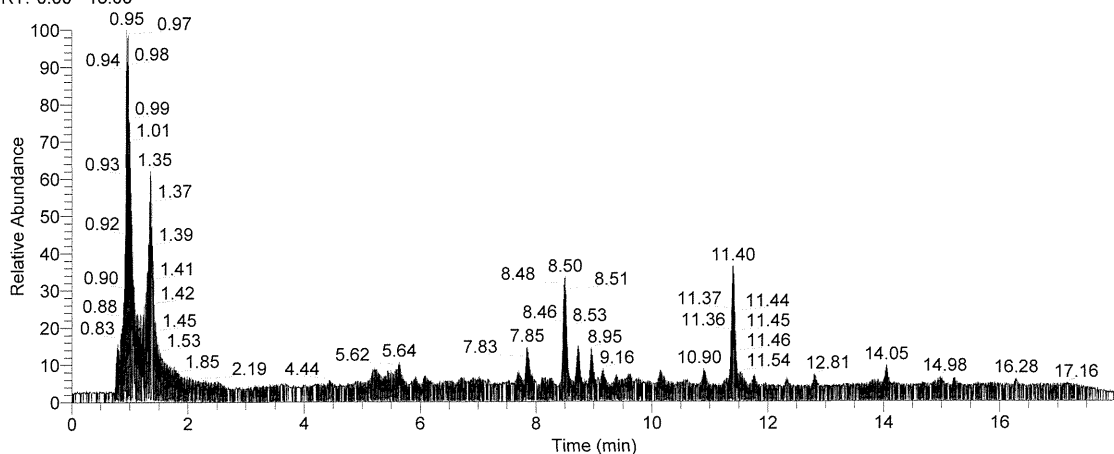


NIB-566_Neg

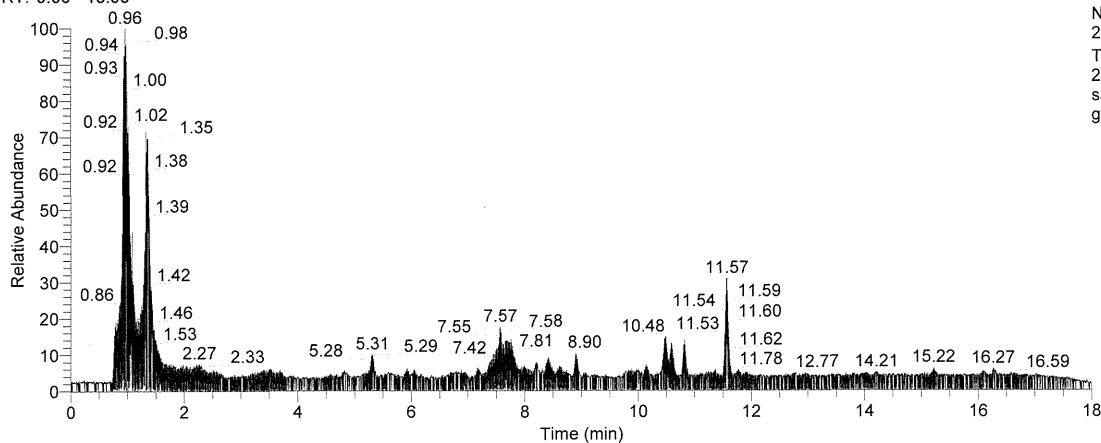
RT: 0.00 - 18.00



NL:
2.84E7
TIC MS
20140404_
sanyaku_ne
g_04

NIB-567_Neg

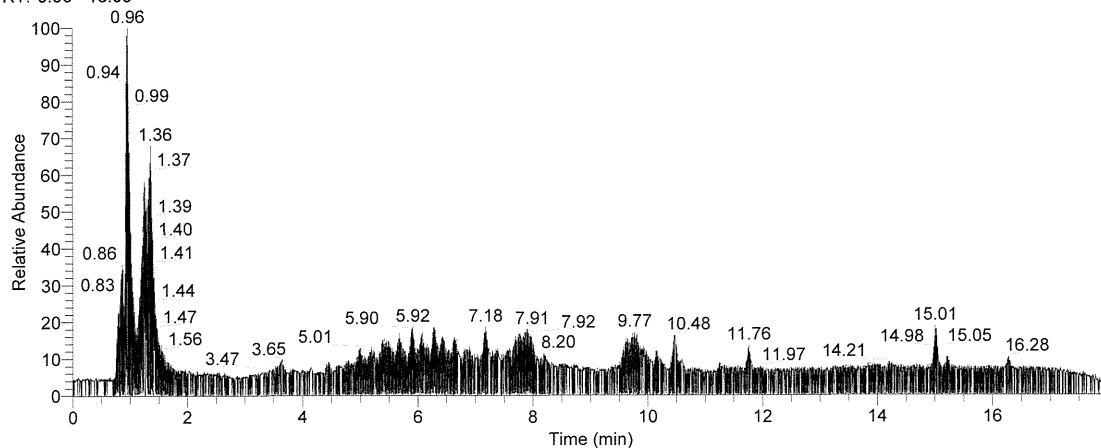
RT: 0.00 - 18.00



NL:
2.91E7
TIC MS
20140404_
sanyaku_ne
g_05

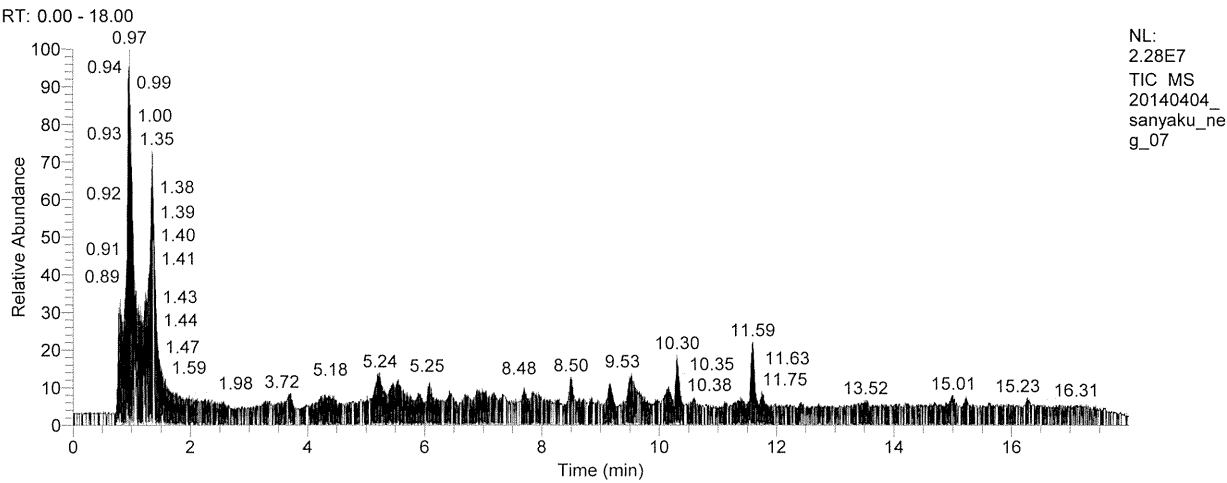
NIB-568_Neg

RT: 0.00 - 18.00



NL:
1.68E7
TIC MS
20140404_
sanyaku_ne
g_06

NIB-748_Neg



サンヤク MS スペクトルリスト

正イオン検出				負イオン検出			
RT	m/z(強度)	推定組成	プロダクトイオン(強度)	RT	m/z(強度)	推定組成	プロダクトイオン(強度)
0.82	175.1193 (9.54E6)	C6H15O2N4	158.0924(1.05E6; 100, C6H12O2N3), 157.1085(70, C6H13ON4), 130.0975(45, C5H12ON3), 116.0706(70, C5H10O2N), 70.0649(8, C4H8N), 60.0554(20, CH6N3)				
0.92	175.1193 (2.44E7)	C6H15O2N4	158.0927(1.02E7; 100, C6H12O2N3), 157.1085(70, C6H13ON4), 130.0977(45, C5H12ON3), 116.0707(70, C5H10O2N), 112.0871(8, C5H10N3), 70.0650(8, C4H8N), 60.0555(25, CH6N3)				
				0.97	191.0198 (1.32E7)	C7H3O3N4	173.0091(13, C7HO2N4), 111.0088(6.39E5; 100)
1.31	210.0615 (4.25E6)	C6H12O7N	193.0347(60, C6H9O7), 175.0239(3.22E5; 100, C6H7O6)				
				1.35	191.0196 (9.63E6)	C7H3O3N4	173.0091(13, C7HO2N4), 111.0089(9.18E6; 100)
1.32	274.0929 (5.80E6)	C11H16O7N	256.0822(95, C11H14O6N), 238.0716(3.40E6; 100, C11H12O5N), 226.0716(45, C10H12O5N), 130.0501(15, C5H8O3N)				
4.24	377.7329 (2+, 3.02E5)		608.3876(4.63E4; 100), 495.3042(20), 368.7275(2+, 17), 304.6982(2+, 10), 260.1609(15), 147.0767(40), 130.0500(25)				
4.25	386.2043 (2+, 1.04E6)		674.3477(40), 559.3199(80), 446.2368(2.15E4; 100), 425.2406(15), (377.1989(20), 347.1683(80), 326.1729(60), 213.0876(80), 185.0925(15)				
5.23	827.4260 (6.03E5)		810.4005(15), 694.3885(1.14E5; 100), 677.3619(40), 581.3045(60), 564.2775(35), 453.2459(30), 340.1617(25)	5.21	825.4096 (3.15E5)		807.3994(20), 710.3814(4.14E4; 100), 595.3192(15), 497.2714(15)
				5.44	289.0718 (4.94E5)	C16H9O2N4	245.0820(7.78E4; 100, C15H9N4), 231.0299(7, C13H3ON4), 205.0506(40, C12H5N4), 179.0348(20, C10H3N4)
5.68	438.2398 (8.12E6)	C25H32O4N3	421.2123(20, C25H29O4N2), 292.2025(65, C16H26O2N3), 218.1179(10, C13H16O2N), 204.1023(4.74E6; 100, C12H14O2N), 147.0442(15, C9H7O2)				
6.11	508.7807 (2+, 1.75E6) 1016.5536		736.4467(1.34E5; 100), 608.3889(60), 495.3048(25), 442.2619(90), 428.2645(50), 368.7275(2+, 45), 281.1138(70)	6.08	1014.5371 (1.41E5)		972.5109(3), 899.5076(5.76E4; 100), 882.4837(3), 734.4277(2), 623.3696(3)
	566.2940 (2+, 3.49E5)		883.5151(15), 736.4473(45), 608.3887(40), 499.7753(2+, 1.01E5; 100), 396.1408(20), 263.1030(15)				
6.45	557.2885 (2+, 5.79E5)		736.4458(4.31E4; 100), 608.3878(65), 495.3038(30), 378.1296(70)				
				7.69	331.1554 (4.18E5)		313.1444(35), 193.0868(15,), 163.0763(35), 149.0607(30), 137.0608(1.07E4; 100), 119.0503(20)
7.86	341.1754 (5.26E5)	C21H25O4	309.1491(8, C20H21O3), 217.1228(3.14E5; 100, C14H17O2), 177.0913(40, C11H13O2), 163.0756(65, C10H11O2), 137.0599(30, C8H9O2)				

