent 1100-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC-MS) を用いた。LC-MS 条件を Table 1 に示す。1000 倍希釈した試料についてセサミン(pos.; m/z 233)及びセサモール(neg.; m/z 137)を SIM モードにより定量した。

C. 研究結果

LC-MS 条件の検討

フラグメンター電圧のピーク強度に及ぼす影響を調べたところ(Fig.3)、セサミンは 90 V、セサモールは 80 V で最大レスポンスを得た。また移動相に酢酸アンモニウム及びギ酸アンモニウムを添加したところ、酢酸アンモニウムが 0.02 % の時に、セサミン、セサモールともにピークレスポンスが最大となった(Fig.4)。さらに

セサミン,セサモールのマススペクトルを Fig.5 に示す。最適条件下において,検量線を作成したところ,セサミン,セサモール共に 10~1000 ppb の範囲で $r=0.98$ 以上の良好な直線性が得られた。

添加回収試験

分析法のバリデーションを得るため,添加回収試験を行った。試験を行うに当たり,粗セサミン溶液を調製することとした。調製にはゴマ油不ケン化物を原料とし, Fig.2 に示す試料前処理法を適用した。得られた粗セサミン溶液を添加溶液とした。調製した粗セサミン溶液のクロマトグラムを Fig.6 に示す。粗セサミン溶液中のセサミン濃度は 1615 ppm であった。粗セサミン溶液を 15 mL(セサミン量: 24.23 mg)をゴマ油不ケン化物 1 g に添加したところ,回収率は 117.8 % ($n=5$, RSD: 10.38) となった。また,セサモール 500 μg を添加した際の,セサモール回収率は 118.1 % ($n=5$, RSD: 6.46) であった (Table 2)。

実試料の測定

構築した分析法を用い,ゴマ油不ケン化物中のセサミン及びセサモールを定量したところ,それぞれ 1824.0 mg/100 g, 266.5 mg/100 g であった。Fig.7 に実試料のクロマトグラムを示す。並木らは,各ゴマ種子中のセサミン及びセサモリンの含量を調べており,セサモリン/セサミン比が 0.236~1.002 (日本の栽培品種)であると報告している²⁾。そこで,この文献をもとにセサミン換算値としてのセサモリン含量を求めたところ,430.5~1827.6 mg/100g であると推定された。平均のセサモリン/セサミン比は 0.61 であったことより,セサモリン含量は 1116.9 mg/100 g 程度であると考えられた。

さらに,ゴマ油不ケン化物の実試料クロマトグラム(DAD)の形状は,ゴマサラダ油の原油を LC-UV (290 nm)で測定した福田らの報告³⁾と近似していた。そこで, Fig.7 のダイオードアレキクロマトグラム中の 5.8 分付近のピークをセサモリンであると同定した。セサミン,セサモール及びセサモリンと同定したピークのスペクトルを Fig.8 に示す。これは報告²⁾されているセサミンの UV d_{max} (nm) 236, 287 及びセサモリンの UV d_{max} (nm) 235, 288.5 とほぼ同じであった。

D. 考察

ゴマ油不ケン化物中の主成分はセサモリンだと言われている。しかし,今回のセサミン,セサモールの定量値からセサモリンの含量を推測したところ,主成分であるはずのセサモリンよりもセサミン含量の方が高かった。製造元の規格基準でもゴマ油不ケン化物中のゴマリグナン類の分析において,ゴマ油中のリグナン類を測定した福田らの研究³⁾と同様のクロマトグラムが得られており,セサモリンよりもセサミン含量の方が高い。つまり「主成分」という言葉を,主に存在する成分だと定義すると,セサモリンを主成分とするのは適正ではない。しかし,ゴマリグナンの含量は使用するゴマの品種をはじめ,土地天候,黒ゴマ,白ゴマ,その他の栽培条件によってかなり違うという報告⁴⁾もある。さらに,セサモリン量は文献値²⁾より算出したものであったため,今後詳細な検討が望まれる。

