

## 生薬の医薬品以外の部位を食品に利用するための加工技術の開発（第3報）

首藤 明子<sup>\*1)</sup>， 大橋 正孝<sup>\*1)</sup>， 清水 浩美<sup>\*1)</sup>

### The Development of a Processing Technology to Use a Part Except for the Pharmaceuticals of a Crude Drug for a Food (3<sup>rd</sup> Report)

SHUTO Akiko<sup>\*1)</sup>， OHASHI Masataka<sup>\*1)</sup>， SHIMIZU Hiromi<sup>\*1)</sup>

ヤマトトウキの薬を活用して食品に加工することを目的とする研究を進めている。今回は、これまで測定した Ligustilide を含むフタライド類，光毒性の誘因成分であるフロクマリン類について定量分析した。その結果，薬に含まれている根の主成分である Ligustilide の含有量は収穫時期や栽培時の遮光率，乾燥方法により差があることが判明した。またフロクマリン類は測定した3種のうち Xanthotoxin と Bergapten が主に検出されたが，その含有量については栽培時の遮光率での差が明確にはならなかったものの，収穫が終了する10月には大幅に減少することがわかった。

#### 1. 緒言

薬用植物であるトウキは，セリ科シシウド属の多年草である。根を乾燥させた生薬である当帰は当帰芍薬散や四物湯等の漢方薬に配合されている。

県では，2012年12月に漢方のメッカ推進プロジェクトを立ち上げ，薬用植物の増産及び漢方関連品の製造販売の振興と派生する新たな商品・サービス業を創出し県内産業の活性化を図ることを目的に，課題に取り組んでいる。

ヤマトトウキ葉（以下，トウキ葉とする）の食用が可能となった2012年から6年が経過し，お茶やドレッシング，レトルトカレー等の食料品から入浴剤やハンドクリーム等の日用品まで様々な商品が市販されてきている。

大住らは，トウキやセリ科植物のフロクマリン類等の研究<sup>1)</sup>やトウキ葉のフロクマリン類に関する研究<sup>2)</sup>を，また，北田らは，トウキ葉等のフロクマリン類とフタライド類の同時分析を行った<sup>3)</sup>ことが報告されている。我々は，これまでトウキ葉を食品として有効利用する目的で，成分分析方法の確立と加工方法の検討に取り組んできた。<sup>4),5)</sup>

今回は，根の主成分である Ligustilide を含むフタライド類，日光等の光によって皮膚などに影響を及ぼす光毒性を誘発するフロクマリン類について定量分析した結果を報告する。

#### 2. 材料及び実験方法

##### 2.1 原材料のヤマトトウキ葉の処理方法

2016年に行った分析に使用したトウキ葉は，2015年に五

條市内と高取町，奈良市でそれぞれ露地栽培とハウス栽培，プランター栽培されたものである。乾燥方法は次の3方法である。一つ目は，凍結真空乾燥処理（フリーズドライ，以下FDとする）した後，流水で洗浄し，軽く水分を拭き取り，凍結真空乾燥機（日本真空技術株式会社製 DF2-01H型）で48～72h乾燥（真空度0.1Torr以下，加熱温度25℃）させた。二つ目は，ドラムドライ処理（以下DDとする）した後，流水で洗浄し，軽く水分を拭き取り，ドラムドライヤー（ジョンソンポイラー株式会社製ジョンミルダージMT型）で乾燥させた。三つ目は，低温乾燥処理した後，流水で洗浄し，軽く水分を拭き取り，低温恒温恒湿器（東京理化学株式会社製 EYELA KCL-2000）で30℃100時間乾燥させた。乾燥工程を終えた後，粉砕器（輸入発売元株式会社東京ユニコム T-429）で粉砕し，500μmのふるいを通したものを試料とした。なお，乾燥工程を終えたトウキ葉と粉砕したトウキ葉は冷凍保存した。表1に2015年収穫の詳細を示す。検体 No.1～4,7 は成熟した葉で，No.5 は露地栽培の収穫終了時期のため一部固い部分や枯れた部分が含まれていた。また，No.6,8 のハウス栽培の葉は若く淡緑色であった。

