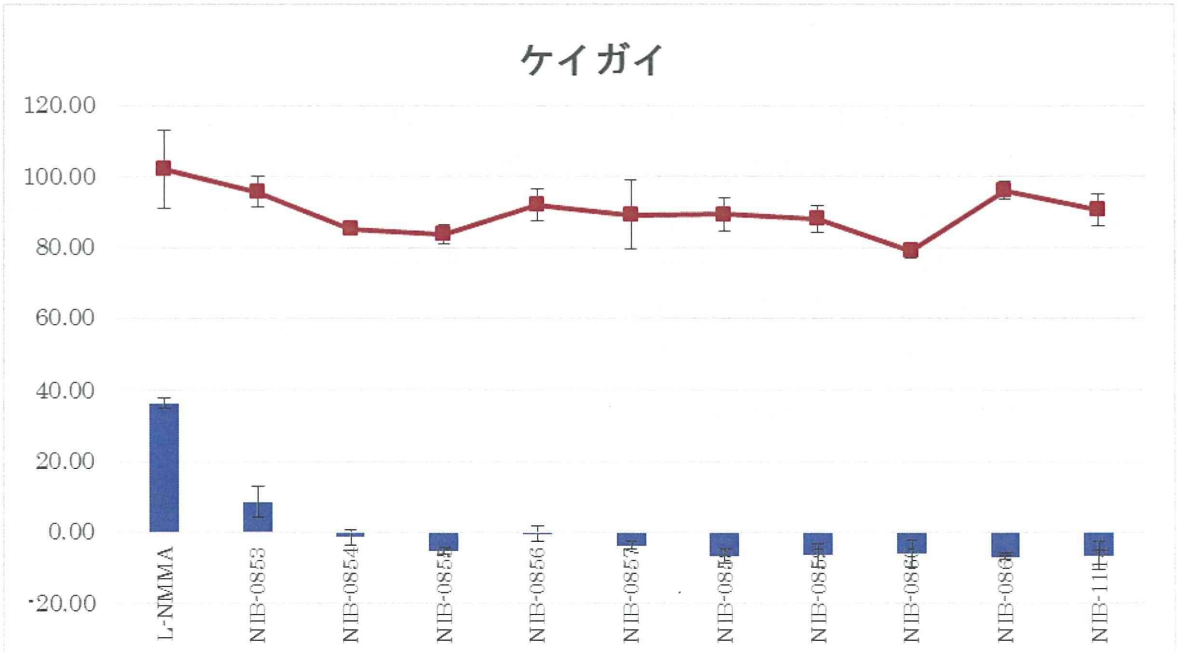
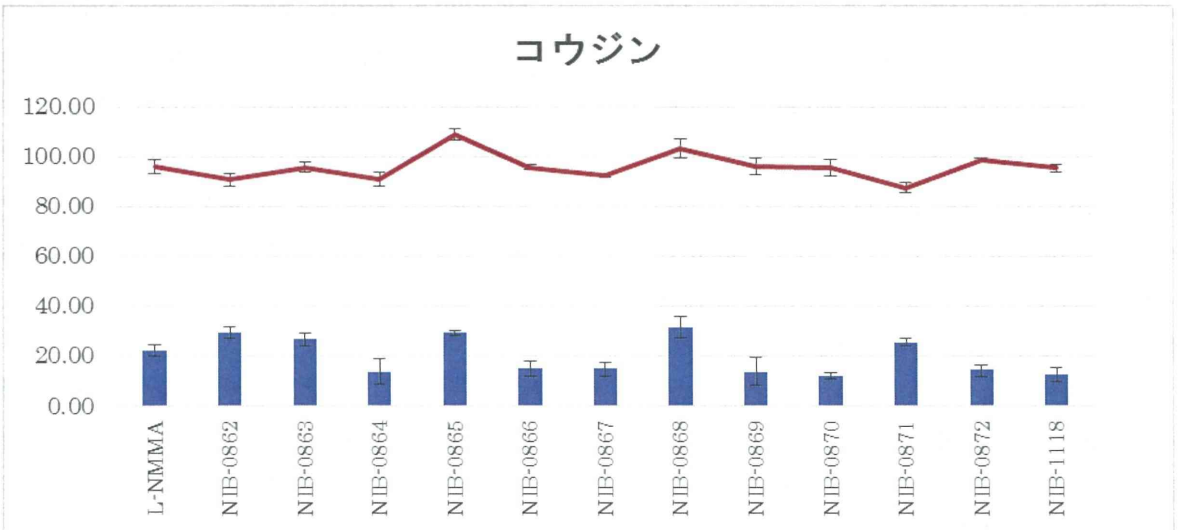
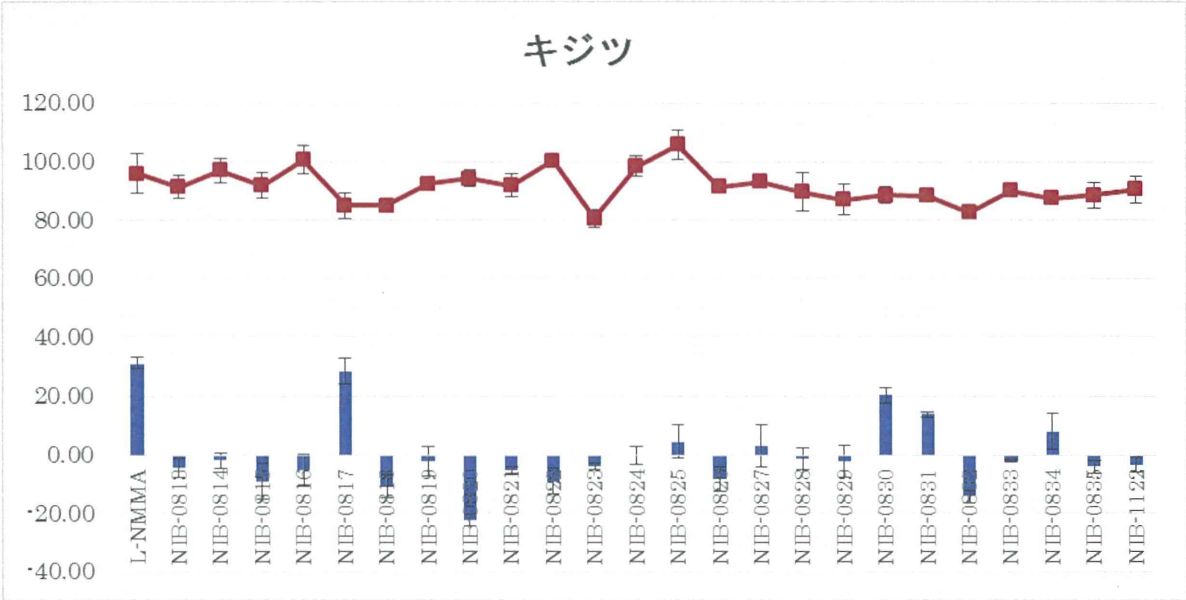
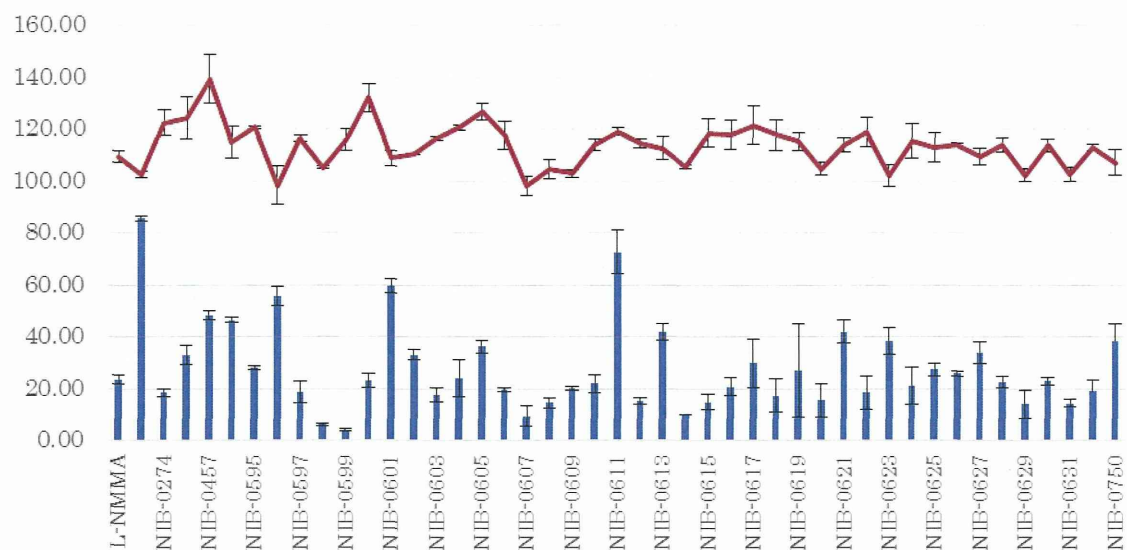
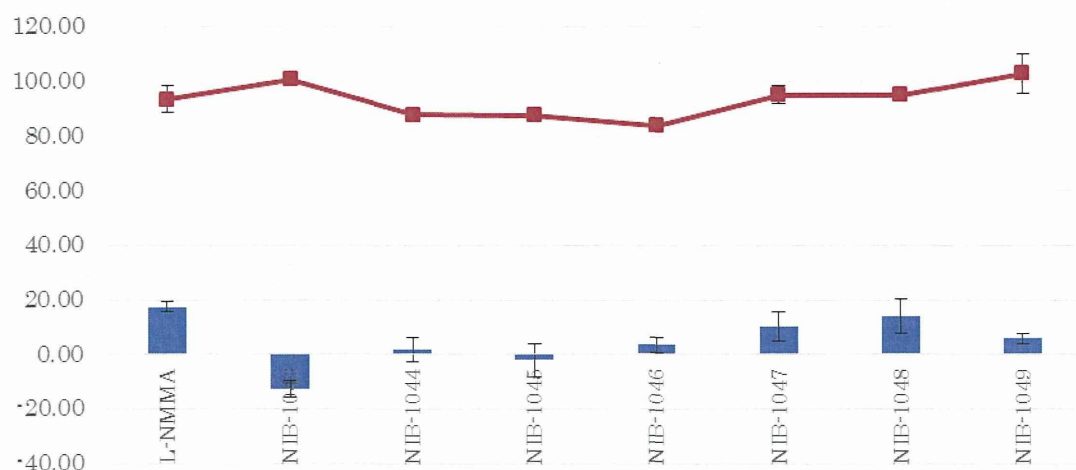




