

図 39 ショウキョウ(Negative) m/z 475 の MS/MS

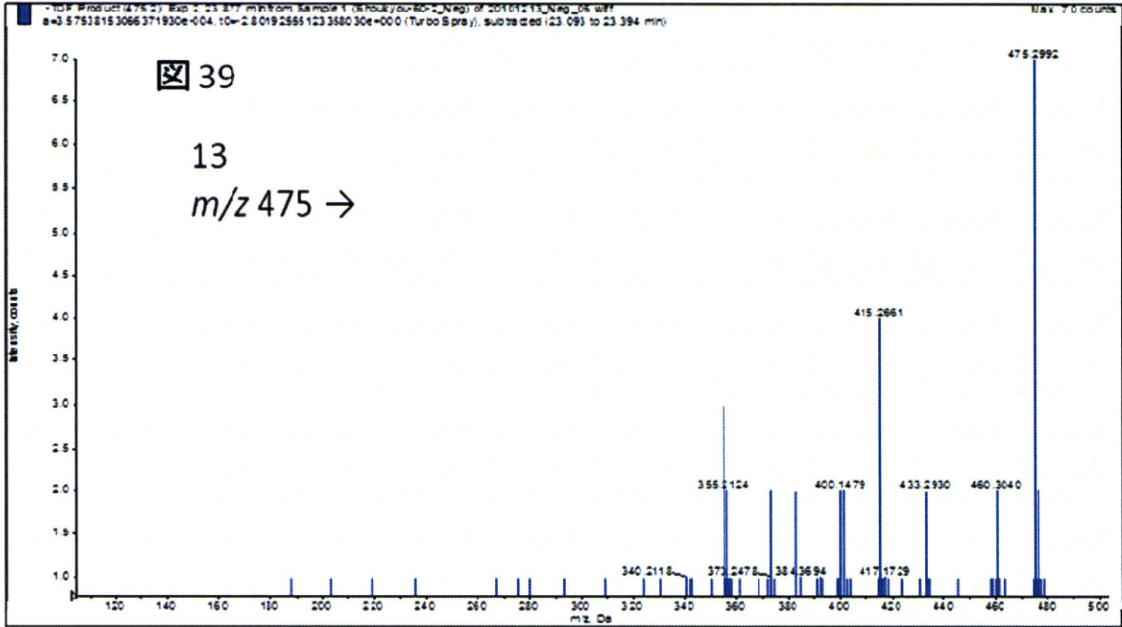


図 40～41 ショウキョウ(Negative) m/z 295 の抽出イオンクロマトおよび MS

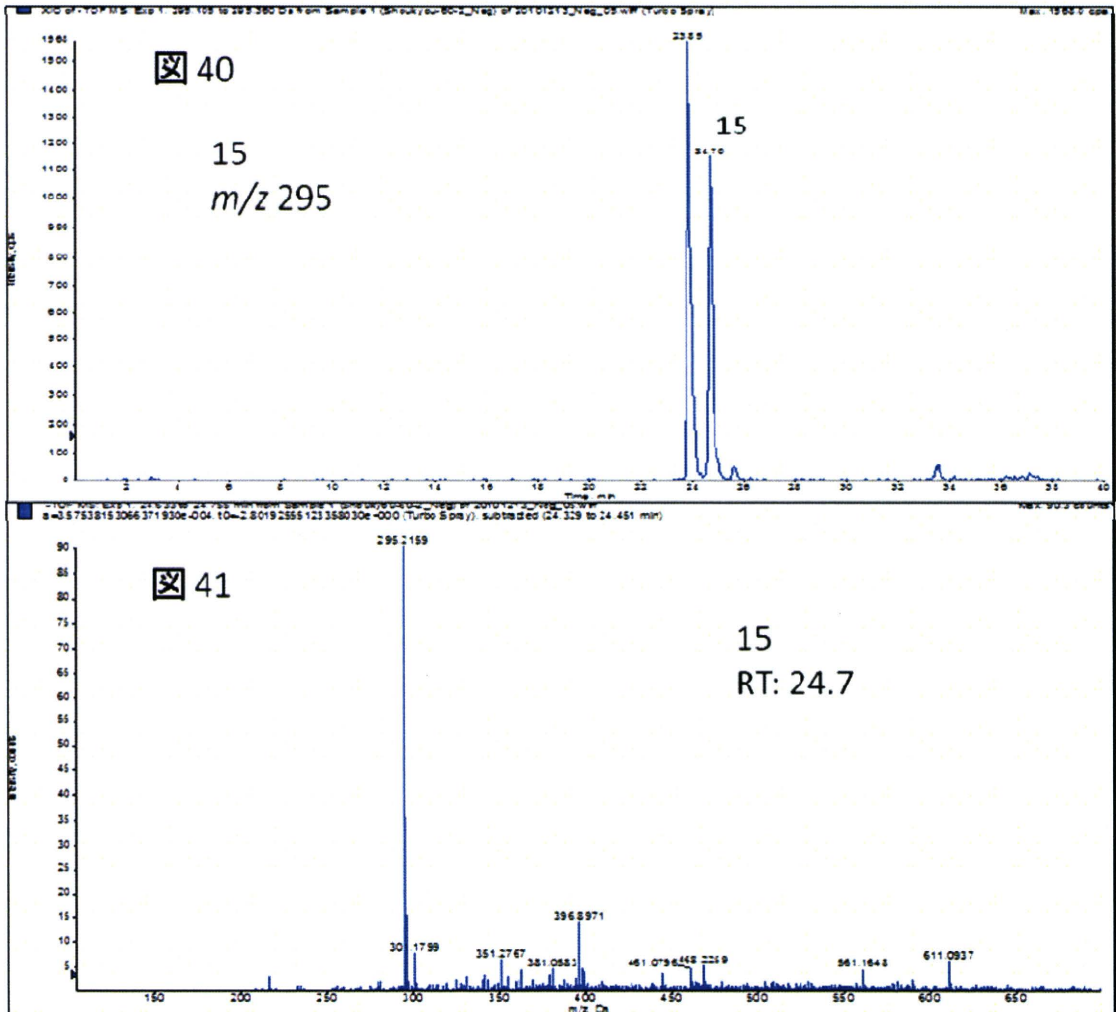


図 4 2～4 4 ショウキョウ(Negative) m/z 585, 393 の抽出イオンクロマトおよび MS