2017年に測定した試料は，奈良県農業研究開発センター果樹・薬草研究センター（奈良県五條市西吉野町）で露地栽培され，遮光ネットを用いた遮光率50%・30%・遮光なし栽培区において，前報<sup>5)</sup>同様に収穫したものを，FDにより乾燥を行った。その後の粉砕や保管も前報同様に行った。表2に2016年産，表3に2017年産の詳細を示す。

\*1) バイオ・食品グループ

表 1 試料の詳細

| 検体 | 収穫日        | 栽培者 | 栽培場所  | 乾燥方法         | 部位 |
|----|------------|-----|-------|--------------|----|
| 1  | 2015.06.30 | A   | 露地    | FD           | 葉  |
| 2  | 2015.06.30 | A   | 露地    | FD           | 茎葉 |
| 3  | 2015.06.30 | A   | 露地    | 30℃<br>100時間 | 茎葉 |
| 4  | 2015.06.30 | A   | 露地    | DD           | 茎葉 |
| 5  | 2015.11.10 | B   | 露地    | FD           | 茎葉 |
| 6  | 2015.11.10 | B   | ハウス   | FD           | 茎葉 |
| 7  | 2015.07.27 | C   | プランター | FD           | 茎葉 |
| 8  | 2015.02.24 | A   | ハウス   | FD           | 茎葉 |

表 2 2016 年収穫の試料詳細

| 検体 | 収穫日        | 遮光率 (%) |
|----|------------|---------|
| 9  | 2016.7.20  | 0       |
| 10 | 2016.7.20  | 30      |
| 11 | 2016.7.20  | 50      |
| 12 | 2016.8.23  | 0       |
| 13 | 2016.8.23  | 30      |
| 14 | 2016.8.23  | 50      |
| 15 | 2016.9.26  | 0       |
| 16 | 2016.9.26  | 30      |
| 17 | 2016.9.26  | 50      |
| 18 | 2016.10.29 | 0       |
| 19 | 2016.10.29 | 30      |
| 20 | 2016.10.29 | 50      |

表 3 2017 年収穫の試料詳細

| 検体 | 収穫日        | 遮光率 (%) |
|----|------------|---------|
| 21 | 2017.7.25  | 0       |
| 22 | 2017.7.25  | 30      |
| 23 | 2017.7.25  | 50      |
| 24 | 2017.8.29  | 0       |
| 25 | 2017.8.29  | 30      |
| 26 | 2017.8.29  | 50      |
| 27 | 2017.9.25  | 0       |
| 28 | 2017.9.25  | 30      |
| 29 | 2017.9.25  | 50      |
| 30 | 2017.10.24 | 0       |
| 31 | 2017.10.24 | 30      |
| 32 | 2017.10.24 | 50      |

## 2.2 抽出方法

試料約 0.1g をファルコンチューブに取り、LC/MS 用メタノール（現：富士フィルム和光純薬株式会社製）：超純水=4：1 を 10mL 加え、超音波に 30 分間かける。その間 2 回ボルテックスミキサーにかけ攪拌させる。その後遠心分離（3000rpm 10 分）にかけ、上澄みを孔径 0.45 $\mu$ m のメンブレンフィルターでシリンジ濾過した濾液を試料溶液とした。

## 2.3 測定方法

使用した機器は、高速液体クロマトグラフ質量分析計（島津製作所製 LCMS2010）である。分析条件を表 4 に示す。用いた標準試薬は次のとおりである。Ligustilide（現：富士フィルム和光純薬株式会社製 100 $\mu$ g/mL メタノール溶液 500 $\mu$ L アンプル入り）、Butylidenephthalide（シグマ・アルドリッチ製）、Psoralen（東京化成工業株式会社製）、Xanthotoxin（東京化成工業株式会社製）、Bergapten（東京化成工業株式会社製）を用い、LC/MS 用メタノール（現：富士フィルム和光純薬株式会社製）で希釈した。