正イオン検出				負イオン検出			
RT	m/z (強度)	推定組成	プロダクトイオン (強度)	RT	m/z (強度)	推定組成	プロダクトイオン (強度)
	561.2316 (5.64E5)	C27H38O11Na ([M+Na])	546.2076(95, C26H35O11Na), 441.1888(45, C23H30O7Na), 399.1782(1.49E4; 100, C21H28O6Na: -Glc), 381.1675(40, C21H26O5Na), 203.0529(25, C6H12O6Na)	7.85	537.2341 (1.31E6)	C27H37O11	375.1811(1.72E5; 100, C21H27O6: -Glc), 357.1706(15, C21H25O5), 343.1550(5, C20H23O5)
8.1	314.1396 (6.86E5)	C18H20O4N	177.0547(2.03E5; 100, C10H9O3), 145.0286(7, C9H5O2)	8.1	312.1242 (1.54E5)	C18H18O4N	297.1009(90, C17H15O4N), 270.1146(15, C16H16O3N), 178.0508(4.21E3; 100, C9H8O3N), 161.0606(25, C10H9O2), 148.0530(20, C9H8O2), 135.0452(70, C8H7O2)
8.47	314.1396 (2.67E6)	C18H20O4N	177.0547(3.01E5; 100, C10H9O3), 145.0287(10, C9H5O2)	8.45	312.1242 (5.47E5)	C18H18O4N	297.1009(90, C17H15O4N), 270.1146(15, C16H16O3N), 178.0508(7.41E3; 100, C9H8O3N), 148.0529(15, C9H8O2), 135.0452(70, C8H7O2)
				8.5	315.1603 (5.86E6)	C19H23O4	297.1495(25, C19H21O3), 279.1391(10, C19H19O2), 163.0763(25, C10H11O2), 149.0607(1.46E5; 100, C9H9O2), 121.0659(8, C8H9O)
				8.71	373.1657 (1.73E5)	C21H25O6 ([M+AcO]-)	313.1442(8.22E3; 100, C19H21O4), 223.0973(30, C12H15O4), 217.0028(85), 149.0607(20, C9H9O2)
8.73	311.1650 (5.65E5)	C20H23O3	293.1541(10, C20H21O2), 279.1384(13, C19H19O2), 217.1227(60, C14H17O2), 205.1227(20, 13H17O2), 187.1119(7.07E4; 100, C13H15O), 177.0912(60, C11H13O2), 163.0756(80, C10H11O2), 147.0807(15, C10H11O), 137.0599(45, C8H9O2), 133.0650(15, C9H9O), 107.0492(10, C7H7O)				
				8.73	345.1707 (4.19E5)	C20H25O5	330.1472(95, C19H22O5), 285.1114(20, C17H17O4), 179.0712(25, C10H11O3), 165.0555(35, C9H9O3), 137.0607(4.92E3; 100, C8H9O2), 119.0503(25, C8H7O)
8.95	341.1753 (8.03E5)	C21H25O4	309.1495(8, C20H21O3), 217.1229(1.08E5; 100, C14H17O2), 177.0914(40, C11H13O2), 163.0758(60, C10H11O2), 137.0601(30, C8H9O2)				
	377.1964 (3.61E5)	C21H29O6	358.1784(9.75E3; 100, C21H26O5), 341.1755(15, C21H25O4)	8.95	375.1813 (1.84E6)	C21H27O6	360.1574(2.61E5; 100, C20H24O6), 293.1182(35, C19H17O3), 209.0817(10, C11H13O4), 179.0710(20, C10H11O3), 135.0451(35, C8H7O2)
				9.16	313.1447 (4.80E5)	C19H21O4	295.1342(8, C19H19O3), 207.1026(8, C12H15O3), 163.0763(65, C10H11O2), 149.0608(5.91E4; 100, C9H9O2)
				9.17	377.1064 (2.57E5)		295.1339(2.09E5; 100)
				9.38	343.1552 (4.57E5)	C20H23O5	325.1448(10, C20H21O4), 193.0870(25, C11H13O3), 179.0713(1.81E5; 100, C10H11O3), 165.0557(30, C9H9O3), 149.0608(20,

正イオン検出				負イオン検出			
RT	m/z (強度)	推定組成	プロダクトイオン (強度)	RT	m/z (強度)	推定組成	プロダクトイオン (強度)
							C9H9O2), 121.0296(7, C7H5O2)
				9.47	407.1172 (2.32E5)		325.1446(1.02E5; 100)
				9.61	373.1656 (2.26E5)	C21H25O6	355.1551(7, C21H23O5), 193.0869(30, C11H13O3), 179.0711(4.41E4; 100, C10H11O3), 165.0556(25, C9H9O3), 121.0296(5, C7H5O2)
					573.2488 (1.02E5)	C34H37O8	554.2264(70), 467.2074(80, C27H31O7), 452.1801(15, C26H28O7), 404.1585(20, C25H24O5), 378.1429(1.15E4; 100, C23H22O5), 363.1238(25, C22H19O5), 331.1550(25, C19H23O5), 243.1027(40, C15H15O3), 229.0871(10, C14H13O3)
				9.77	437.1272 (2.24E5)		355.1550(4.01E4; 100)
10.16	244.1912 (9.13E5)	C13H26O3N	226.1808(5, C13H24O2N), 211.0760(1.56E4; 100, 208.1703(20, C13H22ON), 197.0968(40), 183.0809(25), 180.1752(20, C12H22N))	10.14	242.1762 (5.64E5)	C13H24O3N	225.1496(45, C13H21O3), 181.1596(1.57E4; 100, C12H21O)
				10.91	243.1029 (7.24E5)	C15H15O3	227.0715(1.07E4; 100, C14H11O3), 201.0922(25, C13H13O2), 136.0532(12, C8H8O2), 122.0375(30,
11.28	295.1335 (5.07E5)	C19H19O3	277.1231(5, C19H17O2), 225.0917(10, C15H13O2), 189.0914(1.27E5; 100, C12H13O2), 175.0758(5, C11H11O2), 147.0808(5, C10H11O), 133.0651(5, C9H9O), 107.0493(50, C7H7O)	11.28	293.1182 (3.33E5)	C19H17O3	187.0763(5.11E4; 100, C12H11O2), 119.0503(25, C8H7O)
11.41	245.1175 (1.91E6)	C15H17O3	227.1075(13, C15H15O2), 151.0757(2.06E5; 100, C9H12O), 121.0650(70, C8H9O)	11.4	243.1027 (6.51E6)	C15H15O3	137.0609(7.22E5; 100, C8H9O2), 122.0374(10), 93.0347(3)
11.54	325.1440 (1.16E6)	C20H21O4	307.1336(15, C20H19O3), 255.1022(5, C16H15O3), 219.1021(85, C13H15O3), 205.0864(13, C12H13O3), 189.0913(10, C12H13O2), 177.0913(60, C11H13O2), 163.0756(50, C10H11O2), 149.0600(8, C9H9O2), 137.0600(35, C8H9O2), 107.0492(1.01E5; 100, C7H7O)	11.53	323.1290 (5.19E5)	C20H19O4	308.1054(95, C19H16O4), 255.1027(15, C16H15O3), 217.0869(1.54E4; 100, C13H13O3), 201.0919(15, C13H13O2), 187.0762(20, C12H11O2), 161.0606(50, C10H9O2), 145.0294(40, C9H5O2), 121.0295(15, C7H5O2)
				11.76	239.0598 (2.00E5)		223.0284(9.39E4; 100)
					223.0285		206.9971(5.61E3; 100), 141.0170(70)
				12.33	241.0871 (4.25E5)	C15H13O3	226.0635(5.64E4; 100, C14H10O3), 211.0765(40, C14H11O2), 209.0608(35, C14H9O2), 181.0657(10, C13H9O)
				12.82	287.1291 (6.95E5)	C17H19O4	272.1056(75, C16H16O4), 166.0633(45, C9H10O3), 119.0503(25, C8H7O), 106.0425(9.95E3; 100, C7H6O)
14.06	259.1334 (7.26E5)	C16H19O3	165.0912(2.81E5; 100, C10H13O2), 121.0649(75, C8H9O)	14.05	257.1185 (1.10E6)	C16H17O3	210.0686(90, C14H10O2), 151.0764(45, C9H11O2), 106.0425(1.16E4; 100, C7H6O)
14.07	518.3250 (3.57E5)	C26H49O7NP	500.3142(7.13E4; 100, C26H47O6NP), 184.0735(40,				