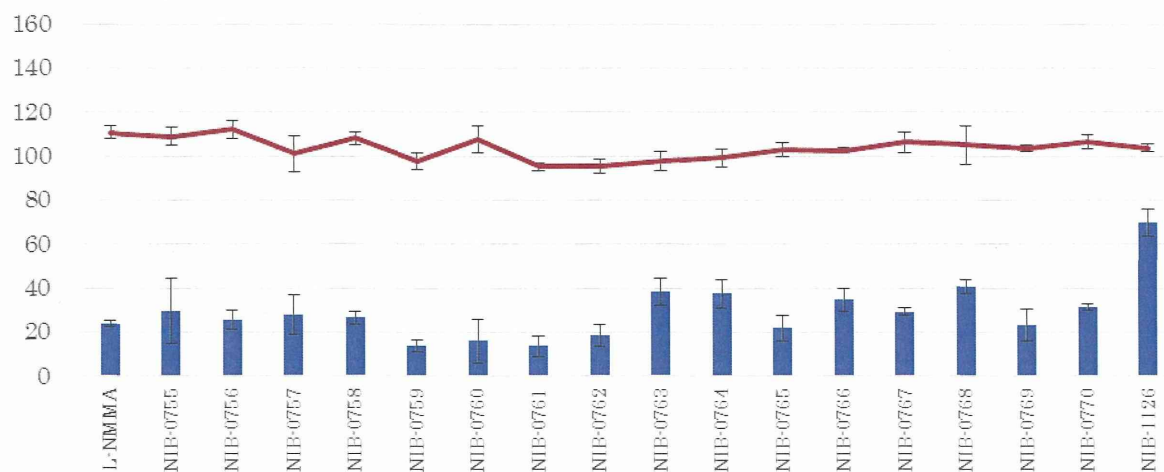
サンショウ



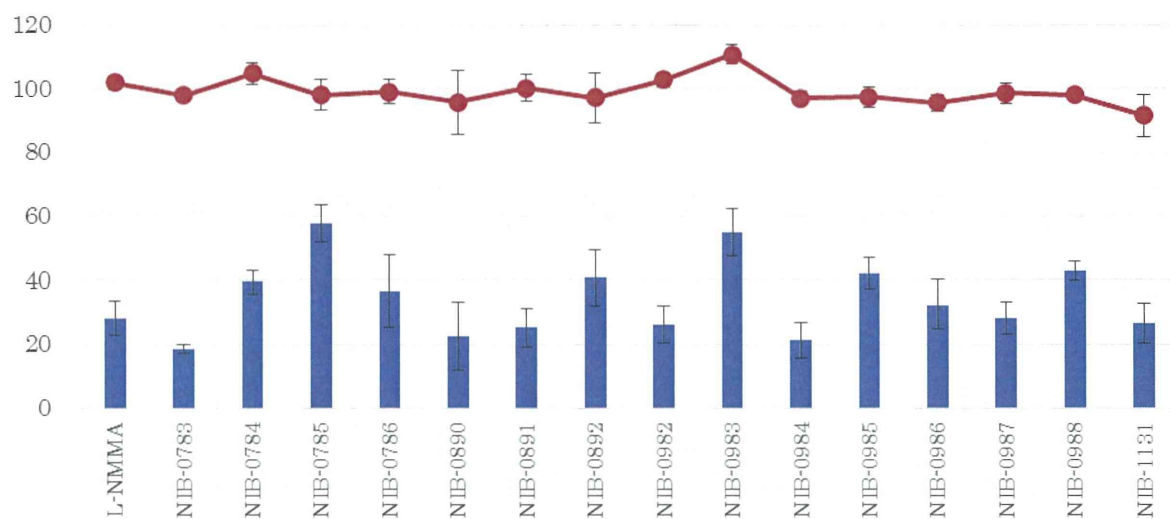
ブシ



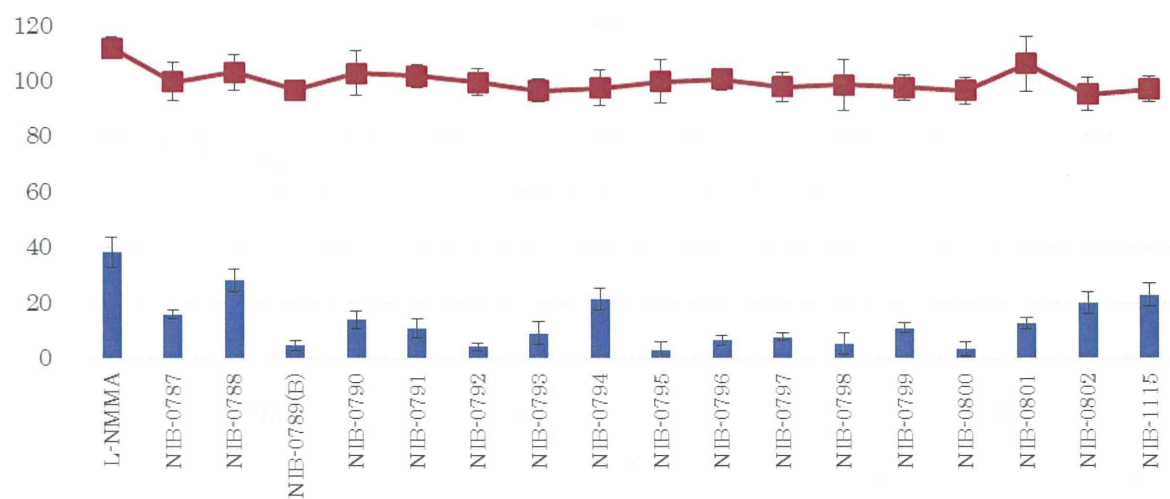
イレイセン



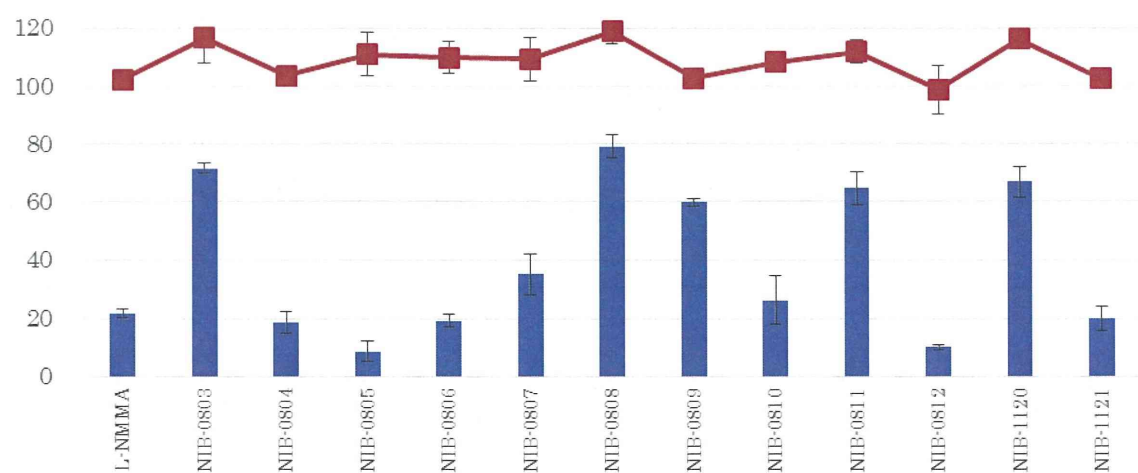
エンゴサク



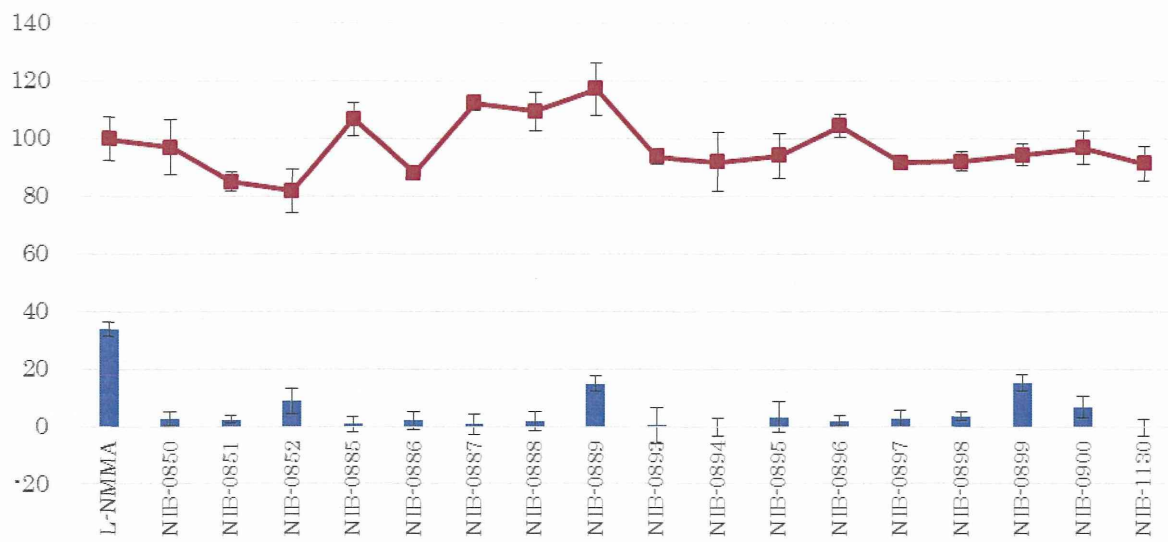
カンキョウ



キクカ



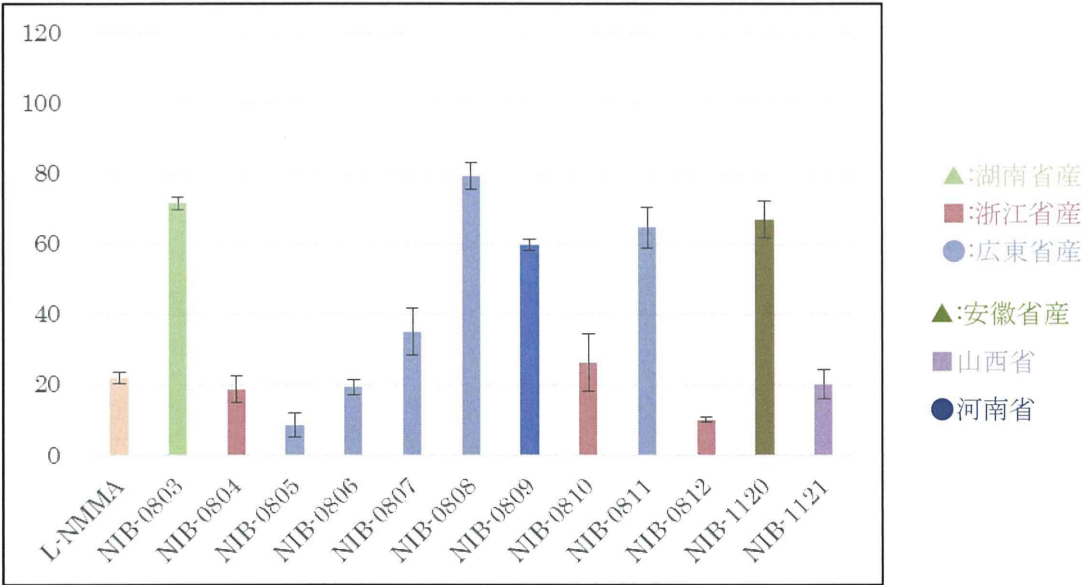
シコン



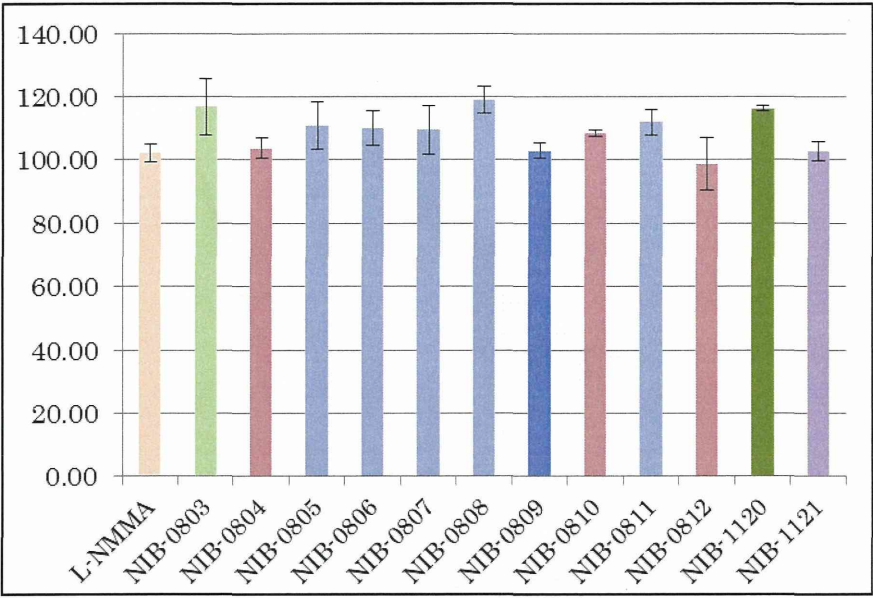
各生薬の NO 産生抑制率 (%) (■) および細胞生存率 (%) (■)

生薬名	平均 NO 産生抑制率 (%)	平均細胞生存率 (%)
イレイセン (17)	29.3±5.7	103.2±3.9
エンゴサク (15)	34.4±6.2	99.0±4.0
カンキョウ (17)	11.9±2.8	99.4±5.9
キクカ (12)	40.1±3.9	109.3±4.7
シコン (17)	3.9±3.2	96.9±5.4
キジツ (24)	-1.3±3.6	91.4±3.3
ケイガイ(10)	-3.4±2.4	89.0±4.0
コウジン (12)	19.9±2.8	96.0±2.2
サンショウ (44)	27.8±3.7	113.5±3.6
ブシ (7)	2.9±4.3	93.4±2.8

