

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）

既存添加物の品質向上に資する研究

(20KA1008)

令和3年度研究分担報告書

既存添加物の有効成分の解明

～ショウガ抽出物の成分解析～

研究分担者 天倉吉章 松山大学薬学部 教授

研究要旨 ショウガ抽出物は既存添加物名簿に記載され、「ショウガ科ショウガ (*Zingiber officinale* ROSC.) の根茎より、室温時エタノール、アセトン又はヘキサンで抽出して得られたものである。主成分はジンゲロール類及びショーガオール類である」と定義される製造用剤である。本添加物については成分情報が乏しいことから、本研究では本添加物12製品の逆相HPLCによる成分比較を行った。今年度は新たに[8]-gingerol, [10]-gingerol, [8]-shogaol, citral, zingiberene, β -phellandreneを解析し、それらの分布も製品間で一定ではなかった。逆相HPLCによるピークパターンから製品間の違いをまとめると、3グループ(①[6]-gingerolが主検出, ②[6]-gingerol及び[6]-shogaolいずれも検出, ③いずれも検出せず)に分類された。製品用途からみると、①は香辛料抽出物及びショウガ抽出物, ②はショウガ抽出物, ③は香辛料抽出物とするもので、用途により成分分布が異なることが確認された。よって、ショウガ抽出物を用途とする場合、[6]-gingerol及び[6]-shogaolのいずれかまたはどちらかを確認することで対応できることが考察された。一方で、原料となるショウガは[6]-gingerolが主検出され、同じ基原を原料とする生薬のショウキョウ、カンキョウは[6]-gingerol及び[6]-shogaolが検出され、生薬は日本薬局方における指標成分が観察された。添加物についても成分規格を示し、一定の同等性を確認して品質管理する必要性が示唆された。

研究協力者

好村守生 松山大学薬学部 准教授

内倉 崇 松山大学薬学部 特任助教授

杉本直樹 国立医薬品食品衛生研究所

食品添加物 室長

西崎雄三 国立医薬品食品衛生研究所

食品添加物 研究員

増本直子 国立医薬品食品衛生研究所

食品添加物 研究員

A. 研究目的

ショウガ抽出物は、既存添加物名簿¹⁾に記載され、ショウガの根茎から得られた、ショウガオール及びジンゲロールを主成分とするものをいう。基原・製法・本質は、ショウガ科ショウガ (*Zingiber officinale* ROSC.) の根茎より、室温時エタノール、アセトン又はヘキサンで抽出

して得られたものである。主成分はジンゲロール類及びショーガオール類であるとされ、製造用剤を用途とする。基原となるショウガは食品であり、第十八改正日本薬局方(局方)²⁾記載の生薬〔ショウキョウ(生姜)、カンキョウ(乾姜)]の原料でもあり、食品添加物としても含め、その用途は広い。一方で、局方には確認試験が規定されているが、本添加物は、日本食品添加物協会発行の第4版既存添加物自主規格³⁾にも記載されておらず、品質管理に向けた科学データの集積が課題とされる。そこで本研究では、本添加物の成分データの集積を目的に、添加物製品間の成分比較について検討を行った。

B. 研究方法

B-1) 試料及び試薬

ショウガ抽出物の添加物製品(1~12)は、日

本食品添加物協会を通じて入手した(表1)。製品の外観は淡黄～茶褐色のペースト又は液体で、図1に示すような3パターン〔(a: 製品1～3, 7～9, b: 製品10～12, c: 製品4～6)〕あり、いずれもショウガ特有のにおいがある。化合物の同定、成分解析に標品として用いた[6]-gingerol, [8]-gingerol, [10]-gingerol, [6]-shogaol, [8]-shogaol, zingiberene, citralは、富士フイルム和光純薬株式会社製、フナコシ製、またはコスモバイオ製を用いた。試薬はすべて特級またはHPLC用を用いた。