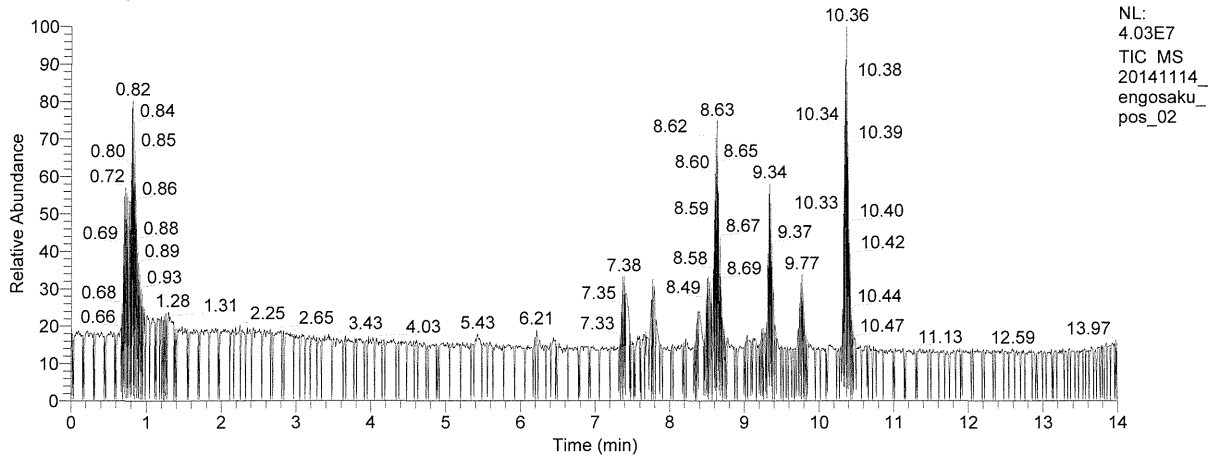
正イオン検出				負イオン検出			
RT	m/z (強度)	推定組成	プロダクトイオン (強度)	RT	m/z (強度)	推定組成	プロダクトイオン (強度)
			C5H15O4NP)				
14.7	520.3412 (1.90E5)	C26H51O7NP	502.3301(50, C26H49O6NP), 184.0736(8.43E4; 100, C5H15O4NP)				
14.99	520.3403 (8.69E5)	C26H51O7NP	502.3300(8.25E4; 100, C26H49O6NP), 184.0736(40, C5H15O4NP)				
	542.3223	C26H50O7NNaP	483.2490(5.87E4; 100, C23H41O7NaP)				
				15.22	257.1760 (3.14E5)	C14H25O4	127.0401(20, C6H7O3), 83.0504(4.12E4; 100, C5H7O), 81.0347(15, C5H5O)

エンゴサク LC/MS データ (positive mode)