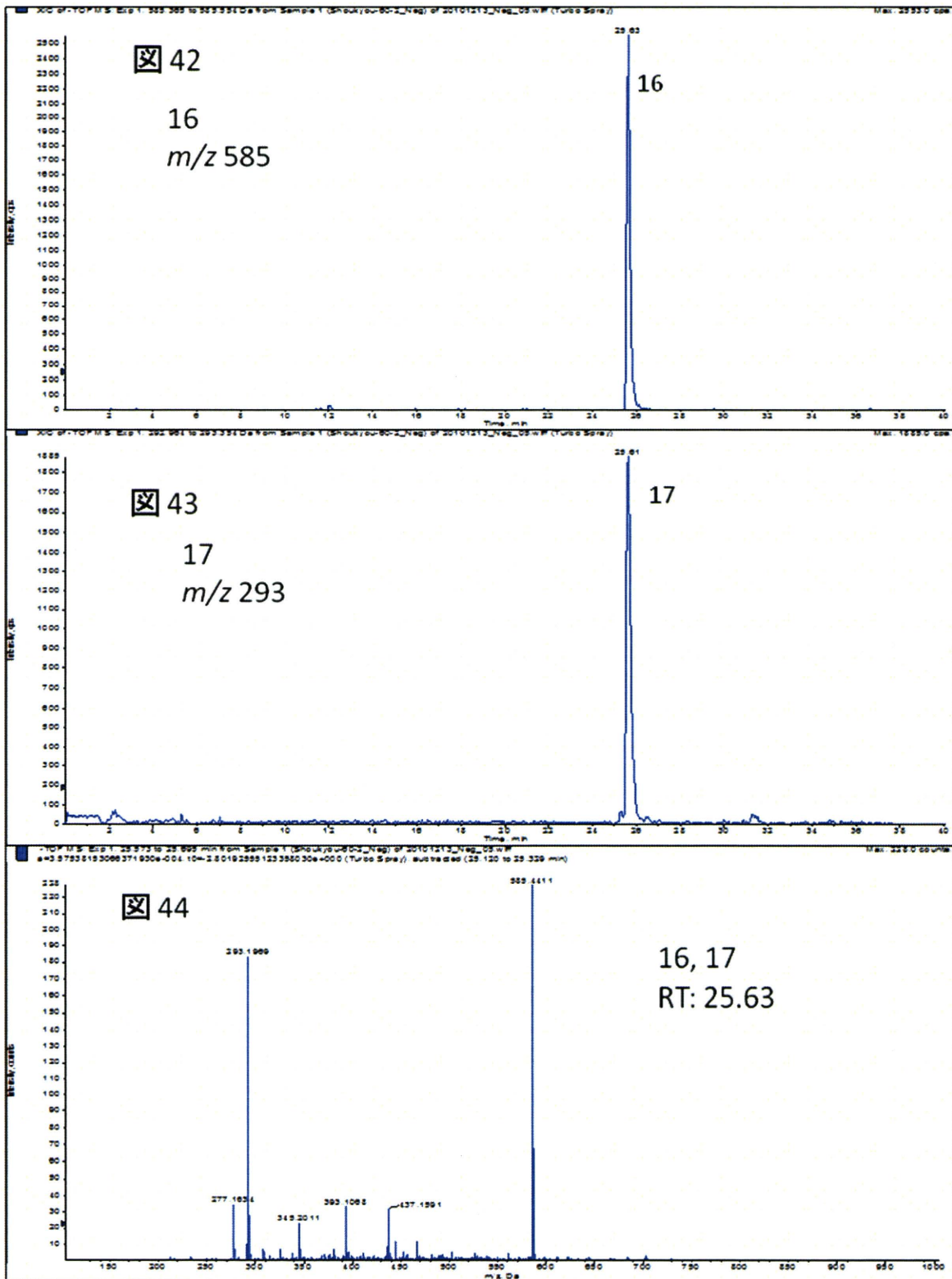


図45 ショウキョウ(Negative) m/z 585 の MS/MS

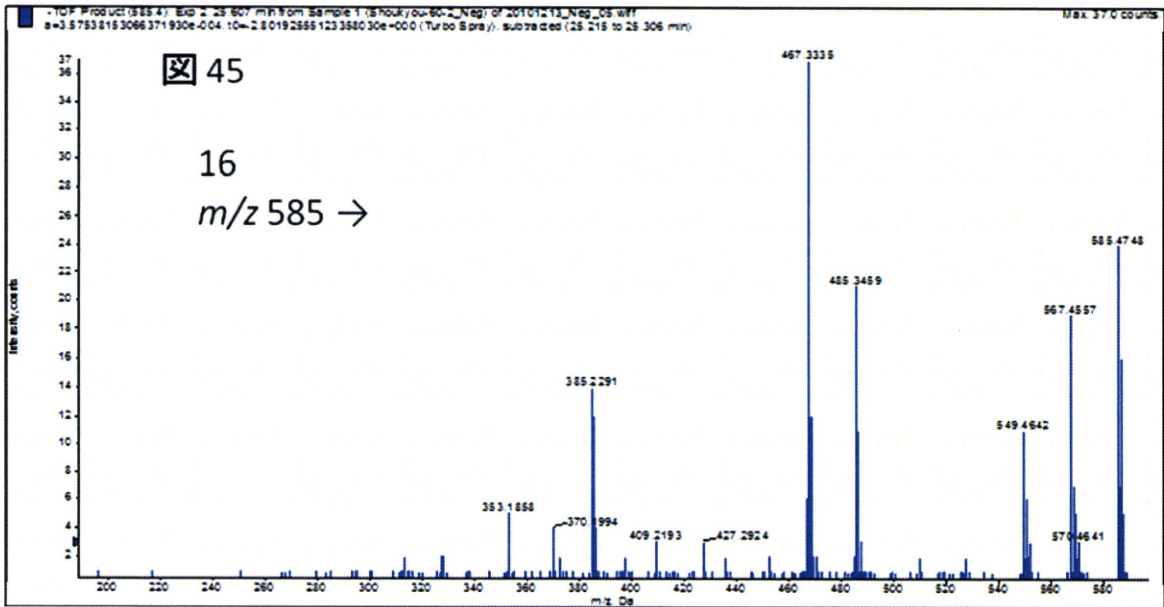


図46～47 ショウキョウ(Negative) m/z 351 の抽出イオンクロマトおよびMS

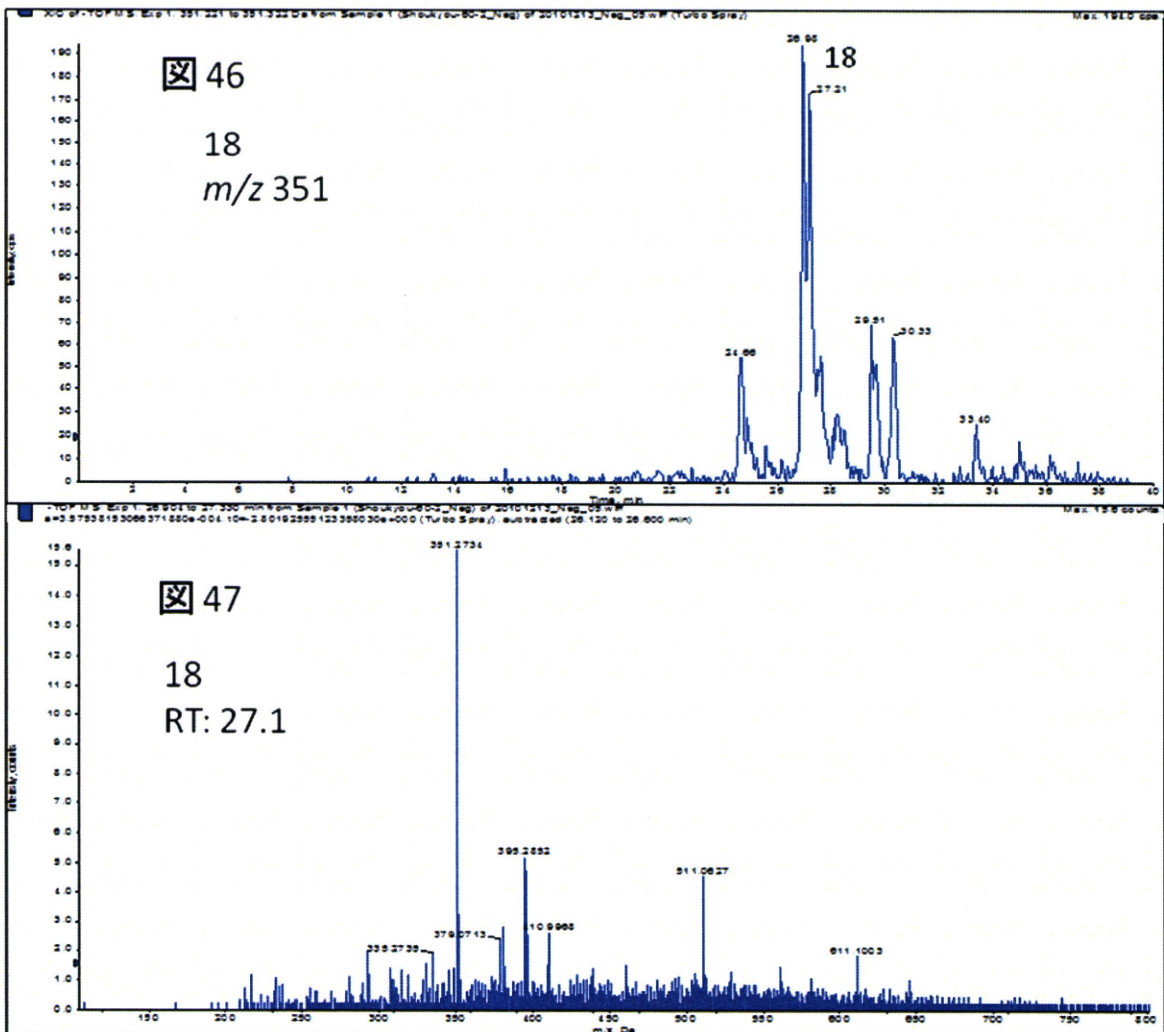


