

平成23年度厚生労働科学研究費補助金（創薬基盤推進研究事業）
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 成分分析データ情報及びさく葉標本に関する研究

－生薬の成分分析データの収集と成分データベース
フォーマットの構築に関する検討－

研究分担者 瀧野 裕之 独立行政法人医薬基盤研薬用植物資源研究センター

薬用植物総合データベース構築の一環として、その中心情報となる成分分析情報集積のための生薬の抽出エキス作成、ならびに LCMS 測定を行った。生薬については関連業界団体の協力により国内市場品について収集を行った。昨年度に引き続き、提供された市場品生薬の熱水エキス作成を行い、作成したエキスについて LCMS の測定を行った。

産地、基原の異なる生薬の LCMS データを収集し、データベースの成分情報とした。今年度はオウレン、ケイヒ、ジオウ、シャクヤク、トウキ、サイコ、サンシシ、ゴシツ、シャゼンシ、ダイオウ、ビャクジュツ、マオウ、センキュウ、ソヨウ、ブクリョウの 15 品目、152 種類の生薬エキスを作成した。LCMS は薬用植物資源研究センターにおける QSTAR XL を用いて ESI-TOFMS によるデータを測定した。集積した LCMS データはソフトウェア上でアライメントを行なった後、多変量解析により解析を行なった。産地、調製法、基原植物等で多変量解析を行なったところ、オウゴン、ジオウ、サンシシなどにおいて、明瞭な判別ができることが分かった。

また、昨年度データベースの成分分野でのフレームがほぼ確定したが、測定したデータの入力作業に着手している。しかしながらその過程でいくつかの問題点は生じ、それらを修正していった。

研究協力者

高橋 豊（エムエスソリューションズ株式会社）

大根谷章浩（医薬基盤研究所薬用植物資源研究センター）

藤田 愛（医薬基盤研究所薬用植物資源研究センター）

蓮沼 タミ（医薬基盤研究所薬用植物資源研究センター）

新井 玲子（東京理科大学薬学部）

A. 研究目的

薬用植物総合データベースは、薬用植物に関わるあらゆる分野に対してその生産や利用に関して有益な情報を提供する日本で初めての薬用植物の総合情報データベースであり、独立行政法人医薬基盤研究所薬用植物資源研究センターが中心となり、多くの大学や企業の協力のもと現在構築が進められている。このデータベースは、既に薬用植物資源研究センターが先立って公開を始めている薬用植物データベースを基盤とし、さらに成分情報や

薬理活性情報、遺伝子情報、栽培情報、培養情報などあらゆる薬用植物のニーズに応える内容を構築している。これらのデータベースに集積される予定の情報は、最終的には研究者や薬用植物栽培農家のみならず、生薬関連業界振興にも大いに役立つものとなると考えられる。

薬用植物の成分情報は今回の総合情報データベースの最も重要な部分を占めており、生薬の薬効や品質評価にも絡み、この分野の情報の充実はデータベースの根幹をなすものと考えられる。今回この薬用植物総合データベース構築に関する基盤整備の一環として、昨年度同様、成分情報に関して現在日本において流通している多くの生薬のLCMSを用いた検討を行い、基原や産地などのバラエティ比較を行うことを試みた。また生物活性結果とLCMSデータで多変量解析をかけることで活性化化合物を予測することも試みた。

B. 研究方法

まず昨年度に引き続き生薬関連業界に協力を求め、現在市場に流通している生薬を収集した。現在(2012年2月23日)までのところ、45品目729種類の生薬が収集された。今年度は昨年度のコア5生薬(ニンジン、オウゴン、ソウジュツ、ショウキョウ、カンゾウ)に引きつづき、15生薬152種類(オウレン、ジオウ、シャクヤク、ケイヒ、トウキ、サイコ、サンシシ、ゴシツ、シャゼンシ、ダイオウ、ビャクジュツ、マオウ、センキュウ、ソヨウ、ブクリョウ)について、昨年度と同様に粉碎後に熱水抽出を2時間行い、凍結乾燥1週間により、最終的に熱水抽出エキス(いずれもアモルファス状)を得た。また関係拠点には、それぞれ担当の生薬、あるいは熱水抽出エキスの送付を行なった。今年度の熱水抽出エキスを作成した生薬15品目と産地は以下の通りである。

オウレン 10種類(四川省5、雲南省1、重慶2、岐阜1、福井1)

ケイヒ 17種類(ベトナム5、広西10、広東省2)

ジオウ 11種類(河南省6、山西省5)

シャクヤク 15種類(安徽省7、浙江省1、四川省3、長野1、奈良2、新潟1)

トウキ 12種類(北海道3、奈良3、浙江省1、四川省2、新潟1、群馬1、山東省1)

サイコ 10種類(茨城2、遼寧省1、河北省2、湖北省1、四川省3、甘粛省1)

サンシシ 11種類(浙江省4、広西3、安徽省1、四川省1、江西省2)

ゴシツ 7種類(すべて河南省)

シャゼンシ 7種類(江西省6、浙江省1)

ダイオウ 9種類(四川省5、青海省4)

ビャクジュツ 9種類(北朝鮮1、遼寧省1、黒竜江省5、浙江省2)

マオウ 11種類(内モンゴ9、新疆1、甘粛省1)

センキュウ 9種類(全て北海道)

ソヨウ 5種類(山東省1、河南省1、河北省1、浙江省1、岩手1)

ブクリョウ 9種類(北朝鮮1、四川省5、雲南省1、安徽省2)

また、現在までに収集されている生薬について、表1に、それらの生薬名、産地、等級などを示した。また表2には、作成した熱水抽出エキスの作成条件(使用生薬量、使用溶媒量、加熱条件、凍結乾燥日数、エキス収量)を示した。

これら熱水抽出エキスについて、我々はLCMSによる質量分析スペクトルを測定した。

【抽出方法】熱水抽出2時間、熱時吸引濾過または遠心分離、凍結乾燥約1週間で行なった。

LCMS の検討

【条件検討内容】

オウレン

試料：1 mg/mL (水溶液)

MS：AB Sciex, QSTAR-XL

ESI ニードル電圧 +5,000 V

脱溶媒温度 450 °C

測定 m/z 範囲 100~2,000

CID 電圧 ±30 V

Declustering Potential +65 V

HPLC：Agilent 1100

カラム 関東化学 Mightysil ODS,
2.0×150, 3 μm

移動相 A = 0.1 % 酢酸/超純水、B =
0.1 % 酢酸/アセトニトリル
B = 5 – 70 % (30 min) – 100 % (35 min)

移動相流量 0.2 mL/min

トウキ

試料：水/メタノールで 5 mg/mL 濃度に溶
解、遠心分離後、1 mg/mL に希釈して 10 μL
注入。

MS : AB Sciex, QSTAR XL

ESI スプレー電圧 ±3,000 V

脱溶媒温度 450 °C

スペクトル取得 m/z 範囲 50~2,000

HPLC : Agilent 1100

カラム 関東化学, Mightysil-ODS, 2.0 mm
ID×150 mm

移動相 A = 0.1 % 酢酸/超純水、B =
0.1 % 酢酸/アセトニトリル

B = 5 – 100 % (20 min)

移動相流量 0.2 mL/min

サンシン

Positive mode

試料量：0.5 mg/mL (水/メタノール溶液) ×10
μL

MS : AB Sciex, QSTAR-XL

ESI ニードル電圧 4,000 V

脱溶媒温度 450 °C

測定 m/z 範囲 100~2,000

CID 電圧 30 V

Declustering Potential +65 V

HPLC : Agilent 1100

カラム 関東化学 Mightysil ODS,
2.0×150, 3 μm

移動相 A = 0.1 % 酢酸/超純水、B
= 0.1 % 酢酸/アセトニトリル

B = 0 – 70 % (30 min) – 100 % (35 min) – 100 %
(38 min)

移動相流量 0.2 mL/min

Negative mode

試料量：0.5 mg/mL (水/メタノール溶液)
×5 μL

MS : AB Sciex, QSTAR-XL

ESI ニードル電圧 3,500 V

脱溶媒温度 450 °C

測定 m/z 範囲 100~2,000

CID 電圧 -30 V

Declustering Potential -65 V

HPLC : Agilent 1100

カラム 関東化学 Mightysil ODS,
2.0×150, 3 μm

移動相 A = 0.1 % 酢酸/超純水、
B = 0.1 % 酢酸/アセトニトリル

B = 0 – 70 % (30 min) – 100 % (35 min) – 100 %
(38 min)