TIC

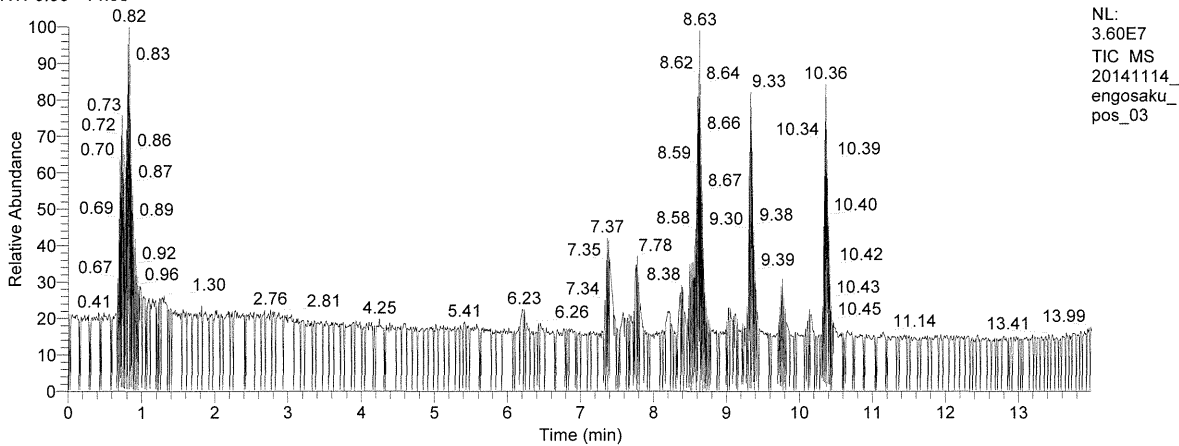
NIB-783

RT: 0.00 - 14.00



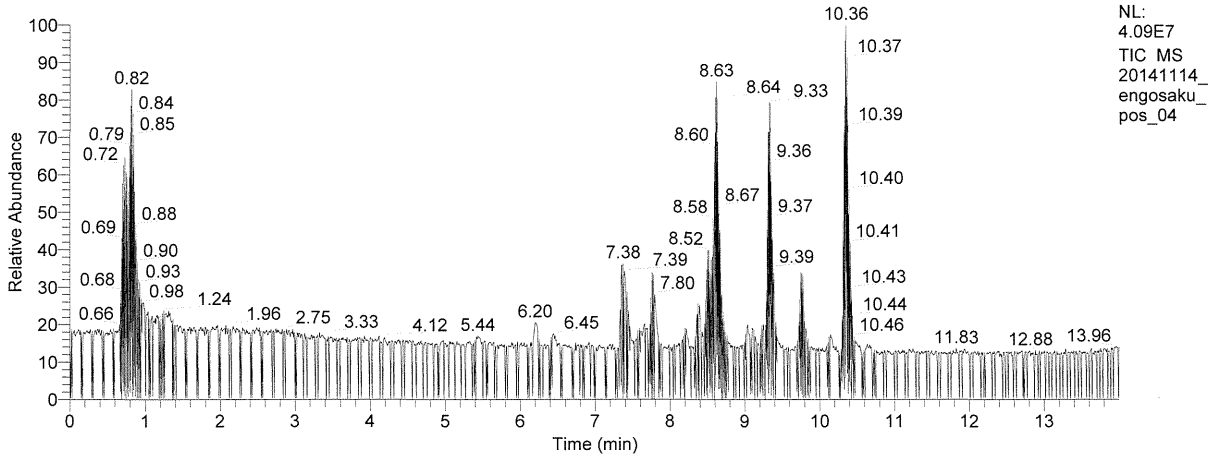
NIB-784

RT: 0.00 - 14.00



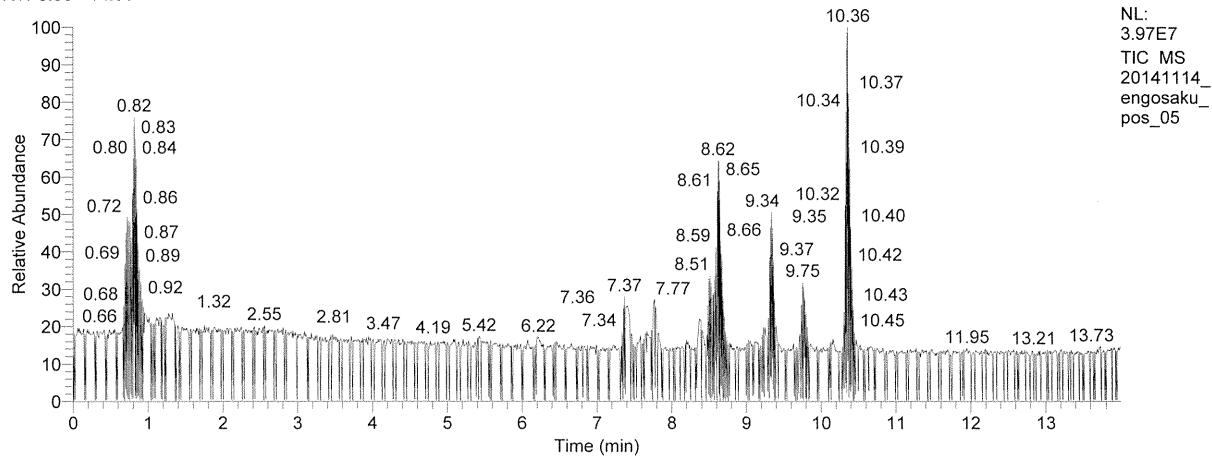
NIB-785

RT: 0.00 - 14.00



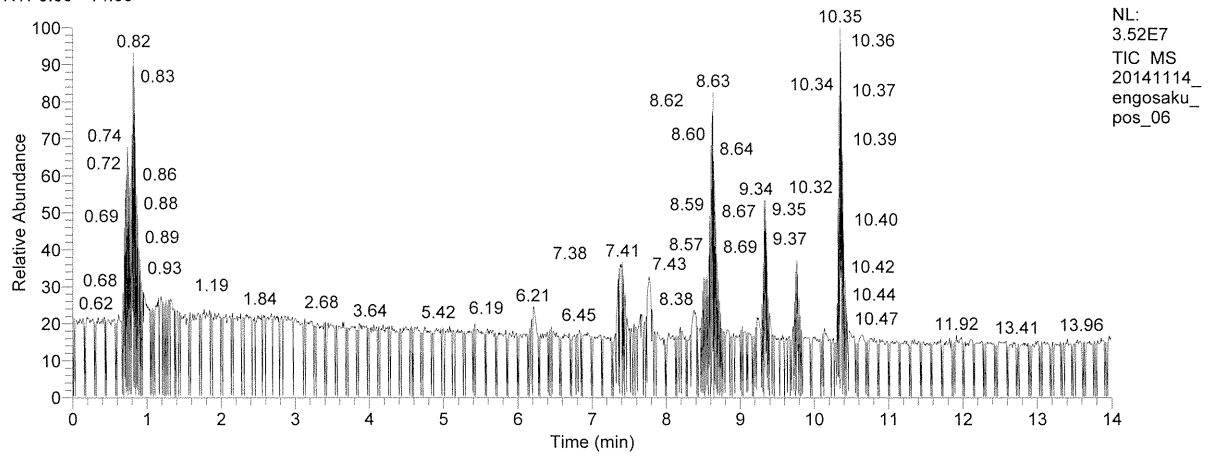
NIB-786

RT: 0.00 - 14.00



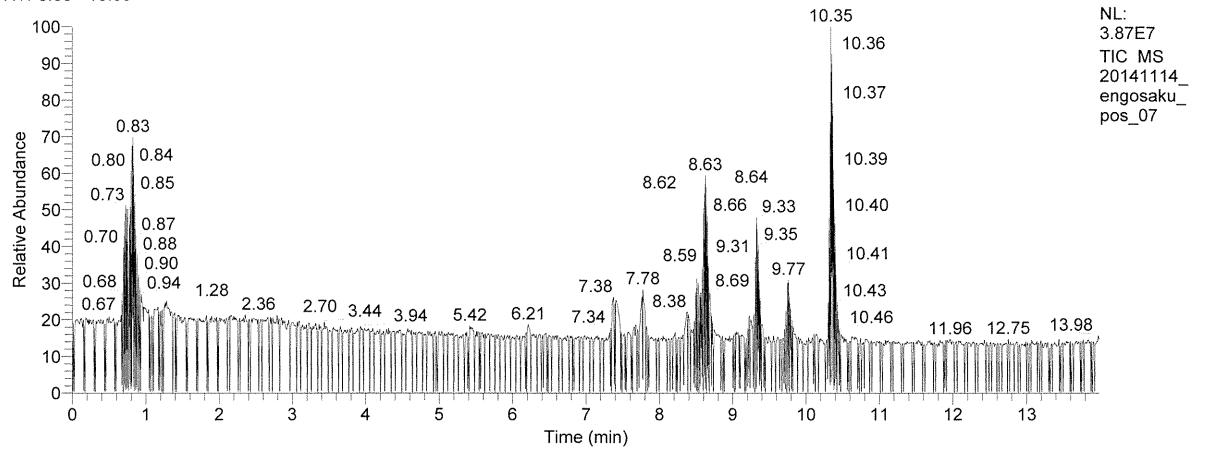
NIB-890

RT: 0.00 - 14.00



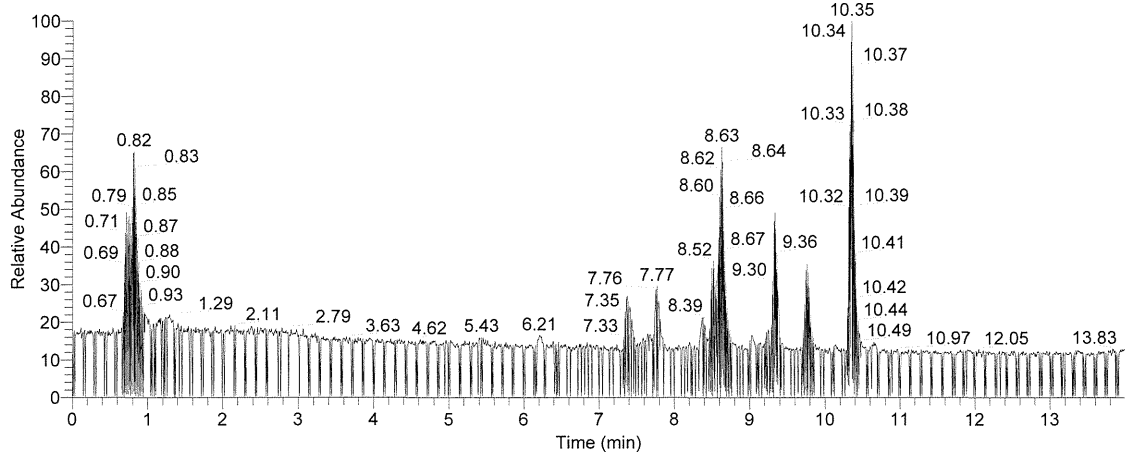
NIB-891

RT: 0.00 - 13.99



NIB-892

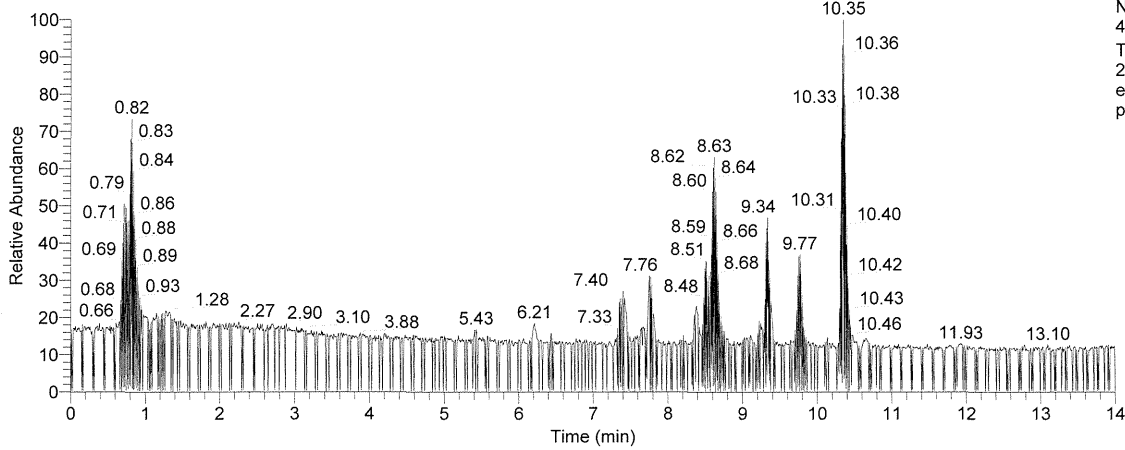
RT: 0.00 - 14.00



NL:
4.40E7
TIC MS
20141114_
engosaku_
pos_08

NIB-982

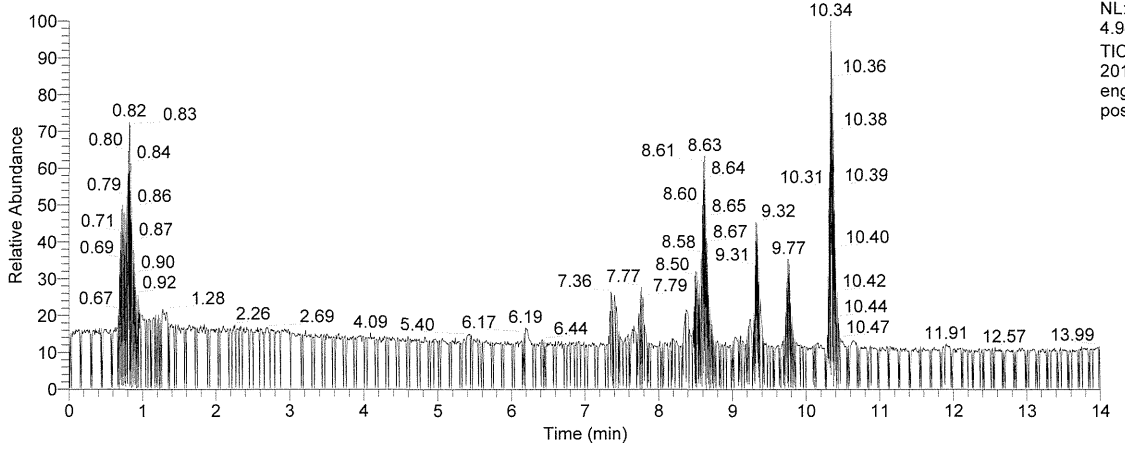
RT: 0.00 - 14.00



NL:
4.51E7
TIC MS
20141114_
engosaku_
pos_09

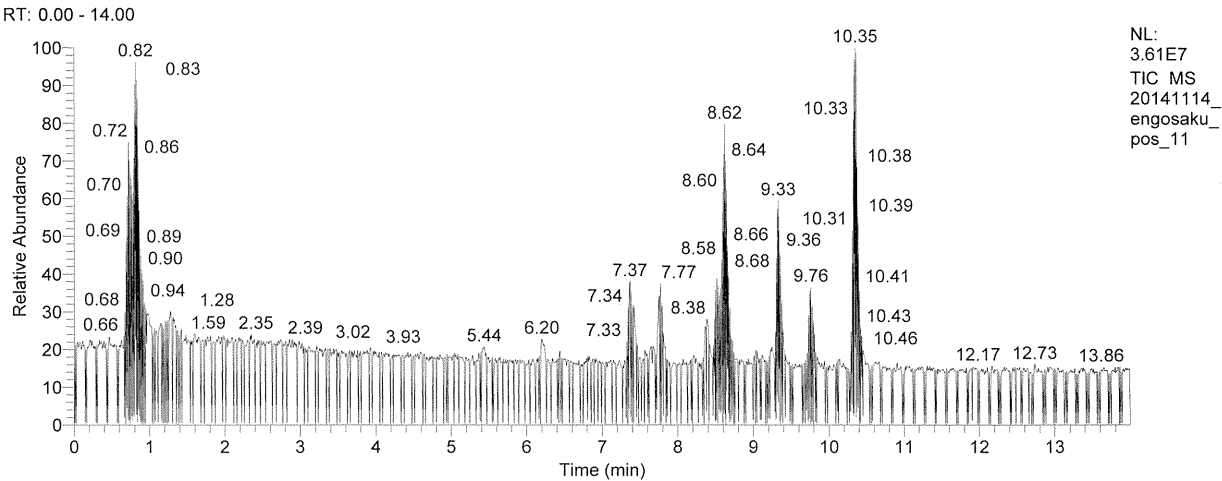
NIB-983

RT: 0.00 - 14.00

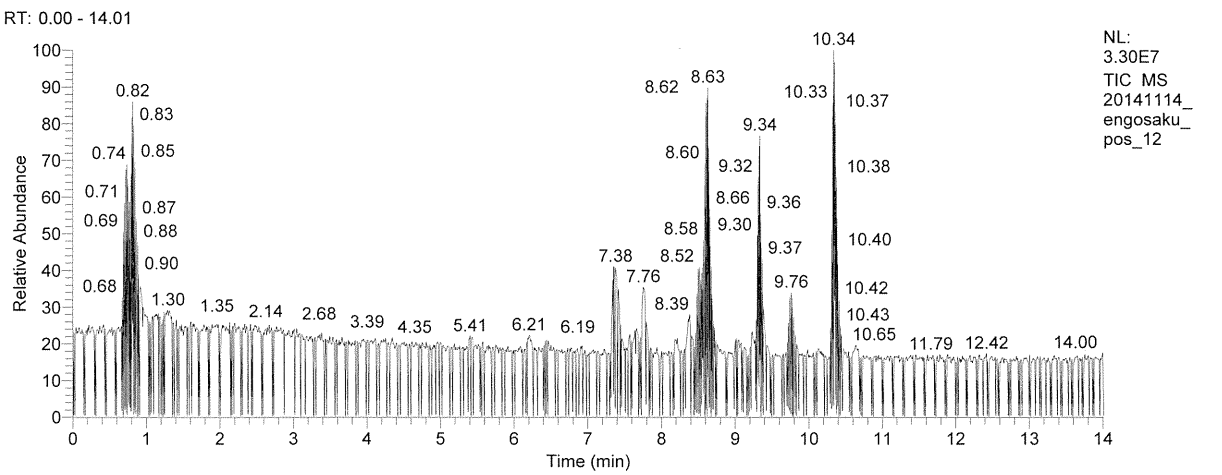


NL:
4.94E7
TIC MS
20141114_
engosaku_
pos_10

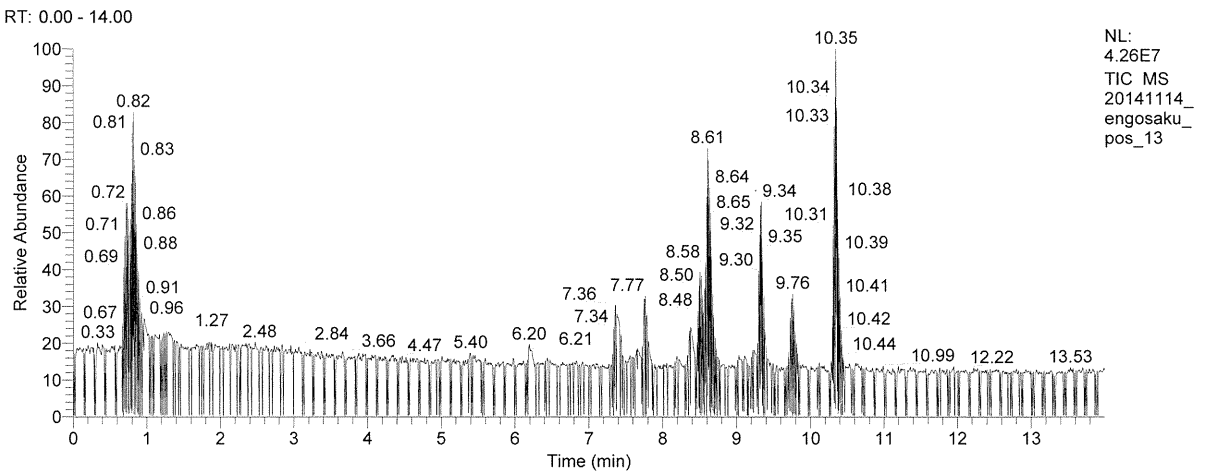
NIB-984



NIB-985

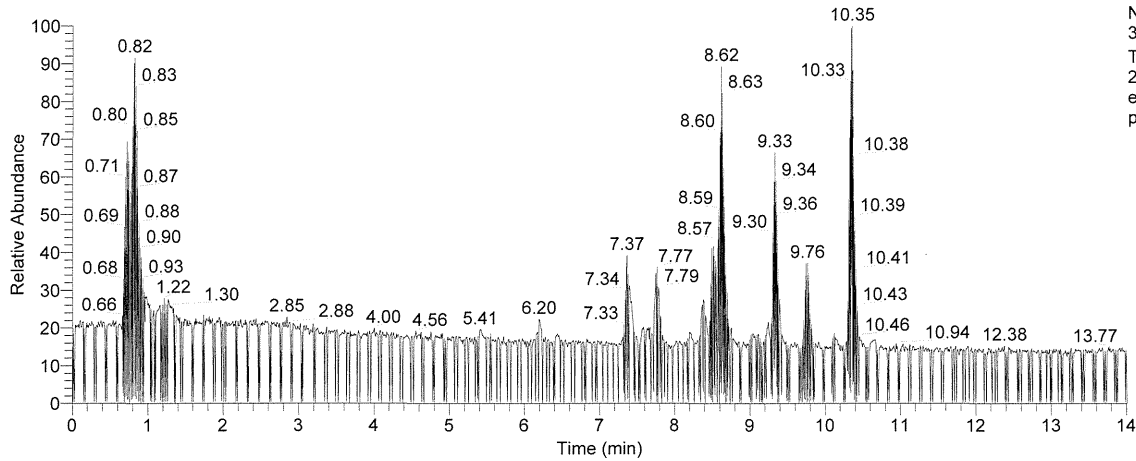


NIB-986



NIB-987

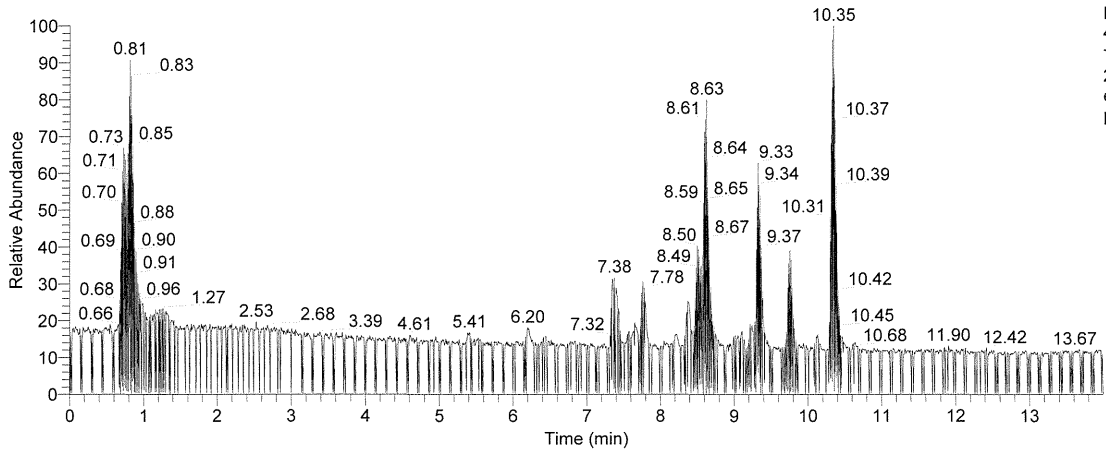
RT: 0.00 - 14.01



NL:
3.75E7
TIC MS
20141114_
engosaku_
pos_14

NIB-988

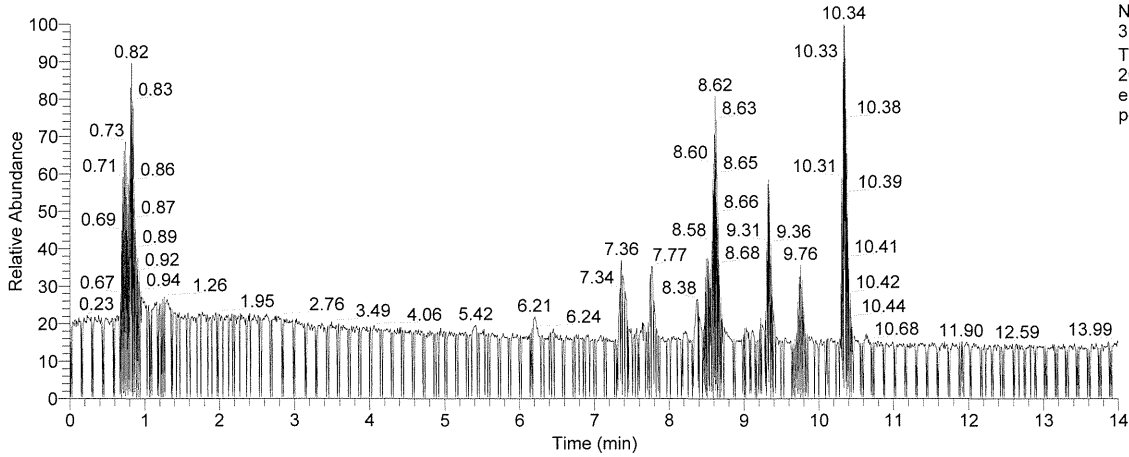
RT: 0.00 - 14.00



NL:
4.55E7
TIC MS
20141114_
engosaku_
pos_15

NIB-1113

RT: 0.00 - 14.00



NL:
3.74E7
TIC MS
20141114_
engosaku_
pos_16

エンゴサク MS スペクトルリスト

正イオン検出			
RT	m/z(強度)	推定組成	プロダクトイオン(強度)
0.74	175.1184 (8.17E6)	C6H15O2N4	158.0921(6.90E4; 100, C6H12O2N3), 130.0972(40, C5H12ON3), 116.0702(60, C5H10O2N), 70.0647(10, C4H8N), 60.0552(20,)
	337.1712 (2.40E5)	C12H25O7N4	319.1604(9.52E4; 100, C12H23O6N4)), 257.1602(60, C11H21O3N4)
	319.1605	C12H23O6N4	301.1501(45, C12H21O5N4), 274.1394(15, C11H20O5N3), 256.1288(15, C11H18O4N3), 204.0975(6.22E5; 100, C7H14O4N3), 186.0871(7, C7H12O3N3)
0.82	320.1445 (1.92E5)	C12H22O7N3	302.1341(1.72E5; 100, C12H20O6N3), 283.1283(15,), 274.1393(40, C11H20O5N3), 253.1178(50, C12H17O4N2), 204.0976(60, C7H14O4N3), 159.0761(25, C6H11O3N2)
	302.1339	C12H20O6N3	284.1236(80, C12H18O5N3), 266.1129(40, C12H16O4N3), 256.1287(1.69E5; 100, C11H18O4N3), 238.1182(40, C11H16O3N3), 220.1077(15, C11H14O2N3), 210.0870(10, C9H12O3N3), 196.0714(30, C8H10O3N3), 186.0870(25, C7H12O3N3), 158.0921(25, C6H12O2N3)
6.21	314.1743 (1.16E6)	C19H24O3N	282.1482(13, C18H20O2N), 269.1166(2.13E5; 100, C17H17O3), 237.0905(20, C16H13O2), 194.1173(15, C11H16O2N), 175.0750(20, C11H11O2), 143.0488(30, C10H7O), 107.0487(40, C7H7O)
	326.1380 (6.35E4)	C19H20O4N Bulbocapnine	295.0959(1.66E5; 100, C18H15O4), 263.0697(10, C17H11O3)
6.43	342.1690 (8.15E4)	C20H24O4N	327.1457(35, C19H21O4N), 312.1224(7, C18H18O4N), 294.1118(7, C18H16O3N), 178.0858(8.96E4; 100, C10H12O2N), 164.0702(7, C9H10O2N)
	328.1534 (2.78E5)	C19H22O4N	313.1304(5, C18H19O4N), 297.1115(20, C18H17O4), 279.1008(5, C18H15O3), 178.0857(1.79E5; 100, C10H12O2N), 151.0750(13, C9H11O2)
6.8	300.1586 (6.86E4)	C18H22O3N	269.1163(4.64E4; 100, C17H17O3), 192.1014(40, C11H14O2N), 175.0748(15, C11H11O2), 143.0487(30, C10H7O), 137.0592(20, C8H9O2), 107.0486(50, C7H7O)