図 48～49 ショウキョウ(Negative) m/z 321 の抽出イオンクロマトおよび MS

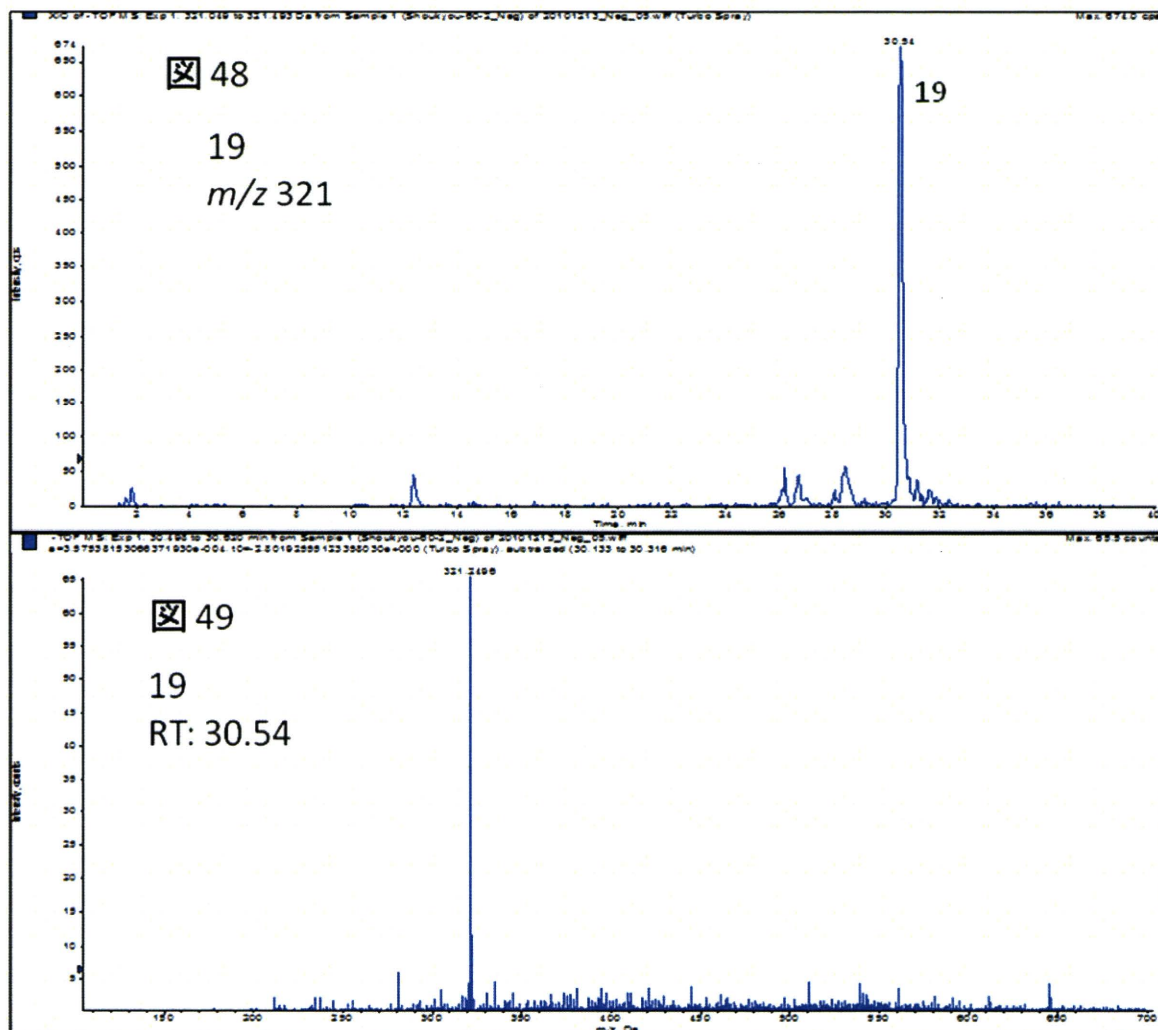


図 50～51 ショウキョウ(Negative) m/z 349 の抽出イオンクロマトと MS

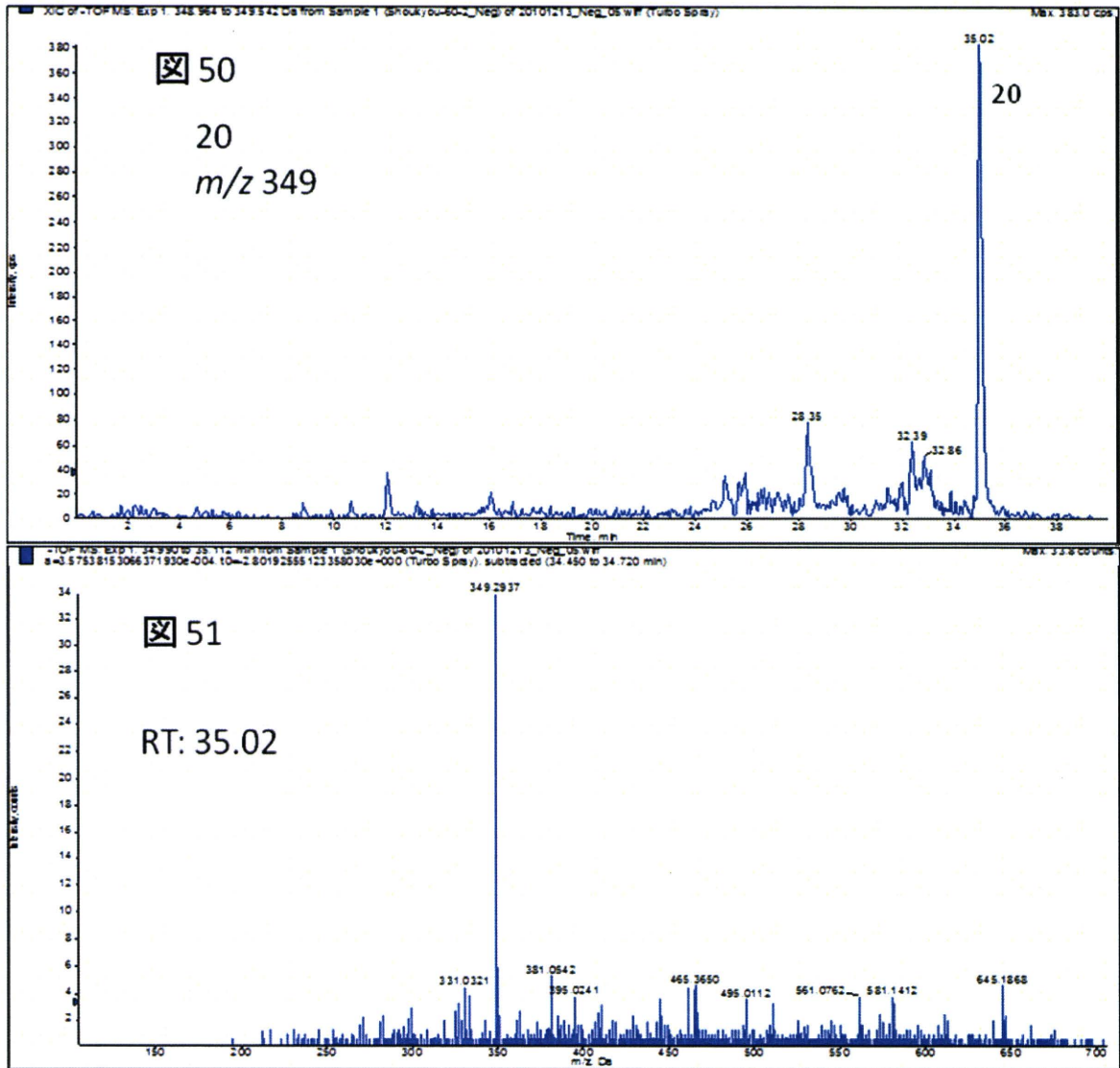
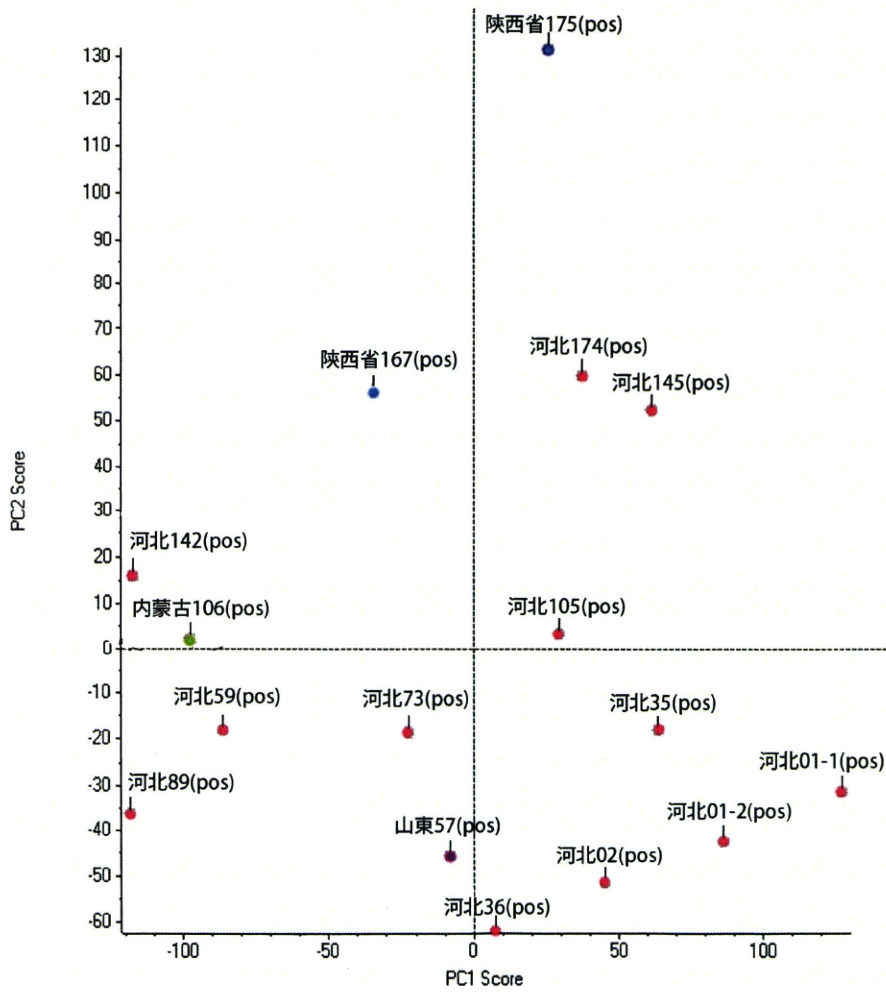