移動相流量 0.2 mL/min

ジオウ

試料量：0.1 mg/mL (水/アセトニトリル(3/7)
溶液) ×10 μL ; 水で 5 mg/mL 濃度に溶解し
た後希釈

MS : AB Sciex, QSTAR-XL

ESI ニードル電圧 ±3,500 V

脱溶媒温度 450 °C

測定 m/z 範囲 100~2,000

CID 電圧 ±30 V

Declustering Potential ±65 V

HPLC : Agilent 1100

カラム Waters HILLIC, 2.0×150, 3 μm

移動相 A = 10 mM 酢酸アンモニウ
ム+0.02 % 酢酸/超純水、

B = 10 mM 酢酸アンモニウム+0.02 % 酢
酸/アセトニトリル

B = 100 – 70 % (15 min) – 60 % (20 min)

移動相流量 0.2 mL/min

ゴシツ

試料：ソウジュツ 1 mg/mL (水溶液)

MS : AB Sciex, QSTAR-XL

ESI ニードル電圧 +4,000 V, -3,000 V

脱溶媒温度 450 °C

測定 m/z 範囲 100~2,000

CID 電圧 ±30 V

Declustering Potential +65 V

HPLC : Agilent 1100

カラム 関東化学 Mightysil ODS,
2.0×150, 3 μm

移動相 A = 0.1 % 酢酸/超純水、B =
0.1 % 酢酸/アセトニトリル

B = 5 – 70 % (30 min) – 100 % (35 min) –

100 % (38 min)

移動相流量 0.2 mL/min

カラム温度 40°C

UV 検出波長 230 nm

多変量解析

上記測定条件において測定した LCMS データを ABCSciex 社製 MerkerView にてアライメントを行なった。そのデータをテキストファイル (タブ形式) に落とし、SIMCA P+ (インフォコム社製) にて解析を行なった。

データベース入力フォーマットについて

昨年度に引き続き、データベースの入力フォーマットについて検討した。昨年度その表示フォーマットのフレームは決定しているが、それらの入力作業の過程でいくつもの問題点が浮かび上がってきた。それらの対応についても報告する。

C. 結果

各生薬の熱水抽出エキス作成について

粉碎後熱水抽出後の操作は基本的には遠心分離にて行なったが、生薬により遠心分離ができない場合があった。遠心分離を行なった生薬は、オウレン、ケイヒ、ゴシツ、ジオウ、シャクヤク、シャゼンシ、センキュウ、ソヨウ、ダイオウ、トウキ、であるが、サイコ、サンシシ、ビャクジュツについては遠心分離では浮遊物が多い、あるいはゲル状になり遠心分離では上澄み液が採取できないため、吸引濾過にて行なった。またブクリョウは粉末にした後の熱推移抽出では、ほとんど抽出エキスが得られなかった。

LCMS 分析結果

オウレン

オウレンの XIC に使用した各 m/z 値 (320, 338, 336, 352) は、それぞれ Coptisine, Columbamin, Berberin, Palmatine の M⁺ に相当する。その他の成分として、m/z 342 と 322 に顕著なイオンを示すマススペクトルを与える成分が確認される。m/z 336 と 352 の XIC については、エキスに依って 2 本のピークが観測され、それぞれ保持時間の短い方の成分がエキスに対して特徴的な動きを示す。即ち、13.3 分の m/z 352 成分は NIB-115 と

NIB-185 でのみ観測され、14.3 分の m/z 336 成分は NIB-115 と NIB-185 では検出されない。その他の成分の中にも、この 2 エキスに対して特徴的な動きを示しているものがある。
トウキ

正負両イオン極性で 12 種類のトウキエキス試料を測定し、それらの LCMS を測定したところ、それぞれ若干異なるパターンやピーク強度を示しており、中でも正負両イオン極性において最もピーク数の多い TIC を示したトウキ-162 について、各成分のマススペクトルを抽出した。両極性で検出されている成分が非常に少なかった。正イオンデータにおける m/z 247、負イオンデータにおける m/z 355 など、一つの m/z 値でトレースした抽出イオンクロマトグラムにおいて複数のピークが確認された。これらは、それぞれ異性体の関係にあると思われる。

サンシシ

各サンシシエキスにおいて、UV, TIC クロマトグラム共に全体的なパターンには殆ど違いが無かった。サンシシエキスには配糖体と思われるピークが多数含まれていることから、表に糖が脱離したピークのリストを示した。

ピーク#	保持時間	m/z (MH ⁺)	フラグメント
1	2.33	325.14	163.04(100) , 157.02(70), 145.02(90), 127.05(80)
		343.15	165.09(30), 163.08(15) , 147.06(40), 145.06(45), 129.06(50), 127.05(100)
3	11.55	363.2	201.14(5) , 183.12(70) , 165.11(100), 145.06(10), 137.11(15), 121.05(30)
4	12.3	405.19	225.09(45) , 207.09(70), 193.07(40), 189.07(20), 175.05(100), 147.06(70), 123.06(10), 121.06(10)
5	12.66	405.19	225.09(25) , 207.09(50), 193.07(25), 189.07(45), 175.05(100), 147.06(70), 123.06(10), 121.06(5)
6	12.8	347.21	167.12(100) , 149.11(35), 139.13(5), 121.12(30)
7	13.7	347.21	185.14(5) , 167.12(100) , 149.11(15), 137.13(50), 121.12(15), 109.08(10)
8	13.95	329.18	167.12(100) , 151.12(25), 149.12(25), 137.11(30), 123.13(25), 121.12(15), 109.11(15)
9	14.26	551.27	389.18(MS1) , 227.12(15) , 209.10(100), 191.09(20), 181.10(15), 177.07(45), 149.07(40), 145.07(20), 127.05(10)
10	14.89	493.27	331.22(MS1) , 169.14(100)
11	15.15	493.27	331.22(MS1) , 169.14(100)
12	15.33	389.18 Genoside	227.11(MS1) , 209.10(60) , 191.09(55), 177.14(100), 159.06(30), 149.07(90), 121.08(70)
13	16.28	331.19	169.14(100) , 151.13(15), 139.13(10), 123.13(30), 109.11(10)

14	17	329.19	167.13(100), 149.11(10), 139.13(10), 137.11(13), 127.05(10), 121.12(35), 111.06(70)
16	17.76	431.26	269.20(35), 251.18(70), 233.18(100), 215.17(15), 207.16(15), 191.16(15), 181.14(15), 163.13(40), 137.11(20)
20	19.13	697.28	471.17(MS1), 309.12(40), 291.12(10), 209.11(5), 165.08(25), 147.06(100), 119.06(5)
	19.05	329.22	167.13(100), 149.11(40), 121.12(15)
21	19.4	727.29	501.21(MS1), 339.14(30), 321.13(10), 209.11(5), 195.08(10), 177.07(100), 145.05(10)
22	20.1	699.37	553.28(MS1), 369.17(15), 351.14(5), 331.17(5), 207.09(100), 169.14(80), 147.06(10)
24	21.36	657.21	481.17(MS1), 335.12(3), 319.10(3), 301.11(3), 221.08(10), 179.06(20), 163.06(100)
25	22.03	681.31	501.29(MS1), 455.19(MS1), 293.12(70), 275.12(15), 209.11(10), 191.09(10), 177.09(7), 149.08(50), 131.06(100)
26	23.27	977.44	815.37(MS1), 649.34(2), 487.20(20), 329.20(50), 325.15(100), 311.19(40), 293.18(10), 163.08(25), 145.06(10)
27	23.66	653.36	491.27(MS1), 329.21(80), 311.20(100), 293.18(70), 275.17(20), 229.15(20), 211.13(25), 189.12(20), 163.08(65), 145.07(60), 127.05(30)
28	23.8	977.41	959.43(5), 797.42(15), 653.38(10), 635.33(60), 617.35(10), 491.27(20), 473.25(100), 455.25(30), 325.14(20), 311.19(40)
29	24.2	653.35	473.23(70), 455.24(40), 311.21(100), 293.17(50), 147.10(50), 119.10(30)
30	27	653.35	491.26(MS1), 329.20(70), 311.20(100), 293.18(95), 163.08(50), 145.07(70), 127.05(20)
31	27.33	653.35	491.26(MS1), 329.21(70), 311.21(100), 293.18(60), 275.16(20), 265.18(15), 211.13(15), 163.08(40), 145.07(30)

-162

-180

-176

-226(aglycone)

-146

フラグメントイオンの m/z 値の () 内表示は、数値がプロダクトイオンスペクトルで観測されたピークの相対強度、MS1 はマススペクトルにのみ観測されたことを示す。() 内に MS1 の表示があるフラグメントイオンは、非常に不安定であるために、MS/MS における CID 電圧が印加された条件では、寿命が短く検出されないと考えられる。フラグメントイオンで、赤は、グルコースなどの 6 単糖がグリコシド結合に関与している酸素原子をアグリコン側に残して 162 u のフラグメントとして脱離したイオン、青は、同じ 6 単糖が中性の糖分子として 180 u で脱離したイオ