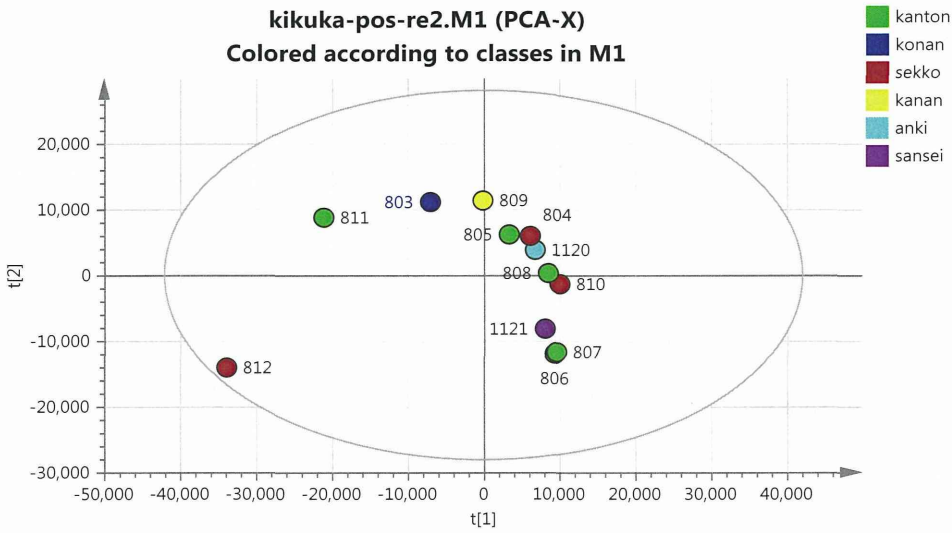
各種生薬の平均 NO 産生抑制活性（平均値±S.D., 括弧内はサンプル数）



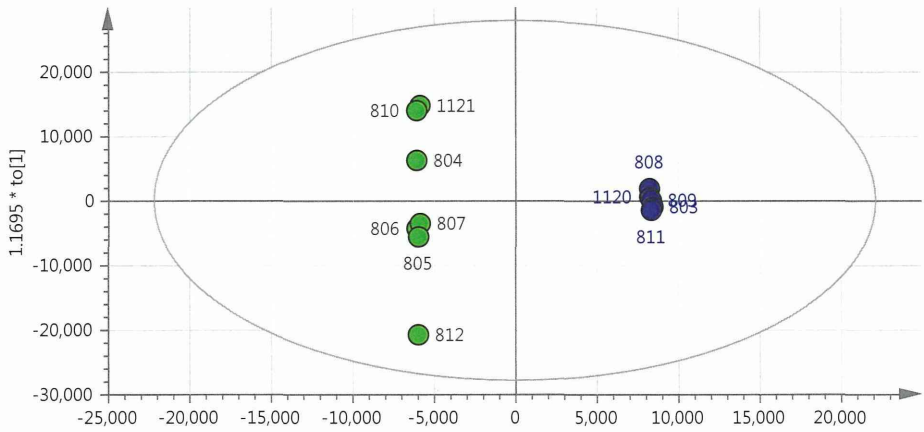
キクカ抽出エキスの NO 抑制率 (%)



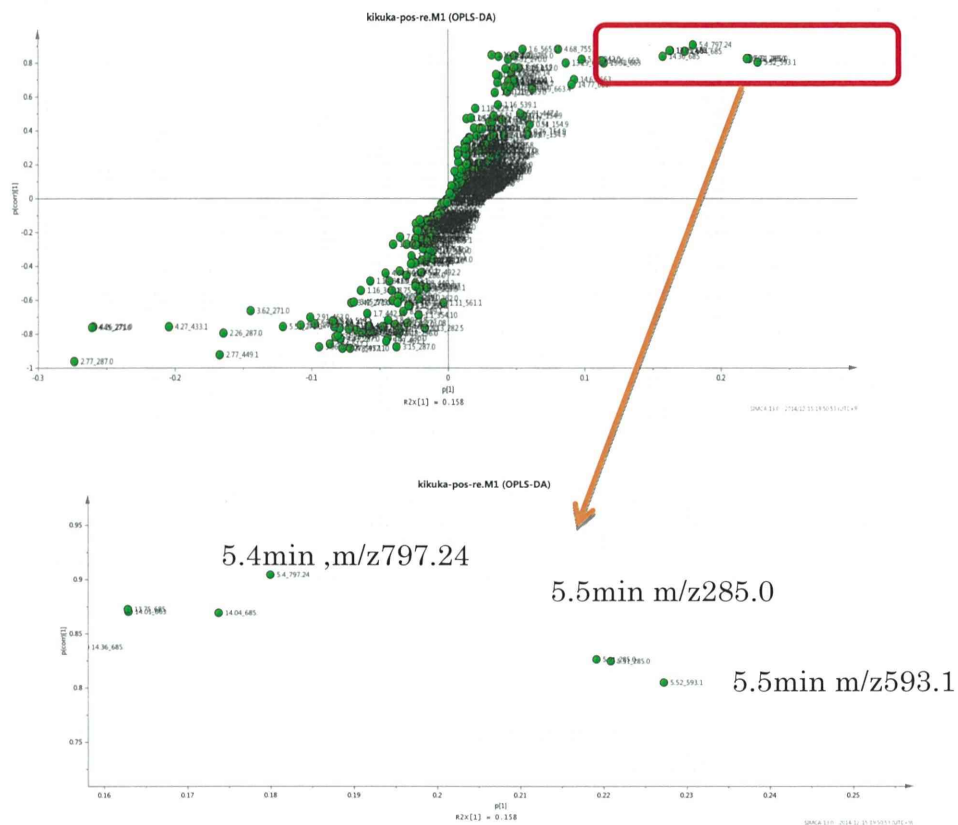
キクカ抽出エキスの細胞生存率 (%)



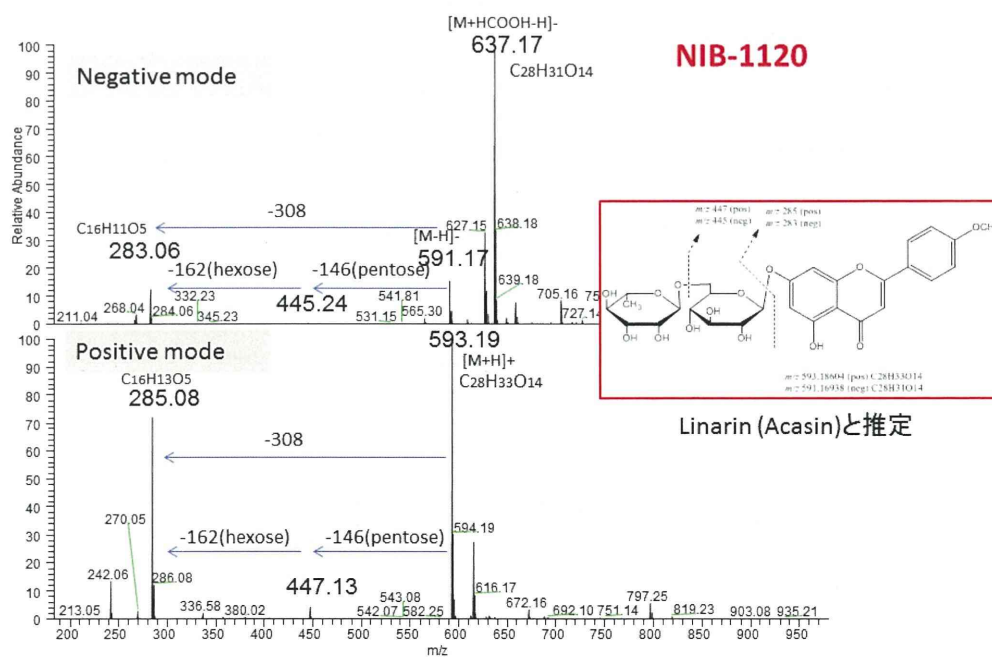
キクカ抽出エキスの PCA



キクカ抽出エキスの判別分析 OPLS-DA (ESI-negative) スコアプロット



ローディング S-plot と活性に寄与していると考えられる部分のプロット拡大



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、遺伝子鑑別情報及び国際標準化情報に関する研究

研究分担者 袴塚 高志 国立医薬品食品衛生研究所 生薬部 部長

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 16 改正日本薬局方において漢方処方エキスの新規品目が追加収載され、合計 22 処方となった。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ているが、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キキョウ、タイソウ及びコウボクについて、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、キキョウ、タイソウ及びコウボク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。第 16 改正日本薬局方において、新規品目が追加され合計 22 処方となった。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ている。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。

今回は、キキョウ、タイソウ及びコウボクを対象として試験を行った。

【キキョウ】¹⁻¹⁰⁾

日本薬局方において特定成分含量は規定されていないが、platycodin 類、polygalacin 類、platucoside 類等のオレアナン型サポニンを含む。そこで、これらの成分を含め、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、データ採取条件の検討を行った。

【タイソウ】^{1, 11-19)}

日本薬局方において特定成分含量は規定されていないが、トリテルペンサポニン類、フェニルプロパノイド配糖体類、フラボノイド類、糖類、cyclic AMP 等を含む。そこで、これらの成分を含め、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。

【コウボク】^{1, 20-22)}

日本薬局方においては、magnolol 含量が規定されている。また、モノテルペン及びセスキテルペン類、フェニルプロパノイド類、イソキノリン型アルカロイド類等を含む。そこで、これらの成分を含め、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、メタノールは高速液体クロマトグラフィー用（関東化学社）を、その他の試薬は特級品を用いた。

1. 試験液の調製

キキョウ

正イオン検出：2 mg/mL の濃度になるように 50 % メタノール溶液を加え、1 分間超音波照射の後遠心分離、上澄を注入。

負イオン検出：1 mg/mL の濃度になるように 50 % メタノール溶液を加え、1 分間超音波照射の後遠心分離、上澄を注入。

タイソウ

2 mg/mL の濃度になるように 50 % メタノール溶液を加え、1 分間超音波照射の後遠心分離、上澄を注入。

コウボク

1 mg/mL の濃度になるように 50 % メタノール溶液を加え、1 分間超音波照射の後遠心分離、上澄を注入。

2. LC-PDA-MS/MS 測定

LC部にShimadzu Prominence UFLC システム（島津製作所）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 (1.9 μm), 2.1 x 100 mm
(Thermo Fisher Scientific), 40°C

移動相

キキョウ及びタイソウ；

A 液 (0.1% 酢酸溶液)

B 液 (0.1% 酢酸アセトニトリル溶液)