図 オウゴンの PCA 解析



平成22年度厚生労働科学研究費補助金（創薬基盤推進事業）
漢方薬に使用される薬用植物の総合情報データベース構築のための
基盤整備に関する研究（H22-創薬総合-一般-013）
分担研究報告書

分担研究課題 成分分析情報の集積に関する研究

研究分担者 刈野裕之（独）医薬基盤研究所薬用植物資源研究センター

オウゴン国内流通品の成分比較

研究協力者 天倉吉章 松山大学薬学部 准教授

薬用植物総合データベース構築のための基盤整備に関する研究の一環として、薬用植物（生薬）の化学成分分析データの集積を目的に、日本薬局方（局方）収載生薬オウゴン（黄芩）のTLC分析を行った。国内流通品の成分分析を実施するにあたり、まず試料溶液の調製について検討した。各種抽出溶媒を用いて、標準品 **baicalin** の検出を試みた結果、室温下メタノール振とう抽出のみでの検出が確認でき、加温操作を伴わなくても分析可能であることが示された。一方で、含水メタノールや加温下メタノールで振とう抽出すると、試料溶液中の **baicalin** 量が標準溶液中の濃度よりも高くなり、標準品とスポットのずれが認められた。この傾向は、展開距離が5~7 cmの場合に観察されたが、スポットする量を減らすことにより改善できた。次いでオウゴン国内市場品15種について、局方の確認試験に準じてTLCによる成分比較を行った。検出は、UV照射（254, 366 nm）および塩化鉄（III）・メタノール試液噴霧により行い、15種全ての試料において標準品 **baicalin** がいずれの検出法においても主スポットとして観察された。薄層板については、Merck社のTLC Silica gelとHPTLC Silica gelを使用した。含有する他成分の検出についてはHPTLCの方が分離、検出とも明瞭であったが、**baicalin** の検出については両者に大きな違いは認められなかった。TLC画像の取り込みについては、TLCビジュアライザーを使用することで、データベースに適用できる明瞭な画像を得ることが出来た。TLC分析した15種の試料について、併せてHPLC分析も行い、全ての試料で主ピークとして **baicalin** の検出を確認した。一方、アグリコンの **baicalein** については検出に差が認められた。

研究協力者

好村 守生 松山大学薬学部 助教

吉田 隆志 松山大学薬学部 教授

川原 信夫（独）医薬基盤研究所

薬用植物資源研究センター長

合田 幸広 国立医薬品食品衛生研究所

生薬部長

A. 研究目的

近年、高齢化社会を迎える中、国民の生

薬・漢方薬への関心は高まる一方であり、その役割に大きな期待が寄せられる。漢方の有効性・安全性を確保するためには、原料の生薬の品質確保が必須であり、その判断が簡便にできる日本薬局方（局方）記載の確認試験は、それら品質評価に大きな役割を果たす。局方記載の方法に従い、確認試験は実施することができるが、データの信頼性を確認するにはこれまで報告されている文献を検索するなど、手段は限定されている。本プロジェクトでは、生薬の確認試験などの科学データを総合的にデータベース化し、正確なデータを提供することを目的としている。一方で、生の研究データを基盤としたデータベースの構築には、国内に流通しているより多くの市場品に関する科学データを幅広く揃える必要がある。本研究では、その一環として国内流通品のオウゴン（黄芩）について、TLCによる成分比較を検討した。

オウゴンは、中国に広く分布するシソ科（*Labiatae*）のコガネバナ *Scutellaria baicalensis* GEORGI の根を乾燥したもので、「神農本草経」の中品に収載されており、古くから種々の熱病、黄疸、腹痛、下痢などの要薬とされる。第15改正の局方にも収載されており、黄芩湯や黄連解毒湯など漢方処方に頻繁に配合される汎用方剤の一つである。局方のTLC確認試験では、加温下、メタノール抽出により得られた試料溶液を、標準品 *baicalin* と比較する方法で確認することができる。本研究では、局方の試験法に従い、オウゴン市場品15種についてTLCによる成分比較を行った。併せて、HPLCによる検討も実施した。

B. 研究方法

1. 試料、試薬および装置

試料としたオウゴンの国内流通品15種は、日本漢方製剤協会、日本生薬連合および東京生薬協会を通じて入手した（表1）。

TLCは、TLC Silica gel 60F₂₅₄ Glass plate (20×10 cm)、HPTLC Silica gel 60F₂₅₄ Glass plate (20×10 cm) および TLC Silica gel 60F₂₅₄ aluminium sheets (いずれもMerck社製)を用いた。検出は紫外線(UV)照射(254, 366 nm)、塩化鉄(III)・メタノール試液(局方に準拠して調製)により行った。

標準品の *baicalin* は局方生薬試験用(薄層クロマトグラフィー用)、*baicalein* は生薬試験用(いずれも和光純薬製)を使用した。その他の試薬は全て特級または高速液体クロマトグラフィー用を用いた。

TLCの試料溶液注入には、TLCサンプルアプリケーション リノマートV、TLC画像の撮影には、TLC撮影システム TLCビジュアライザー(いずれもCAMAG社製)を使用した。

HPLCはShimadzu Prominenceシステム(島津製作所製)を使用した。HPLC条件を以下に記す。カラム:L-column ODS (2.1 I.D. × 150 mm) (化学物質評価研究機構製)、カラム温度: 40°C、流速: 0.2 mL/min、測定波長: 200–400 nm、移動相: (A) 5%酢酸水溶液及び (B) アセトニトリル [濃度勾配条件 (B in A) : 0→30 min (0→50%), 30→35 min (50→85%), 35→40 min (85%), 40→50 min (85→90%), 50→55 min (90→100%), 55→60 min (100%)]。

2. 試料溶液の調製

TLC用試料溶液は、局方に準じて調製した。

すなわち、オウゴンの各試料の粉末 1.0 g をメタノール 5.0 mL に加え、水浴上で 3 分間加温 (60~65°C) し、冷後ろ過し、ろ液を各試料溶液とした。標準品は、1 mg をメタノール 1 mL に溶解し、標準溶液とした。HPLC にもこれら試料溶液を用いた。

抽出条件の検討には、メタノール、エタノール、50%メタノール、*n*-ヘキサン、アセトンおよび酢酸エチルを用い、室温下で抽出した。

3. TLC 条件

抽出条件の検討では、試料溶液および標準溶液各 1 または 2 μ L を TLC アルミニウムシートにスポットし、5~7 cm 展開した。国内流通品の分析では、試料溶液および標準溶液各 5 μ L を TLC ガラスプレートにスポットし、約 10 cm 展開した。いずれも展開溶媒として、*n*-ブタノール/水/酢酸混液 (4:2:1) を用いた。

(倫理面への配慮)

本研究は、ヒト、動物を使用しない研究であり、倫理面での配慮は必要ないものと考えられる。

C. 研究結果

1. 抽出条件の検討

試料溶液の調製は、局方ではメタノールで加温抽出することになっている。そこでより簡便な方法として、室温下での調製法を検討した。抽出溶媒として、メタノール、エタノール、50%メタノール、*n*-ヘキサン、アセトンおよび酢酸エチルで抽出したものと、従来のメタノールで加温抽出したもので、標準品 baicalin の検出について比較検討を行った。その結果を図 1 に示す。エタノール、*n*-ヘキ