B-2) 装置及び測定条件

逆相 HPLC は Shimadzu Prominence システム(島津製作所)を使用した。測定条件を以下に記す。カラム:L-column ODS (2.1 i.d. × 150 mm)(化学物質評価研究機構), カラム温度:40°C, 流速:0.3 mL/min, 測定波長:254, 280 nm, 移動相:(A) 0.1% ぎ酸-蒸留水及び (B) 0.1 vol% ぎ酸-アセトニトリル〔濃度勾配条件 (B in A): 0→5 min (50→85%), 5→10 min (85%), 10→20 min (85→100%), 20→40 min (100%)〕。

NMR は Bruker AVANCE500 (ブルカー・バイオスピン社製) (¹H-NMR: 500 MHz, ¹³C-NMR: 126 MHz) を使用し、測定溶媒としてメタノール (MeOH) -*d*₄を用いた。ケミカルシフトは溶媒由来ピーク [MeOH-*d*₄ (¹H: 3.30 ppm, ¹³C: 49.0 ppm)] を基準とした。高分解能 (HR) ESI-MS は micrOTOF-Q (ブルカー・ダルトニクス社製) を使用した。

B-3) 試料調製

各試料について、1 mg/mL になるようメタノールで溶解し、試料溶液とした。調製した各試料溶液について、逆相 HPLC 分析に用いた。

ショウガ(長崎県産)、ショウキョウ、カンキョウ(ウチダ和漢薬製)(図1)について、エタノール、アセトン、*n*-ヘキサンエキスを調製し、添加物製品と含有成分の比較検討を行った。具体的には、粉碎した各試料(1 g)に各溶媒(ショウガ/5 mL, ショウキョウ, カンキョウ/10 mL)を加え、超音波処理(5分間)後、遠心分離し、その上澄みを濃縮して各試料エキスとした。

B-4) 分離精製

ショウガ抽出物(製品1)(4.1 g)に水(50 mL)を加え、*n*-ヘキサン(50 mL×3)で液液分配した。得られた*n*-ヘキサンエキス(1.0 g)を各種カラムクロマトグラフィー(YMC gel ODS-AQ, Chromatorex ODS, 分取 TLC)による分離精製を繰り返し、化合物の単離を試みた。単離した化合物については標品の分析データとの直接比較、あるいは文献値と比較することにより行った。

C. 結果及び考察

C-1) 製品の分離精製

ショウガ抽出物(4.1 g)について、液液分配、次いで各種カラムクロマトグラフィーによる分離精製の結果、[6]-gingerol (63.8 mg), [8]-gingerol (3.4 mg), [10]-gingerol (7.0 mg), [6]-shogaol (13.6 mg)を単離、同定した。得られた化合物は、NMR, MSの機器分析データに基づき解析し、これらも標品として用いた。

C-2) 試料の逆相 HPLC 分析

ショウガ抽出物の主成分とされる[6]-gingerol, [6]-shogaol, その他成分の化学構造について図2に示す。各試料溶液及び[6]-gingerol, [6]-shogaolについてHPLC分析を行った。その結果を図3(検出254, 280 nm)に示す。本条件においては、[6]-gingerolが保持時間4.5分付近、[6]-shogaolが11分付近に検出された。また、各試料においては、主成分とされる2成分以外のピークも観察され、標品と直接比較した結果、citral (neral, geranialの混合物), [8]-shogaol, zingiberene, β-phellandreneのピークを同定した。HPLC結果からわかるように、主成分とされる2成分以外の成分についても、製品により検出は一定ではないことが示された。

ピークパターンから製品間の違いを検討した結果、① [6]-gingerolが主検出(製品1～3), ② [6]-gingerol及び[6]-shogaolいずれも検出(製品7～9), ③ いずれも検出せず(製品4～6, 10～12)の3グループに分類され、主成分がいずれも顕著に検出されない製品が6検体確認され

