

6. epicatechin	$J=8, 16$ Hz, H-4). ESI-MS $m/z$ 289 [M-H] <sup>-</sup> .
7. luteoliflavan	
8. quercetin	
9. quercetin 3-O-glucuronide	
10. myricetin 3-O-glucoside	
11. procyanidin B-1	
12. procyanidin B-2	
13. procyanidin B-5 or 8	

各化合物の構造式を図 3 に示す。以下に各化合物の分析データを記す。

**Tryptamine (1)** : <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 7.55 (1H, d,  $J=8$  Hz, H-4), 7.36 (1H, d,  $J=8$  Hz, H-7), 7.13 (1H, s, H-2), 7.11 (1H, brt,  $J=8$  Hz, H-6), 7.03 (1H, brt,  $J=8$  Hz, H-5), 3.15, 3.06 (each 2H, t,  $J=7$  Hz, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-). ESI-MS  $m/z$  161 [M+H]<sup>+</sup>.

**Syringic acid (2)** : <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 7.32 (2H, s, H-2, 6), 3.87 (6H, s, -OCH<sub>3</sub>). ESI-MS  $m/z$  197 [M-H]<sup>-</sup>.

**Vanillic acid (3)** : <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 7.55 (1H, d,  $J=2$  Hz, H-2), 7.52 (1H, dd,  $J=2, 8$  Hz, H-6), 6.80 (1H, d,  $J=8$  Hz, H-5), 3.88 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>). ESI-MS  $m/z$  167 [M-H]<sup>-</sup>.

**Ethyl gallate (4)** : <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 7.04 (2H, s, H-2, 6), 4.26 (2H, dd,  $J=7.5, 13.5$  Hz, -CH<sub>2</sub>), 1.34 (3H, t,  $J=7.5$  Hz, -CH<sub>3</sub>). ESI-MS  $m/z$  197 [M-H]<sup>-</sup>.

**Catechin (5)** : <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 6.83 (1H, d,  $J=2$  Hz, H-2'), 6.75 (1H, d,  $J=8$  Hz, H-5'), 6.70 (1H, dd,  $J=2, 8$  Hz, H-6'), 5.92, 5.85 (each 1H, d,  $J=2$  Hz, H-6, 8), 4.56 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, H-2), 3.97 (1H, m, H-3), 2.83 (1H, dd,  $J=5.5, 16$  Hz, H-4), 2.50 (1H, dd,

$J=8, 16$  Hz, H-4). ESI-MS  $m/z$  289 [M-H]<sup>-</sup>.  
**Epicatechin (6)** : <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 6.97 (1H, d,  $J=2$  Hz, H-2'), 6.79 (1H, dd,  $J=2, 8.5$  Hz, H-6'), 6.75 (1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-5'), 5.94, 5.91 (each 1H, d,  $J=2$  Hz, H-6, 8), 4.80 (1H, brs, H-2), 4.12 (1H, m, H-3), 2.85 (1H, dd,  $J=4.5, 16.5$  Hz, H-4), 2.71 (1H, dd,  $J=3, 16.5$  Hz, H-4). ESI-MS  $m/z$  289 [M-H]<sup>-</sup>.

**Luteoliflavan (7)** : <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 6.66 (1H, d,  $J=2$  Hz, H-2'), 6.65 (1H, d,  $J=8$  Hz, H-5'), 6.53 (1H, dd,  $J=2, 8$  Hz, H-6'), 5.87 (2H, s, H-6, 8), 3.95 (1H, m, H-2), 2.85, 1H, dd,  $J=4.5, 14$  Hz, H-4), 2.65, 2.64 (each 1H, m, H-3, 4), 2.50 (1H, dd,  $J=8.5, 14$  Hz, H-3). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 75.4 (C-2), 43.8 (C-3), 31.6 (C-4), 158.2 (C-5), 95.9 (C-6), 158.2 (C-7), 95.9 (C-8), 157.7 (C-9), 105.7 (C-10), 132.6 (C-1'), 117.7 (C-2'), 145.9 (C-3'), 144.4 (C-4'), 116.1 (C-5'), 121.8 (C-6'). ESI-MS  $m/z$  273 [M-H]<sup>-</sup>.

**Quercetin (8)** : <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 7.73 (1H, d,  $J=2$  Hz, H-2'), 7.62 (1H, dd,  $J=2, 8.5$  Hz, H-6'), 6.87 (1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-5'), 6.38, 6.17 (each 1H, d,  $J=2$  Hz, H-6, 8). ESI-MS  $m/z$  301 [M-H]<sup>-</sup>.

**Quercetin 3-O-β-D-glucuronide (9)** : <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 7.96 (1H, d,  $J=2.5$  Hz, H-2'), 7.44 (1H, dd,  $J=2.5, 8.5$  Hz, H-6'), 6.83 (1H, d,  $J=8.5$  Hz, H-5'), 6.13 (1H,  $J=2$  Hz, H-8), 6.00 (1H, d,  $J=2$  Hz, H-6), 4.98 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, Glc H-1), 3.61 (1H, d,  $J=9.5$  Hz, Glc H-5), 3.40-3.55 (3H, m, Glc H-2-4). <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD) δ 159.1 (C-2), 135.5 (C-3), 179.3 (C-4), 163.0 (C-5), 99.9 (C-6), 166.0 (C-7), 94.7 (C-8), 158.5 (C-9),

105.7 (C-10), 122.8 (C-1'), 117.3 (C-2'), 146.0 (C-3'), 149.9 (C-4'), 116.0 (C-5'), 123.5 (C-6'), 104.3 (C-1''), 75.4 (C-2''), 77.6 (C-3''), 72.9 (C-4''), 77.1 (C-5''), 172.2 (C-6''). ESI-MS  $m/z$  477 [M-H]<sup>-</sup>.

**Myricetin 3-O- $\beta$ -D-glucoside (10):**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  7.29 (2H, s, H-2', 6'), 6.38, 6.20 (each 1H, d,  $J=2.5$  Hz, H-6, 8), 5.23 (1H, d,  $J=7.5$  Hz, Glc H-1), 3.71 (1H, dd,  $J=2$ , 12 Hz, Glc H-6), 3.60 (1H, dd,  $J=5.5$ , 12 Hz, H-6), 3.52-3.36 (3H, m, Glc H-2-4), 3.23 (1H, m, Glc H-5).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  159.0 (C-2), 135.8 (C-3), 179.4 (C-4), 163.0 (C-5), 99.9 (C-6), 166.0 (C-7), 94.7 (C-8), 158.4 (C-9), 105.8 (C-10), 122.0 (C-1'), 110.1 (C-2', 6'), 146.5 (C-3', 5'), 138.1 (C-4'), 104.3 (C-1''), 75.7 (C-2''), 78.4 (C-3''), 71.1 (C-4''), 78.2 (C-5''), 62.5 (C-6''). ESI-MS  $m/z$  479 [M-H]<sup>-</sup>.

**Procyanidin B-1 (11):**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  6.69-6.98 (aromatic-H), 6.07 (brs), 5.94 (brs), 5.10 (brs), 4.60 (m), 4.06 (m), 3.94 (m), 2.55 (m), 2.70 (m). ESI-MS  $m/z$  577 [M-H]<sup>-</sup>.

**Procyanidin B-2 (12):**  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ )  $\delta$  6.60-7.00 (aromatic-H), 6.0 (brs), 5.90 (brs), 5.05 (brs), 4.95 (brs), 4.65 (m), 4.25 (brs), 3.90 (brs), 2.95 (m), 2.75 (m). ESI-MS  $m/z$  577 [M-H]<sup>-</sup>.

また本研究において、現時点では単離されていないが、ブドウ果皮中の成分として知られている主アントシアニン malvidin 3-glucoside (14)、抗酸化成分 resveratrol (15)について、HPLC クロマトグラム上、標品と

の比較によりその含有について検討したところ、いずれも製品溶液の段階で顕著なピークとして観察されなかったが、分画物の HPLC クロマトグラムからはそれぞれのピークが確認できた [malvidin 3-glucoside (tR 19.9), resveratrol (tR 27.0)].