E. 結論

セサミン及びセサモールを定量したところ,それぞれ 1824.0 mg/100 g, 266.5 mg/100 g であった。セサモール換算値としてのセサモリン含量は 1116.9 mg/100 g 程度であると推定された。このことより,ゴマ油不ケン化物中の主成分であるセサモリンよりもセサミン含量の方が高いことが予想された。

F. 研究発表

なし

G. 知的所有権の取得状況

なし

H. 引用文献

- 1) 厚生省生活衛生局長通知“別添 1 既存添加物名簿収載品目リスト”(平成 8 年 5 月 23 日) 衛化第 56 号(1996)
- 2) 並木満夫, 小林貞作. ゴマの科学 pp.155-168 朝倉書店(1996)
- 3) 福田靖子. 日本食品工業学会誌, 37 (6) 484-492 (1990)
- 4) Fukuda Y. et al., J. Am. Oil Chem. Soc. 63, 1027 (1986)

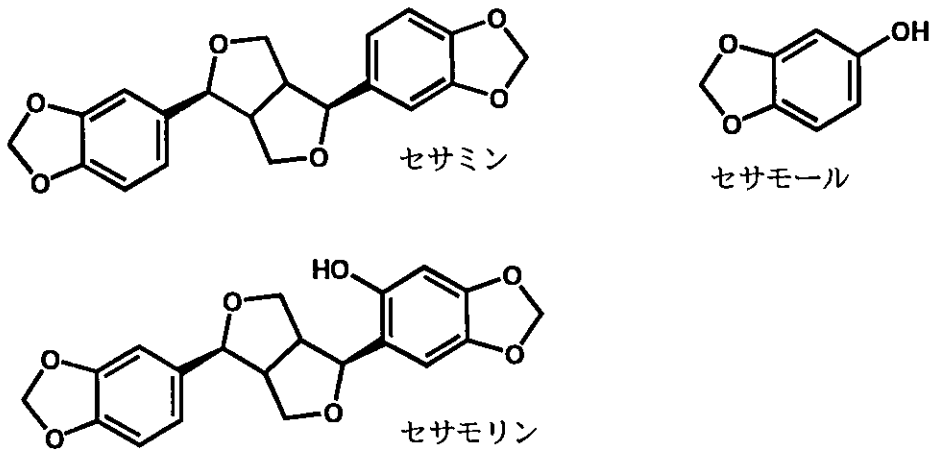


Fig. 1 ゴマリグナン類の構造式

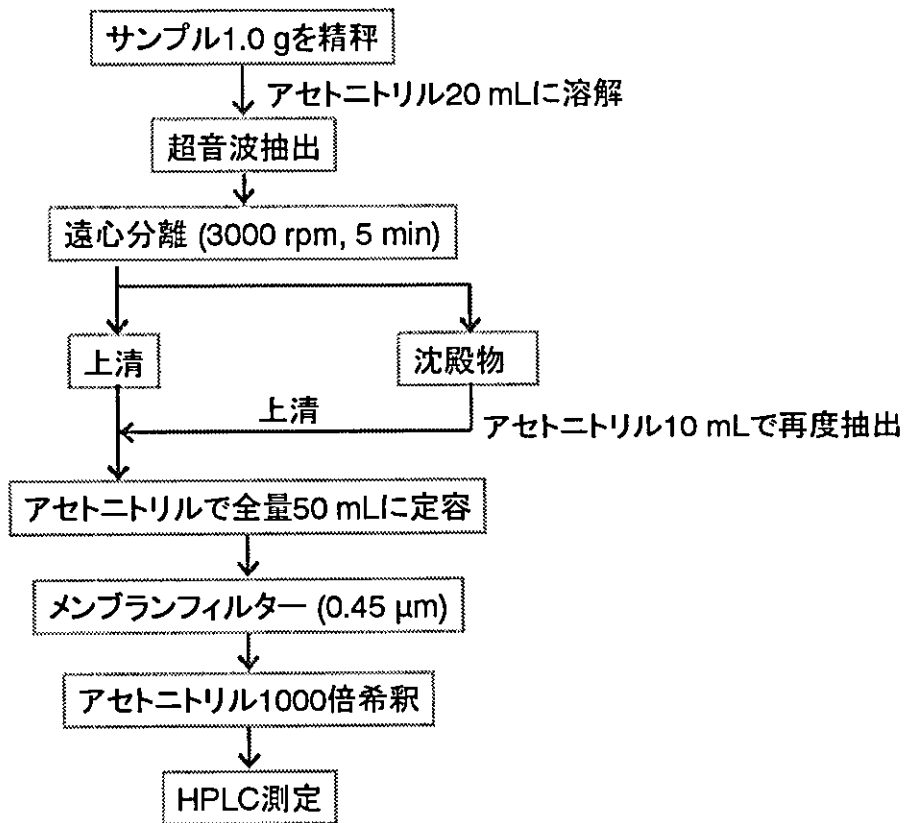


Fig. 2 成分確認時の前処理法

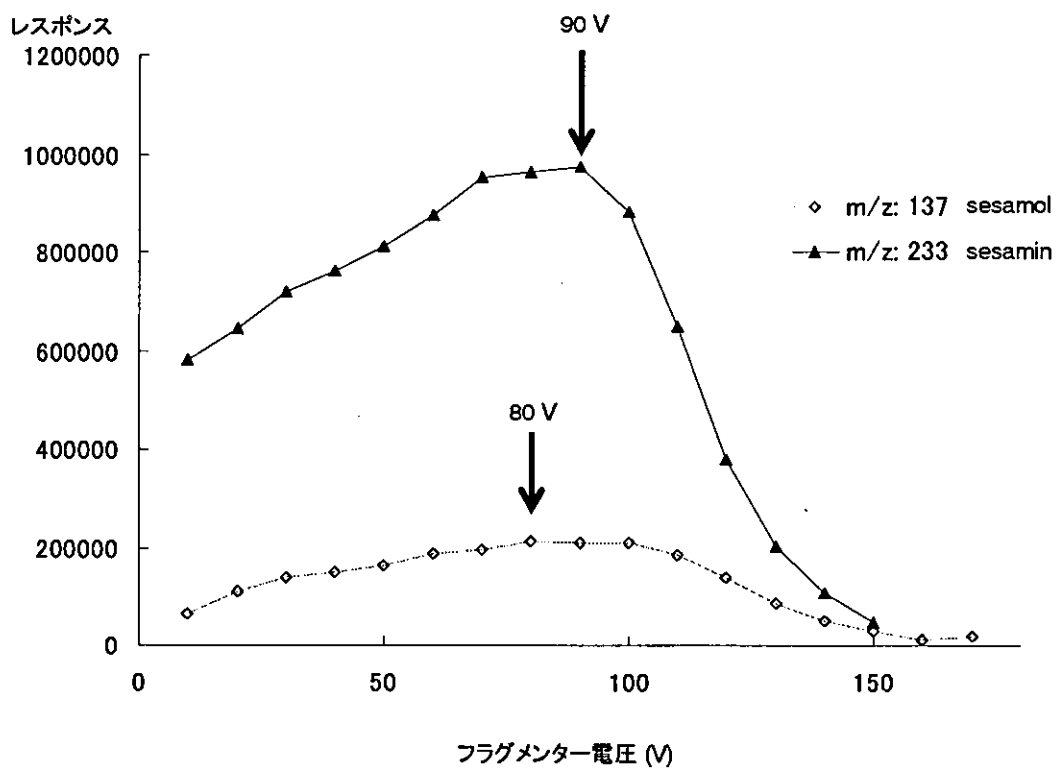


Fig. 3 フラグメンター電圧の検討

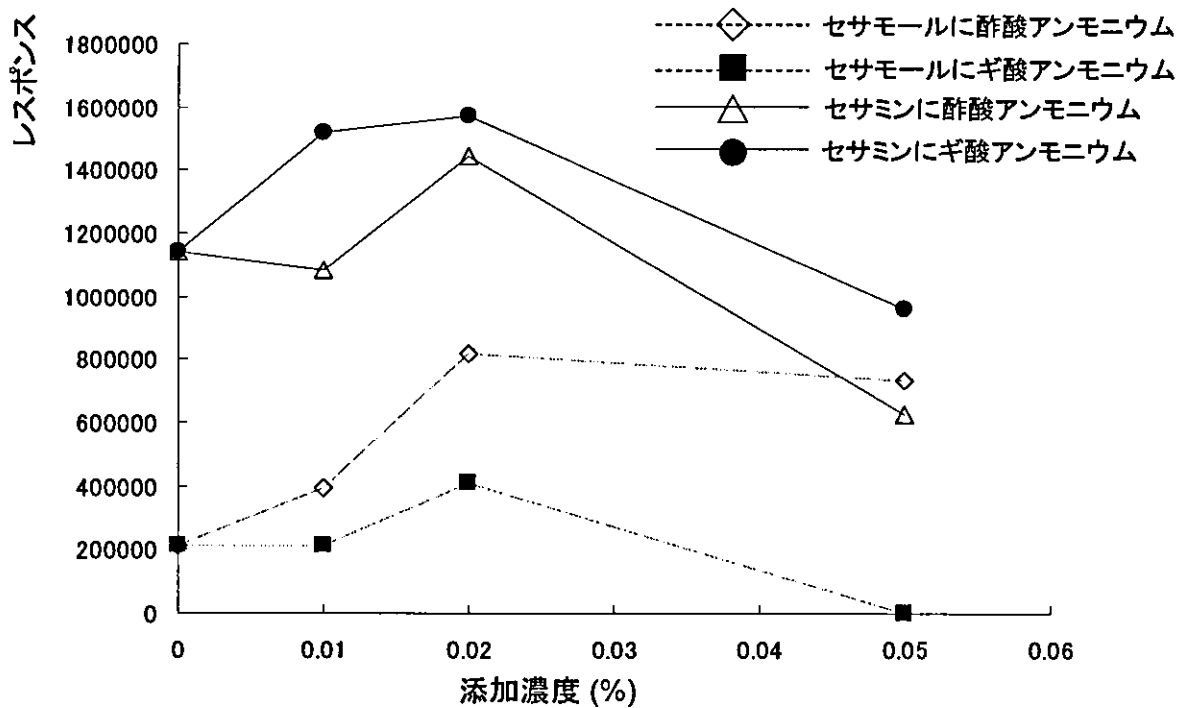