コウボク；

A 液 (10 mM 酢酸アンモニウム溶液)

B 液 (10 mM 酢酸アンモニウムアセトニトリル溶液)

グラジエント条件

キキョウ；

init. (% B = 2) – 30 min (% B = 50)

- 30.1 min (% B = 100)

- 33 min (% B = 100)

タイソウ;

init. (% B = 2) -25 min (% B = 60)

- 30 min (% B = 100)

- 35 min (% B = 100)

コウボク;

init. (% B = 5) -14 min (% B = 50)

- 18 min (% B = 100)

- 20 min (% B = 100)

流速

0.2 mL/min

スキャン m/z 範囲 : 100~2,000

質量分解能 : 30,000

プリカーサー m/z 範囲 : 3.5

CID 電圧 : 35 V

キャピラリー温度 : 300°C

ESI スプレー電圧 : 4.0 kV

C. 研究結果

図 1 及び図 2 にキキョウ (NIB-554) の全イオンクロマトグラム (TIC) を示した。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 1 に示した。また、測定データの例として、保持時間 18.69 分及び 22.39 分のピークについてのマススペクトルを図 3~9 に示した。

図 10 及び図 11 にタイソウ (NIB-346) の TIC を示した。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、保持時間 13.07 分及び 21.54 分のピークについてのマススペクトルを図 12~16 に示した。

図 17 及び図 18 にコウボク (NIB-639) の TIC を示した。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 3 に示した。保持時間 8.70 分及び 9.61 分のピークについてのマススペクトルを図に示した。

D. 考察

1. キキョウの分析結果

保持時間 18.69 分のピークのマススペクトル (図 3) は、主に m/z 1417 及び m/z 1007 のピークが観測された。 m/z 1417 をプリカーサーイオンとした MS/MS は、 m/z 1285, 1123, 961, 829, 683 及び m/z 521 のピークが観測され、それぞれペントース、ヘキソース、ヘキソース、ペントース、デオキシヘキソース及びヘキソースに相当する組成の脱離によるものと考えられた。さらに、同時に観測された m/z 1285 の MS/MS も同様の結果を示しており、これは、platicodigenin [$C_{30}H_{48}O_7$] をゲニンとするサポニンのピークと考えられた。一方、 m/z 1007 に関すると思われるピークが観測されなかったことから、 m/z 1007 は共溶出した他の成分と考えられた。これをプリカーサーイオンとした MS/MS は、 m/z 845, 683 及び m/z 521 のピークが観測され、それぞれヘキソース、ヘキソース及びヘキソースに相当する組成の脱離によるものと考えられた。これは、platicodigenin [$C_{30}H_{48}O_7$] をゲニンとするサポニンのピークと考えられた。

保持時間 22.39 分のピークのマススペクトル (図 7) は、主に m/z 1225, 1093 及び m/z 683 のピークが観測された。 m/z 1225 をプリカーサーイオンとした MS/MS は、 m/z 1093, 961, 799, 667 及び m/z 521 のピークが観測され、それぞれペントース、ペントース、ヘキソース、ペントース及びペントースに相当する組成の脱離によるものと考えられた。また、 m/z 961 から m/z 829, 667 へのペントースとヘキソースの脱離の異なったピークも観測された。これらのことから、本ピークは platicodigenin [$C_{30}H_{48}O_7$] をゲニンとするサポニンのピークと考えられ、得られた構造情報から、platicodin D と推定された。これらのスペクトル解析の結果から、本分析条件によって測定されたデータ

(表 1) には、キキョウに含まれる成分についての化学情報が含まれることが明らかとなり、特徴的なデータの集積が可能となった。

2. タイソウの分析結果

保持時間 13.07 分のピークのマススペクトル

(図 12) は、主に m/z 609 が観測された。これをプリカーサーイオンとした MS/MS は、 m/z 301 のヘキソース及びデオキシヘキソースからなる 2 糖類に相当する組成の脱離によるものと考えられた。これらのことから、本ピークは rutin と推定された。同時に観測された m/z 725 をプリカーサーイオンとした MS/MS は m/z 575 のペントースに相当する組成が脱離したものに H_2O が付加したと考えられる m/z 575 や kempferol に相当する組成の m/z 285 のピークが観測され、フラボノイドが共溶出したものと考えられた。

保持時間 21.54 分のピークのマススペクトル (図 15) は、主に m/z 1043 のピークが観測された。これをプリカーサーイオンとした MS/MS は、 m/z 911 及び m/z 749 のピークが観測され、それぞれ、ペントース及びヘキソースに相当する組成の脱離によるものと考えられ、トリテルペンサポニンのピークと推察された。本分析条件によって測定されたデータ (表 2) には、タイソウに含まれる成分についての化学情報が含まれることが明らかとなり、特徴的なデータの集積が可能となった。

3. コウボクの分析結果

保持時間 8.70 分のピークのマススペクトル (図 19) は、主に m/z 314 のピークが観測され、含窒素化合物であることが示唆された。これをプリカーサーイオンとした MS/MS は、 m/z 269 を主としたピークが観測され、これは、ジメチルアミノ基が脱離しものと推定され、イソキノリンアルカロイドのピークと考えられた。

保持時間 9.61 分のピークのマススペクトル (図 21) は、 m/z 767, 502, 496 及び m/z 371

が主に観測された。これらの MS/MS は、相関性がなく、これらは共溶出した化合物と考えられた。 m/z 496 をプレカーサーイオンとした MS/MS は、 m/z 347, 317 及び m/z 281 を主としていた。これらはそれぞれ、ペントースに相当する組成の脱離、ヘキソースに相当する組成の脱離及びそれからの $2H_2O$ に相当する脱離によるものと考えられ、これはフェニルプロパノイド配糖体のピークと推定された。本分析条件によって測定されたデータ (表 3) には、コウボクに含まれる成分についての化学情報が含まれることが明らかとなり、特徴的なデータの集積が可能となった。

E. 結論

キキョウ、タイソウ及びコウボクについて、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。これまでに検討を行った測定条件を元に、HPLC の条件の検討、MS 条件や MS/MS 条件の検討等を行い、データ採取条件の検討を行った。その結果、キキョウ、タイソウ及びコウボク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。

文献

- 1) 第十六改正日本薬局方解説書, 広川書店, 東京
- 2) Tada, A., Kaneiwa, Y., Shojio, J., Shibata, S.: Studies on the Saponins of the Root of *Platycodon grandiflorum* A. De CANDOLLE. I. Isolation and the Structure of Platycodin-D, *Chem. Pharm. Bull.*, **23**, 2965-2972 (1975)
- 3) Konishi, T., Tada, A., Shoji, J., Kasai, R., Tanaka, O.: The Structures of Platycodin A and C, Monoacetylated Saponins of the Roots of *Platycodon grandiflorum* A. DC.,

- Chem Pharm. Bull.*, **26**, 668-670 (1978)
- 4) Ishii, H., Tori, K., Tozyo, T., Yoshimura, Y.: Structures of Polygalacin-D and -D₂, Platycodin-D and D₂, and Their Monoacetates, Saponins isolated from *Platycodon grandiflorum* A. DC., determined by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 674-677 (1978))
- 5) Mino, Y., Tsutsui, S., Ota, N.: Separation of Acetylated Inulin by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 3503-3506 (1985)
- 6) Nikaido, T., Koike, K., Mitsunaga, K., Saeki, T.: Triterpenoid Saponins from Root of *Platycodon grandiflorum*, *Natural Medicines*, **52**, 54-59 (1998)
- 7) 佐伯剛, 二階堂保: 生薬・キキョウのサポニン成分の HPLC による品質評価, *薬学雑誌*, **123**, 431-441 (2003)
- 8) Mazol, I., Glensk, M., Cisowski, W.: Polyphenolic Compounds from *Platycodon grandiflorum* A. DC.: *Acta Poloniae Pharmaceutica- Drug Research*, **61**, 203-208 (2004)
- 9) Ha, Y. W., Na, Y.-C., Seo, J.-J., Kim, S.-N., Linhardt, R. J., Kim, Y. S.: Qualitative and quantitative determination of ten major saponins in *Platycodi Radix* by high performance liquid chromatography with evaporative light scattering detection and mass spectrometry, *J. Chromatography A*, **1135**, 27-35 (2006)
- 10) Fu, W.-W., Fu, J.-N., Zhang, W.-M., Sun, L.-X., Pei, Y.-H., Liu, P.: Platycoside O, a New Triterpenoid Saponin from the Roots of *Platycodon grandiflorum*, *Molecules*, **16**, 4371-4378 (2011)
- 11) 友田正司, 朝倉初江, 飯田昭子: タイソウの水溶性糖質 (第 1 報) 日本産と中国産大棗の比較, *生薬学雑誌*, **25**, 45-48 (1969)
- 12) Yagi, A., Okamura, N., Haraguchi, Y., Noda, K., Nishioka, I.: Studies on the Constituents of *Zizyphi Fructus*. I. Structure of Three New *p*-Coumaroylates of Alphitolic Acid, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 1798-1802 (1978)
- 13) Yagi, A., Okamura, N., Haraguchi, Y., Noda, K., Nishioka, I.: Studies on the Constituents of *Zizyphi Fructus*. II. Structure of New *p*-coumaroylates of Maslinic Acid, *Chem. Pharm. Bull.*, **26**, 3075-3079 (1978)
- 14) Okamura, N., Nohara, T., Yagi, A., Nishioka, I.: Studies on the Constituents of *Zizyphi Fructus*. III. Structures of Dammaran-type Saponins, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 676-683 (1981)
- 15) Okamura, N., Yagi, A., Nishioka, I.: Studies on the Constituents of *Zizyphi Fructus*. V. Structures of Glycosides of Benzyl Alcohol, Vomifoliol and Naringenin, *Chem. Pharm. Bull.*, **29**, 3507-3514 (1981)
- 16) 八木晟, 江田昭英, 稲垣直樹, 原口康, 野田寛治, 岡村信幸, 西岡五夫: 大棗の成分研究 (第 4 報) 大棗エタノールエキスより抗アレルギー成分 *Etyl α-D-Fructofuranoside* の単離, *薬学雑誌*, **101**, 700-707 (1981)
- 17) Pawlowska, A. M., Camangi, F., Bader, A., Braca, A.: Flavonoids of *Zizyphus jujuba* L. and *Zizyphus spina-christi* (L.) Willd (Rhamnaceae) fruits, *Food Chemistry*, **112**, 858-862 (2009)
- 18) Guo, S., Duan, J.-a., Shen, J., Xia, N., Tang, Y., Meng, F., Shang, E., Qian, D.: Binary Detector Fingerprints Analysis of