## 2. 縮合型タンニン（プロシアニジン）オリゴマー画分の分離

製品溶液の HPLC クロマトグラムをみると、ブロードなピークが観察された。各分画物のクロマトグラムを見ると、水分画物で大きなブロードピークが確認された。これは縮合型タンニン（プロシアニジン）オリゴマーによるものと考えられ、このオリゴマーの化学的特徴を明らかにする目的で、まずはこの画分の精製を試みた。水分画物を MCI-gel CHP-20 カラムによる分離精製を行い、このブロードピークだけのフラクションを得ることができた。なお、この構造的特徴については、現在検討中である。

## D. 考察

今回、ブドウ果皮抽出物製品中の成分として、インドール誘導体、C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub> 化合物、フラボノール類、フラバン類およびその 2 量体 (procyanidin B 類) の存在を明らかにすることことができた。ブドウ果皮抽出物については、アントシアニン類および resveratrol の含有が知られており、本研究においても HPLC クロマトグラム上では確認できた。これらについては、未精製のフラクションにその存在が確認されたことから、今後、分離精製を行う予定である。主ポリフェノールとして確認で

きたのは、catechin および epicatechin、さらに procyanidin B-1 および B-2 である。その他、数種のプロシアニジン二量体が構造解析中であることから、これら flavan 3-ol 類が主要成分として考えられる。また、HPLC 上で、縮合型タンニンオリゴマーに特徴的なブロードピークが観察され、この画分を単離することができた。この画分は、今回単離された化合物を考慮すると、プロシアニジン B タイプのオリゴマーであることが予測される。これについては現在構造解析中であり、平均分子量を含めた構造的特徴を明らかにする予定である。

## E. 結論

既存添加物名簿に収載されている製造用剤「ブドウ果皮抽出物」の品質規格作成のための化学的検討として、ブドウ果皮抽出物製品中の含有成分について精査した結果、13種の化合物 (tryptamine, syringic acid, vanillic acid, ethyl gallate catechin, epicatechin, luteoliflavan, quercetin, quercetin 3-O-glucuronide, myricetin 3-O-glucoside, procyanidin B-1, procyanidin B-2, procyanidin B-5 or 8) を単離することができた。これらの他、プロシアニジンダイマーなど数化合物を得ており、それらの構造について現在解析中である。継続して構造解析を実施する予定である。

また、HPLCにおいて、縮合型タンニンオリゴマーに特徴的なブロードピークが観察され、それについても同様に分離精製を行い、そのオリゴマー画分を得ることができた。この構造の詳細について、現在解析中であり、

継続して実施する予定である。

## F. 参考文献

- 1) SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology).
- 2) Konishi T., Nishio T., Kiyosawa S., Fujiwara Y., Konoshima T. The constituents of *Taxillus kaempferi* and the Host, *Pinus thibergii*. I. Catechins and flavones of *Taxillus kaempferi*, *Yakugaku Zasshi* 1996; 116, 148-157.
- 3) Lin MH., Liu HK., Huang WJ., Huang CC., Wu TH., Hsu FL. Evaluation of the potential hypoglycemic and beta-cell protective constituents isolated from corni fructus to tackle insulin-dependent diabetes mellitus, *J. Agric. Food Chem.* 2011; 59, 7743-7751.
- 4) Roemmelt S., Zimmermann N., Rademacher W., Treutter D. Formation of novel flavonoids in apple (*Malus x domestica*) treated with the 2-oxoglutarate-dependent dioxygenase inhibitor prohexadione-Ca, *Phytochemistry* 2003; 64, 709-716.
- 5) Stark T., Bareuther S., Hofmann T. Sensory-guided decomposition of roasted cocoa nibs (*Theobroma cacao*) and structure determination of taste-active polyphenols, *J. Agric. Food Chem.* 2005; 53, 5407-5418.
- 6) Lin MH., Liu HK., Huang WJ., Huang CC., Wu TH., Hsu FL. Evaluation of the potential hypoglycemic and beta-cell protective constituents isolated from corni fructus to tackle insulin-dependent diabetes mellitus, *J. Agric. Food Chem.* 2011; 59, 7743-7751.
- 7) van der Woude H., Boersma MG., Vervoort J., Rietjens IMCM. Identification of 14 quercetin phase II mono- and mixed conjugated and their formation by rat and human phase II in

*vitro model systems*, Chem. Res. Toxicol.  
2004; 17, 1520-1530.