ン、緑は、グルクロン酸が酸素原子をアグリコン側に残して 176 u のフラグメントとして脱離したイオンと考えられる。紫は、Geniposide と同じ質量のアグリコンが脱離したイオンを示している。オレンジは、キシロースのような 5 単糖が酸素原子をアグリコン側に残して 146 u のフラグメントとして脱離したイオンである。

ジオウ

観測された成分は主にオリゴ糖であった。帰属できる成分としては以下のようなものである。

1. 保持時間 11.5 分 : 6 単糖から成る二糖 → Pos: m/z 365 ([M+Na]⁺), Neg: m/z 341 ([M-H]⁻)
2. 13.7 分および 14.5 分 : 6 単糖から成る三糖 → Pos: m/z 527 ([M+Na]⁺), Neg: m/z 503 ([M-H]⁻)
3. 15.2 分と 15.9 分 : 6 単糖から成る四糖 → Pos: m/z 684 ([M+NH₄]⁺), m/z 665 ([M-H]⁻)
4. 16.4 分 : 6 単糖から成る五糖 → Pos: m/z 846 ([M+NH₄]⁺)

抽出イオンクロマトグラムの強度より、各エキスにおける主成分は三糖あるいは四糖であり、それらの強度比はエキスによって差が見られた。

負イオン検出データの保持時間 11.4 分のマススペクトルにおいて m/z 341 イオンと共に検出されている m/z 455 イオンは、341 との質量差が 114 Da であることから、系内に微量にコンタミしている TFA 付加によるイオンであると推測される。

ゴシツ

保持時間 2~3 分付近には、正負共に糖由来のマススペクトルを確認することができる。保持時間 13 分付近に、Pos で m/z 346, Neg で m/z 344 に顕著なイオンを示すマススペクトルが得られた。これらは、それぞれ整数分子質量 345 の分子に対する [M+H]⁺, [M-H]⁻イオンとして帰属することができる。これらイオンからのプロダクトイオンスペクトルにおいては、m/z 152, 150 が観測されるが、これは 194 u のフラグメントの脱離で

あり、グルクロン酸に相当する。保持時間 17.5~18 分に、Pos で m/z 481、Neg で m/z 479 にイオンを示す 2 成分が確認できる。これらのイオンは、それぞれ整数分子質量 480 の分子に対する $[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ イオンとして帰属することができる。これら 2 成分は、若干異なるプロダクトイオンスペクトルを示しており、異性体の関係にあると考えられる。Neg では、 m/z 479 に対して酢酸分子が付加した m/z 539 イオンも顕著に観測されている。Pos のマススペクトルでは、 m/z 481 の他、脱水に由来すると推測される m/z 463、445 イオンも確認できる。 m/z 463 イオンからのプロダクトイオンスペクトルで m/z 301 イオンが観測され、162 u の脱離から、分子内にグルコースなどの Hexose の存在が示唆された。Pos では、保持時間 19~20 分に、 m/z 463 に顕著なピークを示す 2 成分が観測されている。これら m/z 463 イオンのプロダクトイオンスペクトルには、17.5~18 分に確認された m/z 481 の脱水由来と考えられる m/z 463 イオンのプロダクトイオンスペクトルと同様に、Hexose の脱離に相当する m/z 301 イオンが観測された。保持時間約 21 分には、Pos で m/z 314、Neg で m/z 312 にイオンを示す成分が確認できる。これらのイオンは、それぞれ整数分子質量 313 の分子に対する $[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ イオンとして帰属することができる。保持時間約 21.5 分には、Pos で m/z 344、Neg で m/z 342 にイオンを示す成分が確認できる。これらのイオンは、それぞれ整数分子質量 343 の分子に対する $[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ イオンとして帰属することができる。これらイオンからのプロダクトイオンスペクトルでは、21 分に観測されている成分のプロダクトイオンスペクトルと共通のプロダクトイオンが確認できる。21 分と 21.5 分の成分は、共通の骨格を有していることが示唆された。

保持時間約 24 分には、Pos で m/z 971、Neg で m/z 969 にイオンを示す成分が確認できる。これらのイオンは、それぞれ整数分子質量 343 の分子に対する $[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ イオンとして帰属することができる。Neg の

マススペクトルでは、 m/z 969 イオンに酢酸負イオンが付加して 2 価イオンとなった m/z 514 イオンも観測されている。プロダクトイオンスペクトルでは、Hexose の脱離に由来すると思われるイオンが観測された。さらに Pos の m/z 971 のプロダクトイオンスペクトルでは、グルクロン酸の脱離に相当する 194 u の脱離も確認された。保持時間約 24.3 分には、Pos で m/z 825、Neg で m/z 823 にイオンを示す成分が確認できる。これらのイオンは、それぞれ整数分子質量 824 の分子に対する $[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ イオンとして帰属することができる。Neg のマススペクトルでは、 m/z 823 イオンに酢酸負イオンが付加して 2 価イオンとなった m/z 441 イオンも観測されている。Pos の m/z 825 イオンからのプロダクトイオンスペクトルでは、グルクロン酸や Hexose の脱離に由来すると示唆されるイオンが顕著に観測されている。保持時間約 25 分付近には、Pos で m/z 809、Neg で m/z 807 にイオンを示す成分が確認できる。これらのイオンは、それぞれ整数分子質量 808 の分子に対する $[M+H]^+$ 、 $[M-H]^-$ イオンとして帰属することができる。Neg のマススペクトルでは、 m/z 807 イオンに酢酸負イオンが付加して 2 価イオンとなった m/z 433 イオンも観測されている。 m/z 433 イオンの拡大スペクトルから、1 u 間に 2 つの同位体ピークが観測されていることから 2 価イオンであることが確認できる。

保持時間約 25.5 分付近には、Pos で m/z 972、Neg で m/z 953 にイオンを示す成分が確認できる。これらのイオンは、それぞれ整数分子質量 954 の分子に対する $[M+NH_4]^+$ 、 $[M-H]^-$ イオンとして帰属することができる。Neg のマススペクトルでは、 m/z 953 イオンに酢酸負イオンが付加して 2 価イオンとなった m/z 506 イオンも観測されている。この成分においては、正負両極性のプロダクトイオンスペクトルにおいて、糖鎖の脱離に相当するイオンは観測されていない。保持時間約 26.5 分付近には、Pos で m/z 974、Neg で m/z 955 にイオンを示す成分が確認できる。これらのイオンは、それぞれ整数分子質

量 956 の分子に対する $[M+NH_4]^+$, $[M-H]^-$ イオンとして帰属することができる。Neg のマススペクトルでは、 m/z 955 イオンに酢酸負イオンが付加して 2 価イオンとなった m/z 507 イオンも観測されている。この成分は、質量差より、直前に溶出している整数分子質量 954 成分の酸化体 (+ 2H) であると推測された。

保持時間 27 分に溶出している成分は、正負ともそのマススペクトルより、2 つの成分が分離されずに混ざっていることが分かる。両成分とも、Neg のプロダクトイオンスペクトルにおいて、分子内に Hexose の存在が示唆された。保持時間約 28 分付近には、Pos で m/z 812、Neg で m/z 793 にイオンを示す成分が確認できる。これらのイオンは、それぞれ整数分子質量 794 の分子に対する $[M+NH_4]^+$, $[M-H]^-$ イオンとして帰属することができる。

多変量解析結果

オウレン

日本産と中国産との間で完全に異なった LCMS データを与えたことから、主成分分析においても明瞭なグループ分けが可能であった (図 1)。

TLC においては図 2 に示すように日本産は R_f 値 0.3 付近のスポットを欠いていることがわかる。

判別解析を日本産と中国産の間で行なったところ、高い信頼度で判別することが出来た (図 3)。また S プロットにてそのマーカー化合物を特定したところ、 m/z 352, 320 であり、それぞれ rt などから考え、*palmatine*, *coptisine* と推定された。

サンシシ

サンシシには国内産の山梔子のほか、中国産の水梔子と呼ばれる長手のものが流通している。またその中間種もあるとされる。産地別また長手、丸手別に判別解析を行ったところ良好な結果が得られた。S プロットにおいて、マーカー化合物を検討したところ 16.17 min m/z 331.197 がマーカーになりうる成分と推定された。その MS/MS では m/z 169 が product ion として観測されるが -162 は脱

hexose に相当することから hexose を糖部とする配糖体と推定される。文献上では *epijasminoside A* (mw 330) が glucose 配糖体として報告されているが、本化合物が *epijasminoside A* であるかは未確定であり、現在 LC-NMR/MS にて構造を確認している。