サン、アセトン、酢酸エチル抽出試料溶液では、baicalin のスポットは検出されなかった。一方、メタノール、50%メタノールの室温抽出およびメタノール加温抽出では baicalin のスポットが観察された。しかし、50%メタノール室温抽出およびメタノール加温抽出においては、スポットにずれが観察された。これらのデータは全て 2 μ L スポット、5~7 cm 展開により見られた現象であるが、同じ展開距離でスポットする量を 1 μ L にすることで、メタノール加温抽出した試料スポットのずれは解消された。ごく最近、この R_f 値のずれは標準溶液と試料溶液中の baicalin 量の差に起因することが報告されており、標準溶液の濃度に比べて試料溶液中の baicalin 量が高いことがその原因とされ、今回の結果においても同様の結果が認められた。一方、室温下でメタノール抽出した試料溶液はいずれのスポット量においても baicalin と一致したスポットを観察した。それゆえ、加温操作なくても検出可能であることが示された。

2. オウゴン国内流通品の成分分析

オウゴン国内流通品 15 種 (表 1) について、局方の調製法に準じて試料溶液を調製し、TLC を行った。データベースになり得る TLC 画像を得るために、試料溶液のスポット量のばらつきをなくす目的で、スポットには TLC サンプルアプリケーター (リノマート V) を用い、TLC 画像の撮影には専用機である TLC 撮影システム (TLC ビジュアルライザー) を用いた。また薄層板には、Merck 社の TLC Silica gel および HPTLC Silica gel を用いた。

局方に従い、試料溶液 5 μ L をスポット幅 0.5 または 5 mm の 2 パターンでスポットし、ブタノール/水/酢酸混液 (4:2:1) で約 10 cm

展開後、UV 検出および塩化鉄 (III)・メタノール試液噴霧により検出した。結果を図 2 (TLC) および 3 (HPTLC) に示す。試料 15 種全てにおいて、いずれの検出においても R_f 0.5 付近に標準品 baicalin の明瞭なスポットを検出した。

薄層板 TLC と HPTLC での結果を比較すると、baicalin の検出に関しては両者とも明瞭なスポットが観察された。Baicalin 以外のスポットの検出をみると、スポット幅 5 mm とした HPTLC の分離が最もよく、例えば HPTLC において No. 8, 11 で R_f 0.8 付近に見えるスポットが他では明確に見えなかった。

TLC 分析した試料溶液について、併せて逆相 HPLC を行った。結果を図 4 に示す。TLC での結果と同様、全ての試料において標準品 baicalin が主ピークとして検出された。他のピークについて観察すると、baicalin のアグリコンである baicalein のピークが検出されたが、試料間でその含量にばらつきが認められた。

D. 考察

オウゴンの国内流通品 15 種について、局方確認試験に基づく TLC による成分比較を実施し、全ての試料において R_f 0.5 付近に標準品 baicalin のスポットが明瞭に検出された。本試験は再現性もよく、塩化鉄 (III)・メタノール試液噴霧による検出で、標準品との比較により明瞭に判別可能であった。一方、試料溶液中の baicalin 量が多いとスポットにずれが生じる傾向が認められた。Baicalin の抽出効率が高くなる要因として、含水のメタノールを試料調製に使用する、抽出時の加温時間が長くなるなどが考えられる。このような場合、標準溶液よりも baicalin 量が多くなり、

スポット量が多いとスポットにずれが生じることが予測される。展開距離が 5~7 cm で、スポット量 2 μ L でこの傾向が観察されたので注意が必要である。加温により baicalin 抽出量が向上し、スポットにずれが生じる要因となることから、加温操作の必要性を検討した。室温下メタノール振とう抽出のみで検討した結果、標準溶液 (1 mg/mL) の検出と同等であり、加温操作なしでも測定可能であった。一方で、もしスポットにずれが生じることが観察されたら、スポット量を減らすことで対応可能であることも示唆された。

得られた TLC の結果から、産地による成分差異を比較検討したが、明確な区別は出来なかった。HPLC の結果からみると、baicalin のアグリコンである baicalein の含量に差が認められたが、産地による差異として考察はできなかった。

E. 結論

オウゴンの確認試験における調製法について検討し、国内流通品 15 種について TLC による成分比較を行った。調製法については、室温下メタノール振とう抽出のみでの検出が確認でき、加温操作を伴わなくても分析可能であることが示された。一方で、標準品 baicalin の試料溶液量が標準溶液中の濃度よりも高くなると標準品とスポットのずれが認められ、スポットする量を確認する必要性が示唆された。オウゴン 15 種については、全ての試料において標準品 baicalin が主スポットとして観察された。TLC 画像の取り込みについては、TLC ビジューライザーを使用することで、データベースに適用できる明瞭な画像を得ることが出来た。TLC 分析した 15 種の試料について、併せて HPLC 分析も

行い、全ての試料で主ピークとして baicalin の検出を確認した。一方、アグリコンの baicalein については検出に差が認められた。

今回のような 15 種に及ぶ広範囲な国内市場品生薬の同等性を化学的に評価した例は少なく、本結果はデータベース構築のための一科学データとして期待される。

【参考文献】

- (1) 難波恒雄著「原色和漢薬図鑑（上）」、保育社、大阪、1980。
- (2) 奥田拓男編「天然薬物事典」、廣川書店、東京、1981。
- (3) 木内文之他、生薬学雑誌、65、25-32 (2011)。

F. 研究発表

論文発表

なし

学会発表

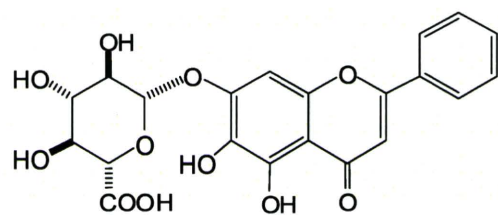
- 1) 天倉吉章、淵野裕之、好村守生、合田幸広、吉田隆志、川原信夫：薬用植物総合データベース構築のための基盤整備に関する研究—オウゴン国内流通品の成分比較について（その2）。日本薬学会 2011 年 3 月（静岡）。

G. 知的財産権の出願・登録状況

なし

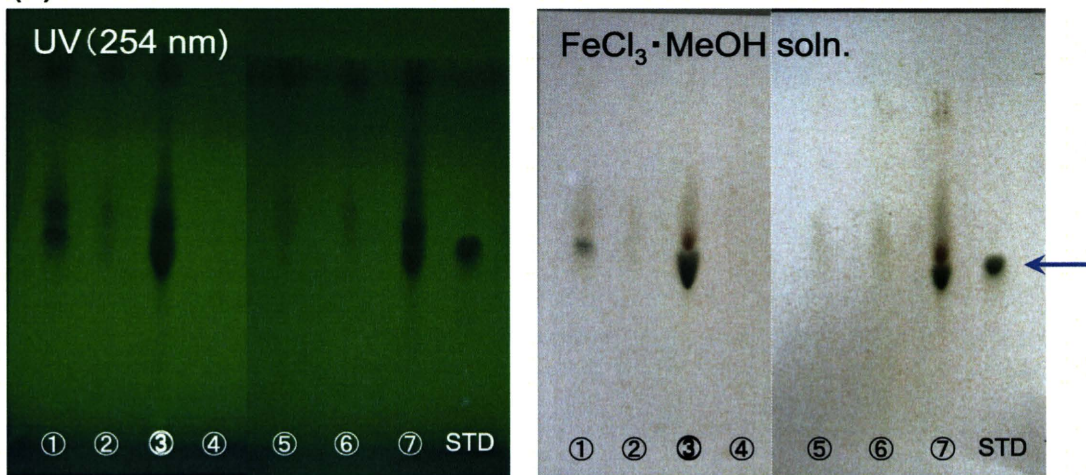
表 1. 試験したオウゴン国内流通品のリスト

No.	管理番号	生薬名	産地	形態	入手年
1	NIB-001	オウゴン	河北省	原形	2010年
2	NIB-002	オウゴン	河北省	原形	2009年
3	NIB-035	オウゴン	中国河北省	原形	2010年
4	NIB-036	オウゴン	中国河北省	原形	2009年
5	NIB-057	オウゴン	山東省産	原形	2009年
6	NIB-059	オウゴン	中国河北省	刻み	2010年
7	NIB-073	オウゴン	中国河北省	刻み	2008年
8	NIB-089	オウゴン	中国吉林省	原形	2009年
9	NIB-105	オウゴン	中国河北省	刻み	2009年
10	NIB-106	オウゴン	中国内蒙古自治区	刻み	2008年
11	NIB-142	オウゴン	中国 河北省	原形	2001年
12	NIB-145	オウゴン	中国河北省	原形	2010年
13	NIB-167	オウゴン	中国陝西省	原形	2009年
14	NIB-174	オウゴン	中国河北省	小刻	2010年
15	NIB-175	オウゴン	中国陝西省	原形	2009年