	342.1689 (1.50E5)	C20H24O4N	311.1270(40, C19H19O4), 279.1008(20, C18H15O3), 192.1014(2.16E5; 100, C11H14O2N)
7.36	342.1690 (3.16E6)	C20H24O4N	325.1430(3, C20H21O4), 293.1168(2, C19H17O3), 192.1017(10, C11H14O2N), 178.0858(5.68E5; 100, C10H12O2N), 163.0626(5, C9H9O2N), 151.0752(8, C9H11O2)
7.41	356.1844 (2.15E6)	C21H26O4N	341.1614(35, C20H23O4N), 326.1379(7, C19H20O4N), 308.1273(7, C19H18O3N), 192.1014(9.48E4; 100, C11H14O2N), 178.0858(5, C10H12O2N)
7.66	356.1846 (8.91E5)	C21H26O4N	341.1610(15, C20H23O4N), 337.1255(35), 324.0938(12), 306.0833(10), 276.0727(10), 206.0806(8, C11H12O3N), 192.1014(3.05E5; 100, C11H14O2N), 188.0702(25, C11H10O2N), 177.0779(8, C10H11O2N), 149.0593(25, C9H9O2)
7.77	354.1326 (2.49E6)	C20H20O5N	
8.38	370.1637 (1.10E6)	C21H24O5N	352.1537(85, C21H22O4N), 339.1222(12, C20H19O5), 321.1118(20, C20H17O4), 306.0883(8, C19H14O4), 290.0933(25, C19H14O3), 206.0809(25, C11H12O3N), 188.0704(1.93E5; 100, C11H10O2N), 165.0908(8, C10H13O2), 149.0595(10, C9H9O2)
8.51	320.0907 (2.53E6)	C19H14O4N Coptisine	292.0957(1.47E5; 100, C18H14O3N)
	292	C18H14O3N	292(1.49E5; 100), 277.0726(25, C17H11O3N), 262.0855(15, C17H12O2N)
8.57	324.1226 (7.67E5)	C19H18O4N	307.0956(12, C19H15O4), 277.0851(3, C18H13O3), 188.0702(7, C11H10O2N), 176.0701(4.05E5; 100, C10H10O2N), 149.0593(50, C9H9O2), 119.0487(3, C8H7O)
8.59	328.1901 (1.65E6)	C20H26O3N	328(8.07E4; 100), 297.1475(12, C19H21O3), 285.1476(50, C18H21O3), 283.1320(75, C18H19O3), 251.1058(10, C17H15O2), 175.0749(20, C11H11O2), 159.0800(25, C11H11O), 143.0487(40, C11H11O2), 137.0592(25, C8H9O2), 135.0800(30, C9H11O), 121.0643(60, C8H9O), 115.0537(8, C9H7)
8.62	338.1381 (2.19E6)		
8.63	356.1849 (7.08E6)	C21H26O4N Glaucine	325.1427(80, C20H21O4), 294.1246(12, C19H18O3), 192.1016(7.22E5; 100, C11H14O2N), 165.0908(25, C10H13O2)
8.67	370.2001 (1.14E6)	C22H28O4N	355.1766(25, C21H25O4N), 339.1579(5, C21H23O4), 325.1423(60, C20H21O4), 310.1190(10, C19H18O4), 308.1397(10, C20H20O3), 294.1241(18, C19H18O3), 206.1169(2.88E5; 100, C12H16O2N), 192.1013(5, C11H14O2N), 165.0905(5,

正イオン検出			
RT	m/z(強度)	推定組成	プロダクトイオン(強度)
			C10H13O2)
	325.1428	C20H21O4	310.1194(65, C19H18O4), 294.1243(1.39E5; 100, C19H18O3), 176.0701(20, C10H10O2N), 149.0592(10, C9H9O2)
8.82	370.2003 (1.72E5)	C22H28O4N	355.1770(5, C21H25O4N), 325.1427(20, C20H21O4), 294.1241(18, C19H18O3), 206.1170(2.01E5; 100, C12H16O2N)
8.93	354.168 (9.35E4)	C21H24O4N	339.1456(30, C20H21O4N), 324.1223(7, C19H18O4N), 311.1271(8, C19H19O4), 306.1118(5, C19H16O3N), 292.1087(3, C19H16O3), 281.1165(5, C18H17O3), 204.1015(2, C12H14O2N), 190.0858(1.14E5; 100, C11H12O2N), 176.0702(7, C10H10O2N), 149.0593(2, C9H9O2)
9.03	340.1533 (4.45E5)	C20H22O4N	325.1303(3, C19H19O4N), 176.0701(3.01E5; 100, C10H10O2N), 149.0594(12, C9H9O2)
9.11	354.1689 (1.51E5)	C21H24O4N	190.0858(1.14E5; 100, C11H12O2N)
9.23	352.1537 (5.55E5)	C21H22O4N	337.1298(4.21E5; 100, C20H19O4N)