た。製品用途（表 1）からみると、①は香辛料抽出物及びショウガ抽出物、②はショウガ抽出物、③は香辛料抽出物とするもので、用途により成分分布が異なることが分析データからも確認された。よって、用途をショウガ抽出物とする場合、[6]-gingerol 及び[6]-shogaol をどちらかあるいはいずれも検出することを確認する等で対応できることが考察された。

C-3) 食品（ショウガ）、生薬（ショウキョウ、カンキョウ）の逆相 HPLC 分析

ショウガ、ショウキョウ、カンキョウについて、調製したアセトンエキス、酢酸エチルエキス、*n*-ヘキサンエキスについて HPLC 分析を行った。いずれのエキスについても、ショウガは [6]-gingerol が主検出され、ショウキョウ、カンキョウは [6]-gingerol 及び [6]-shogaol が検出され、生薬は日本薬局方において規定されている指標成分が観察された。

D. 結論

既存添加物ショウガ抽出物について、添加物製品12検体の逆相HPLCによる成分比較を行った結果、① [6]-gingerolが主検出、② [6]-gingerol 及び[6]-shogaolいずれも検出、③ いずれも検出せぬ3グループに分類され、主成分がいずれも顕著に検出されない試料も認められた。その他の成分についても、検出は製品により一定ではなかった。製品用途からみると、①は香辛料抽出物及びショウガ抽出物、②はショウガ抽出物、③は香辛料抽出物とするもので、用途により成分分布が異なることが確認された。よって、ショウガ抽出物を用途とする場合、[6]-gingerol 及び[6]-shogaolをいずれかまたはどちらかを認めることで対応できることが考察された。

また、原料となるショウガは[6]-gingerolが主検出され、同じ基原を原料とする生薬のショウキョウ、カンキョウは[6]-gingerol及び[6]-shogaolが検出され、生薬は日本薬局方における指標成分が観察された。それゆえ、添加物についても成分規格を示し、一定の同等性を確認する必要性が示唆された。

E. 参考文献

- 1) 厚生労働省告示第 120 号 (1996) “既存添加物名簿” 平成 8 年 4 月 16 日
- 2) 第十八改正日本薬局方, p.1907, 1964, 厚生労働省(2021).
- 3) 第 4 版既存添加物自主規格, p.418, 日本食品添加物協会(2008).

F. 研究業績

1. 学会発表等

- 1) 長井理夏子, 内倉 崇, 好村守生, 増本直子, 西崎雄三, 杉本直樹, 佐藤恭子, 天倉吉章, 既存添加物ショウガ抽出物の成分解析, 第 60 回日本薬学会・日本薬剤師会・日本病院薬剤師会 中国四国支部学術大会 (2021.11.8～2021.11.21) (WEB 開催)

