

## 当帰の等級指標となりうる揮発性成分の探索

小村 啓\*・浅尾浩史

### Volatile Components Corresponding with the Quality of Toki

Hajime KOMURA\* and Hiroshi ASAO

**Key Words:** *Angelica acutiloba* Kitagawa, pyrazine, quality

日本薬局方<sup>5)</sup>によると、日本で使用されている当帰はセリ科植物トウキ (*Angelica acutiloba* Kitagawa) またはホッカイトウキ (*A. acutiloba* Kitagawa var. *sugiyamae* Hikino) の根を乾燥したものとされている。このうち、トウキ由来の場合は「当帰」として、またホッカイトウキ由来の場合は「北海当帰」として区別されることが多い。当帰は芍薬と並んで、当帰芍薬散をはじめとする多くの漢方処方に用いられているが、中でも品質的には古くから大和産の当帰が最上とされている。現在でも、奈良県産の「大和当帰」は、他地域で生産されたものより高値で取引されている。しかし、その価格の決定では専門家による、匂い、味、色、形状などを中心とした官能評価に負う部分が多く、通常は特定な成分による分析的な評価は行われていない。また、当帰の揮発性成分の検討例は、Kimら<sup>3),4)</sup>およびChoら<sup>2)</sup>によって中国産(元植物:*A. sinensis*)、韓国産(元植物:*A. gigas*) および日本産の当帰成分を比較して分析された研究などがあるが、その検討に用いられた生薬自体の品質に関しては触れられておらず、品質と成分の関係を検討した例は見出せなかった。一方、Tianniamら<sup>6)</sup>は誘導体化後 GC/TOF-MS にて品質と相關する成分を検索することにより、良質の当帰にはプロリン、リン酸、リンゴ酸、クエン酸などが多いことを明らかにした。本報告では、より簡便な分析法によって当帰の品質を評価することを目指し、匂い成分に着目して揮発性成分が品質の指標となりうるかを検討した。

### 材料および方法

#### 供試材料

薬種問屋を通じて購入した当帰を、地域特産物マイスターである奈良県桜井市福田商店の福田眞三氏

に、個々のサンプルについてブラインドで詳細な鑑定を依頼し、鑑定結果に基づき供試材料の品質等級を決定した。そのうち生産地が異なる大和当帰は7種類(奈良県産4種類、北海道産1種類、中国産2種類)で、北海当帰は1種類(北海道産)であった。

#### 当帰の揮発性成分の分析

厚さ約 1.5 mm、断面の直径が約 1.5 cm 程度の当帰切片 5.0 g を、60 °C の湯浴中で水 50 ml により 2 時間抽出する操作を 3 回繰返し、全抽出液をあわせ、これを 2.0~3.3 KPa の減圧下、湯浴温度 40 °C で蒸溜して揮発性成分の溜液を得た。得られた溜液は 100 ml の塩化メチレンで 3 回抽出し、抽出液を全てあわせた後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。次に、湯浴温度 60 °C にて、常圧下で 200 ml 容なす型フラスコにスナイダー管を装置して濃縮し、溶媒量が 5 ml 以下になった時点で 10 ml 容目盛りつきスピッツ管に移して更に濃縮し、最終的にサンプル量を 0.2 ml に調整したものを GC 用分析サンプルとした。

#### 1. 定性分析

GC/MS 分析は、アジレントテクノロジー社製四重極式 5975 型質量分析計を備えた 6890 N ガスクロマトグラフに、アジレントテクノロジー社製、長さ 30 m、内径 0.25 mm、膜厚 0.25 μm の HP5ms カラムを装着し、オープン温度をまず 40 °C で 10 分間保持後、毎分 5 °C で 220 °C まで昇温、そのまま 30 分間保持して行った。その際のサンプル注入量は 1.0 μl 注入量で、スプリット比は 1:10 であった。成分の同定に際しては、測定して得られた質量分析スペクトルと Wiley-NIST 質量分析スペクトルデータベース収録のスペクトルを比較、更に成分の保持時間指標を西川計測社製 GC 保持時間指標データベース Aroma Office (RIDB) と対比し、最終的には標準品を入手して行った。