ジオウ

ジオウには乾ジオウと熟ジオウがあるが、今回の検討試料の中で乾、熟と記載があるもののみで判別解析を行なった結果、良好な信頼度で判別が可能であった。

r.t. (min)	$[M+Na]^+$	$[M-H]^-$	$[M+NH_4]^+$	
11.5	365	341		2-hexose
13.7, 14.5	527	503		3-hexose
15.2, 15.9		665	684	4-hexose
16.4			846	5-hexose

表 熱水抽出エキスでの LCMS で観測された差異のあるピークの rt と m/z

市場流通品ジオウの熱水抽出エキスの LCMS からは表のようなピークが主に試料間で差がみられたが、確認試験法の結果と合わせると、*mannitriose* のみが一致する。局方確認試験法では抽出条件は水+メタノールでの室温抽出のため 2 時間熱水抽出条件ではオリゴ糖の一部開裂などの変化が起きていると予想される。

データベース入力フォーマットについて

今年度から化合物データの入力作業を始めたが、その入力フォーマット上でいくつか問題が生じた。以下にそれらの詳細を示す。

1) NMR 情報の新規入力において、「化合物関連情報を追加」→「検索」→「4 で絞込み検索」→「4'-O-Glucosyl-5-O-methylvisaminol (4'-O-グルコシル-5-O-メチルビスミノール)」を選択

このようにするとエラーが出て化合物名が呼び出せないという現象が起きた。化合物情報では入力できるが、そこで入力した化合物名が呼び出せない。4'の「'」がシステム上使用できないとなると化合物の名称において「'」は位置を表す重要な記号であるので、使用できないというのは入力上非常に問題であ

る。

以下にその際のエラーメッセージを記す。

> Internal Server Error

> The server encountered an internal error or
misconfiguration and was

> unable to complete your request.

>

> Please contact the server administrator,
you@example.com and inform

> them of the time the error occurred, and
anything you might have done

> that may have caused the error.

>

> More information about this error may be
available in the server error log.

2) モデル試料の生薬写真がモデル資料管理システムにアップロードして、それが総合データベースのモデル生薬の項目に表示される仕様になっていたはずが、その項目が見当たらない。

3) 入力システムにおいて、LCMS 情報の MS の TIC の JCAMP データが、メモリ数が膨大になるためそのままアップロードが難しいことが分かった。できれば NMR 同様 TIC の JPEG 画像も表示できるようにしたい。

D. 考察

各生薬の熱水抽出エキス作成について

ブクリョウは粉末にした後の熱推移抽出では、ほとんど抽出エキスが得られなかったが、その理由は粉末が極端に疎水性の性質を呈しているため、水に懸濁ができないためである。そこでブクリョウは粉末にはせず、刻み状態で抽出を行い、最終的には吸引濾過にて残渣を除いたところ、エキスを得ることが可能となった。

LCMS 分析結果

オウレン

熱水抽出エキスの LCMS において 13.3 分の m/z 352 成分は NIB-115 と NIB-185 でのみ観測され、14.3 分の m/z 336 成分は NIB-115 と NIB-185 では検出されない。NIB-113 と 185 は日本産のオウレンであり、

これらは明らかに中国産とは成分的に異なっていることがこの結果からも分かった。

m/z 336 および 352 の XIC で観測されている 2 ピークのプロダクトイオンスペクトルは、それぞれほぼ同一のパターンを示していることから、これらはそれぞれ異性体の関係にあると考えられた。

トウキ

全体的に検出されるピークは少なかった。トウキには ligustilide などの精油成分を多く含んでいるため、イオン源を APCI に変えるなどの対策が必要と考えられた。

サンシシ

サンシシには配糖体と思われるピークが多く検出されたが、多変量解析の結果、長手のものと丸手のものを分けるマーカー化合物として m/z 331 に見られたが、MS のフラグメンテーションと文献記載の化合物の epijasminoside A と推定されたものの、MS のみからは構造を確定できないため現在 LCNMR/MS による特定を行なっているが、場合によっては単離が必要であり、今後エキスの精製分離も行い構造を確定させる予定である。

ジオウ

ジオウの熱水抽出エキス中には多くのオリゴ糖を思われる成分が LCMS により検出されており、乾ジオウと熟ジオウの間で明確に成分差が見られた。多変量解析の結果と合わせ、マーカーとなるオリゴ糖があることが分かったが、それらの構造はまだ未決定である。

ゴシツ

ゴシツにはグルクロン酸を糖部とし、オレアノール酸を非糖部とするトリテルペンサポニン類(chikusetsusaponin など)が多く含まれていることが知られている。特に糖部にさらに不安定な酸が結合したものを Acyranthoside 類としていくつか報告されている。以前の当センターにおけるゴシツ成分の研究においてはこれら不安定な acyranthoside 類は熱に特に不安定であり、今回のような熱水抽出では存在していないと考えられる。また chikusetsusaponin 類も 70℃以上の乾燥温度条件では末端部から糖が開裂していくことを明

らかにしているため、今回のような熱水抽出では十分な開裂が起きているものと考えられた。LCMS データから chikusetsusaponin 類と考えられるピークがいくつか認められるため、今後はこれらピークの詳しい同定をしていく予定である。

データベース入力フォーマットについて

上記で述べた入力上での問題点は、システム開発元である富士通九州システムズ株式会社へ問題点として伝えられた。

1) の NMR 情報化合物情報新規入力の際の「 \prime 」による入力不可については、開発元でも同様の現象は確認しており、バグの修正を行ったところ、そのような現象は解消された。

2) のモデル試料管理システムからの写真の転送については、モデル試料の生薬写真を保存している Windows マシンから Linux(web) サーバにファイルを転送する設定を再度開発者側にて行い、現在写真は表示されるようになっていた。

3) については、開発者側は技術的には問題ないことではあるが、データベースの項目追加となるため開発期間が必要となり、来年度以降の対応となった。

E. 結論

今回市場流通品の熱水抽出エキスを作成し、LCMS の検討を行った。その結果を多変量解析にかけ、産地、基原、調製法などによる各郡の成分差異を検討したが、オウレンは国内産と中国産の間に明瞭な成分差異が認められ、一部のアルカロイド類が国内産には欠けている、あるいは国内産にしかみられないことが分かった。またサンシシに関しては山梔子と水梔子の間において同様に成分の明瞭な差異がみられた。クチナシに関してはそのマーカ化合物の特定を急いでいるが、六単糖の配糖体であることが MS から予想された。分子量から epijasminoside A と推定された。ジオウに関してはその調製法における乾ジオウ、熟ジオウにおいて、オリゴ糖の部分において顕著な違いがみられた。今回の結果から生薬の調製法ならびに基原の違いにおいて成分差異があることが分かり、将来的には成分面か

ら逆に基原、調製法などを推定することが可能となると思われた。

データベースに関してはユーザー側の「見易さ」「検索のしやすさ」「情報量の充実」が当然のように大事ではあるが、それらデータの入力のための入力システムの良し悪しが研究者の負担や労力を大きく左右する。そのため入力システムの構築には注意を払わねばならない。今年度入力をする際に起きた問題点を一部だけ報告したが、このような入力作業側の問題点の指摘と開発者間の緻密なやり取りが今後のデータベースの質に大きく影響することを念頭に置かなければならない。

F. 健康危険情報

本研究において健康に危険を及ぼすような情報は無い。

G. 研究発表

1. 学会発表

1) 薬用植物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—オウゴン、オウレン、サンシシ市場流通品の成分比較について— 瀧野裕之、大根谷章浩、川原信夫、赤木謙一、寺林進、合田幸広、高橋豊、日本薬学会第132年会（札幌）2012.3.30

2. 論文発表

1) Fuchino, H., Hishida, A., Akagi, K., Kiuchi, F., Kawahara, N.: Quality evaluation of Crude Drugs Using LC-NMR/MS (1) in the Cultivation and Processing of *Achyranthes Roots*, *The Japanese Journal of Pharmacognosy*, **66** (1), 1-16 (2012).

2) 瀧野裕之：独立行政法人医薬基盤研究所薬用植物資源研究センター筑波研究部栽培研究室 —薬用植物成分研究と生薬の品質評価法の研究、種子の保存—、*和漢薬*, **704** (1), 7-9 (2012).