**G. 研究発表**

現在のところなし

**H. 知的財産権の出願・登録状況**

なし

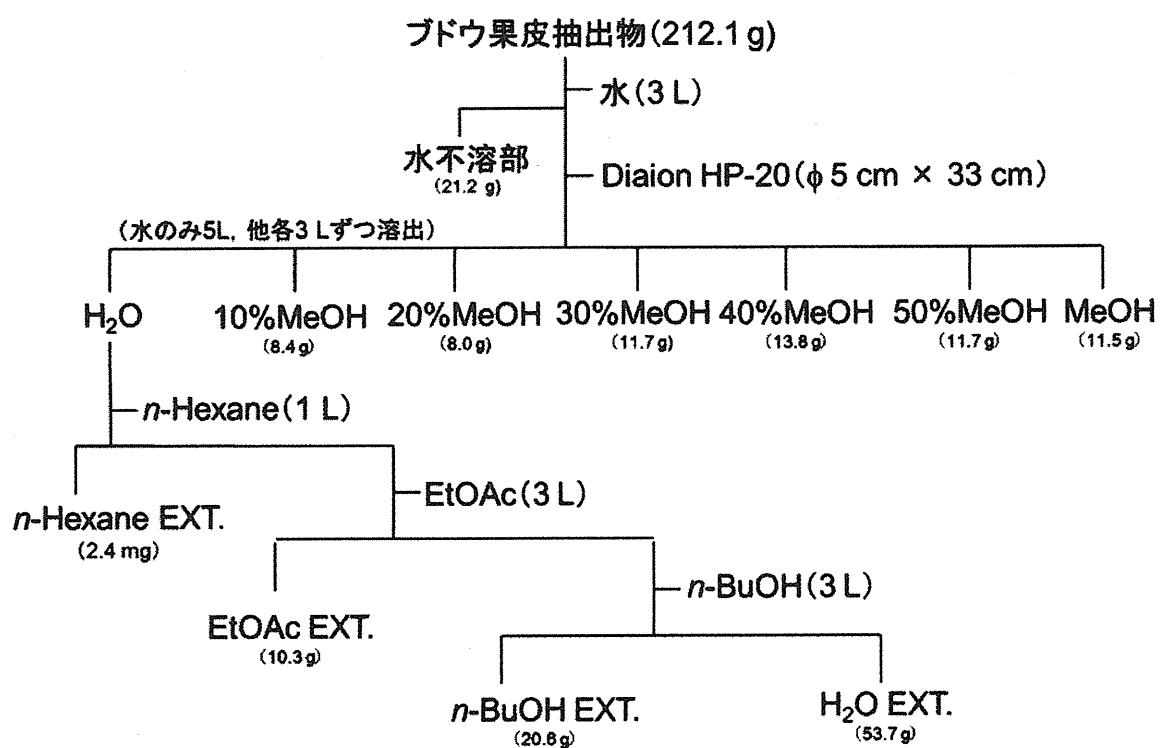


図 1. 抽出、分画のフローチャート

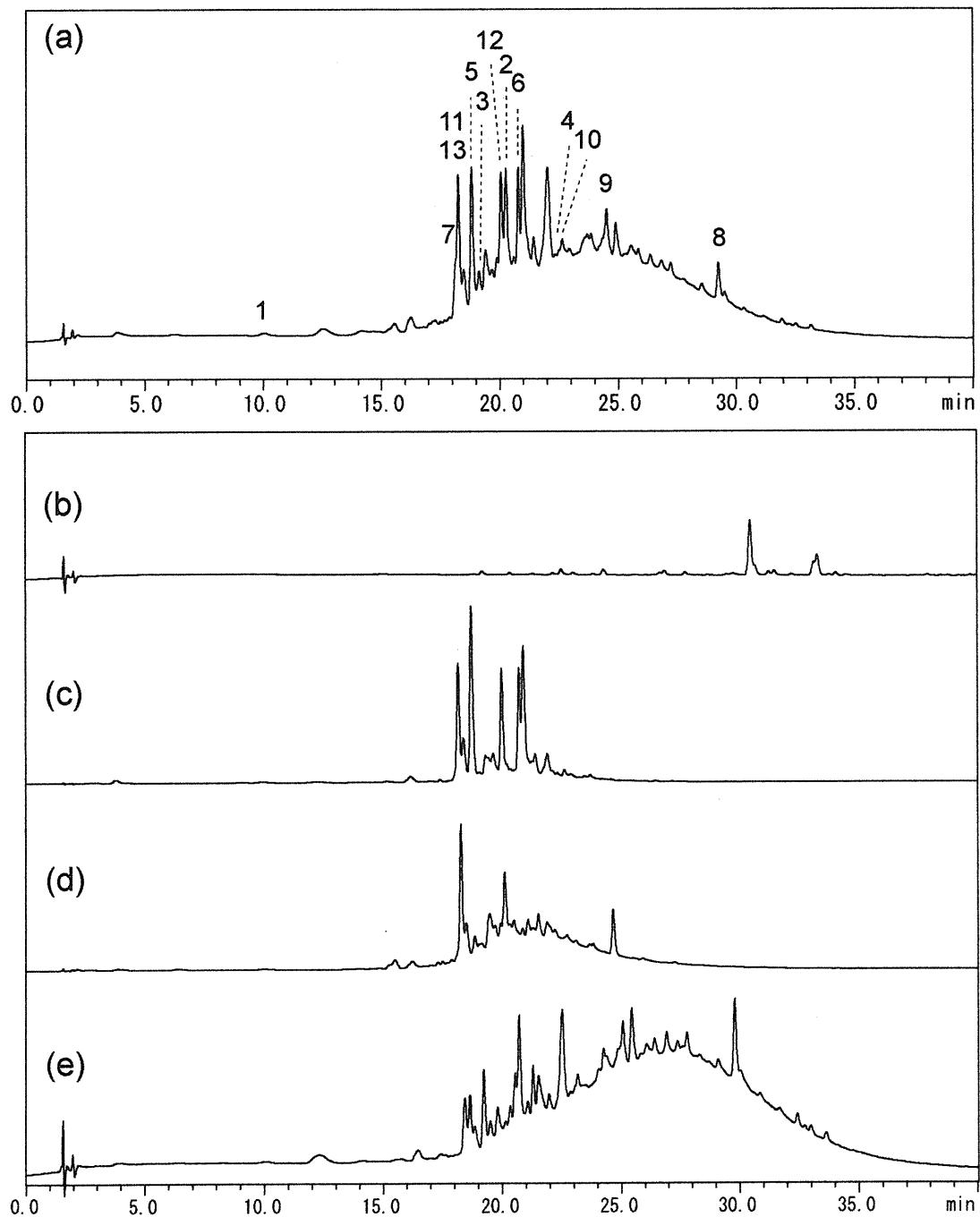


図 2. HPLC クロマトグラム [条件 1]  
 (a) ブドウ果皮抽出物, (b) *n*-ヘキサン分画物, (c) 酢酸エチル分画物, (d) *n*-ブタノール分画物, (e) 水分画物  
 ((a)の番号は化合物番号)

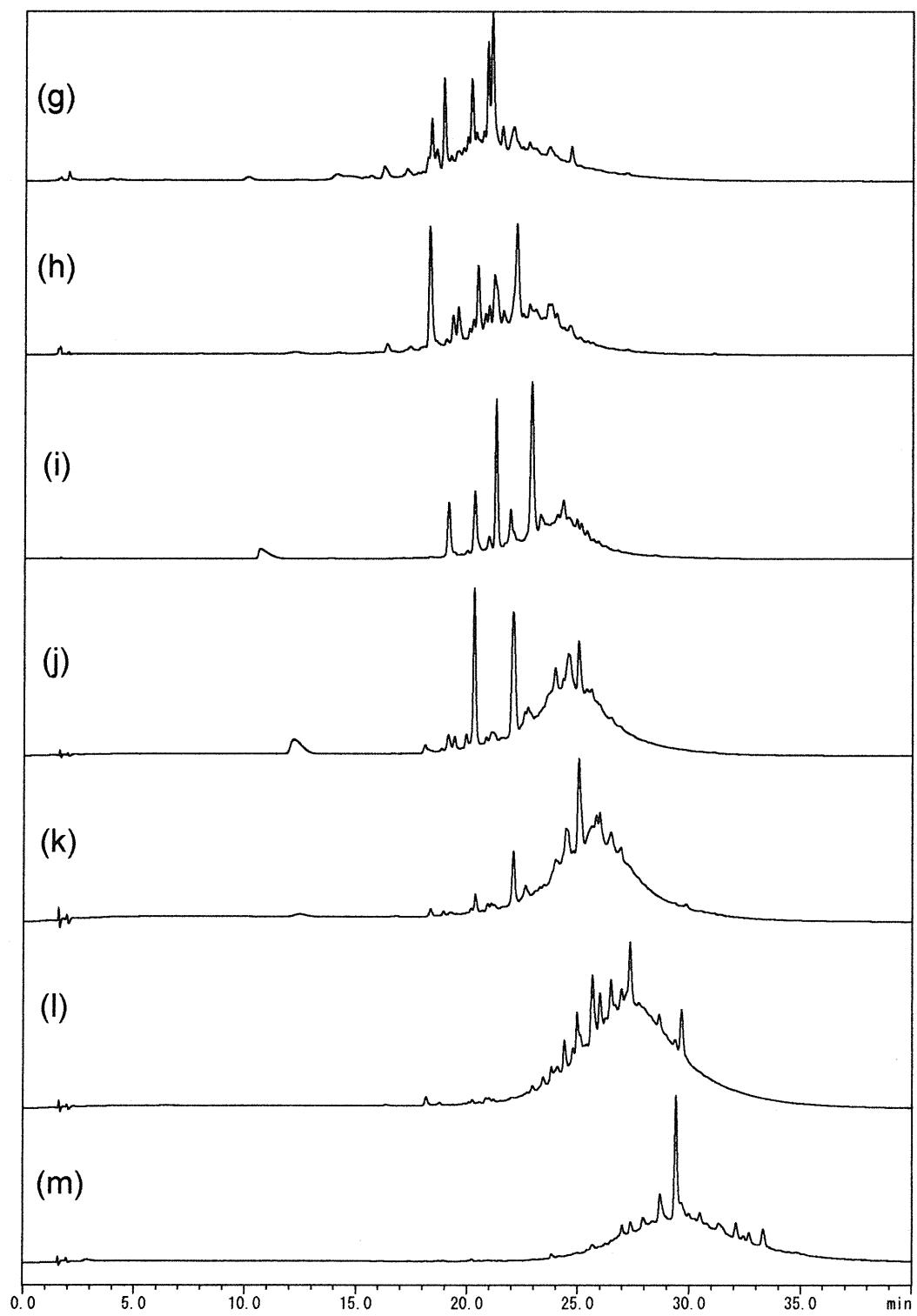


図 2 (続き). HPLC クロマトグラム [条件 1]

(g) Diaion H<sub>2</sub>O 溶出部, (h) 10%MeOH 溶出物, (i) 20%MeOH 溶出物, (j) 30%MeOH 溶出部,  
(k) 40%MeOH 溶出部, (l) 50%MeOH 溶出部, (m) MeOH 溶出部