\* 財団法人サントリー生物有機科学研究所

本研究は JST、奈良県地域結集型研究開発プログラムの一環として行われたものである。

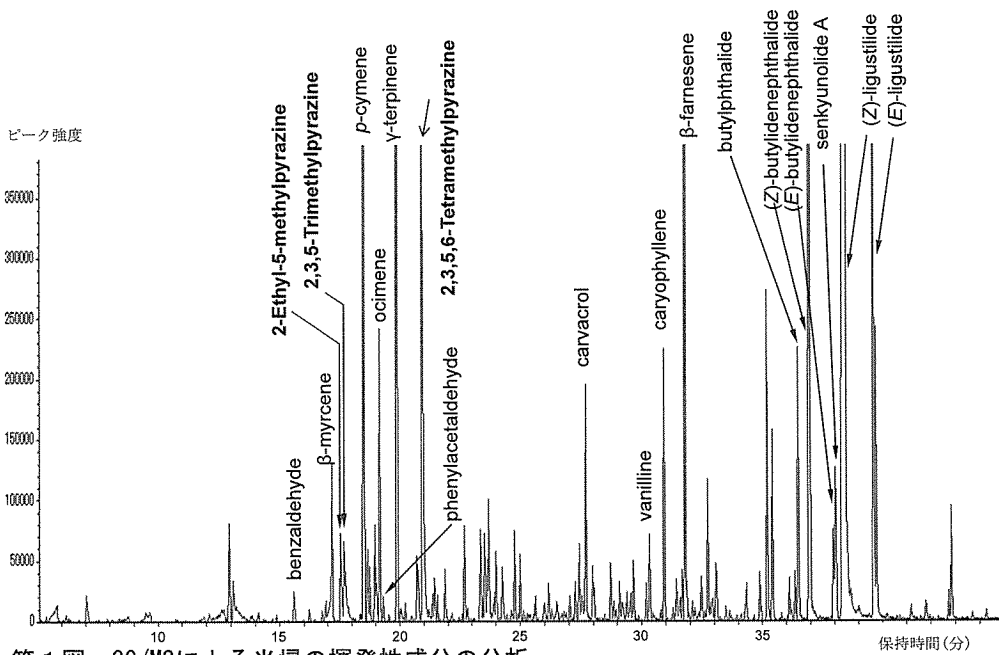
2. 定量分析

定量分析には、FIDを検出器としたアジレントテクノロジー社製 5890N Series II ガスクロマトグラフに、アジレントテクノロジー社製、長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25 $\mu$ mのDB-WAXカラムを装着した装置を用いた。オープン温度は40℃で10分間保持後、毎分4℃で220℃まで昇温、そのまま30分間保持の条件で行った。その際のスプリット比は1:7、サンプル注入量は1.0 $\mu$ lで行った。定量の対象としたピラジン類のピーク同定は、標準品を用いて行った。

結果および考察

当帰揮発性成分の解析

減圧蒸留法で得た溜液を、抽出、濃縮して得た塩化メチレン溶液は、元の当帰の持つ甘い匂いを比較的良く反映しており、必要な香氣成分が抽出液に回収されていることが確認できた。そこでこの塩化メチレン溶液をGC/MSにて分析し、揮発性成分を検索したところ、第1図に示したように、主成分であるフタライド類とともに、テルペン性炭化水素類、甘



第1図 GC/MSによる当帰の揮発性成分の分析  
太字は定量対象のピラジン類

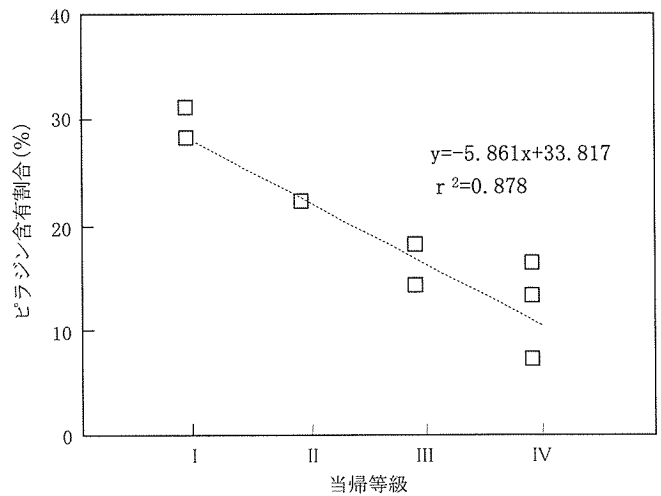
Fig.1 Analysis of Toki volatiles by GC/MS.

Compounds in bold characters represent pyrazines of interest.

第1表 各供試材料の等級とピラジン含有割合  
Table 1. Pyrazine content ratio in evaluated test materials.