- Ziziphus jujuba* and *Ziziphus jujuba* var. *spinosa* by HPLC-DAD-ELSD Coupled with Chemometric Method, *J. Liquid Chromatography & Related Technologies*, **34**, 2048-2062 (2011)
- 19) Gao, Q.-H., Wu, C.-S., Wang, M.: The Jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) Fruit: A Review of Current Knowledge of Fruit Composition and Health Benefit, *J. Agricultural and Food Chemistry*, **61**, 3351-3363 (2013)
- 20) 糸川秀治、厚朴の化学、*現代東洋医学*, **7**, 60-67 (1986)
- 21) 指田豊、厚朴の成分・化学、*現代東洋医学*, **15**, 410-418 (1994)
- 22) Yan, R., Wang, W., Guo, J., Liu, H., Zhang, J., Yang, B.: Studies on the Alkaloids of the Bark of *Magnolia officinalis*: Isolation and On-line Analysis by HPLC-ESI-MSⁿ, *Molecules*, **28**, 7739-7750 (2013)
- F. 研究発表
1. 論文発表
なし
 2. 学会発表
なし
- G. 知的財産権の出願、登録状況
なし

キキョウ

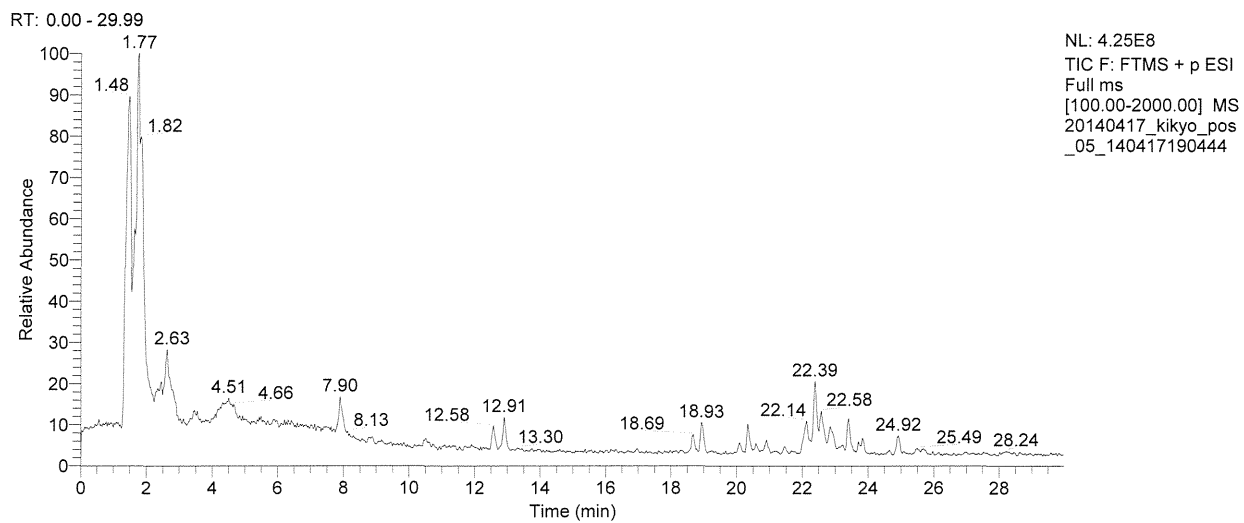


図 1 キキョウのポジティブモードにおける全イオンクロマトグラム(TIC)

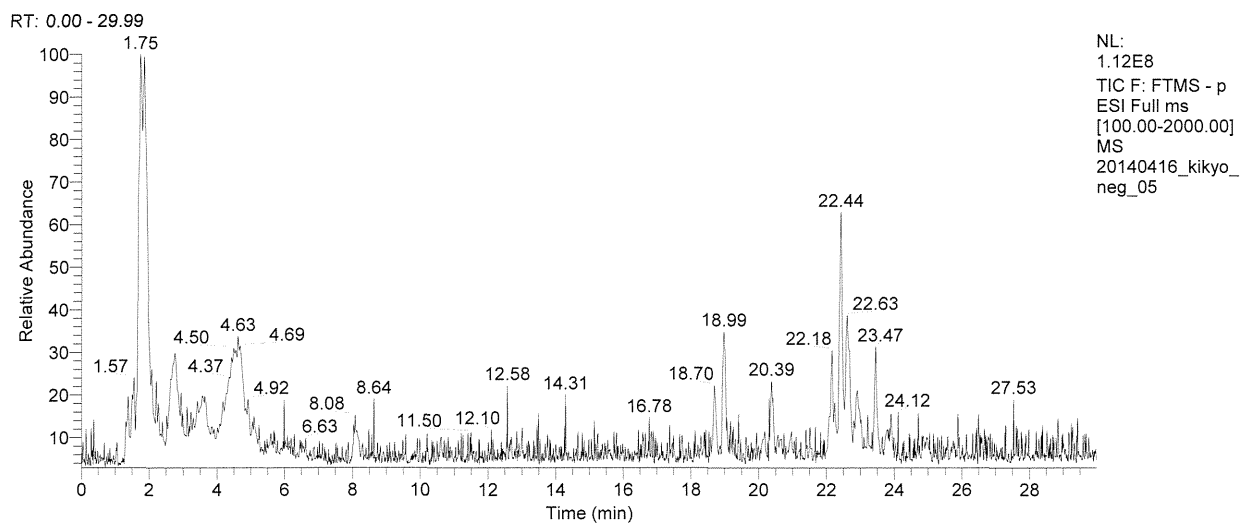


図 2 キキョウのネガティブモードにおける全イオンクロマトグラム(TIC)

20140417_Kikyo_Pos_05_140417190444 #1138 RT: 18.69 AV: 1 NL: 2.99E6
T: FTMS + p ESI Full ms [100.00-2000.00]

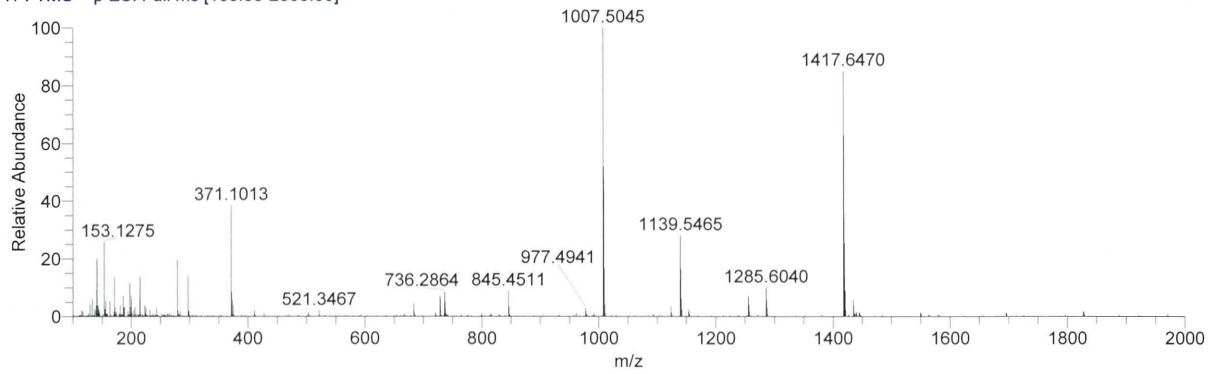


図 3 保持時間 18.69 分のピークのマススペクトル

20140417_Kikyo_Pos_05_140417190444 #1137 RT: 18.66 AV: 1 NL: 3.08E3
T: FTMS + p ESI d Full ms2 1417.65@cid45.00 [380.00-1430.00]