3. 実用新案登録 なし

4. その他 なし

表1 今回の研究事業で業界団体より収集された生薬市場品（50音順 昨年度分含む）

管理番号	生薬名	モデル試料提供時形態	産地	等級等	入手年
NIB-0267	オウギ	刻み	中国河北省		
NIB-0298	オウギ	小口切	中国甘肅省	9-4258	2011
NIB-0299	オウギ	刻み	中国甘肅省	9-4071	2010
NIB-0300	オウギ	刻み	中国河北省	9-4069	2010
NIB-0301	オウギ	小口切	中国陝西省	9-3638	2008
NIB-0302	オウギ	小口切	中国河北省	9-3602	2008
NIB-0303	オウギ	生	中国甘肅省 晋耆	-	1998
NIB-0415	オウギ	原形	中国陝西省	5等	2011
NIB-0440	オウギ	刻み	中国四川省		2011
NIB-0643	オウギ	刻み	中国河北省		2011
NIB-0001	オウゴン	原形	中国河北省	栽培	2010
NIB-0002	オウゴン	原形	中国河北省	野生	2009
NIB-0035	オウゴン	原形	中国河北省		2010
NIB-0036	オウゴン	原形	中国河北省	尖	2009
NIB-0057	オウゴン	原形	中国山東省		2009
NIB-0059	オウゴン	刻み	中国河北省	栽培品	2010
NIB-0073	オウゴン	刻み	中国河北省	野生品「主に使用」	2008
NIB-0089	オウゴン	原形	中国河北省		2009
NIB-0105	オウゴン	刻み	中国河北省	栽培品(主に使用)	2009
NIB-0106	オウゴン	刻み	中国内蒙古自治区	野生品(尖ゴン)	2008
NIB-0142	オウゴン	原形	中国河北省	片ゴン	2001
NIB-0145	オウゴン	原形	中国河北省		2010
NIB-0167	オウゴン	原形	中国陝西省	栽培品(主に使用)	2009
NIB-0174	オウゴン	小刻	中国河北省	野生品(尖)	2010
NIB-0175	オウゴン	原形	中国陝西省	栽培品(3年生)	2009
NIB-0226	オウゴン	原形	日本奈良県	4年根春収穫皮去試作品	1992
NIB-0227	オウゴン	原形	香港市場品	条ごん	0
NIB-0228	オウゴン	原形	中国山西省	尖	1982
NIB-0229	オウゴン	原形	香港市場品	尖	1987
NIB-0230	オウゴン	刻み	中国河北省	尖、片の選別なし(統庄品) 栽培、3年生以上、2009年度 産 山西省近く	2009
NIB-0231	オウゴン	刻み	中国内蒙古自治区	○切	2005
NIB-0232	オウゴン	刻み	中国内蒙古自治区		2006
NIB-0233	オウゴン	全形	中国陝西省		2002
NIB-0234	オウゴン	全形	中国陝西省		2003
NIB-0235	オウゴン	原形	中国河北省		
NIB-0236	オウゴン	原形	中国陝西省		
NIB-0237	オウゴン	原形	中国山東省		
NIB-0238	オウゴン	原形	中国山東省		
NIB-0239	オウゴン	片	中国陝西省	栽培品	2010
NIB-0240	オウゴン	原形	中国陝西省	栽培品	2010

NIB-0241	オウゴン	原形	中国陝西省	栽培品	2010
NIB-0242	オウゴン	刻み	中国河北省	野生品	2011
NIB-0243	オウゴン	刻み	中国河北省	野生品	2011
NIB-0249	オウバク	原形	日本		2011
NIB-0250	オウバク	原形	日本		2011
NIB-0254	オウバク	刻み	中国貴州省		
NIB-0402	オウバク	原形	日本福井県	11年産、野生	2011
NIB-0404	オウバク	刻み	日本徳島県	11年産、野生	2011
NIB-0458	オウバク	刻み	中国四川省		2010
NIB-0637	オウバク	刻み	日本		2011
NIB-0649	オウバク	生	日本新潟産		2011
NIB-0650	オウバク	生	中国東北産		2010
NIB-0651	オウバク	生	中国新潟産		2010
NIB-0652	オウバク	生	中国湖南省		2010
NIB-0653	オウバク	刻	中国東北産	2cm	2010
NIB-0654	オウバク	刻	中国湖南省	2cm	2009
NIB-0655	オウバク	刻	中国四川省	10×5mm	2009
NIB-0656	オウバク	生	中国東北産		2009
NIB-0657	オウバク	刻	中国湖南省	2cm	2008
NIB-0658	オウバク	刻	北鮮産	2cm	2008
NIB-0659	オウバク	刻	中国湖南省	2cm	2008
NIB-0660	オウバク	刻	中国貴州省	5mm	2008
NIB-0661	オウバク	生	中国湖南省		2007
NIB-0662	オウバク	生	台湾産		1980
NIB-0729	オウバク	刻	中国湖南省	5mm	2011
NIB-0013	オウレン	原形	中国四川省	3級級	2010
NIB-0041	オウレン	原形	中国雲南省		2009
NIB-0042	オウレン	原形	中国重慶市	3等	2008
NIB-0094	オウレン	原形	中国四川省		2008
NIB-0115	オウレン	原形	日本	栽培品 岐阜県産	2010
NIB-0116	オウレン	刻み	中国重慶市	栽培品(主に使用)	2010
NIB-0150	オウレン	原形	中国四川省	栽培品	2009
NIB-0185	オウレン	原形	日本福井県	越前	2010
NIB-0186	オウレン	原形	中国四川省	1等	2010
NIB-0215	オウレン	原形	中国四川省		
NIB-0260	オンジ	刻み	中国陝西省		
NIB-0436	オンジ	原形	中国山西省	中筒	2011
NIB-0488	オンジ	生	中国陝西省	通	2010
NIB-0489	オンジ	生	中国陝西省	通	2007
NIB-0490	オンジ	生	中国陝西省	通	2007
NIB-0491	オンジ	生	中国陝西省	通	2006
NIB-0492	オンジ	生	中国陝西省	通	2005
NIB-0493	オンジ	生	中国陝西省	通	1997
NIB-0257	カッコン	刻み	韓国		
NIB-0413	カッコン	角切	中国河北省		2010
NIB-0414	カッコン	角切	中国四川省		2010
NIB-0454	カッコン	角切	中国安徽省		2011
NIB-0534	カッコン	角	中国湖北省		2011
NIB-0535	カッコン	角	韓国		2011

NIB-0536	カッコン	角	中国湖北省	大角	2011
NIB-0537	カッコン	角	中国湖北省		2010
NIB-0538	カッコン	角	中国湖北省		2010
NIB-0539	カッコン	角	中国四川省		2008
NIB-0540	カッコン	角	中国四川省		2007
NIB-0541	カッコン	角	韓国	大角	2006
NIB-0542	カッコン	角	中国四川省		2005
NIB-0543	カッコン	角	中国四川省		2005
NIB-0544	カッコン	角	中国四川省		2005
NIB-0545	カッコン	角	中国四川省		2004
NIB-0546	カッコン	角	中国四川省		2002
NIB-0547	カッコン	角	中国四川省		2002
NIB-0548	カッコン	角	中国安徽省		2000
NIB-0549	カッコン	角	中国四川省		1998
NIB-0550	カッコン	角	中国四川省		1996
NIB-0551	カッコン	角	韓国		1986
NIB-0552	カッコン	角	中国湖北省	リストにない	2011
NIB-0634	カッコン	角	中国四川省		2011
NIB-0003	カンゾウ	原形	中国内蒙古自治区	西北丁級	2009
NIB-0004	カンゾウ	原形	中国寧夏省	西北丁級	2008
NIB-0005	カンゾウ	原形	中国内蒙古自治区	東北1号	2008
NIB-0006	カンゾウ	原形	中国内蒙古自治区	東北2号	2008
NIB-0007	カンゾウ	原形	中国内蒙古自治区	東北3号	2008
NIB-0037	カンゾウ	原形	中国内蒙古自治区	東北3号	2010
NIB-0038	カンゾウ	原形	中国甘肅省	西北丁級	2010
NIB-0054	カンゾウ	原形	中国吉林省		2010
NIB-0074	カンゾウ	刻み	中国甘肅省	野生品西北「主に使用」	2008
NIB-0090	カンゾウ	刻み	中国寧夏省	西北甘草	2008
NIB-0107	カンゾウ	刻み	中国寧夏省	野生品・西北甘草・丙(主に使用)	2010
NIB-0108	カンゾウ	刻み	中国寧夏省	野生品・西北甘草・乙	2009
NIB-0109	カンゾウ	刻み	中国内蒙古自治区	野生品・東北甘草・丙	2010
NIB-0146	カンゾウ	刻み	中国甘肅省	西北	2006
NIB-0168	カンゾウ	原形	中国内蒙古自治区	野生品(主に使用)	2009
NIB-0176	カンゾウ	原形	中国内蒙古自治区	野生品(東北甘草・2号)	2010
NIB-0177	カンゾウ	原形	中国陝西省	野生品(西北甘草)	2009
NIB-0178	カンゾウ	原形	中国陝西省	栽培品(西北甘草)	2008
NIB-0258	キキョウ	刻み	中国安徽省		
NIB-0409	キキョウ	原形	中国陝西省	大条	2010
NIB-0455	キキョウ	生	中国陝西省		2011
NIB-0553	キキョウ	生	中国安徽省		2011
NIB-0554	キキョウ	生	中国安徽省		2010
NIB-0555	キキョウ	生	中国遼寧省		2009
NIB-0556	キキョウ	生	中国安徽省		2009