	337.1304	C20H19O4N	337(1.65E5; 100), 322.1064(75, C19H16O4N), 309.1356(25, C19H19O3N), 293.1044(20, C18H15O3N)
9.34	334.1069 (3.63E5)	C20H16O4N	319.0829(35, C19H13O4N), 306.1114(1.56E5; 100, C19H16O3N), 291.0881(5, C18H13O3N)
	352.1537 (5.55E5)	C21H22O4N	337.1302(1.33E5; 100, C20H19O4N), 308.1274(15, C19H18O3N)
	370.2003 (1.72E5)	C22H28O4N Corydaline	370(1.64E5; 100), 355.1772(15, C21H25O4N), 338.1746(5, C21H24O3N), 322.1559(3, C21H22O3), 218.1172(12, C13H16O2N), 206.1172(15, C12H16O2N), 192.1016(95, C11H14O2N), 179.1064(15, C11H15O2), 165.0907(85, C10H13O2), 150.0673(20, C9H10O2), 136.0516(5, C8H8O2)
9.77	352.1534 (2.40E6)	C21H22O4N	352(6.54E4; 100), 337.0938(95,), 336.0861(35), 323.1146(40, C19H17O4N), 322.0703(98), 308.0912(60, C18H14O4N), 293.1041(8, C18H15O3N)
	336.1225 (6.43E5)	C20H18O4N	321.0994(9.42E4; 100, C19H15O4N), 308.1281(12, C19H18O3N), 292.0966(15, C18H14O3N)
	292.0965 (2.41E5)	C18H14O3N	292(2.34E5; 100), 277.0726(7, C17H11O3N), 262.0856(25, C17H12O2N), 246.0907(15, C17H12ON)
10.13	368.1844 (3.19E5)	C22H26O4N	353.1612(2.86E5; 100, C21H23O4N), 338.1381(50, C20H20O4N), 320.1276(10, C20H18O3N)
10.35	366.1685 (1.25E7)	C22H24O4N Dehydrocorydaline	351.1456(3.07E5; 100, C21H21O4N), 336.1227(3, C20H18O4N), 322.1432(20, C20H20O3N)
	350.1379	C21H20O4N	335.1146((50, C20H17O4N), 334.1069(45, C20H16O4N), 322.1435(30, C20H20O3N), 306.1123(10, C19H16O3N)
10.65	366.1692 (2.07E5)	C22H24O4N	351.1460(1.08E5; 100, C21H21O4N), 336.1227(30, C20H18O4N), 322.1432(10, C20H20O3N)

平成26年度厚生労働科学研究費補助金（創薬基盤推進研究事業）
薬用植物栽培並びに関連産業振興を指向した薬用植物総合情報データベースの
拡充と情報整備に関する研究（H25-創薬-指定-006）
分担研究報告書

分担研究課題 成分分析データ情報、カテゴリー横断研究及びさく葉標本に関する研究

研究分担者 浏野 裕之（独）医薬基盤研究所薬用植物資源研究センター 室長

HPTLC による国内流通生薬の成分比較

研究協力者 天倉 吉章 松山大学薬学部 教授

研究協力者 杉脇 秀美 松山大学薬学部 嘱託職員

研究協力者 好村 守生 松山大学薬学部 講師

研究協力者 川原 信夫（独）医薬基盤研究所薬用植物資源研究センター
センター長

研究協力者 合田 幸広 国立医薬品食品衛生研究所 薬品部長

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）収載の12生薬（サイシン、チョウトウコウ、モクツウ、サンヤク、チモ、オンジ、キキョウ、エンゴサク、カンキョウ、キクカ、コウジン、シンイ）のモデル試料について、高性能薄層クロマトグラフィー（HPTLC）による含有成分の成分比較を行った。モデル試料は主に国内市場流通品を使用し、局方記載の確認試験等に準じて、試料調製、分析を行った。各標準品との比較等、分析した結果、HPTLCによる分離良好な画像データを取得することができた。これらデータから、同じ生薬間における成分の検出パターンに差がある生薬等の特徴が考察でき、視覚判断可能な一斉分析データとして、有用な資料になると考えられる。

A. 研究目的

漢方薬の有効性・安全性を確保するためには原料の生薬の安定供給が不可欠であり、生薬情報の多様性の範囲確認には生の研究データを基盤としたデータベースの構築が要求される。本研究ではその一環として、まだデータのない高性能薄層クロマトグラフィー（HPTLC）による国内流通生薬の成分比較を行い、データベースとして対応し

い明瞭な TLC 画像の集積を目的とする。本年度は未検討の12生薬（サイシン、チョウトウコウ、モクツウ、サンヤク、チモ、オンジ、キキョウ、エンゴサク、カンキョウ、キクカ、コウジン、シンイ）のHPTLC分析を実施し、画像データの集積を行った。

B. 研究方法

1. 試料、試薬および装置

試料とした国内流通品〔サイシン (18 試料)、チョウトウコウ (18 試料)、モクツウ (16 試料)、サンヤク (7 試料)、チモ (16 試料)、オンジ (9 試料)、キキョウ (18 試料)、エンゴサク (15 試料)、カンキョウ (17 試料)、キクカ (12 試料)、コウジン (12 試料)、シンイ (19 試料)〕は、日本漢方製剤協会、日本生薬連合及び東京生薬協会を通じて入手した (表 1~12)。高性能薄層クロマトグラフィー (HPTLC) は、HPTLC Silica gel 60F₂₅₄ Glass plate (20×10 cm) (Merck 社製) を用いた。試料溶液注入には、TLC サンプルアプリーケーター 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。