Baicalin

(a)



(b)

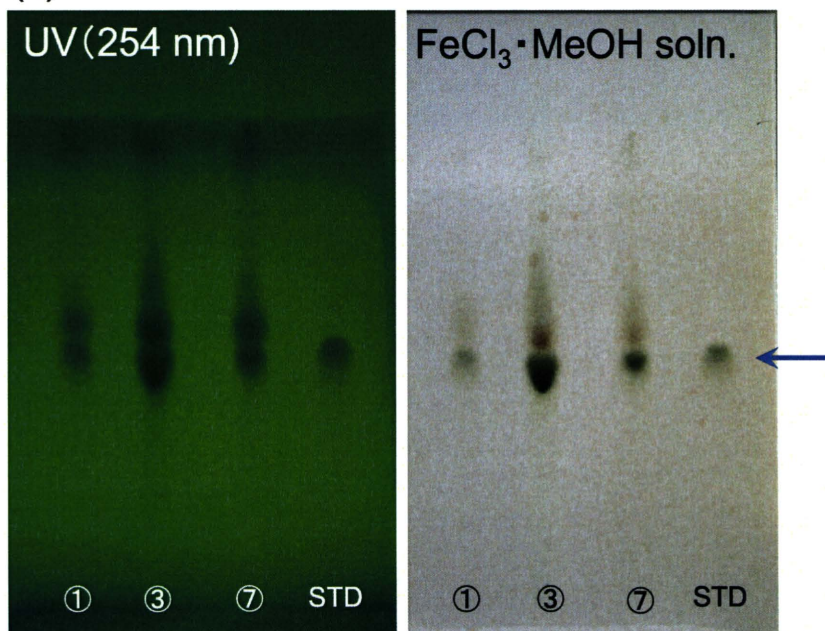


図1. 抽出溶媒の検討

(a)各 2 μ L スポット, (b) 各 1 μ L スポット

①MeOH, ②EtOH, ③50%MeOH, ④*n*-Hexane, ⑤Acetone, ⑥EtOH, ⑦MeOH(加温), STD: Baicalin

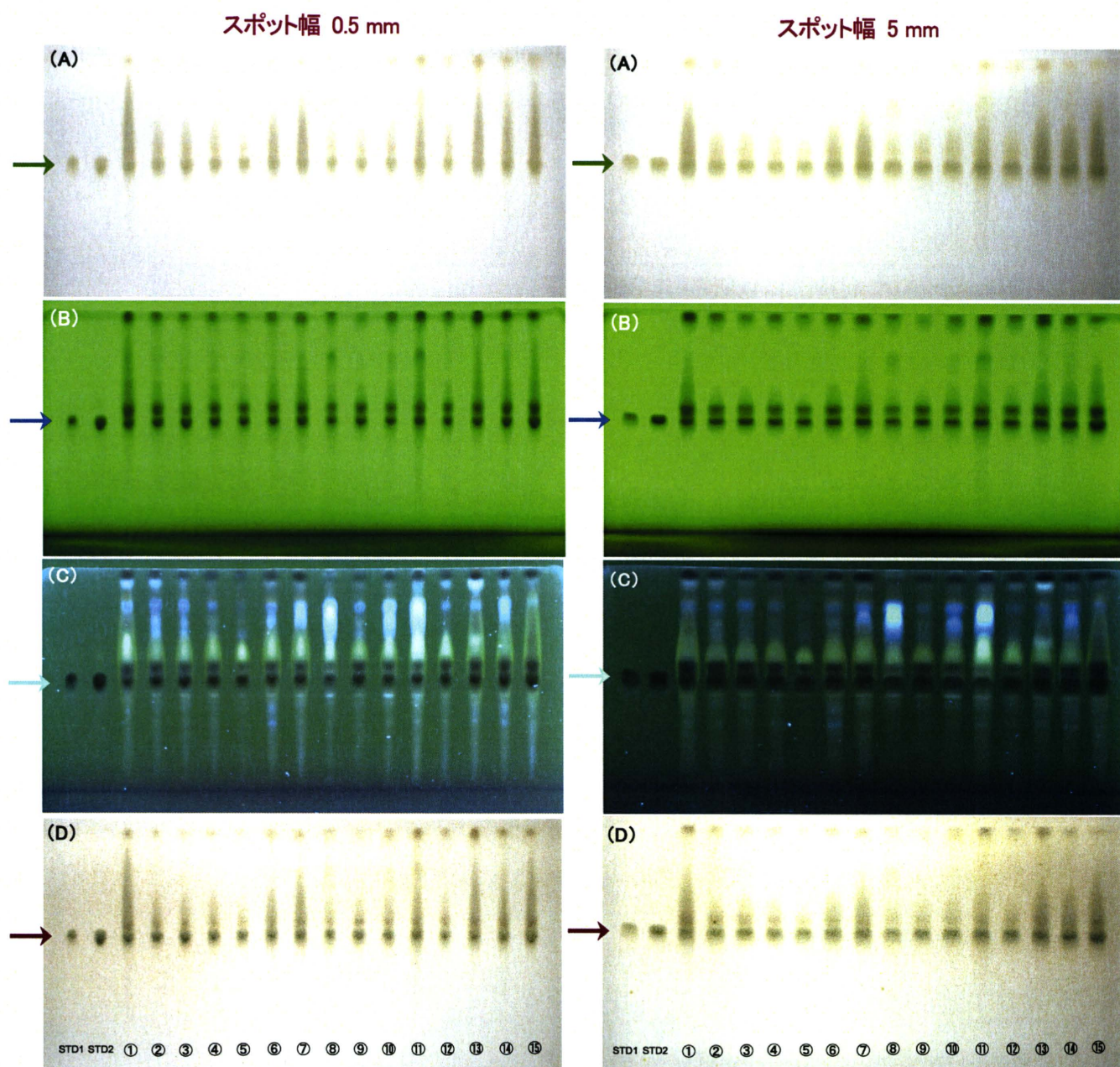


図2. 国内流通品の TLC 分析(担体:Merck 社 TLC)