NIB-0557	キキョウ	生	中国安徽省		2008
NIB-0558	キキョウ	生	中国安徽省		2008
NIB-0559	キキョウ	生	中国安徽省		2007
NIB-0560	キキョウ	生	中国安徽省		2007
NIB-0561	キキョウ	生	中国安徽省		2007
NIB-0562	キキョウ	生	中国安徽省		2007
NIB-0563	キキョウ	生	中国安徽省		2007
NIB-0564	キキョウ	生	中国陕西省		2007
NIB-0565	キキョウ	生	中国安徽省		2007
NIB-0635	キキョウ	刻み	中国安徽省		2011
NIB-0272	キョウニン	原形	中国河北省		
NIB-0425	キョウニン	原形	中国陕西省	苦	2009
NIB-0426	キョウニン	原形	中国河北省	苦	2009
NIB-0452	キョウニン	生	中国河北省		2010
NIB-0502	キョウニン	生	中国河北省	皮去	2010
NIB-0503	キョウニン	生	中国河北省	オーストラリア参考品	2010
NIB-0504	キョウニン	生	中国河北省		2010
NIB-0505	キョウニン	生	中国河北省		2010
NIB-0506	キョウニン	生	中国河北省		2009
NIB-0507	キョウニン	生	中国河北省		2009
NIB-0508	キョウニン	生	中国河北省		2009
NIB-0509	キョウニン	生	中国河北省		2008
NIB-0510	キョウニン	生	中国四川省	皮去	2007
NIB-0511	キョウニン	生	中国河北省	皮去	2005
NIB-0512	キョウニン	生	中国四川省	皮去	2005
NIB-0513	キョウニン	生	中国河北省		2005
NIB-0514	キョウニン	生	中国河北省		2004
NIB-0515	キョウニン	生	中国河北省		1999
NIB-0516	キョウニン	生	中国河北省		1999
NIB-0517	キョウニン	生	中国河北省		1998
NIB-0518	キョウニン	生	中国河北省		1997
NIB-0519	キョウニン	生	中国河北省		1996
NIB-0520	キョウニン	生	中国河北省	皮去	1994
NIB-0521	キョウニン	生	北鮮産		1987
NIB-0522	キョウニン	生	中国寧夏省	リストにない	1987
NIB-0633	キョウニン	刻み	中国山東省		2011
NIB-0014	ケイヒ	原形	ベトナム	YBV	2009
NIB-0015	ケイヒ	原形	中国広西壮族自治区	東興折	2010
NIB-0043	ケイヒ	刻み	中国広西壮族自治区		2010
NIB-0062	ケイヒ	刻み	中国広西壮族自治区	東興	2009
NIB-0068	ケイヒ	刻み	中国広東省	栽培品	2007
NIB-0069	ケイヒ	刻み	中国広西省	栽培品	2009
NIB-0070	ケイヒ	刻み	ベトナム	栽培品	2009
NIB-0078	ケイヒ	刻み	中国広西自治区	栽培品「主に使用」	2008
NIB-0095	ケイヒ	刻み	ベトナム		2009
NIB-0117	ケイヒ	碎	中国広東省	栽培品・広南桂皮	2009

NIB-0118	ケイヒ	刻み	ベトナム	栽培品・ベトナム桂皮	2010
NIB-0119	ケイヒ	砕	中国広西自治区	栽培品・東興桂皮	2009
NIB-0151	ケイヒ	刻み	中国広西壮族自治区	広南桂皮	2010
NIB-0171	ケイヒ	原形	中国広西壮族自治区	半野生品（主に使用）	2009
NIB-0187	ケイヒ	刻み	中国広西壮族自治区	広南桂皮	2009
NIB-0188	ケイヒ	原形	ベトナム	YB3	2010
NIB-0222	ケイヒ	原形	中国広西壮族自治区		
NIB-0248	コウボク	原形	日本		2011
NIB-0269	コウボク	刻み	日本兵庫県		
NIB-0407	コウボク	荒切	日本長野県		2011
NIB-0408	コウボク	原形	日本新潟県		2011
NIB-0460	コウボク	生	日本岐阜県		2011
NIB-0639	コウボク	刻み	日本		2011
NIB-0675	コウボク	丸切	中国浙江産		2012
NIB-0676	コウボク	生	日本岐阜県		2011
NIB-0677	コウボク	生	中国浙江産		2011
NIB-0678	コウボク	短冊	日本徳島県		2011
NIB-0679	コウボク	生	日本島根県		2011
NIB-0680	コウボク	刻	日本兵庫県		2010
NIB-0681	コウボク	刻	日本徳島県		2010
NIB-0682	コウボク	丸切	中国浙江産		2010
NIB-0683	コウボク	刻	日本徳島県		2009
NIB-0684	コウボク	丸切	中国浙江産		2009
NIB-0685	コウボク	生	日本岐阜県		2009
NIB-0686	コウボク	刻	日本徳島県		2008
NIB-0687	コウボク	短冊	日本徳島県		2007
NIB-0688	コウボク	生	日本新潟県		2007
NIB-0689	コウボク	生	日本岐阜県		2007
NIB-0690	コウボク	生	日本新潟県		2007
NIB-0691	コウボク	刻	日本岐阜県		2007
NIB-0692	コウボク	生	日本新潟県		2006
NIB-0693	コウボク	短冊	日本徳島県	短冊+刻	2006
NIB-0694	コウボク	生	中国浙江産		2006
NIB-0695	コウボク	生	中国浙江産		2005
NIB-0696	コウボク	生	中国浙江産		2005
NIB-0697	コウボク	生	中国浙江産		2004
NIB-0698	コウボク	生	日本岐阜県		2004
NIB-0699	コウボク	生	中国浙江産		2003
NIB-0700	コウボク	刻	中国浙江産		2002
NIB-0701	コウボク	刻	中国浙江産		2001
NIB-0702	コウボク	生	中国浙江産		1997
NIB-0703	コウボク	生	中国四川産		1997
NIB-0704	コウボク	生	中国湖北産		1997
NIB-0705	コウボク	生	日本岐阜県		1997
NIB-0706	コウボク	生	中国福建産	双巻1級(丸切+巻)	1997

NIB-0707	コウボク	生	中国浙江産		1996
NIB-0708	コウボク	生	日本秋田県		1995
NIB-0709	コウボク	生	中国浙江産	1 級	1992
NIB-0710	コウボク	生	中国福建産	双巻	1992
NIB-0711	コウボク	生	中国福建産	2 級	1992
NIB-0712	コウボク	生	中国福建産	根 1 級	1992
NIB-0713	コウボク	生	中国福建産	根 2 級	1992
NIB-0714	コウボク	生	中国福建産	根 2 級	1992
NIB-0715	コウボク	生	中国福建産	根 3 級	1992
NIB-0716	コウボク	生	中国福建産	根 3 級	1992
NIB-0717	コウボク	生	中国広東産		1991
NIB-0016	ゴシツ	原形	中国河南省	特級去頭	2010
NIB-0079	ゴシツ	刻み	中国河南省	栽培品 「主に使用」	2008
NIB-0096	ゴシツ	原形	中国河南省		2007
NIB-0120	ゴシツ	刻み	中国河南省	栽培品	2009
NIB-0152	ゴシツ	刻み	中国河南省		2007
NIB-0189	ゴシツ	刻み	中国河南省		2009
NIB-0212	ゴシツ	原形	中国河南省		
NIB-0423	ゴシュユ	原形	中国江西省		2011
NIB-0451	ゴシュユ	生	中国広西省		2011
NIB-0494	ゴシュユ	生	中国広西省	中花	2010
NIB-0495	ゴシュユ	生	中国広西省	大花	2009
NIB-0496	ゴシュユ	生	中国広西省	中花	2007
NIB-0497	ゴシュユ	生	中国広西省	中花	2005
NIB-0498	ゴシュユ	生	中国広西省	中花	2005
NIB-0499	ゴシュユ	生	中国広西省	中花	2004
NIB-0500	ゴシュユ	生	中国広西省	中花	2003
NIB-0501	ゴシュユ	生	中国広西省	中花	2003
NIB-0246	ゴミシ	原形	日本		2011
NIB-0270	ゴミシ	原形	中国黒竜江省		
NIB-0353	ゴミシ	生	中国黒竜江省	45-4309	2011
NIB-0354	ゴミシ	生	中国遼寧省	45-41932	2011
NIB-0355	ゴミシ	生	中国黒竜江省	45-41931	2011
NIB-0356	ゴミシ	生	中国遼寧省	45-4039	2010
NIB-0357	ゴミシ	生	中国遼寧省		2009
NIB-0358	ゴミシ	生	中国黒竜江省	45-3922	2009
NIB-0359	ゴミシ	生	中国黒竜江省	45-2844	2005
NIB-0360	ゴミシ	生	中国黒竜江省	45-2794	2005
NIB-0437	ゴミシ	原形	中国遼寧省		2009
NIB-0446	ゴミシ	生	中国黒竜江省		2011
NIB-0646	ゴミシ	生	中国遼寧省		2011
NIB-0017	サイコ	原形	日本	茨城県産	2010
NIB-0018	サイコ	原形	中国遼寧省	中国栽培三島	2010
NIB-0080	サイコ	刻み	中国湖北省	栽培品 「主に使用」	2007
NIB-0121	サイコ	刻み	中国河北省	野生品・津柴胡(主に使用)	2007
NIB-0122	サイコ	刻み	中国四川省	栽培品・中国で栽培した三島柴胡	2010