2. 論文発表等

なし

G. 知的財産権の出願・登録状況

なし

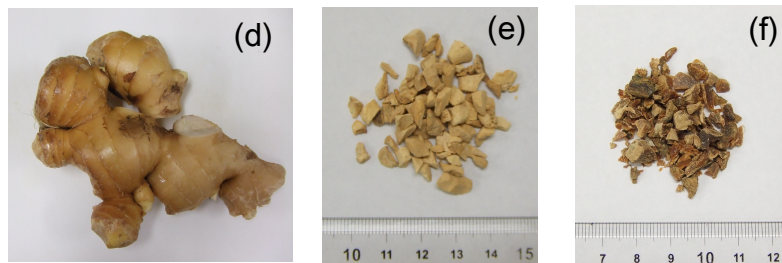
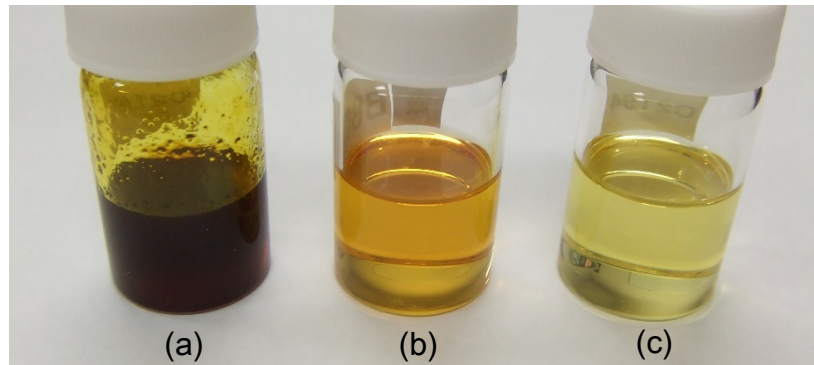
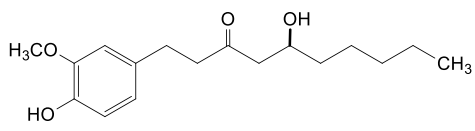
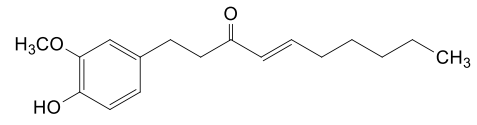


図1. 供試した試料

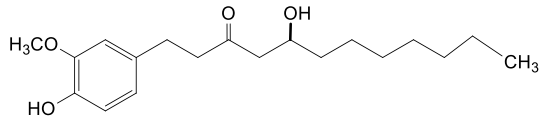
(a)～(c) 添加物試料の例, (d) ショウガ, (e) ショウキョウ, (f) カンキョウ