(A) 白色光, (B) UV 254 nm, (C) UV 366 nm, (D) FeCl₃-MeOH 試液

①~⑮: オウゴン国内流通品, STD1: Baicalin 1 mg/mL, STD2: Baicalin 2 mg/mL

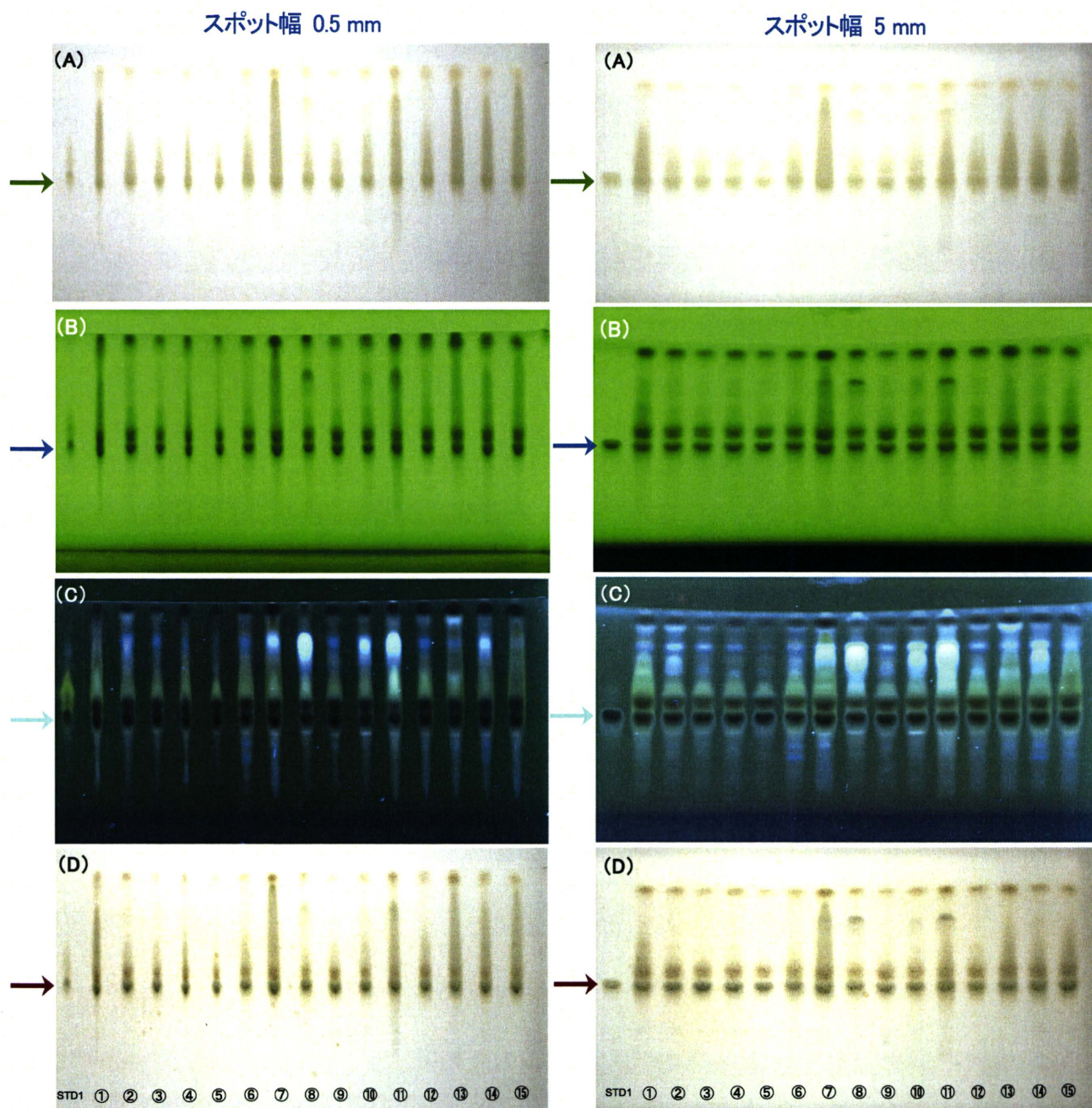


図3. 国内流通品の TLC 分析(担体:Merck 社 HPTLC)

(A) 白色光, (B) UV 254 nm, (C) UV 366 nm, (D) $\text{FeCl}_3 \cdot \text{MeOH}$ 試液

①~⑮: オウゴン国内流通品, STD1: Baicalin 1 mg/mL

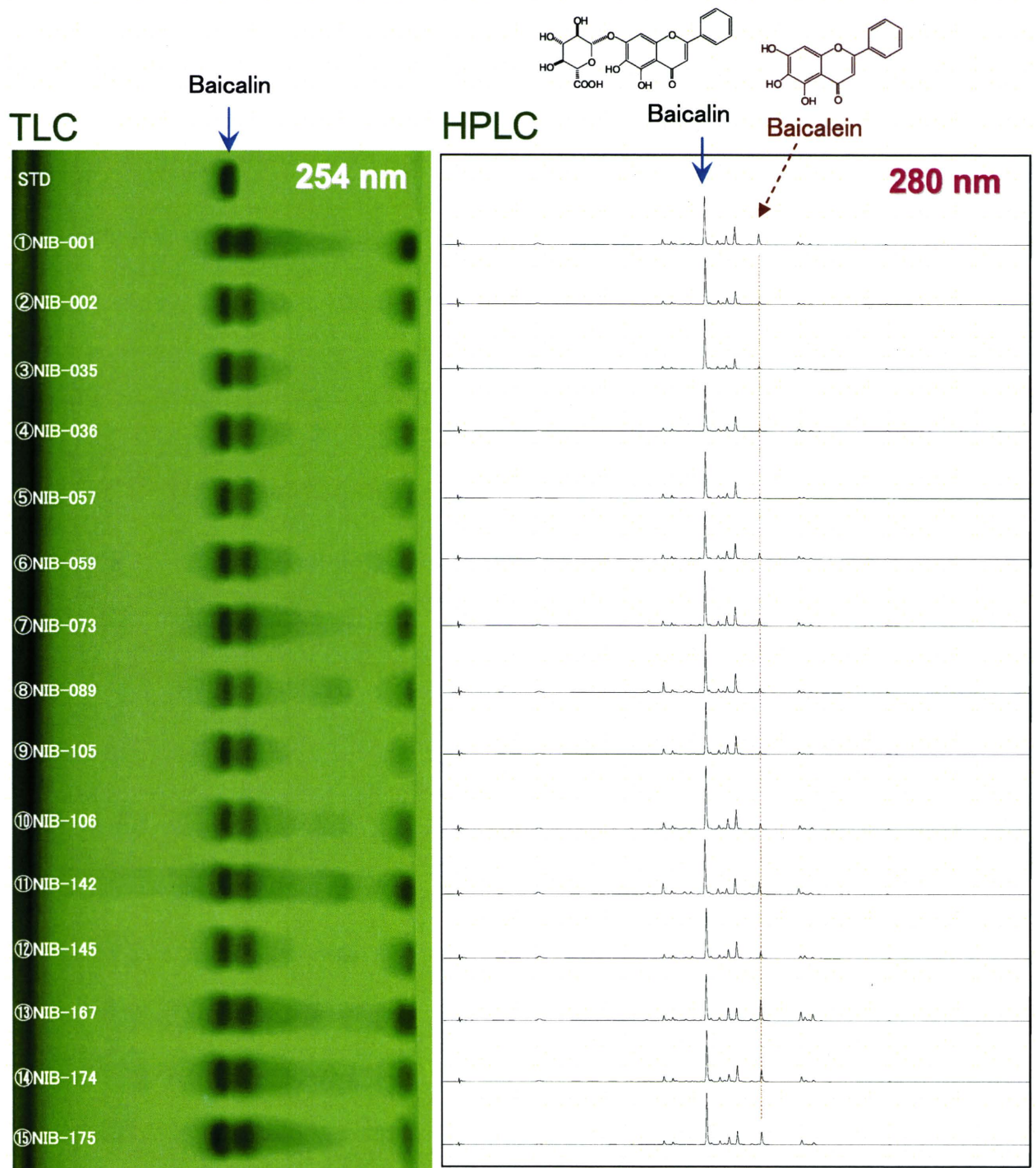


図4. 国内流通品の HPLC 分析 (TLC との比較)

①～⑮: オウゴン国内流通品, STD: Baicalin 1 mg/mL

平成22年度厚生労働科学研究費補助金（創薬基盤研究推進事業）
漢方薬に使用される薬用植物の総合情報データベース構築のための
基盤整備に関する研究（H22-創薬総合-一般-013）

分担研究報告書

分担研究課題 遺伝子鑑別情報及び成分分析情報に関する研究

研究分担者 国立医薬品食品衛生研究所生薬部長 合田幸広

LC-MS/MS を用いた成分分析プロファイルに基づく
生薬の化学成分情報のデータベース化に関する研究

研究協力者 鎌倉浩之 国立医薬品食品衛生研究所 生薬部主任研究官

第15改正日本薬局方において、初めて漢方処方エキスが収載された。また、その品質を規定するために概ね3種の指標成分とその含量が定められた。しかし、多数の天然化合物を含む漢方製剤の品質を保証するには質的に不十分と考えられる。漢方処方は、複数の生薬の組み合わせから成るため、その品質は、個々の構成生薬の品質に依存する。異なった品質の生薬を使用した場合、漢方製剤の品質も異なってくる。そこで生薬の化学成分に着目し、LC-MS/MS を用いた分析プロファイルから、生薬の化学成分情報のデータベース化を行い、品質の情報化を試みることにした。今回、繁用漢方処方薬であるカンゾウ及びニンジンについて、品質の情報化のために、HPLC の移動相の種類やグラジエント条件の検討、MS 条件や MS/MS 条件の検討及び分析時間の検討等の LC-MS/MS 分析条件検討を行った。その結果、カンゾウ及びニンジンに含まれる成分についての化学情報の集積が可能となった。

A. 研究目的

第15改正日本薬局方において、初めて漢方処方エキスが収載された。また、その品質を規定するために概ね3種の指標成分とその含量が定められた。しかし、多数の天然化合物を含む漢方製剤の品質を保証するには質的に不十分と考えられる。近年、漢方製剤や生薬の薬理学的あるいは臨床的な研究では、試験に使用した薬剤や被験薬物の品質が厳しく問われるようになって

きている。例えば生薬抽出エキスの薬理研究の場合、使用した生薬の標本の保管や生薬エキスについての分析評価が必須条件になりつつある¹⁾。

漢方処方は、複数の生薬の組み合わせから成るため、その品質は、個々の構成生薬の品質に依存する。異なった品質の生薬を使用した場合、漢方製剤の品質も異なってくる。そこで生薬の化学成分に着目し、LC-MS/MS を用いた分析プロファイルか