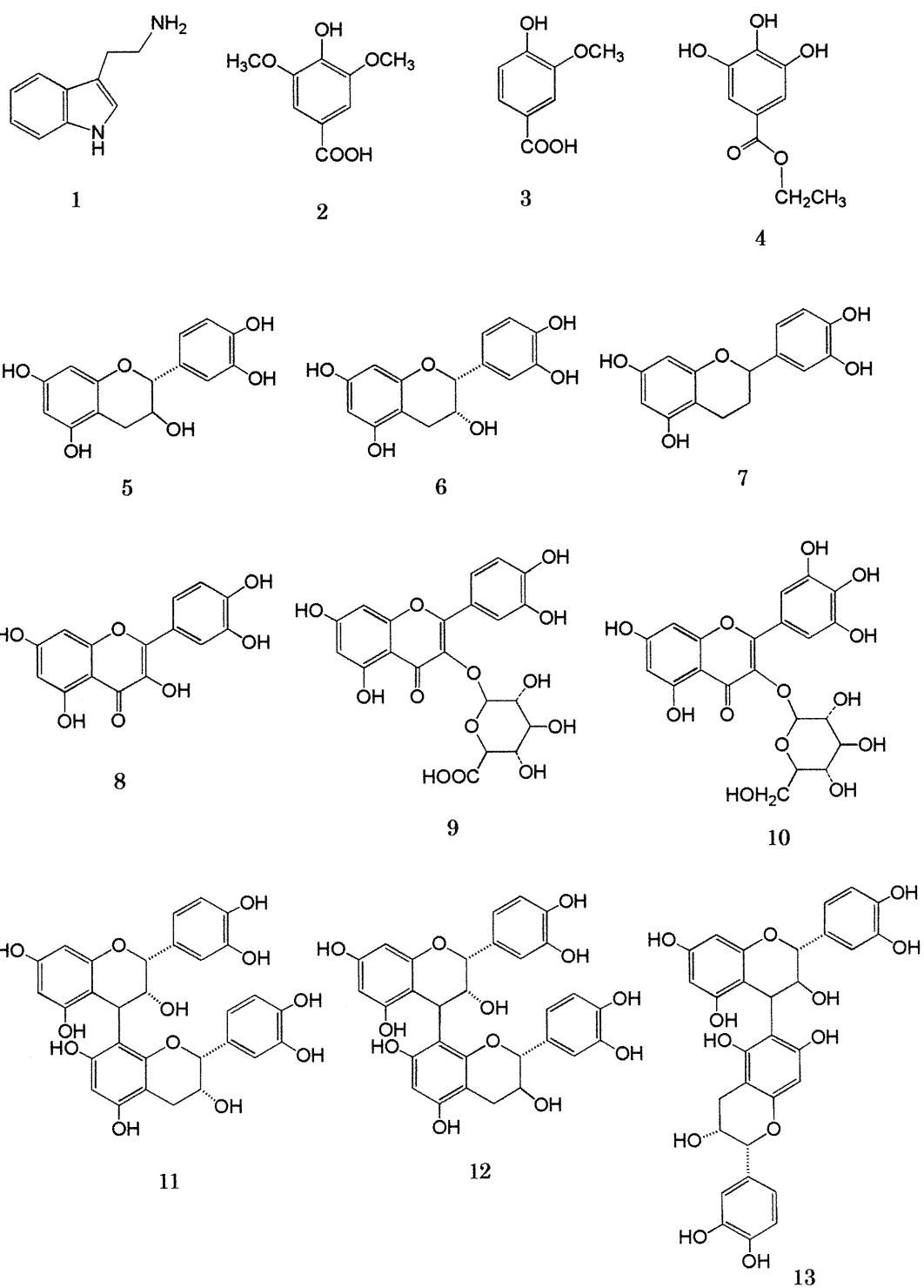


図 3. 化合物 1~13 の化学構造

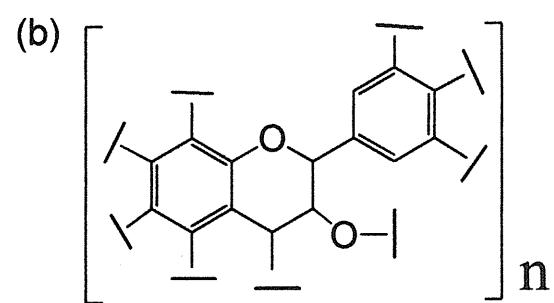
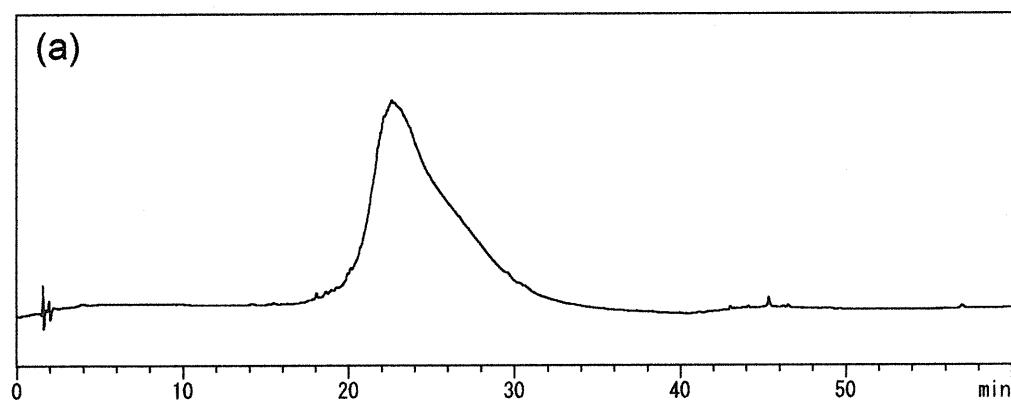


図 4. (a) 水分画物由来フラクションの HPLC クロマトグラム [条件 1]  
(b) 縮合型タンニンオリゴマーの構造

# 厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

## 既存添加物の品質評価と規格試験法の開発に関する研究

### 平成23年度分担研究報告書

#### 既存添加物カンゾウ油性抽出物の成分解析

研究協力者 多田敦子 国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部 主任研究官

研究協力者 石附京子 国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部

研究要旨 既存添加物製品の基原植物の確認は、品質や安全性確保の上から極めて重要である。既存添加物カンゾウ油性抽出物は、天然由来の酸化防止剤であり、その基原はウラルカンゾウ、チョウカカンゾウ又はヨウカンゾウの根又は根茎と記載されている。本研究では、既存添加物カンゾウ油性抽出物流通製品の成分組成を調べ、各種カンゾウの根からの抽出物及び市販のカンゾウ製品の成分組成と比較し、基原植物の検討を行った。入手した既存添加物製品及び製剤計5製品の内4製品では、glabridinが特に顕著に検出され、基原検討時の指標成分として用いることが可能と考えられる。

#### A. 研究目的

既存添加物カンゾウ油性抽出物（英名：Licorice oil extract）は、既存添加物名簿<sup>1)</sup>に収載されている酸化防止剤の1つで、その定義は、『ウラルカンゾウ、チョウカカンゾウ又はヨウカンゾウの根又は根茎から得られた、フラボノイドを主成分とするもの』と記載されている。また、既存添加物名簿収載品目リスト<sup>2)</sup>の基原・製法・本質には、『マメ科ウラルカンゾウ (*Glycyrrhiza uralensis* FISCHER)、マメ科チョウカカンゾウ (*Glycyrrhiza inflata* BATALIN) 又はマメ科ヨウカンゾウ (*Glycyrrhiza glabra* LINNE) の根又は根茎を水で洗浄した残渣より、室温時～温時エタノール、アセトン又はヘキサンで抽出して得られたものである。主成分はフラボノイドである。』と記載されている。

本研究では、既存添加物カンゾウ油性抽出物及び市販のカンゾウ製品中の成分組成

について調べ、既存添加物カンゾウ油性抽出物の品質評価に有効な指標成分の検討を行った。

#### B. 研究方法

##### B-1. 試料

既存添加物製品及びその配合製剤は、日本食品添加物協会を通じて供与されたカンゾウ油性抽出物4製品KZ01 (*G. inflata* 由来と記載、褐色粉末)、KZ02 (*G. glabra* 由来と記載、褐色塊)、KZ03 (基原植物種記載無し、褐色液体)、KZ04 (*G. glabra* 由来と記載、褐色液体)、及びKZ05 (*G. glabra* 由来と記載、添加物配合製剤、液体)、を使用した。同様にして既存添加物製品KZ01及びKZ02の各原料として入手したカンゾウの根2種 (KZ06、KZ08) も使用した。カンゾウを原料とする局方生薬カンゾウ (KZ09～KZ14) 及びカンゾウ末 (KZ17) 計7製品、市販のカンゾウ製品 (手作り化粧品用素材、

ハーブティー、サプリメント、歯磨剤: KZ15、KZ16、KZ18～KZ27) 計 12 製品は購入し、分析に供した (Table 1)。

上記以外の試薬・溶媒はすべて市販特級品あるいは HPLC 用を使用した。

#### B - 2. 試薬

カンゾウ中のフラボノイド類 (Fig. 1) の定性用試薬として、liquiritin (和光純薬工業(株) 129-05341)、glabridin (和光純薬工業(株) 070-04821)、licoachalcone A (SIGMA-Aldrich Co., 68783-10MG)、liquiritigenin (ChromaDex. Co. Ltd., ASB-00012291-010)、isoliquiritigenin (ChromaDex. Co. Ltd., ASB-00009265-005) を用いた。