Fig. 4 移動相の検討

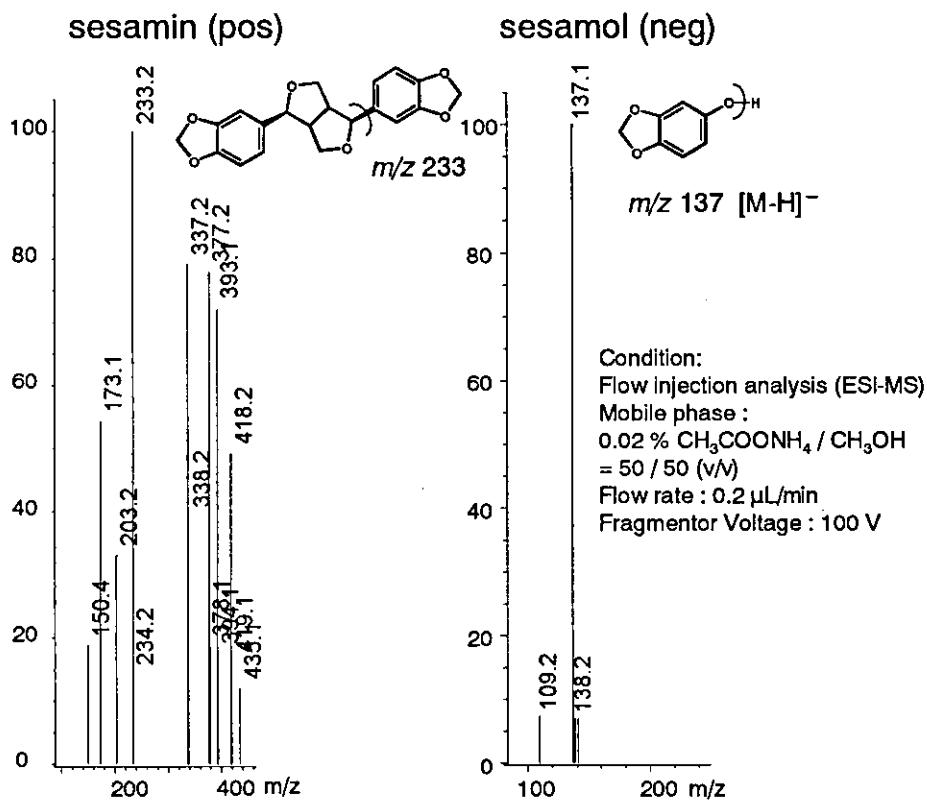


Fig. 5 セサミン及びセサモールのマススペクトル

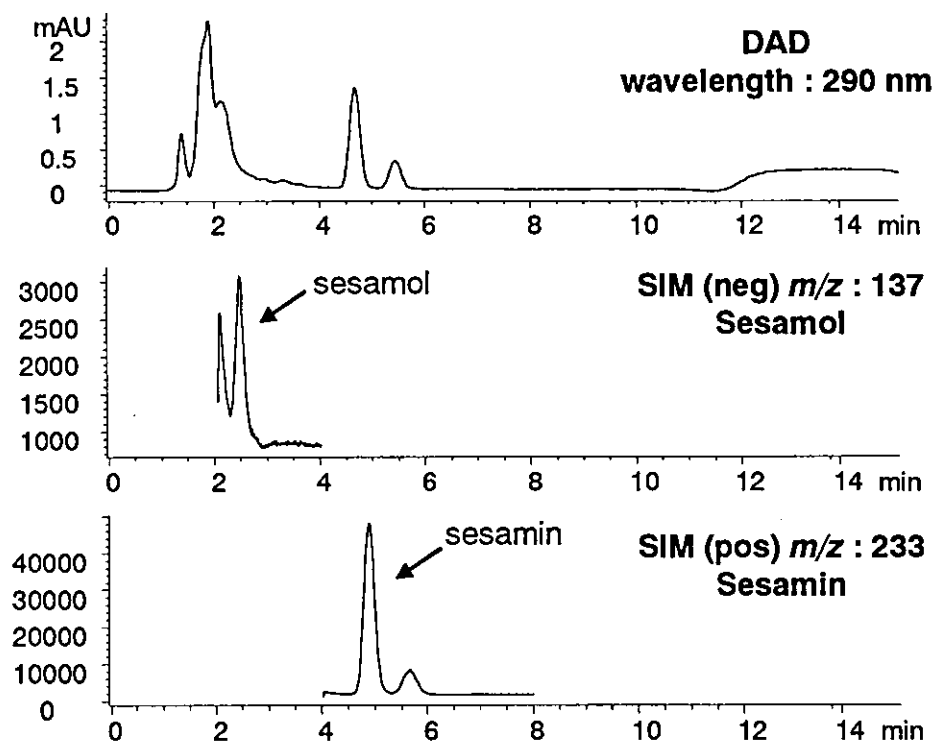


Fig. 6 調製した粗セサミン溶液のクロマトグラム

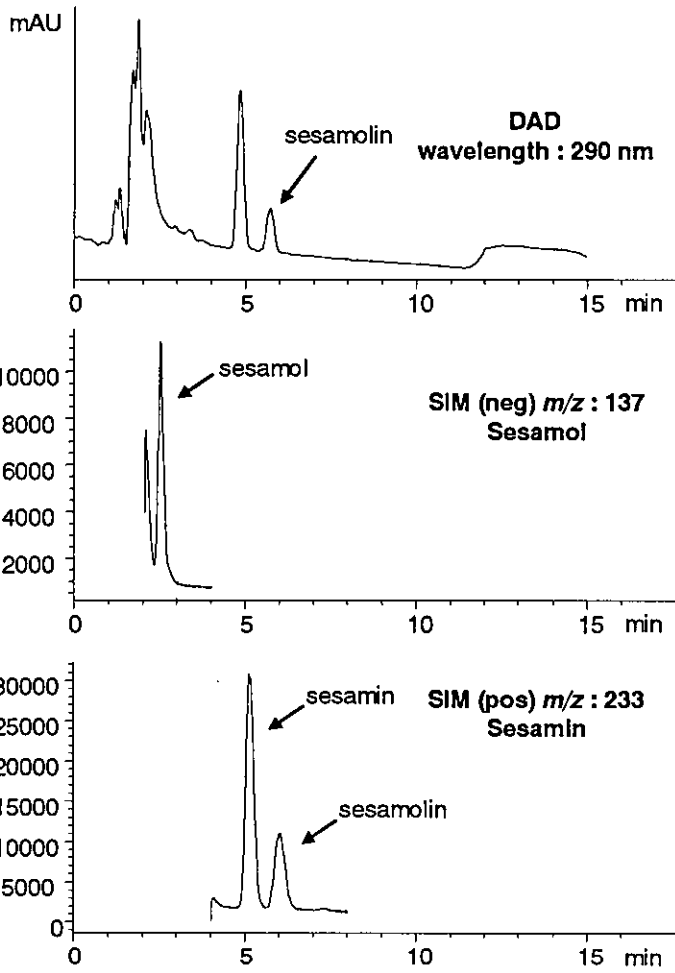


Fig.7 実試料のクロマトグラム
ゴマ油不ケン化物 1g に前処理を施した後、100 倍希釈して LC-MS 測定

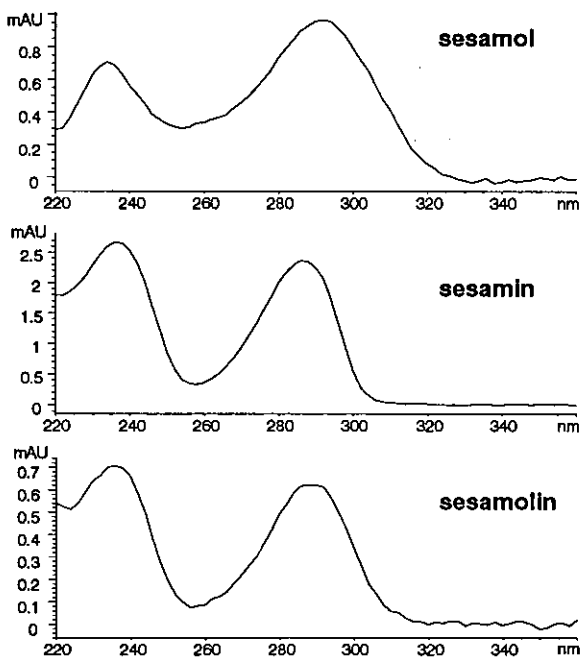


Fig.8 同定した各ゴマリグナンのスペクトル

Table 1 LC-MS 条件

LC	MS
Mobile phase: (A) 0.02%酢酸アンモニウム水 (B) アセトニトリル	Ionization: Electrospray
Gradient profile: (A) : (B) (V/V)	Mode: SIM
0-6 min 40 : 60	Sesamin <i>m/z</i> : 137 (Negative)
6.01-9 min 10 : 90	Sesamol <i>m/z</i> : 233 (Positive)
9.01 min 40 : 60	Capillary Voltage: - 3500 V
15 min next analysis	Drying Gas Flow: N ₂ (12 L/ min)
Flow rate: 0.2 mL/min	Nebulizer Pressure: 35 psi
Column: Shiseido Capcell Pak C18 UG 120 (150 x 2.0 mm, 5 μm)	Drying Gas Temperature: 350°C
Column temperature: 40°C	
Injection volume: 5 μL	

Table 2 添加回収試験

Compounds	1	2	3	4	5	Average	RSD
sesamin	114.9	97.1	128.7	131.6	116.8	117.8	10.38
sesamol	129.8	120.1	115.3	106.2	118.9	118.1	6.46

単位 : %