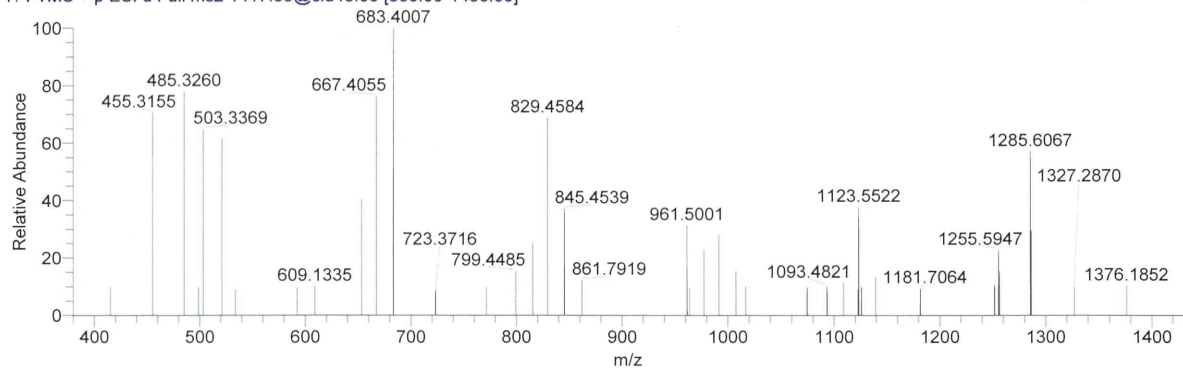


図 4 m/z 1417 をプリカーサーイオンとした MS/MS

20140417_Kikyo_Pos_05_140417190444 #1133 RT: 18.58 AV: 1 NL: 2.94E4
T: FTMS + p ESI d Full ms2 1285.60@cid45.00 [340.00-1300.00]

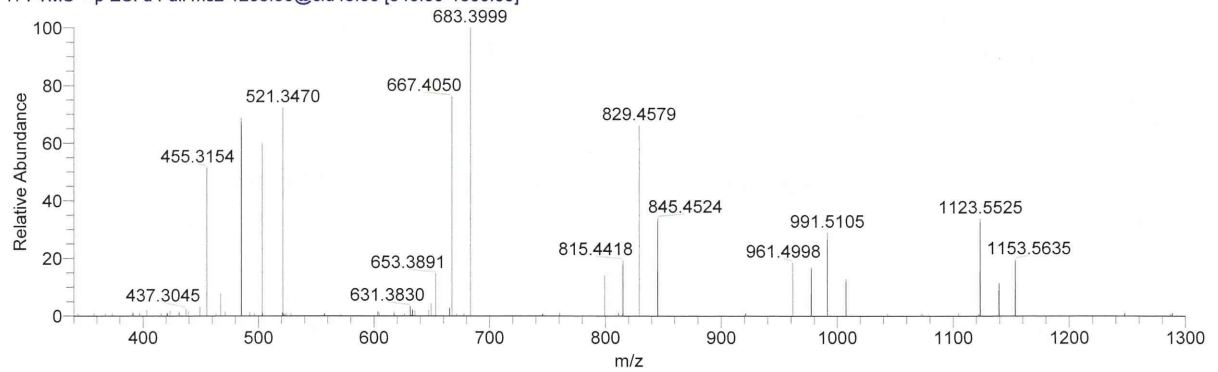


図 5 m/z 1285 をプリカーサーイオンとした MS/MS

20140417_Kikyo_Pos_05_140417190444 #1135 RT: 18.62 AV: 1 NL: 2.80E5
T: FTMS + p ESI d Full ms2 1007.50@cid45.00 [265.00-1020.00]

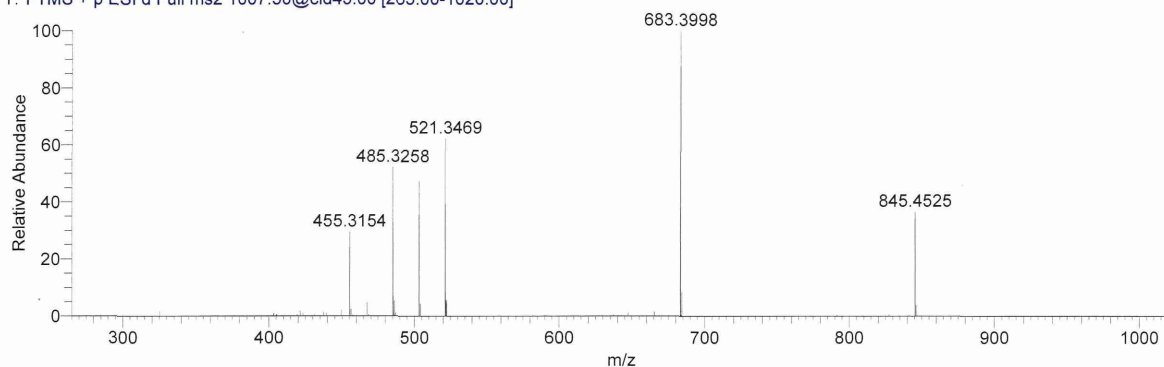


図 6 m/z 1007 をプリカーサーイオンとした MS/MS

20140417_Kikyo_Pos_05_140417190444 #1340 RT: 22.39 AV: 1 NL: 8.27E6
T: FTMS + p ESI Full ms [100.00-2000.00]

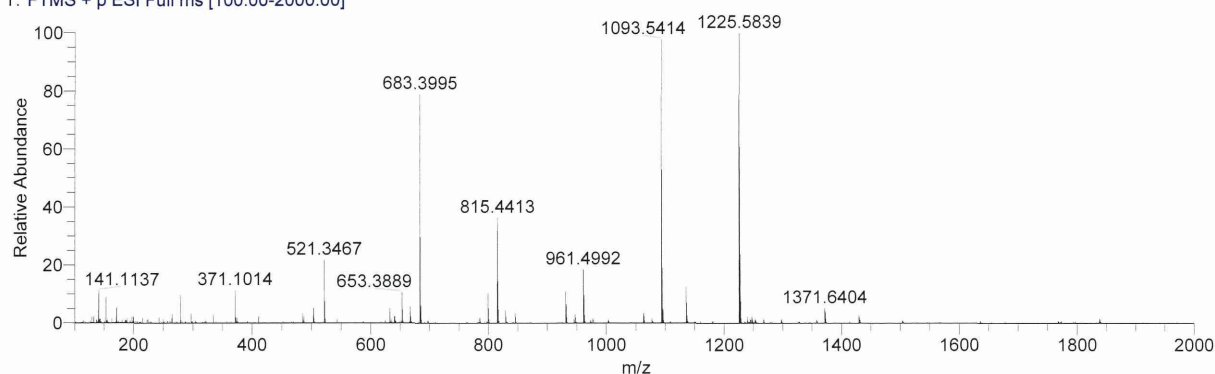


図 7 保持時間 22.39 分のピークのマススペクトル

20140417_Kikyo_Pos_05_140417190444 #1337 RT: 22.33 AV: 1 NL: 1.31E4
T: FTMS + p ESI d Full ms2 1225.58@cid45.00 [325.00-1240.00]

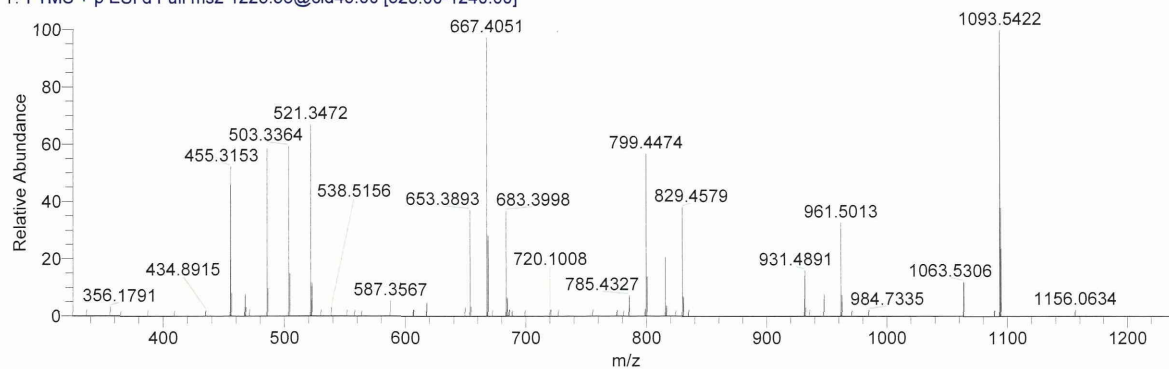


図 8 m/z 1225 をプリカーサーイオンとした MS/MS

20140417_Kikyo_Pos_05_140417190444 #1339 RT: 22.37 AV: 1 NL: 3.19E5
T: FTMS + p ESI d Full ms2 1093.54@cid45.00 [290.00-1105.00]