#### B - 3. 試料溶液の調製

既存添加物カンゾウ油性抽出物製品 KZ01 及び KZ02 は 1 mg/mL、KZ03 及び KZ04 は 5 mg/mL、液状のカンゾウ製品 (KZ05、KZ18、KZ24) は 5 mg/mL の濃度でメタノール溶液を調製し、10,000 rpm で 2 分間遠心分離した後、上清を LC/MS 分析用とした。

カンゾウ製品 (KZ06～KZ17、KZ19～KZ23、KZ25～KZ27) は、0.5 g をエタノール (99.5) 3 mL で 16 時間常温で抽出した後、10,000 rpm で 2 分間遠心分離し、上清をメタノールで 5 倍に希釈し、LC/MS 分析用とした。

定性用試薬は 1 μg/mL の濃度でメタノール溶液を調製し、LC/MS 分析用とした。

#### B - 4. LC/MS 分析

装置: 高速液体クロマトグラフ/質量分析装置 (LC/MS) : Waters 社製 LC/MS system (LC: Alliance 2695 separations module, PDA:

2996 photodiode array (PDA) detector, MS: Quattro micro™)

LC 条件: ODS カラム (4.6 mm i. d. × 250 mm, 5 μm), 流速 1.0 mL/min, カラム温度 30 °C, 移動相 H<sub>2</sub>O : CH<sub>3</sub>CN = 7 : 3 (0-3 min) → 2 : 8 (53-60 min), PDA 検出器 200-500 nm, 試料導入量 10 μL

MS 条件: ソース温度 120 °C, 脱溶媒温度 350 °C, 脱溶媒ガス流量 400 L/hr, Cone ガス 50 L/hr, キャピラリー電圧 3.5 kV (ESI pos.), 3.0kV (ESI neg.), Mode ESI pos./neg., Cone 電圧 30 V (ESI pos.), 50 V (ESI neg.), Scan m/z 100-1000

#### C. 結果及び考察

既存添加物カンゾウ油性抽出物製品 KZ01～KZ04 及び添加物製剤 K05 の LC/UV クロマトグラムを Fig. 2 に示す。G. glabra 由来と記載のある KZ02, KZ04, KZ05 ではいずれも主に peak IX 及び peak X が認められ、peak IX は市販試薬との保持時間、UV スペクトル及び MS スペクトル (Fig. 5～7) との一致から、glabridin (9) と同定された。peak X は既報<sup>3)</sup>との UV スペクトル及び MS スペクトル (Fig. 5～7) の一致から hispaglabridin A (10) と推定される。KZ03 の基原植物の記載は無かったが、同様に peak IX が主ピークとして認められ、peak X も検出されたことから、KZ02, KZ04, KZ05 と同様の植物種由来と推測される。一方、G. inflata 由来と記載のある KZ01 では、peak VIII が顕著に認められ、市販試薬との保持時間、UV スペクトル及び MS スペクトル (Fig. 5～7) との一致から、licoachalcone A (8) と同定された。G. glabra 由来と記載のある添加物と G. inflata 由来と記載のある

添加物とで、成分組成が異なった。

次に、KZ01 及び KZ02 の各原料として提供されたカンゾウの根の乾燥物 KZ06 及び KZ08 を用い、各種溶媒（既存添加物名簿収載品目リストの基原・製法・本質に記載されているエタノール、アセトン、ヘキサンに加え、酢酸エチルの計 4 溶媒）での抽出液を作製して分析した。その結果 (Fig. 3)、KZ06 及び KZ08 のエタノール抽出液のクロマトグラムが、添加物 KZ01 及び KZ02 の各クロマトグラムに最も類似したため、生薬カンゾウ及びカンゾウの根を含む市販のカンゾウ製品からの成分の抽出に、エタノールを使用することとした。

Fig. 4 に生薬カンゾウ及び市販のカンゾウ製品のエタノール抽出 LC/UV クロマトグラムの結果を抜粋して示す。*G. uralensis* 由来生薬 KZ09 及び KZ10 で、共通の特徴的な peak I ~VII、peak XI 及び peak XII が認められた。peak I、IV 及び V は市販試薬との保持時間、UV スペクトル及び MS スペクトル (Fig. 5~7) との一致から、それぞれ liquiritin (1)、liquiritigenin (4) 及び isoliquiritigenin (5) と同定された。Peak VII、XI 及び XII は既報<sup>3)</sup> との UV スペクトル及び MS スペクトル (Fig. 5~7) の一致から、それぞれ glycyrin (7)、licoricidin (11) 及び licorisoflavan A (12) と推定される。また、peak II は、既報<sup>3)</sup> との m/z 値 (Fig. 6, 7) の一致から licuraside (2) 異性体のいずれか、peak III は、既報<sup>4)</sup> との MS フラグメントイオン (Fig. 6, 7) の一致から isoliquiritin (3)、peak VI は、既報<sup>5)</sup> との UV スペクトル (Fig. 5) の一致から、glycoumarin (6) と推測されるが、更なる解析が必要とされる。

*G. uralensis*、*G. glabra*、*G. inflata* のそれぞれの種特異的成分として、glycoumarin (6)、glabridin (9)、licochalcone A (8) が報告されている<sup>6,7)</sup>。日本薬局方に記載されているカンゾウ<sup>8)</sup> の基原植物は、*G. uralensis* 又は *G. glabra* であるが、今回 *G. uralensis* 由来とされる生薬カンゾウ KZ09 及び KZ10 と同様に、基原の記載の無かった生薬カンゾウ (KZ11 ~KZ14) 及びカンゾウ末 (KZ17) の EtOH 抽出液からも共通して liquiritin (1)、peak VI (glycoumarin (6) と推定)、peak XI (licoridin (11) と推定) が主なピークとして観察され、基原はいずれも *G. uralensis* であると推定された。ハーブティーとして市販されていた製品では、*G. uralensis* 由来と記載のあった KZ15 に加え、基原の記載の無かった KZ20、KZ21、及び *G. glabra* 由来と記載のあった KZ25 でも同様の成分組成が認められた。また、*G. glabra* 由来と記載のあった KZ22 及び KZ26 (同じ製品でロットのみ異なる) では、glabridin (9) が顕著に検出された。手作り化粧品用の素材として市販されていた製品では、*G. uralensis* 由来と記載のあった KZ18 (エキス状) では、カンゾウ由来の成分を明確には検出できなかったが、基原の記載の無かった KZ16 及び KZ24 で、いずれも *G. uralensis* 由来の生薬で特徴的であった peak VI (glycoumarin (6) と推定)、peak XI (licoridin (11) と推定) が観察された。また、*G. glabra* 由来と記載のあった KZ23 及びサプリメント KZ19 では、glabridin (9) が顕著に検出された。その他、医薬部外品歯磨剤 KZ27 では、カンゾウ由来の成分を明確には検出できず、さらに抽出

物の濃縮等を行って再分析を行う必要があると考えられた。

また、今回入手した試料について成分組成の詳細な解析を行うため、本研究結果から指標成分になり得ると考えられた peak I～XII の成分について、今後更に LC/MS のシングルイオンモード等での解析を行う予定である。

#### D. 結論

既存添加物カンゾウ油性抽出物は、天然由来の酸化防止剤であり、その基原はウラルカンゾウ、チョウカカンゾウ又はヨウカンゾウの根又は根茎と記載されている。本研究では、既存添加物カンゾウ油性抽出物流通製品の成分組成を調べ、各種カンゾウの根からの抽出物及び市販のカンゾウ製品の成分組成と比較し、基原植物の検討を行った。入手した既存添加物製品及び製剤計 5 製品の内 4 製品では、glabridin が特に顕著に検出され、基原検討時の指標成分として用いることが可能と考えられる。