ら、生薬の化学成分情報のデータベース化を行い、品質の情報化を試みることにした。

今回試験を行ったカンゾウは、漢方処方構成生薬として繁用され²⁾、最も重要な生薬のひとつである。カンゾウの成分³⁻⁷⁾は、原植物とされる種に共通に含まれるものや種によって異なるものなど非常に多い。またニンジンも、神農本草経の上品に収載される漢方処方の要薬である。ニンジンに特徴的な成分として、ニンジンサポニン類^{8,9)}があり、日本薬局方においては、それらのうちのギンセノシドRg1及びギンセノシドRb1の含量規格が設けられている。そこで、HPLCの移動相の種類やグラジエント条件の検討、MS条件やMS/MS条件の検討及び分析時間の検討等を行い、データ採取条件の検討を行った。

B. 研究方法

試薬・試液：アセトニトリル、メタノールは LiChrosolv gradient grade LC 用 (Merck 社) を、その他の試薬は特級品を用いた。

1) カンゾウ

1. 試験液の調製

カンゾウ水抽出エキスにメタノールを加え、1 mg/mLに調製しこれを試験液とした。

2. LC-PDA-MS/MS 測定

LC部にShimadzu Prominence UFLC システムを配したLTQ Orbitrap 質量分析計 (Thermo Fisher Scientific 社) を用いた。

測定条件

カラム

Hypersil Gold C18 (1.9 μ m), 2.1 mm x

100 mm (Thermo Fisher Scientific 社),
40 °C

移動相

A 液 (0.1% 酢酸溶液)

B 液 (0.1% 酢酸アセトニトリル溶液)

グラジエント条件

initial (% B = 5) - 30 min (% B = 70) -
35 min (% B = 100)

流速 : 0.2 mL/min

フォトダイオードアレイ検出器 (PDA)

200~600 nm, 1.2 nm 間隔でスキャン

注入量 : 4 μ L

ESI スプレー電圧 : 4.0 kV

キャピラリー温度 : 300°C

CID 電圧 : 35 V

ヒートブロック温度 : 200°C

スキャン m/z 範囲 : 100~2,000

プリカーサー m/z 範囲 : 3.5

2) ニンジン

1. 試験液の調製

ニンジン水抽出エキスに0.1% 酢酸溶液を加え、2 mg/mL に調製しこれを試験液とした。

2. LC-PDA-MS/MS 測定

カンゾウと同様の質量分析計を用いた。

測定条件

カラム

Hypersil Gold C18 (1.9 μ m), 2.1 mm x
100 mm (Thermo Fisher Scientific
社)、40 °C

移動相

A 液 (0.1% 酢酸溶液)

B 液 (0.1% 酢酸アセトニトリル溶液)

グラジエント条件

initial (% B = 5) - 5 min (% B = 20) -
30 min (% B = 60) - 35 min (% B =
90) - 38 min (% B = 100)

流速 : 0.2 mL/min

フォトダイオードアレイ検出器 (PDA)

190~800 nm, 1.0 nm 間隔でスキャン

注入量 : 15 μ L (Neg) または 20 μ L (Pos)

ESI スプレー電圧 : 4.0 kV

キャピラリー温度 : 300°C

CID 電圧 : 45 V

ヒートブロック温度 : 200°C

スキャン m/z 範囲 : 100~2,000

プリカーサー m/z 範囲 : 3.5

C. 研究結果

1) カンゾウ

図 1 に ESI ポジティブモードでの全イオンクロマトグラム (TIC) を、図 2 に ESI ネガティブモードでの TIC を、図 3 に PDA による全波長クロマトグラムを示した。カンゾウの指標成分のひとつであるグリチルリチンのピークは保持時間 21.0 分付近に検出された。これらのクロマトグラムにおいて高い強度を示した成分 130 余を表 1 に示した。また、測定データの例として、21.0 分付近に検出されたグリチルリチン及び 10.5 分付近に検出された、フラボノイド化合物と思われる成分のマススペクトルを図 4~7 及び図 8~16 にそれぞれ示した。

2) ニンジン

図 17 に ESI ポジティブモードでの全イオンクロマトグラム (TIC) を、図 18 に ESI ネガティブモードでの TIC を示した。

ニンジンの指標成分のひとつであるギンセノシド Rg1 は保持時間 12.8 分付近に検出された。また、ギンセノシド Rb1 は、18.1 分付近に検出された。これらのクロマトグラムにおいて高い強度を示した成分を表 2 に示した。また、測定データの例として、ギンセノシド Rg1、ギンセノシド Re 及びギンセノシド Rb1 のマススペクトルを図 19~24 に示した。

D. 考察

HPLC 条件は、ESI イオン化効率、自動 MS/MS におけるプロダクトイオンスペクトルの取得効率及び分析時間等を考慮し、0.1% 酢酸、0.1% ギ酸及び 10 mM 酢酸アンモニウムを含む水/アセトニトリル系のグラジエント条件を検討した。その結果、分離及び正負それぞれの ESI でのイオン化効率の両方を満足する酢酸を用いた系で分析を行うこととした。次に、自動 MS/MS におけるイオン解離条件として CID 電圧、プリカーサーイオンの選択 m/z 幅等の検討を行った。CID 電圧については 20~50 V の範囲で検討し、多くの成分イオンが適度に解離する 35 V (カンゾウ) 及び 45V (ニンジン) とした。また、プリカーサーイオンの選択 m/z 幅については当初、デフォルト設定の 2 m/z で測定を行ったが、カンゾウの指標成分であるグリチルリチンをはじめ分子量 800 を超える成分については、MS/MS のプリカーサーイオンの選択性が不十分であったため 3.5 m/z とした。

1) カンゾウ

得られた ESI ポジティブモード及びネ

ガティブモードそれぞれのクロマトグラム (図 1, 2) を比較すると、絶対強度ではネガティブモードのスケールはポジティブモードの 3 倍強あり、21.0 分付近に検出されたグリチルリチンのピークはネガティブモードでより高感度で検出されること判明した。このグリチルリチンのマススペクトルはポジティブモード (図 4)、ネガティブモード (図 6) とともに分子量関連イオンピークがベースピークであった。一方、MS/MS においてはポジティブモード (図 5) ではグルクロン酸 2 つが解離した m/z 453 をベースピークにグルクロン酸 1 つが解離した m/z 647 にもピークを示すスペクトルが得られたが、ネガティブモードでは、ベースピークは m/z 351 であった。

10.5 分付近に検出されたフラボノイド化合物と思われるピークの場合では、ポジティブモードでもネガティブモードでも絶対強度は同様であった。マススペクトルは、ポジティブモード (図 8) では、五炭糖 (アピオースと推定) と六炭糖 (グルコースと推定) が解離した m/z 257 のゲニンをベースピークに五炭糖の解離した m/z 419 や m/z 551 の分子量関連イオン、さらに 2 量体イオンや関連イオンのピークが観測された。ネガティブモード (図 13) では、五炭糖の解離した m/z 417 をベースピークに m/z 549 の分子量関連イオン、さらに 2 量体イオンや関連イオンのピークが観察された。

ポジティブモードの MS/MS は、 m/z 551 の分子量関連イオンをプレカーサーイオンに選択した場合 (図 9)、 m/z 257 のゲニンをベースピークに五炭糖の解離した

m/z 419 のピークが観測された。また、2 量体関連イオンピーク m/z 837 をプレカーサーイオンに選択した場合 (図 10) も同様に、 m/z 257 のゲニンをベースピーク m/z 419 のピークが観測され、さらに 2 量体関連イオンピークとして m/z 581 や m/z 675 が観測された。五炭糖の解離した m/z 419 をプレカーサーイオンに選択した場合 (図 11)、 m/z 257 のピークが観測された。 m/z 257 をプレカーサーイオンに選択した場合 (図 12)、ビニルフェノールが解離した m/z 137 をベースピークに、ほぼ同強度の、レゾルシノールが解離した m/z 147、フェノールが解離した m/z 163 や水の解離した m/z 239 等のピークが観測された。

ネガティブモードの MS/MS は m/z 835 の 2 量体関連イオンをプレカーサーイオンに選択した場合 (図 14)、五炭糖の解離した m/z 417 が得られた。しかし、分子量関連イオン m/z 549 をプレカーサーイオンに選択した場合 (図 15) や m/z 417 を選択した場合 (図 16) においては、それぞれ m/z 417 や m/z 255 のピークが認められる程度のスペクトルしか得られなかった。

これら性質のことなる 2 成分のスペクトル解析の結果から、本分析条件によってカンゾウに含まれる成分についての化学情報の集積が可能であると考えられた。しかしながら、ただデータを積み上げるのではなく、データを積み重ねた上で、その生薬を特徴づけるものに絞り込み、整理する必要が有るものと考えられた。