種類	産地	等級	ピラジン含有割合(%)
当帰	奈良県	I	29.9
当帰	奈良県	I	27.3
当帰	奈良県	II	21.5
当帰	奈良県	III	17.0
当帰	北海道	III	12.8
当帰	中国	IV	12.1
当帰	中国	IV	14.7
北海当帰	北海道	IV	6.3

注) 等級は地域特産物マイスターの判定による



第2図 当帰の等級とピラジン含有割合の関係

Fig. 2 Relation between the evaluated class and pyrazine content ratio in Toki.

い 香 気 特 性 を 持 つ Benzaldehyde , Benzeneacetaldehyde, Vanilline などに加えて, 2,3,5,6-Tetramethylpyrazine を中心とする各種アルキルピラジン類(以下ピラジン類)が検出された。

#### ピラジン類の含有量と品質の関係

GC/MS よりも定量性の良い GC/FID 法にて供試材料について、同様に揮発性成分の分析を行い、ピラジン類の含有量を比較したところ、主成分であるフタライド類を含む全揮発性成分に対するピラジン類の含有量は 0.1~4.6%と少ないが、含まれる割合は品質と良く相関していた。しかし、全揮発性成分に対する割合の場合、主成分であり大量に含まれるフタライド類の影響を受け易い。そこで、保持時間 15.7~30.0 分の間に出現する成分の面積積分値の総和に対する 2-Ethyl-5-methylpyrazine (保持時間: 約 19.80 分), 2,3,5-Trimethylpyrazine (保持時間: 約 20.65 分) および 2,3,5,6-Tetramethylpyrazine (保持時間: 約 23.39 分) の面積積分値の合計の割合をピラジン含有割合としたところ、ピラジン含有割合と当帰の等級の相関が高い ( $r^2=0.878$ ) ことが判明した(第1表, 第2図)。

本研究の結果、当帰についてはピラジン含有割合でその品質が推定可能であることが示唆された。このことは、直接の薬効成分が特定されていない当帰の場合、官能評価と言う比較的客観性に乏しい方法による専門家による品質評価に頼っていた現状に、より客観性の高い成分分析値に基づく化学的評価法が加わることになる。また、今回の当帰で成功したアプローチが、専門家による官能評価が必須となる他の生薬の品質評価にも適応できるものと期待でき、今後の上質生薬の生産の一助となると考えられる。通常はメイラード反応が関与した調理香気成分と位置づけられているアルキルピラジン類が当帰から見出されたことは興味深い。圃場から掘上げた直後のトウキ根にはピラジン類は含まれておらず<sup>6)</sup>、ピラジン類の生成が、収穫された植物としてのトウキ根が乾燥、湯洗いなどを経て当帰になる工程と密接に関連していることから、今回得られた知見は今後の良質当帰生産に向けた指標になると期待できる。

#### 引用文献

1. 浅尾浩史・間島いつか・奥田まみ子・鷺田和人・小村 啓・野本享資. 2010. ヤマトトウキの調製過程におけるアンジオテンシン I 変換酵素(ACE)阻害活性と品質特性の変化. 近畿中国四国農研. 17: 9-14.
2. Cho, S.-K., A. M. Abd El-Aty, Choi, M. R. Kim and J. H. Shim. 2007. Optimized conditions for the extraction of secondary volatile metabolites in Angelica roots by accelerated solvent extraction. J. Pharm. Biomed. Anal. 41: 1154-1158.
3. Kim, M. R., A. M. Abd El-Aty, I. S. Kim and J. H. Shim. 2008. Determination of volatile flavor components in danggui cultivars by solvent free injection and hydrodistillation followed by gas chromatographic-mass spectrometric analysis. J. Chromatogr. A. 1116: 259-264.
4. Kim, M. R., A. M. Abd El-Aty, J. H. Choi, K. B. Lee and J. H. Shim. 2006. Identification of volatile components in Angelica species using supercritical-CO<sub>2</sub> fluid extraction and solid phase microextraction coupled to gas chromatography - mass spectrometry. Biomed. Chromatogr. 20: 1267-1273.
5. 日本薬局方部会. 2006. トウキ. 第十五改正日本薬局方. 薬事日報社. 東京. 1247.
6. Tianniam, S., L. Tarachiwin, T. Bamba, A. Kobayashi and E. Fukusaki. 2008. Metabolic profiling of Angelica acutiloba roots utilizing gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for quality assessment based on cultivation area and cultivar via multivariate pattern recognition. J. Biosci. Bioeng. 105: 655-659.