各生薬の標準品は、以下のものを使用した。サイシン : asarinin (局方生薬試験用) (和光純薬製)、チョウトウコウ : hirstine、rhynchophylline (いずれも局方生薬試験用) (和光純薬製)、サンヤク : allantoin (生薬試験用) (和光純薬製)、チモ : sarsasapogenin (生薬試験用) (和光純薬製)、キキョウ : platycodin D (フナコシ製)、エンゴサク : dehydrocorydaline nitrate (局方生薬試験用) (和光純薬製)、カンキョウ : [6]-shogaol (局方生薬試験用) (和光純薬製)、sucrose (精製白糖) (和光純薬製)、キクカ : luteolin (局方生薬試験用) (和光純薬製)、コウジン : ginsenoside Rg₁ (局方生薬試験用) (和光純薬製)、シンイ : magnoflorine (生薬試験用) (和光純薬製)、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。チョウトウコウ : ursolic acid は生薬から単離したものを構造解析し、標品 [ursolic acid (和光純薬製)] と確認して用いた。オンジ : β -D-(3-*O*-sinapoyl)-fructofranylsyl- β -D-(6-*O*-sinapoyl)-glucopyranoside は、生薬から単離したものを標品として用いた。

Ursolic acid: ¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃

+MeOH-*d*₄) δ 180.5 (C-28), 138.2 (C-13), 125.5 (C-12), 78.8 (C-3), 55.2 (C-5), 52.8 (C-18), 47.8, 47.6 (C-9, 17), 42.0 (C-14), 39.4, 39.1, 38.9, 38.6(2C) (C-1, 4, 8, 19, 20), 36.9, 36.8 (C-10, 22), 33.0 (C-7), 30.6 (C-21), 27.97, 27.96 (C-15, 23), 26.8 (C-2), 24.2 (C-16), 23.3, 23.2 (C-11, 27), 21.0 (C-30), 18.3 (C-6), 16.9, 16.7 (C-26, 29), 15.5, 15.3 (C-24, 25).

β -D-(3-*O*-Sinapoyl)-fructofranylsyl- β -D-(6-*O*-sinapoyl)-glucopyranoside: ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃ + MeOH-*d*₄, *J* in Hz) δ 7.69 (1H, d, *J*=16, H-7''), 7.59 (1H, d, *J*=16, H-7'''), 6.93 (2H, s, H-2'', 6''), 6.88 (2H, s, H-2''', 6'''), 6.45 (1H, d, *J*=16, H-8''), 6.44 (1H, d, *J*=16, H-8'''), 5.51 (1H, d, *J*=4, H-1'), 5.49 (1H, d, *J*=8, H-3), 4.67 (1H, dd, *J*=1.5, 12, H-6'), 4.50 (1H, t, *J*=8, H-4), 4.29 (1H, ddd, *J*=1.5, 7, 11, H-5'), 4.21 (1H, dd, *J*=7, 12, H-6'), 3.96 (1H, m, H-5), 3.91 (1H, m, H-6), 3.86 (1H, m, H-6), 3.86, 3.84 (each 6H, s, -OMe), 3.44-3.68 (4H, m, H-1a, 1b, 2', 3'), 3.38 (1H, m, H-4').

検出は、紫外線 (UV) 照射 (254, 366 nm)、希硫酸試液、4-ジメチルアミノシンナムアルデヒド・塩酸試液、ドラージェンドルフ試液、亜硝酸ナトリウム試液、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド試液、1,3-ナフタレンジオール試液、塩化鉄 (III)・メタノール試液、バニリン・硫酸・エタノール試液 (いずれも局方に準拠して調製) のいずれかにより行った。

2. 試料溶液の調製及び分析条件

各生薬の試料溶液の調製は、以下のように行った。また、すべての試料溶液及び標準溶液は HPTLC ガラスプレートにスポットし、約 7 cm 展開した。各スポットのバンド幅は 8 mm、バンド間隔 2 mm とした。

サイシン : (試料調製) 各試料の粉末 0.1 g にメタノール 1.0 mL を加え、約 5 分間超音波処理を行った。遠心分離後、得られた上

清を試料溶液とした。

(TLC 条件) 注入量：各 5 μ L、展開溶媒：*n*-ヘキサン/酢酸エチル (2:1)、検出：UV 照射 (254 nm, 366 nm)、希硫酸試液噴霧後、加熱。

チョウトウコウ：(試料調製) 各試料の粉末 0.2 g にメタノール 1.0 mL を加え、約 5 分間超音波処理を行った。遠心分離後、得られた上清を試料溶液とした。

(TLC 条件) 注入量：試料溶液 2 または 5 μ L、標準溶液 2 μ L (1 mg/mL)、展開溶媒：酢酸エチル/1-プロパノール/水/酢酸 (7:5:4:1)、*n*-ヘキサン/アセトン (3:1)、検出：UV 照射 (254 nm, 366 nm)、希硫酸試液噴霧後、加熱。

モクツウ：(試料調製) 各試料の粉末 0.1 g にメタノール 1.0 mL を加え、約 5 分間超音波処理を行った。遠心分離後、得られた上清を試料溶液とした。

(TLC 条件) 注入量：各 10 μ L、展開溶媒：酢酸エチル/1-プロパノール/水/酢酸 (7:5:4:1)、検出：UV 照射 (254 nm, 366 nm)、希硫酸試液噴霧後、加熱。

サンヤク：(試料調製) 各試料の粉末 0.2 g にメタノール 1.0 mL を加え、約 5 分間超音波処理を行った。遠心分離後、得られた上清を試料溶液とした。

(TLC 条件) 注入量：各 10 μ L、展開溶媒：酢酸エチル/メタノール/水 (7:3:1)、検出：UV 照射 (254 nm, 366 nm)、4-ジメチルアミノシンナムアルデヒド・塩酸試液噴霧後、加熱。

チモ：(試料調製) 各試料の粉末 0.1 g にメタノール 1.0 mL を加え、約 5 分間超音波処理を行った。遠心分離後、得られた上清を試料溶液とした。

(TLC 条件) 注入量：2 または 5 μ L、展開溶媒：酢酸エチル/水/ギ酸 (10:3:2)、*n*-ヘキサン/アセトン (7:3)、検出：UV 照射 (254 nm, 366 nm)、バニリン・硫酸・エタノール

試液噴霧後、加熱。

オンジ：(試料調製) 各試料の粉末 0.2 g にメタノール 1.0 mL を加え、約 3 分間超音波処理を行った。遠心分離後、得られた上清を試料溶液とした。

(TLC 条件) 注入量：試料溶液 3 μ L、標準溶液 5 μ L (1 mg/mL)、展開溶媒：酢酸エチル/メタノール/水 (6:1:1)、検出：UV 照射 (254 nm, 366 nm)、希硫酸試液噴霧後、加熱。

キキョウ：(試料調製) 各試料の粉末 0.1 g にメタノール 1.0 mL を加え、約 5 分間超音波処理を行った。遠心分離後、得られた上清を試料溶液とした。

(TLC 条件) 注入量：試料溶液 5 μ L、標準溶液 1 μ L (1 mg/mL)、展開溶媒：酢酸エチル/1-プロパノール/水/酢酸 (7:5:4:1)、検出：希硫酸試液噴霧後、加熱。

エンゴサク：(試料調製) 各試料の粉末 0.2 g にメタノール 1.0 mL を加え、約 5 分間超音波処理を行った。遠心分離後、得られた上清を試料溶液とした。

(TLC 条件) 注入量：試料溶液 5 μ L (1 mg/mL)、標準溶液 1 μ L、展開溶媒：メタノール/酢酸アンモニウム (3 $\rightarrow$ 10)/酢酸 (20:1:1)、検出：ドラーゲンドルフ試液噴霧後、亜硝酸ナトリウム試液噴霧。

カンキョウ：(試料調製) 各試料の粉末 0.5 g にジエチルエーテル 1.0 mL を加え、自然ろ過後、得られたろ液を試料溶液 1 とした。一方で残留物にメタノール 1.0 mL を加え、約 2 分間超音波処理を行い、自然ろ過後、得られたろ液を試料溶液 2 とした。

(TLC 条件) 注入量：試料溶液 5 μ L、標準溶液 4 (0.5 mg/mL：白糖) または 10 μ L (1 mg/mL：[6]-shogaol)、展開溶媒：酢酸エチル/*n*-ヘキサン (1:1)、1-ブタノール/水/酢酸 (8:5:3)、検出：4-ジメチルアミノベンズアルデヒド試液噴霧後、加熱、または 1,3-ナフタレンジオール試液噴霧後、加熱。

キクカ：(試料調製) 各試料の粉末 0.5 g にメタノール 10 mL を加え、約 3 分間超音波処理を行った。自然ろ過後、得られたろ液を試料溶液とした。

(TLC 条件) 注入量：試料溶液 5 μ L、標準溶液 1 μ L (1 mg/mL)、展開溶媒：酢酸エチル/2-ブタノン/水/ギ酸 (25:3:1:1)、検出：UV 照射 (254 nm, 366 nm)、塩化鉄 (III)・メタノール試液噴霧。

コウジン：(試料調製) 各試料の粉末 0.1 g に水 5.0 mL 及び 1-ブタノール 5.0 mL を加え、約 10 分間超音波処理を行った。遠心分離後、得られた上清を試料溶液とした。

(TLC 条件) 注入量：試料溶液 5 μ L、標準溶液 1 μ L (1 mg/mL)、展開溶媒：酢酸エチル/メタノール/水 (14:5:4)、検出：希硫酸試液噴霧後、加熱。

シンイ：(試料調製) 各試料の粉末 0.1 g にメタノール 1.0 mL を加え、約 5 分間超音波処理を行った。遠心分離後、得られた上清を試料溶液とした。

(TLC 条件) 注入量：試料溶液 5 μ L、標準溶液 2 μ L (1 mg/mL)、展開溶媒：酢酸エチル/アセトン/水/ギ酸 (5:3:1:1)、検出：UV 照射 (254 nm, 366 nm)、ドラーゲンドルフ試液噴霧。