表 4 分析条件

|        |   |
|--------|---|
| カラム    | ジーエルサイエンス社製、Inertsil ODS-3, 3 $\mu$ m, 2.1mm $\times$ 150mm |
| カラム温度  | 40℃   |
| 流速     | 0.25mL/min  |
| 試料注入量  | 1 $\mu$ L   |
| 移動相    | A：0.1%ギ酸入りアセトニトリル<br>B：0.1%ギ酸入り超純水                          |
| グラジエント | 0-10 分 40:60 10-40 分 50:50<br>45 分分析                        |
| 検出器    | UV300nm MS  |

## 3. 結果及び考察

### 3.1 リグステリド量

フトライド類は Ligustilide と Butylidenephthalide であるが、含有量に 2 桁以上の差があることから、ここでは Ligustilide の含有量のみ記載し、Butylidenephthalide は 3.2 に記載する。2015 年の結果を図 1、2016 年の結果を図 2、2017 年の結果を図 3 に示す。葉の生育がよい時期に Ligustilide 量が多くなる傾向が見られ、10 月以降とハウス栽培において Ligustilide 量が少なかった。乾燥方法別では、低温乾燥が FD の約 1.5 倍、DD の約 1.3 倍含有されていた。葉と茎葉との比較では、若干葉に多くの Ligustilide が含ま

れる結果となった。遮光率別にみると、遮光率が高くなると Ligustilide 量が多くなる傾向が見られた。

以上のことから 7 月から 9 月に収穫した葉には Ligustilide が多く含まれ、露地栽培で光を遮ると含有量が増える傾向にあることが判明した。また、露地での収穫が最終に近い 10 月には Ligustilide の含有量は低くなることわかった。

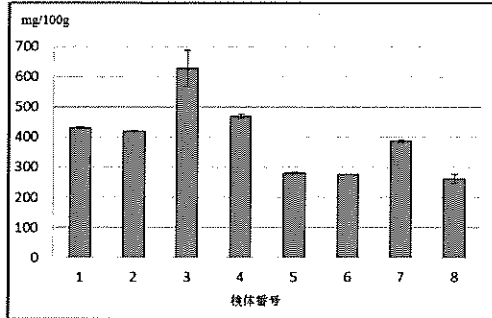


図 1 2015 年産の Ligustilide 量

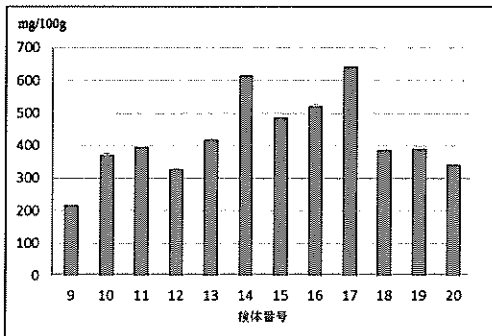


図 2 2016 年産の Ligustilide 量

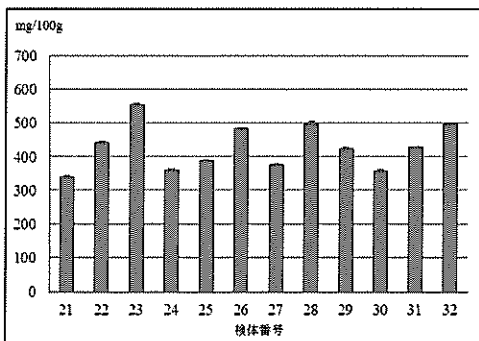


図 3 2017 年産の Ligustilide 量

### 3.2 フロクマリン類とブチリデンフタライド

2015 年産の結果を図 4, 2016 年産の結果を図 5, 2017 年産の結果を図 6 に示す。

2015 年の 2 から 4 は乾燥方法による違いを見たものであるが、フロクマリン類の含有量はほぼ同量であり差が見られなかった。Butyrideneplthalide は、低温乾燥と FD では約 1.8 倍の差があり、低温乾燥の方が高かった。露地栽培

とハウス栽培では、Xanthotoxin が約 23 倍、Bergapten が約 47 倍の差があり、ハウス栽培の方が低かった。葉と茎葉、ハウス栽培の収穫月別ではあまり大きな違いは見られなかった。遮光率別は、2 年間ではバラツキが大きく有意な結果を導き出せなかった。ただ、10 月では何れの含有量も顕著に減少している。