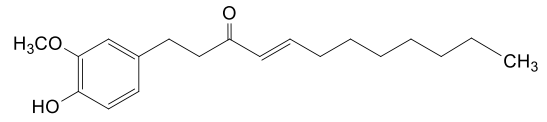
[6]-Gingerol



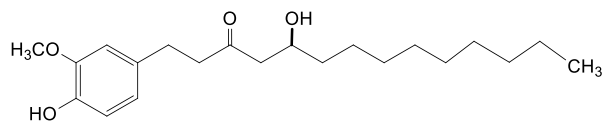
[6]-Shogaol



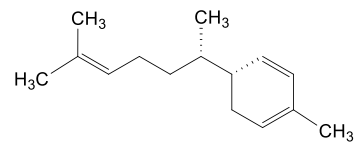
[8]-Gingerol



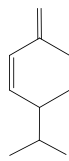
[8]-Shogaol



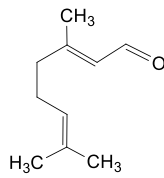
[10]-Gingerol



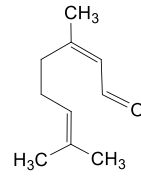
Zingiberene



β -Phelladrene



Geranial



Neral

Citral

图 2. 含有成分の化学構造

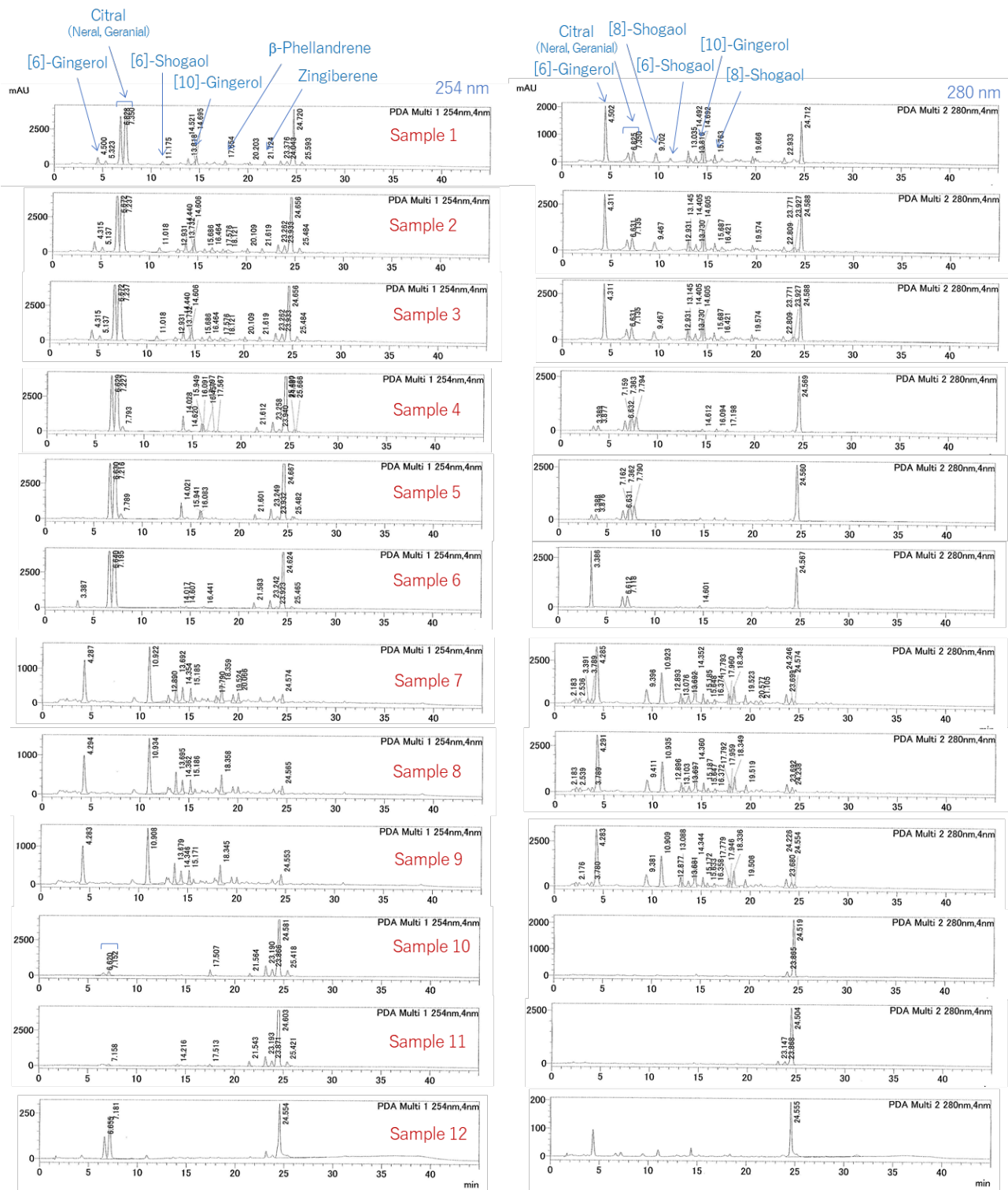


図 3. 逆相 HPLC クロマトグラム

表 1. 供試した添加物試料

添加物名称
1～3 : ショウガ抽出物 (しょうがオイル, 用途 : 天然香料, 香辛料抽出物, ショウガ抽出物) (管理番号 1; C2185, 2; C2186, 3; C2187)
4～6 : ショウガ抽出物 (GINGER OIL, 用途 : 香辛料抽出物) (管理番号 4; C2194, 5; C2195, 6; C2196)
7～9 : ショウガ抽出物 (GINGER EXTRACT, 用途 : ショウガ抽出物) (管理番号 7; C2197, 8; C2198, 9; C2199)
10 : 香辛料抽出物 (ショウガ) (GINGER OIL, 用途 : 香辛料抽出物) (管理番号 10; B801)
11 : 香辛料抽出物 (ショウガ) (ショウガ基原香辛料抽出物, 用途 : 香辛料抽出物) (管理番号 11; B803)
12 : 香辛料抽出物 (ショウガ) (ジンジャーオイル, 用途 : 香辛料抽出物) (管理番号 12; B804)