#### E. 参考文献

1. 厚生省告示第 210 号 “既存添加物名簿” 平成 8 年 4 月 16 日 (1996)
2. 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)
3. Simons, R., Vincken, J., -P. Bakx, E. J., Verbruggen, M. A., Gruppen, H., A Rapid Screening Method for Prenylated Flavonoids with Ultra-high-performance liquid Chromatography/Electrospray Ionization Mass Spectrometry in Licorice Root Extracts, *G. glabra*, or *G. inflata* Identified by Genetic Information, *Rapid Commun. Mass. Sp.*, 23, 3083–3093 (2009)
4. Ye, M., Liu, S.-H., Jiang, Z., Lee, Y., Tilton, R., Cheng, Y.-C., Liquid Chromatography/Mass Spectrometry Analysis of PHY906, a Chinese Medicine formulation for cancer therapy, *Rapid Commun. Mass. Sp.*, 21, 3593–3607 (2007)
5. 田村隆幸, 高橋 敏, 寺崎さち子, 田中 彰雄, 永井秀昌, 林 宏明, 藤井 勲, 横田洋一, 日局定量法を用いた簡便な甘草の基原植物推定法の検討, *薬山県薬事研究所年報*, 36, 46–53 (2009)
6. 波多野 力, 福田寿之, 劉 延澤, 野呂忠敬, 奥田拓男, 甘草のフェノール性成分 (第 4 報) 甘草のフェノール性成分と基原植物の関係, 並びに各種甘草エキスの Xanthine Oxidase 及び Monoamine Oxidase に対する阻害効果, *薬学雑誌*, 111(6), 311–321 (1991)
7. Kondo, K., Shiba, M., Nakamura, R., Morota, T., Shoyama, Y., Constituent Properties of Licorices Derived from Glycyrrhiza uralensis, *G. glabra*, or *G. inflata* Identified by Genetic Information, *Biol. Pharm. Bull.*, 30(7), 1271–1277 (2007)
8. 第十六改正日本薬局方、厚生労働省、 p1474 (2011)

#### F. 研究発表 なし

Table 1 既存添加物製品及び市販のカンゾウ製品

製品略称	種類	内容	商品記載の植物種
KZ01	食品添加物	カンゾウ油性抽出物	<i>G. inflata</i>
KZ02	食品添加物	カンゾウ油性抽出物	<i>G. glabra</i>
KZ03	食品添加物	カンゾウ油性抽出物	-
KZ04	食品添加物	カンゾウ油性抽出物	<i>G. glabra</i>
KZ05	添加物製剤	カンゾウ油性抽出物製剤	<i>G. glabra</i>
KZ06	KZ01原料	カンゾウ根	<i>G. inflata</i>
KZ07	KZ01原料	カンゾウ根	<i>G. inflata</i>
KZ08	KZ02原料	カンゾウ根	<i>G. glabra</i>
KZ09	局方生薬	カンゾウ	<i>G. uralensis</i>
KZ10	局方生薬	カンゾウ	<i>G. uralensis</i>
KZ11	局方生薬	カンゾウ	<i>G. uralensis/G. glabra</i>
KZ12	局方生薬	カンゾウ	<i>G. uralensis/G. glabra</i>
KZ13	局方生薬	カンゾウ	-
KZ14	局方生薬	カンゾウ	-
KZ15	ハーブティー	カンゾウ根	<i>G. uralensis</i>
KZ16	化粧品用素材	カンゾウ根	-
KZ17	局方生薬	カンゾウ末	-
KZ18	化粧品用素材	カンゾウエキス	<i>G. uralensis</i>
KZ19	サプリメント	カプセル	<i>G. glabra</i>
KZ20	ハーブティー	カンゾウ配合	-
KZ21	ハーブティー	カンゾウ配合	-
KZ22	ハーブティー	カンゾウ根	<i>G. glabra</i>
KZ23	化粧品用素材	カンゾウ根	<i>G. glabra</i>
KZ24	化粧品用素材	カンゾウエキス	-
KZ25	ハーブティー	カンゾウ根	<i>G. glabra</i>
KZ26	ハーブティー	カンゾウ根	<i>G. glabra</i>
KZ27	医薬部外品	歯磨剤	-

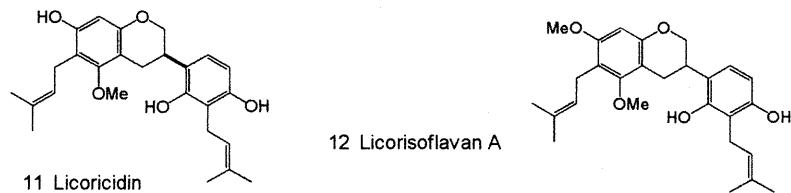
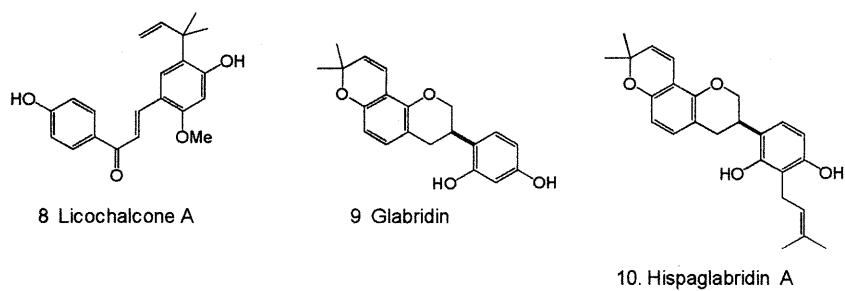
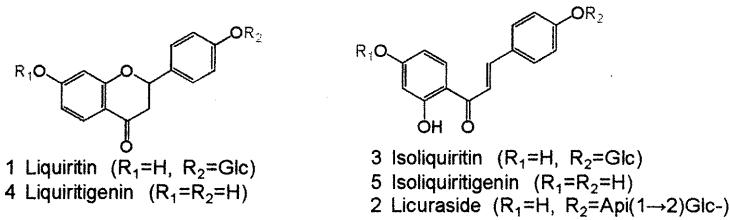