NIB-0123	サイコ	原形	日本	栽培品・三島柴胡 茨城県産	2010
NIB-0153	サイコ	刻み	中国甘肅省	野生品	2008
NIB-0190	サイコ	原形	中国河北省	天津柴胡	2010
NIB-0191	サイコ	原形	中国四川省	ミシマサイコ・2年生	2010
NIB-0220	サイコ	原形	中国四川省		
NIB-0273	サイシン	原形	中国遼寧省		
NIB-0304	サイシン	刻み	中国遼寧省	48-01116	2010
NIB-0305	サイシン	刻み	中国遼寧省	48-4023	2010
NIB-0306	サイシン	刻み	中国遼寧省	48-3894	2009
NIB-0307	サイシン	刻み	中国遼寧省	48-3632	2008
NIB-0308	サイシン	刻み	中国遼寧省	48-3458	2007
NIB-0309	サイシン	刻み	中国遼寧省	48-2555	2004
NIB-0310	サイシン	刻み	中国遼寧省	48-2357	2003
NIB-0311	サイシン	刻み	中国遼寧省	48-2926	2006
NIB-0312	サイシン	刻髭	中国遼寧省	48-2282	2002
NIB-0313	サイシン	生	北鮮産	48-2155	2002
NIB-0314	サイシン	生	北鮮産	野生①	2002
NIB-0315	サイシン	生	北鮮産	野生②	2002
NIB-0316	サイシン	生	中国遼寧省	栽培①	2002
NIB-0317	サイシン	生	中国遼寧省	栽培②	2002
NIB-0318	サイシン	生	北鮮産	葉付	1983
NIB-0319	サイシン	生	北鮮産	葉付	1980
NIB-0320	サイシン	生	北鮮産	葉付(古いです)	1980
NIB-0424	サイシン	刻み	中国遼寧省	林間栽培、09年産	2010
NIB-0441	サイシン	生	中国陝西省		2011
NIB-0019	サンシシ	原形	中国浙江省	水梔子の選別品	2010
NIB-0020	サンシシ	原形	中国江西省	山梔子	2008
NIB-0044	サンシシ	原形	中国広西壮族自治区		2009
NIB-0081	サンシシ	刻み	中国浙江省	栽培品「主に使用」	2009
NIB-0097	サンシシ	原形	中国浙江省		2010
NIB-0124	サンシシ	原形	中国広西自治区	栽培品・長手(主に使用)	2009
NIB-0125	サンシシ	刻み	中国江西省	栽培品・丸手	2009
NIB-0154	サンシシ	原形	中国浙江省		2010
NIB-0192	サンシシ	原形	中国安徽省	紅梔子	2009
NIB-0193	サンシシ	原形	中国広西壮族自治区	水梔子	2010
NIB-0224	サンシシ	原形	中国四川省		
NIB-0412	サンシュユ	原形	韓国		2010
NIB-0421	サンシュユ	原形	中国陝西省		2011
NIB-0450	サンシュユ	生	中国陝西省		2011
NIB-0462	サンシュユ	原形	中国浙江省		
NIB-0476	サンシュユ	生	中国浙江省		2011
NIB-0477	サンシュユ	生	中国陝西省		2009
NIB-0478	サンシュユ	生	中国陝西省		2009
NIB-0479	サンシュユ	生	中国浙江省		2006

NIB-0480	サンシュユ	生	韓国		2003
NIB-0481	サンシュユ	生	中国浙江省		2001
NIB-0482	サンシュユ	生	韓国		2001
NIB-0483	サンシュユ	生	中国浙江省		2001
NIB-0484	サンシュユ	生	中国浙江省		2000
NIB-0485	サンシュユ	生	中国浙江省		1998
NIB-0486	サンシュユ	生	日本奈良県		1989
NIB-0487	サンシュユ	生	中国浙江省		1996
NIB-0648	サンシュユ	生	中国陝西省		2011
NIB-0247	サンショウ	原形	日本		2011
NIB-0274	サンショウ	刻み	奈良県、和歌山県		
NIB-0429	サンショウ	原形	日本奈良県	朝倉	2010
NIB-0457	サンショウ	生	日本		2008
NIB-0594	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	ブドウ	2011
NIB-0595	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	朝倉	2011
NIB-0596	サンショウ	生	日本高知県	ブドウ	2011
NIB-0597	サンショウ	生	日本岐阜県	小粒青	2011
NIB-0598	サンショウ	生	日本岐阜県	小粒混	2011
NIB-0599	サンショウ	生	日本岐阜県	小粒赤	2011
NIB-0600	サンショウ	生	日本岐阜県	小粒にぎり	2011
NIB-0601	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	ブドウ	2010
NIB-0602	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	ブドウ	2010
NIB-0603	サンショウ	生	日本岐阜県	小粒	2010
NIB-0604	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	朝倉	2010
NIB-0605	サンショウ	生	日本高知県	ブドウ	2010
NIB-0606	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	ブドウ	2009
NIB-0607	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	ブドウ種抜	2009
NIB-0608	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	朝倉	2009
NIB-0609	サンショウ	生	日本岐阜県	小粒	2009
NIB-0610	サンショウ	生	韓国		2008
NIB-0611	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	ブドウ	2008
NIB-0612	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	ブドウ	2008
NIB-0613	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	ブドウ	2008
NIB-0614	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	朝倉	2008
NIB-0615	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	朝倉	2008
NIB-0616	サンショウ	生	日本岐阜県	小粒青	2008
NIB-0617	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	ブドウ	2007
NIB-0618	サンショウ	生	韓国	種抜	2007
NIB-0619	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	ブドウ	2006
NIB-0620	サンショウ	生	韓国		2006
NIB-0621	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	ブドウ	2006
NIB-0622	サンショウ	生	日本岐阜県	小粒青	2005
NIB-0623	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	ブドウ	2003
NIB-0624	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	朝倉	2003
NIB-0625	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	朝倉種抜	2003
NIB-0626	サンショウ	生	韓国		2002
NIB-0627	サンショウ	生	韓国		2002
NIB-0628	サンショウ	生	韓国		2002
NIB-0629	サンショウ	生	日本岐阜県	小粒青	2000
NIB-0630	サンショウ	生	日本岐阜県	小粒混	2000