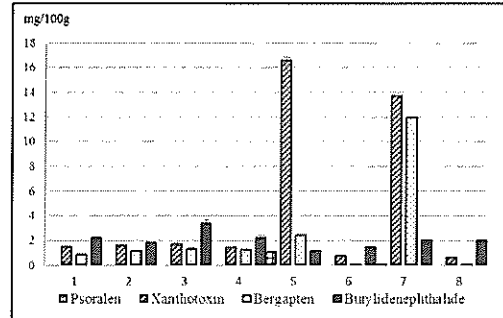


図 4 2015 年産フロクマリン類とブチリデンフタライド

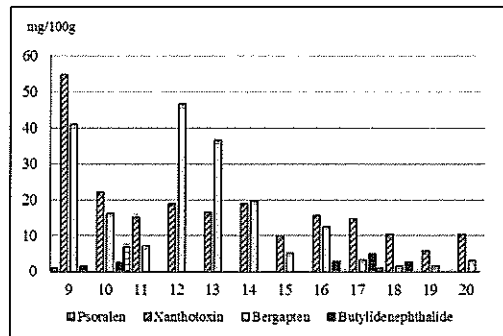


図 5 2016 年産フロクマリン類とブチリデンフタライド

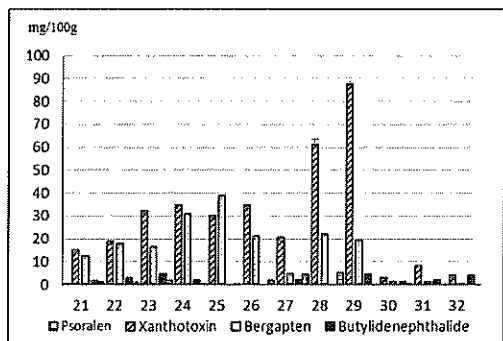


図 6 2017 年産フロクマリン類とブチリデンフタライド

## 4. 結言

本研究での主な結果は次のとおりである。

- 1) 葉の生育がよい時期に Ligustilide 量が多くなる傾向が見られた。茎葉よりも葉に若干多くの Ligustilide が含まれていた。
- 2) 遮光率別は、Ligustilide では遮光率が高い方が含有量が多い傾向であったが、フロクマリン類では 2 年間で

は有意な結果を導き出せなかった。何れにしても、結果にはバラツキが大きいため、今後も引き続き測定を行う予定である。

### 謝辞

本研究にあたり、栽培区を設定し収穫に多大なるご協力をいただきました果樹・薬草研究センターの연구원各位ならびに、トウキ葉を提供していただきました株式会社パンドラファームグループ並びに農業生産法人有限会社ポニーの里ファームに深謝いたします。

### 参考文献

1) 大住優子, 植山高光, 北野文理, 北田善三, 伊藤美千穂, 菱田敦之, 川原信夫; トウキ及びその他のセリ科植物の葉と茎中のフロクマリン類とリグスチリドの含量調

査に関する研究, 日本生薬学会第 62 回年会, 2015

2) 大住優子, 西原正和, 抜井啓二, 吉川正人, 塩田裕徳; トウキの葉中のフロクマリン類の含量調査に関する研究, 日本生薬学会第 64 回年会, 2017

3) 北野文理, 大住優子, 植山高光, 北田善三; HPLC による当帰葉および茎中のフタライド類およびフロクマリン類成分の同時分析, 日本食品化学学会誌, vol22(1) 51-55, 2015

4) 首藤明子, 岡本雄二, 大橋正孝, 清水浩美, 生薬の医薬品以外の部位を食品に利用するための加工技術の開発 (第一報), 奈良県産業振興総合センター研究報告, No.41, 37-40, 2015

5) 首藤明子, 岡本雄二, 大橋正孝, 清水浩美, 生薬の医薬品以外の部位を食品に利用するための加工技術の開発 (第二報), 奈良県産業振興総合センター研究報告, No.43, 9-14, 2017