C. 研究結果

1. 各生薬の HPTLC 分析

表 1~12 に示した各生薬モデル試料について、それぞれ試料溶液を調製し、研究方法に記した方法で HPTLC 分析を行った。試料溶液のスポットには、ばらつきをなくす目的で TLC サンプルアプリーター (リノマート V) を用い、TLC 画像の撮影には専用機である TLC ビジュアルライザーを用いた。各生薬の結果を以下に記す。

(サイシン) サイシンについては、局方に TLC による確認試験法が収載されていない。そこで、本研究班平成 25 年度報告書に

記載の方法に準じて HPTLC 分析を行った。サイシンの国内市場品 18 試料について、紫外線照射 (254 nm, 366 nm)、希硫酸試液噴霧後、加熱により検出した結果、数個の共通スポットと共に標準品 *asarinin* の褐色スポットが確認された。一方、モデル試料のうち、レーン⑭ [NIB-319] においてはそのスポットが確認されなかった。また、それを含む 1980 年代入手の 3 試料 (レーン⑬~⑮: NIB-318~320) は、UV 照射 (366 nm) においても画像パターンが他の試料と異なって観察された (なお、これら 3 試料は市場流通品ではなく、葉付きの参考品) (図 1)。

(チョウトウコウ) チョウトウコウについては、局方に TLC による確認試験法が収載されていないので、同様に報告書記載の方法に準じて HPTLC 分析を行った。チョウトウコウの国内市場品 18 試料について、紫外線照射 (254 nm) により検出した結果、標準品 *hirstine* 及び *rhynchophylline* のいずれのスポットも確認された。一方、UV 照射検出以外の指標成分についても検討した。その結果、希硫酸試液噴霧後、加熱により、すべての試料に赤紫色の明瞭なスポットが確認された。本スポットを分取し、NMR 等のスペクトルデータ及び標品との直接比較により *ursolic acid* と同定した (図 2)。

(モクツウ) モクツウについては、局方に TLC による確認試験法が収載されていないため、同様に報告書記載の方法に準じて HPTLC 分析を行った。モクツウの国内市場品 16 試料について、紫外線照射 (254 nm, 366 nm)、希硫酸試液噴霧によりスポットを確認した結果、サポニン由来と思われる多くのスポットが観察された (図 3)。

(サンヤク) サンヤクについては、局方に TLC による確認試験法が収載されていないため、同様に報告書記載の方法に準じて HPTLC 分析を行った。サンヤクの国内市場

品 7 試料について、紫外線照射 (254 nm, 366 nm)、希硫酸試液噴霧後、加熱により検出した結果、すべての試料に標準品 allantoin の赤色スポットが確認された (図 4)。

(チモ) チモについては、局方に TLC による確認試験法が収載されていないため、同様に報告書記載の方法に準じて HPTLC 分析を行った。チモの国内市場品 16 試料について、紫外線照射 (254 nm, 366 nm)、希硫酸試液噴霧後、加熱により検出した結果、数個のスポットとともに標準品 sarsasapogenin の紫色のスポットがすべての試料において確認された (図 5)。

(オンジ) オンジについては、局方に TLC による確認試験法が収載されていない。そこで分析条件を検討し、国内市場品 9 試料について HPTLC 分析した。検討の結果、紫外線照射 (254 nm, 366 nm)、希硫酸試液噴霧後、加熱により検出することで、多くのスポットが観察された。 R_f 値 0.5 付近のスポットを分取し、NMR 等により構造解析した結果、フェニルプロパノイド配糖体 β -D-(3-*O*-sinapoyl)-fructofranosyl- β -D-(6-*O*-sinapoyl)-glucopyranoside と同定した (図 6)。

(キキョウ) キキョウについては、局方に TLC による確認試験法が収載されていないため、同様に報告書記載の方法に準じて HPTLC 分析を行った。キキョウの国内市場品 18 試料について、希硫酸試液噴霧後、加熱により検出した結果、すべての試料に多数スポットが観察された。そのうちのスポットが標準品 platycodin D の褐色のスポットと一致して観察された (図 7)。

(エンゴサク) エンゴサクは、局方に TLC による確認試験法が収載されており、本法に準じて HPTLC 分析を行った。エンゴサクの国内市場品 15 試料について、紫外線 (254nm, 366 nm) 照射、次いでドラーゲンドルフ試液噴霧後、亜硝酸ナトリウム試液を噴霧により検出した。その結果、すべ

ての試料に標準品 dehydrocorydaline の明瞭なスポットが観察された (図 8)。

(カンキョウ) カンキョウは、局方に TLC による確認試験法が収載されており、本法に準じて HPTLC 分析を行った。カンキョウの国内市場品 17 試料について、試料溶液 1 については 4-ジメチルアミノベンズアルデヒド試液噴霧後、加熱により検出した。その結果、多数のスポットが観察され、そのうちの 하나가標準品[6]-shogaol のスポットと一致し、すべての試料に観察された。一方、試料溶液 2 については、1,3-ナフタレンジオール試液噴霧後、加熱により検出した。その結果、 R_f 値 0.5 付近に 2 つのスポットが認められた。そのうち一つが、標準品白糖のスポットと一致した。白糖のスポットは、1990 年代入手の試料において非常に薄いものもあった (図 9)。

(キクカ) キクカは、局方に TLC による確認試験法が収載されており、本法に準じて HPTLC 分析を行った。キクカの国内市場品 12 試料について、紫外線 (254nm, 366 nm) 照射、次いで塩化鉄 (III)・メタノール試液噴霧により検出した。その結果、すべての試料に標準品 luteolin のスポットが観察された (図 10)。

(コウジン) コウジンは、局方に TLC による確認試験法が収載されており、本法に準じて HPTLC 分析を行った。コウジンの国内市場品 12 試料について、バニリン・硫酸・エタノール試液噴霧後、加熱により検出した。その結果、多くのスポットが検出され、そのうちの 하나가標準品 ginsenoside Rg_1 のスポットと一致した (図 11)。

(シンイ) シンイは、局方に TLC による確認試験法が収載されており、本法に準じて HPTLC 分析を行った。シンイの国内市場品 19 試料について、紫外線 (254nm, 366 nm) 照射、次いでドラーゲンドルフ試液噴霧により検出した。その結果、すべての試料に

標準品 magnoflorine の橙色スポットが観察された (図 12)。

D. 考察

今回、12 生薬の国内市場品における HPTLC 分析を行い、各標準品のスポットを中心とした分離良好な画像データを得ることが出来た。サイシンについては、一部試料 (市場品ではなく、葉付きの参考品) に指標スポットが観察されなかった。このように一連の試料の画像データを比較することで、品質の同等性を簡便に判断できることが改めて確認できた。またカンキョウの試料溶液 2 で、白糖を確認する試験においては、スポットが薄いものがあつた。今回のモデル試料には市場流通品の他に一部試験的に導入した品目や局方適否に関わらず保管してある品目も含まれているおり、それらによるものと思われる。また、チョウトウコウでは、ursolic acid を指標とする方法も提案した。オンジでは、多くのサポニンの存在が示唆されるが、本検討では、フェニルプロパノイド配糖体 β -D-(3-O-sinapoyl)-fructofranosyl- β -D-(6-O-sinapoyl)-glucopyranoside を指標とした。結果をみると、多くの生薬間で分布に違いも認められ、画像データから生薬の成分分布の特徴が観察された。

E. 結論

本研究では、12 生薬の国内市場品における HPTLC 分析を行い、各標準品のスポットを中心とした分離良好な HPTLC 画像データを得ることが出来た。これらは視覚判断可能な一斉分析データとして有用な資料になると考えられる。今回のような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。

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Amakura, Y., Yamakami, S., Yoshimura, M., Yoshida, T., Fuchino, H., Goda, Y., Kawahara, N.: High-performance thin layer chromatography data representative crude drugs available on the Japanese market, *Pharmaceutical and Medicinal Device Regulatory Science*, 45, 510-518 (2014).

2. 学会発表

- 1) 天倉吉章, 杉脇秀美, 山上沙織, 好村守生, 吉田隆志, 渕野裕之, 合田幸広, 川原信夫: HPTLC による国内流通生薬の成分比較 (第 5 報), 日本薬学会第 135 年会, 2015 年 3 月 (神戸)

G. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表 1. サイシン モデル試料

管理番号	形態	産地	等級等	入手年
NIB-0273	原形	中国遼寧省		
NIB-0304	刻み	中国遼寧省	48-01116	2010
NIB-0305	刻み	中国遼寧省	48-4023	2010
NIB-0306	刻み	中国遼寧省	48-3894	2009
NIB-0307	刻み	中国遼寧省	48-3632	2008
NIB-0308	刻み	中国遼寧省	48-3458	2007
NIB-0309	刻み	中国遼寧省	48-2555	2004
NIB-0310	刻み	中国遼寧省	48-2357	2003
NIB-0311	刻み	中国遼寧省	48-2926	2006
NIB-0312	刻髭	中国遼寧省	48-2282	2002
NIB-0313	生	北鮮産	48-2155	2002
NIB-0315	生	北鮮産	野生②	2002
NIB-0318	生	北鮮産	葉付	1983
NIB-0319	生	北鮮産	葉付	1980
NIB-0320	生	北鮮産	葉付	1980
NIB-0424	刻み	中国遼寧省	林間栽培、09 年産	2010
NIB-0441	生	中国陝西省		2011
NIB-0733	原形	中国吉林省		

表 2. チョウトウコウ モデル試料

管理番号	形態	産地	等級等	入手年
NIB-0262	刻み	中国広西壮族自治区		
NIB-0405	原形	中国広西省		2010
NIB-0406	原形	中国広西省		2011
NIB-0449	生	中国広西省		2011
NIB-0463	生	中国広西省		2009
NIB-0464	生	中国広西省		2008
NIB-0465	生	中国広西省		2007
NIB-0466	生	中国広西省		2004
NIB-0467	生	中国広西省		2004
NIB-0468	生	中国広西省		2003
NIB-0469	生	中国広西省		2002
NIB-0470	生	中国広西省		2002
NIB-0471	生	中国広西省		2002
NIB-0472	生	中国広西省		1999
NIB-0473	生	中国広西省		1997
NIB-0474	生	中国広西省		1997
NIB-0475	生	中国広西省		1995
NIB-0740	刻	中国広西省		