NIB-0631	サンショウ	生	奈良県、和歌山県	ブドウ	1997
NIB-0632	サンショウ	生	日本兵庫県	朝倉	1996
NIB-0255	サンヤク	刻み	中国江蘇省		
NIB-0401	サンヤク	原形	中国江蘇省	毛条	2011
NIB-0456	サンヤク	生	中国河南省		2011
NIB-0566	サンヤク	生	中国河南省	毛条	2008
NIB-0567	サンヤク	刻み	中国福建省	ヤマイモ	2003
NIB-0568	サンヤク	生	中国河南省	8支	2000
NIB-0021	ジオウ	原形	中国河南省		2010
NIB-0022	ジオウ	原形	中国河南省	熟1級	2004
NIB-0045	ジオウ	原形	中国河南省		2009
NIB-0071	ジオウ	原形	中国山西省	栽培品	2009
NIB-0126	ジオウ	刻み	中国河南省	栽培品・乾地黄(主に使用)	2010
NIB-0127	ジオウ	刻み	中国河南省	栽培品・熟地黄	2008
NIB-0155	ジオウ	刻み	中国山西省	乾ジオウ	2009
NIB-0156	ジオウ	原形	中国山西省	熟ジオウ	2010
NIB-0194	ジオウ	原形	中国山西省		2009
NIB-0195	ジオウ	原形	中国山西省	熟地黄	2009
NIB-0219	ジオウ	原形	中国河南省		
NIB-0023	シャクヤク	原形	中国安徽省	皮付	2010
NIB-0024	シャクヤク	原形	中国浙江省	皮付	2010
NIB-0046	シャクヤク	原形	中国四川省		2009
NIB-0063	シャクヤク	刻み	日本	長野県産	2009
NIB-0072	シャクヤク	原形	中国安徽省	栽培品	2009
NIB-0082	シャクヤク	刻み	中国安徽省	栽培品「主に使用」	2008
NIB-0083	シャクヤク	刻み	中国安徽省	皮付	2008
NIB-0098	シャクヤク	原形	中国四川省		2009
NIB-0128	シャクヤク	刻み	中国安徽省	栽培品(主に使用)	2009
NIB-0129	シャクヤク	刻み	日本	栽培品・大和芍薬 奈良県産	2010
NIB-0130	シャクヤク	原形	日本	栽培品・奈良県以外で栽培した国産芍薬 新潟県産	2010
NIB-0157	シャクヤク	原形	中国安徽省		2010
NIB-0172	シャクヤク	原形	中国安徽省	栽培品(主に使用)	2009
NIB-0196	シャクヤク	原形	中国浙江省	真芍	2009
NIB-0197	シャクヤク	刻み	日本奈良県	大和芍薬	2010
NIB-0225	シャクヤク	原形	中国四川省		
NIB-0025	シャゼンシ	原形	中国江西省		2008
NIB-0047	シャゼンシ	原形	中国浙江省		2006
NIB-0099	シャゼンシ	原形	中国江西省		2009
NIB-0131	シャゼンシ	原形	中国江西省	栽培品	2008
NIB-0158	シャゼンシ	原形	中国広西省		2007
NIB-0198	シャゼンシ	原形	中国江西省		2009
NIB-0213	シャゼンシ	原形	中国江西省		
NIB-0008	ショウキョウ	原形	中国雲南省	無硫片	2010
NIB-0039	ショウキョウ	原形	中国雲南省		2009
NIB-0055	ショウキョウ	原形	中国雲南省		2010

NIB-0060	ショウキョウ	刻み	中国雲南省		2008
NIB-0075	ショウキョウ	刻み	中国雲南省	栽培品 「主に使用」	2006
NIB-0091	ショウキョウ	原形	中国雲南省		2009
NIB-0110	ショウキョウ	刻み	中国雲南省	栽培品	2010
NIB-0147	ショウキョウ	原形	中国雲南省		2010
NIB-0169	ショウキョウ	原形	中国雲南省	栽培品(主に使用)	2009
NIB-0179	ショウキョウ	原形	中国雲南省		2010
NIB-0180	ショウキョウ	原形	日本愛知県		2010
NIB-0026	センキュウ	原形	日本	北海道産	2010
NIB-0048	センキュウ	原形	日本	北海道産	2010
NIB-0064	センキュウ	原形	日本	北海道産	2010
NIB-0084	センキュウ	原形	日本	栽培品 「主に使用」 北海道産	2009
NIB-0100	センキュウ	原形	日本	北海道産	2010
NIB-0132	センキュウ	原形	日本	栽培品 北海道産	2010
NIB-0159	センキュウ	原形	日本	北海道産	2010
NIB-0199	センキュウ	刻み	日本北海道		2008
NIB-0214	センキュウ	原形	日本北海道		
NIB-0009	ソウジュツ	原形	中国湖北省	古立	2008
NIB-0010	ソウジュツ	原形	中国内蒙古自治区	津	2010
NIB-0058	ソウジュツ	原形	中国湖北省		2010
NIB-0092	ソウジュツ	原形	中国湖北省		2008
NIB-0111	ソウジュツ	原形	中国湖北省	野生品	2009
NIB-0148	ソウジュツ	原形	中国湖北省		2009
NIB-0181	ソウジュツ	原形	中国湖北省	古立蒼朮	2010
NIB-0182	ソウジュツ	原形	中国陝西省		2010
NIB-0027	ソヨウ	原形	中国山東省		2010
NIB-0133	ソヨウ	原形	中国河南省	栽培品	2010
NIB-0160	ソヨウ	原形	中国河北省	和種	2010
NIB-0200	ソヨウ	刻み	中国浙江省		2010
NIB-0211	ソヨウ	原形	日本 岩手		
NIB-0028	ダイオウ	原形	中国四川省		2010
NIB-0049	ダイオウ	原形	中国四川省		2009
NIB-0101	ダイオウ	刻み	中国青海省		2008
NIB-0134	ダイオウ	刻み	中国四川省	野生品・雅黄(主に使用)	2009
NIB-0135	ダイオウ	原形	中国青海省	野生品・錦紋大黄(箱黄)	2004
NIB-0161	ダイオウ	原形	中国四川省	3~4 等級	2009
NIB-0201	ダイオウ	原形	中国青海省	包黄	2009
NIB-0202	ダイオウ	原形	中国四川省	雅黄・1 級	2008
NIB-0223	ダイオウ	原形	中国青海省		
NIB-0265	タイソウ	原形	中国山東省		
NIB-0344	タイソウ	生	中国河北省	大泡棗 78-4204	2011
NIB-0345	タイソウ	生	中国河南省	大泡棗 78-4028	2010
NIB-0346	タイソウ	生	中国河北省	大泡棗 78-3778	2009
NIB-0347	タイソウ	生	中国河北省	大泡棗 78-3778	2009
NIB-0348	タイソウ	生	中国河北省	大泡棗 78-3550	2008
NIB-0349	タイソウ	生	中国河南省	種抜 78-35322	2008

NIB-0350	タイソウ	生	中国河北省	大泡棗 78-3576	2008
NIB-0351	タイソウ	生	中国河北省	大泡棗 78-3318	2007
NIB-0352	タイソウ	生	中国河南省	大泡棗 78-3312	2007
NIB-0420	タイソウ	原形	中国河北省	大泡棗	2011
NIB-0433	タイソウ	原形	中国陝西省		2011
NIB-0445	タイソウ	生	中国河北省		2011
NIB-0645	タイソウ	刻み	中国河南省		2011
NIB-0264	タクシャ	刻み	中国四川省		
NIB-0361	タクシャ	生	中国四川省	79-4225	2011
NIB-0362	タクシャ	刻み	中国広東省	79-4175	2010
NIB-0363	タクシャ	生	中国広西省	大	2010
NIB-0364	タクシャ	生	中国広西省	中	2010
NIB-0365	タクシャ	生	中国広西省	小	2010
NIB-0366	タクシャ	刻み	中国広東省	79-3801	2009
NIB-0367	タクシャ	生	中国四川省	79-3683	2008
NIB-0368	タクシャ	刻み	中国広東省	79-3458	2007
NIB-0369	タクシャ	刻み	中国広東省	79-2533	2003
NIB-0370	タクシャ	生	中国広東省		2003
NIB-0371	タクシャ	生	中国四川省	79-2454	2003
NIB-0372	タクシャ	角切	中国四川省	79-2290	2002
NIB-0373	タクシャ	生	中国四川省	79-2214	2002
NIB-0374	タクシャ	生	中国四川省	79-1978	2001
NIB-0375	タクシャ	生	中国四川省	79-1826	2000
NIB-0376	タクシャ	生	中国四川省	79-1754	1999
NIB-0377	タクシャ	生	中国四川省	79-1590	1998
NIB-0378	タクシャ	生	中国四川省	79-2094	2001
NIB-0379	タクシャ	生	中国四川省	79-1341	1996
NIB-0380	タクシャ	生	中国四川省	79-1165	1995
NIB-0381	タクシャ	生	中国四川省	79-13722	1996
NIB-0382	タクシャ	生	中国福建省	-	1988
NIB-0383	タクシャ	生	中国福建省	-	1984
NIB-0400	タクシャ	生	中国	2011/12/16	2011
NIB-0435	タクシャ	原形	中国四川省	45 頭	2011
NIB-0447	タクシャ	生	中国福建省		2011
NIB-0259	チモ	刻み	中国河北省		
NIB-0410	チモ	原形	中国内蒙古自治区	野生	2009
NIB-0411	チモ	原形	中国河北省		2011
NIB-0453	チモ	生	中国河北省		2004
NIB-0523	チモ	生	中国河北省		2011
NIB-0524	チモ	生	中国河北省	毛	2011
NIB-0525	チモ	生	中国河北省		2010
NIB-0526	チモ	生	中国河北省		2010
NIB-0527	チモ	生	中国河北省		2009
NIB-0528	チモ	生	中国河北省	毛	2006
NIB-0529	チモ	生	中国河北省		2005
NIB-0530	チモ	生	中国河北省	光 1 級	2005
NIB-0531	チモ	生	中国河北省	光 1 級	2003
NIB-0532	チモ	生	中国河北省	光 1 級	2002
NIB-0533	チモ	生	中国河北省	毛	1995