Fig.1 カンゾウ中のフラボノイド類

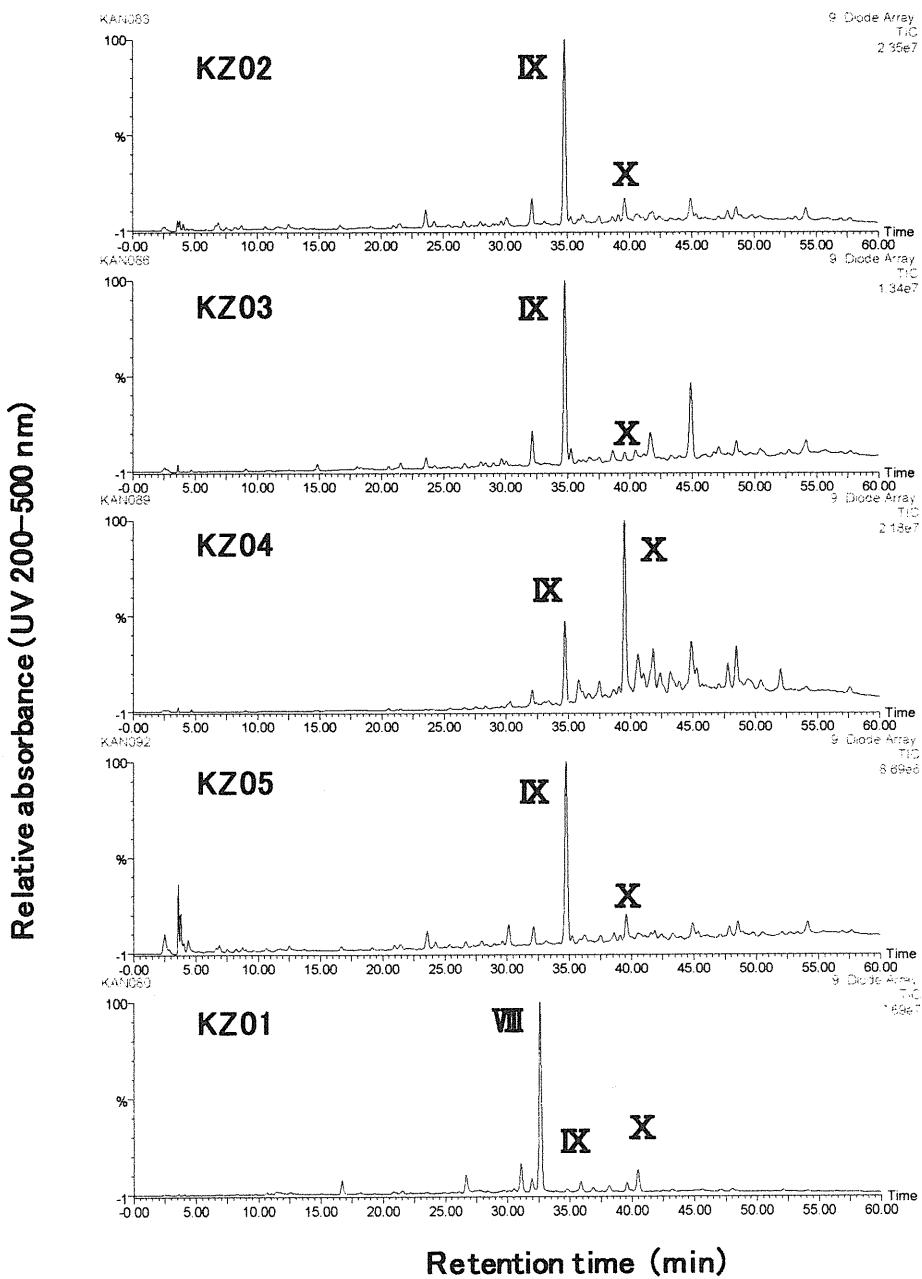


Fig. 2 カンゾウ油性抽出物及びその製剤の  
LC/UVクロマトグラム

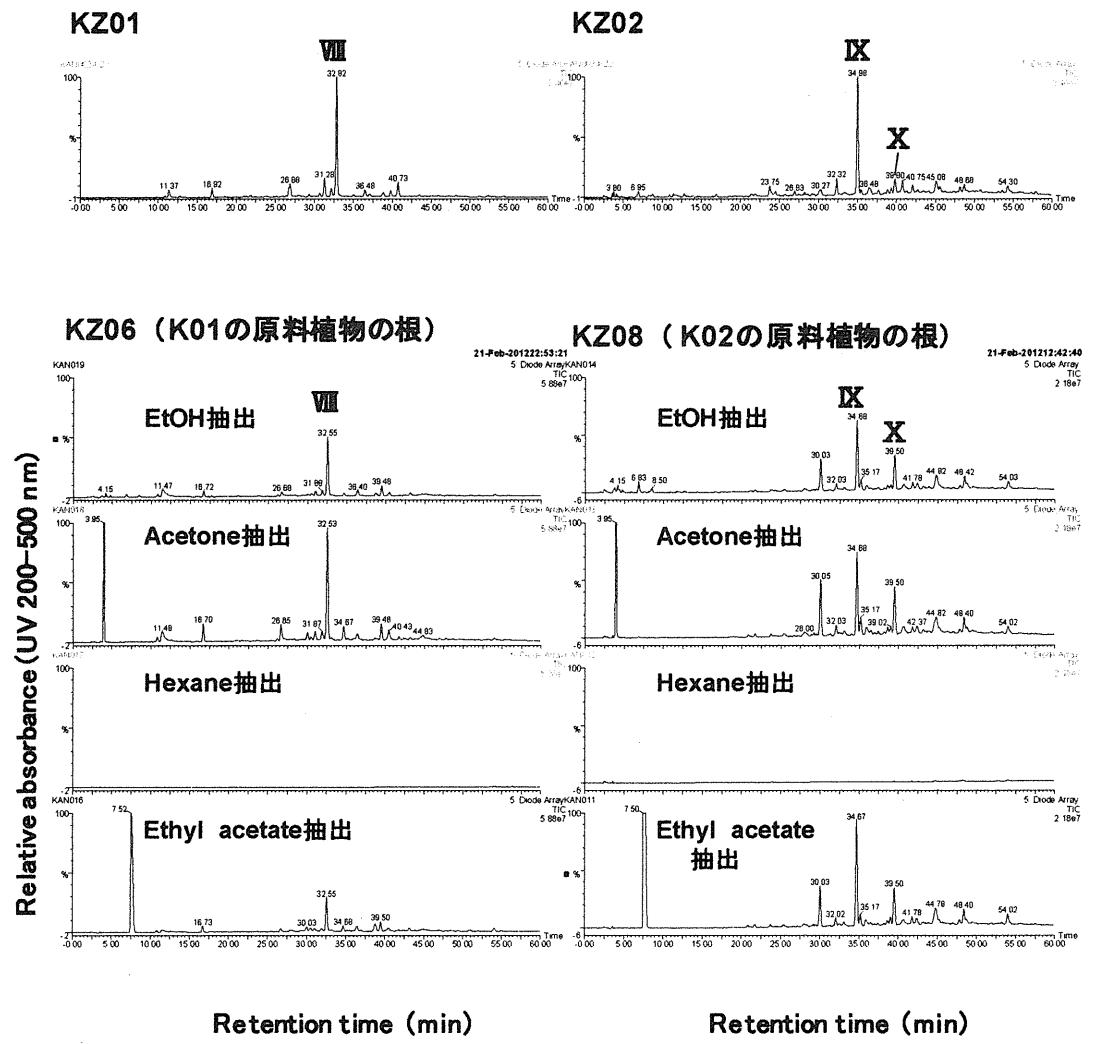


Fig. 3 既存添加物カンゾウ油性抽出物2種 及び  
各原料植物の根の溶媒抽出液の  
LC/UVクロマトグラム

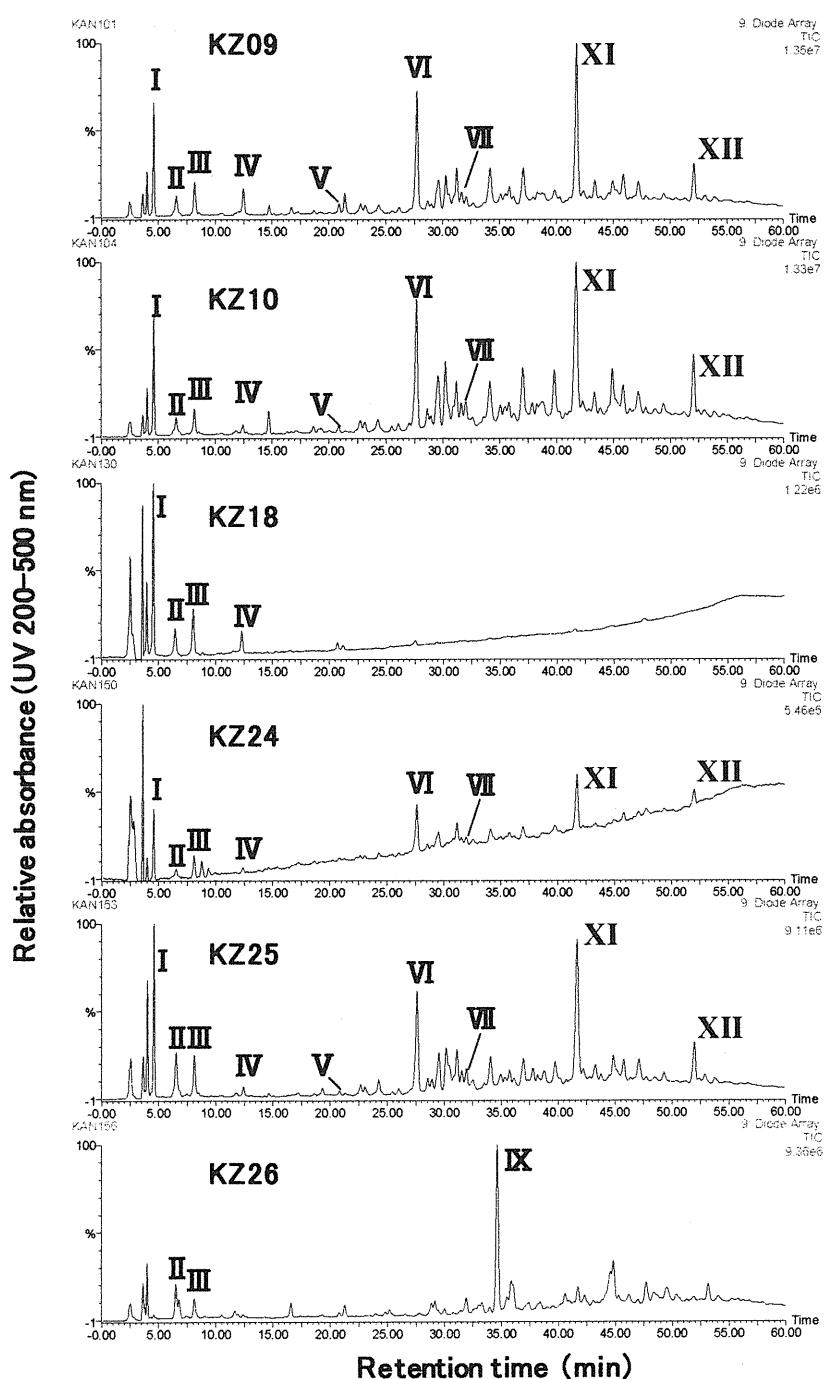


Fig. 4 カンゾウ製品のLC/UVクロマトグラム