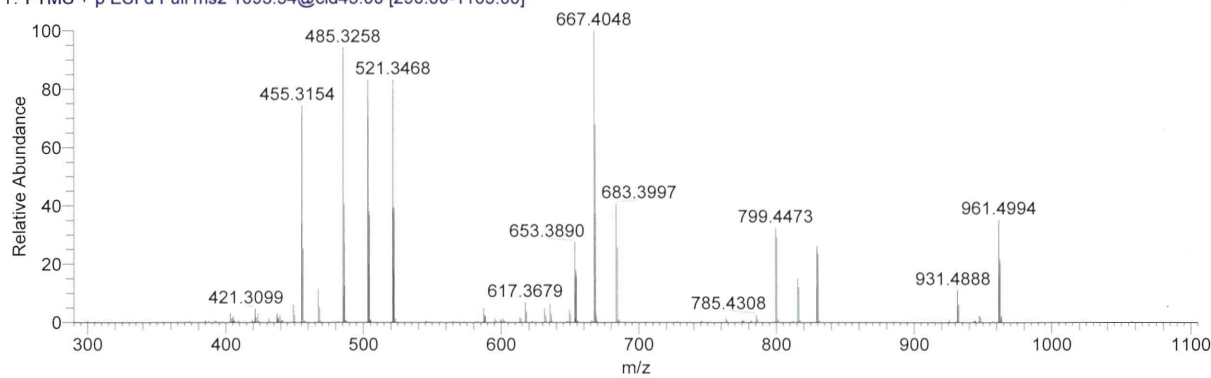


図 9 m/z 1093 をプリカーサーイオンとした MS/MS

表1 キキョウのマススペクトルデータ(1)

Positive				Negative			
r.t.	m/z	Fomula	Product Ions	r.t.	m/z	Fomula	Product Ions
				1.39	501.0265 (7.78E5)		359.0150(9.41E4; 100)
1.45	184.0457 (8.96E7)		161.0290(60), 143.0184(1.71E7; 100), 124.0240(40)		343.0372 (7.78E5)		201.0257(5.74E5; 100)
1.48	200.0232 (3.89E7)		177.0066(25), 158.9960(5.43E6; 100), 140.0015(50), 98.9751(8)				
1.72	266.1238 (4.56E7)	C10H20O7N	248.1124(5.00E7; 100, C10H18O6N), 230.1018(3, C10H16O5N)				
				1.75	179.0564 (2.87E7)	C6H11O6	161.0458(1.87E5; 100, C6H9O5), 143.0353(90, C6H7O4), 113.0247(35,), 101.0247(20), 89.0248(25), 71.0143(15)
1.85	325.1133 (6.88E7)	C12H21O10	307.1021(15, C12H19O9), 289.0915(80, C12H17O8), 271.0808(8.15E6; 100, C12H15O7), 253.0701(65, C12H13O6), 241.0701(15, C11H13O6), 223.0596(40, C11H11O5), 163.0595(25, C6H11O5), 145.0490(40, C6H9O4), 127.0386(25, C6H7O3)				
				1.86	683.2261 (1.20E7)	C23H43O22	341.1094(7.31E5; 100, C12H21O11)
					341.1094		323.0981(7, C12H19O10), 281.0877(7, C10H17O9), 221.0666(7, C8H13O7), 179.0564(3.93E5; 100, C6H11O6)
2.63	259.0927 (1.38E7)	C10H15O6N2	130.0494(6.11E6; 100, C5H8O3N)				
2.66	274.0924 (2.43E7)	C11H16O7N	256.0811(80, C11H14O6N), 238.0705(1.37E7; 100, C11H12O5N), 226.0705(40, C10H12O5N), 130.0495(7, C5H8O3N)				
				2.77	956.3099 (2.02E6)	C35H58O29N	827.2684(90, C30H51O26), 665.2157(25, C24H41O21: 827-Hex), 290.0887(2.79E4; 100, C11H15O8N)

表1 キキョウのマススペクトルデータ(2)

					290.0884	C11H16O8N	272.0777(20, C11H14O7N), 254.0670(15, C11H12O6N), 230.0669(10, C9H12O6N), 200.0565(9.00E5; 100, C8H10O5N), 191.0197(15, C6H7O7), 128.0355(15)
					794.2570 (2.20E6)	C29H48O24N	665.2156(1.12E6; 100, C24H41O21)
				3.6	827.2670 (4.25E6)	C30H51O26	665.2154(2.77E5; 100, C24H41O21: -Hex), 647.2048(85, C24H39O20), 503.1622(40, C18H31O16: 665-Hex), 485.1515(35, C18H29O15), 341.1094(60, C12H21O11), 323.0984(10, C12H19O10)
4.51	325.1134 (4.29E7)	C12H21O10	307.1020(12, C12H19O9), 289.0914(80, C12H17O8), 271.0807(1.06E6; 100, C12H15O7), 253.0701(65, C12H13O6), 241.0701(10, C11H13O6), 223.0596(40, C11H11O5), 163.0596(20, C6H11O5), 145.0491(30, C6H9O4), 127.0386(15, C6H7O3)				
				4.63	1151.3727 (1.32E6)	C42H71O36	989.3211(70, C36H61O31: -Hex), 971.3108(75, C36H59O30), 827.2689(1.16E5; 100, C30H51O26: 989-Hex), 809.2578(25), 665.2154(70, C24H41O21: 827-Hex), 647.2048(20, C24H39O20), 503.1624(15, C18H31O16: 665-Hex), 485.1515(10, C18H29O15), 341.1094(8, C12H21O11)
				5.05	1010.3251 (2-, 1.55E6)		980.3154(2-, 1.10E5; 100)
				5.61	1010.3248 (2-, 9.40E5)	([M+AcO]-)	980.3154(2-, 1.10E5; 100)

表1 キキョウのマススペクトルデータ(3)

					980..3134 (2-)	C72H121O61 ([M-H]-)	1799.5887(50), 1781.5779(65), 1637.5347(95), 1475.4807(85), 1313.4272(60), 1151.3739(30), 989.3206(15), 899.2889(2-, 2.34E4; 100), 890.2834(2-, 60), 818.2623(2-, 60), 737.2363(2-, 30), 665.2150(25, C24H41O21), 485.1512(10, C18H29O15)
				6.01	1091.3522 (2-, 6.61E5)	([M+AcO]-)	1061.8448(2-, 5.42E4; 100)
					1061.3406 (2-)	C78H131O66 ([M-H]-)	1961.6439(45, C72H121O61), 1799.5878(80, C66H111O56), 1637.5354(75, C60H101O51: 1799-Hex), 1475.4821(65, C54H91O46: 1637-Hex), 1313.4261(40, C48H81O41: 1475-Hex), 1151.3751(25, C42H71O36: 1313-Hex), 980.3154(2-, 1.54E4; 100), 971.3101(2-, 70), 899.2889(2-, 85), 818.2627(2-, 70), 737.2363(2-, 25), 665.2150(12, C24H41O21), 485.1512(8, C18H29O15)
7.9	325.1135 (1.78E7)	C12H21O10	307.1021(12, C12H19O9), 289.0915(80, C12H17O8), 271.0808(9.38E5; 100, C12H15O7), 253.0702(65, C12H13O6), 241.0701(10, C11H13O6), 223.0596(45, C11H11O5), 163.0596(20, C6H11O5), 145.0491(30, C6H9O4), 127.0386(15, C6H7O3)				
8.04	284.1496 (4.53E5)						
8.06	284.1245 (1.74E6)		266.1131(60), 256.1287(20), 248.1024(7.33E5; 100), 238.1181(15), 224.1024(20), 202.0970(15)				
				8.13	869.2777 (6.45E5)	C32H53O27	839.2678(20, C31H51O26), 809.2570(6.98E4; 100, C30H49O25)
8.75	400.1601 (2.37E6)	C18H28O9N	382.1497(25, C18H24O8N), 364.1390(10, C18H22O7N), 334.1283(3, C17H20O6N), 294.0970(2, C14H16O6N), 266.1019(2, C13H16O5N), 234.0967(25, C9H16O6N), 216.0861(8, C9H14O5N), 204.0861(3.71E5; 100, C8H14O5N), 176.0913(2, C7H14O4N)				