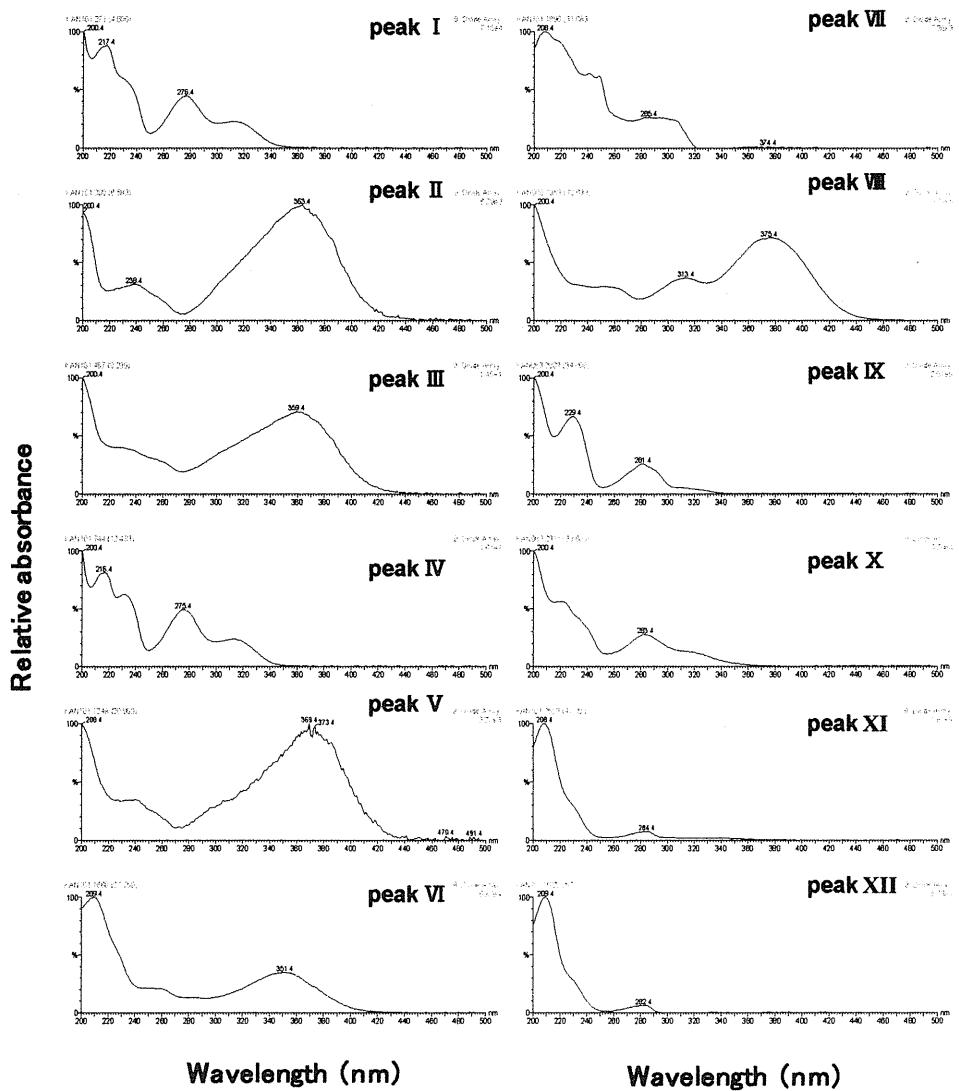


Fig. 5 カンゾウ油性抽出物及びカンゾウ製品で検出された  
主要ピークのUVスペクトル

peak I ~VII, XI, XII :KZ09  
peak VIII : KZ01  
peak IX, X : KZ02

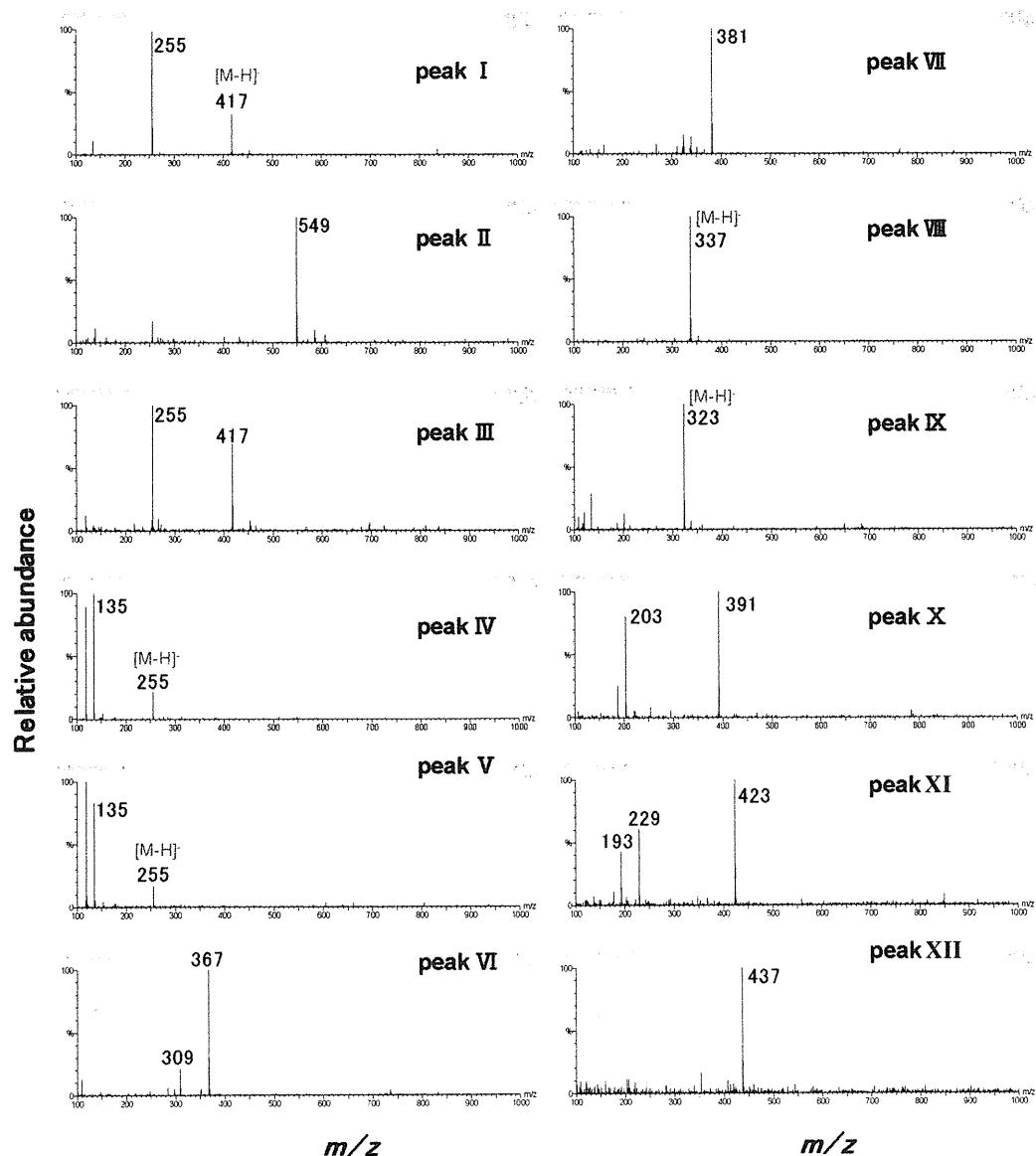


Fig. 6 カンゾウ油性抽出物及びカンゾウ製品で検出された  
主要ピークのMSスペクトル(ESI-)

peak I ~VII, XI, XII :KZ09  
 peak VII : KZ01  
 peak IX, X : KZ02