

原 著

健康食品中の*Curcuma*属の成分組成と種の推定

松尾 健, 豊田 安基江, 金森 久幸, 中村 壽夫,
香月 茂樹*, 関田 節子*, 佐竹 元吉**

Constituents of Representative *Curcuma* And Estimation of *Curcuma* species in Health Foods

TAKESHI MATSUO, AKIE TOYOTA, HISAYUKI KANAMORI, KAZUO NAKUMURA,
SHIGEKI KATSUKI *, SETSUKO SEKITA * and MOTOYOSHI SATAKE **

(Received Oct. 30, 2002)

Constituents analysis for making matter the principal constituents and contents in typical *Curcuma* by high performance liquid chromatography(HPLC) and gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS) were conducted on Six species of Rhizomes of *Curcuma* (Zingiberaceae) cultivated plants in Japan, such as *C.longa* L.(Indonesia), *C.longa* L.(Tanegashima), *C.aromatica* Salisb., *C.xanthorrhiz* Roxb., *C.zedoaria* Roscoe and *C.petiolata* Roxb..

As the result, each species of cultivated *Curcuma* contains some characteristic constituents.

Three curcuminoids (monodemethoxycurcumin(I), didemethoxycurcumin(II), curcumin(III)) and seven sesquiterpenoids (three turmerones: α -(+)-turmerone(IV), β -turmerone(V), α -turmerone(VI)) and four curcumenes: α -curcumene(VII), zingiberene(VIII), β -bisabolene(IX) and β -sesquiphellandrene(X)) as the major components of *C. longa* L. proved to be characterized by contents and constituents. It was also proven that their major components were the indicators for estimating six species of *Curcuma*.

It was made possible to estimate species of *Curcuma* by conducting quantitative analysis of these major components by HPLC and capillary gas chromatography(GC), and conducting constituents analysis of essential oil in six species of cultivated *Curcuma* by GC-MS.

Quantitative analysis of the major components of *C. longa* L. and constituents analysis of essential oil in the commodities of health foods and the commodities on the market as manufacturing medicinal materials for estimating six species of *Curcuma* by HPLC, GC and GC-MS were conducted on their commodities.

There were more than eight out of the sixteen health foods that whose indication contradicts the species of *Curcuma* estimated.

It was conjectured that health foods are widely used with confusion. And there was some vagueness in indications of raw materials of commodity.

It was considered that *C.longa* L. and *C.aromatica* Salisb. are used by oversight as same species.

The commodities on the market as manufacturing medicinal materials, were estimated that *C.longa* L.(Indonesia) was using in five commodities expect a commodity was using *C.longa* L.(Indonesia) and *C.longa* L.(Tanegashima).

Key words: *Curcuma* (Zingiberaceae), *C.longa* L., *C.aromatica* Salisb., Curcuminoids, Sesquiterpenoids, High performance liquid chromatography(HPLC), Capillary gas chromatography(GC), Gas chromatography-mass spectrometry(GC-MS), Health foods.

緒 言

ウコン(*Curcuma longa* L.=*C.domestica* Valetton)は、インド東部原産といわれ、ショウガ科の多年生草本で、熱帯アジアなどで広く栽培されている。その根茎は、

turmeric(ターメリック)としてカレー粉の原料に広く使用される一方、医薬品として「日本薬局方外生薬規格(1989)」に記載され[1], 芳香性健胃, 利胆, 止血, 通経薬などに用いられる生薬である。平成13年3月, 「医薬品の範囲に関する基準」が改正され, 医薬品の効能効果

* 国立医薬品食品衛生研究所 : National Institute of Health Sciences

** 日本薬剤師研修センター : Japan Pharmacists Education Center

を標榜しないかぎり食品として扱われることになった。

ウコンの含有成分としては、黄色色素成分の curcuminoid 類(monodemethoxycurcumin(I), didemethoxycurcumin(II), curcumin(III))及びビサボラン型セスキテルペンの turmerone 類((ar-+)-turmerone(IV), β -turmerone(V), α -turmerone(VI))と curcumen 類 α -curcumene(VII), zingiberene(VIII), β -bisabolene(IX), β -sesquiphellandrene(X))などが知られている[2], [3], [4], [5], [6], [7].

近年、健康志向からくる自然食ブームにより、植物中の生理活性物質の作用を期待した食品など(いわゆる「健康食品」)の需要が年々増加し、ウコンを含有する健康食品も数多く売られている。その背景には、I に肝炎やガンを予防する効果が認められるという報告等があるためと思われる[8], [9], [10], [11], [12], [13].

しかし、いわゆるウコンを始めとするクルクマ属(*Curcuma*属)には、*C. aromatica* Salisb. (いわゆる「ハルウコン」)、*C. xanthorrhiz* Roxb. (いわゆる「クスリウコン」)などの類似種があり、これらの類似種が混同されて健康食品等に利用されているものと思われる。

そこで、栽培された*Curcuma*属の代表的な6種について、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、ガスクロマトグラフィー(GC)及びガスクロマトグラフィー-質量分析法(GC-MS)による成分分析を行い、含有成分及び成分組成による*Curcuma*属の種の推定を試みた。

更に、ウコン等を主原料とする健康食品や医薬品製造用原料のウコンについてもHPLC、GC及びGC-MSによる分析を行い、使用されている*Curcuma*属の種の推定を行ったので報告する。

実験の部

1 試料

(1) 栽培植物

国立医薬品食品衛生研究所種子島薬用植物栽培試験場で栽培(5月採取)された植物の6種を用いた。

ウコン I系: *C. longa* L.(インドネシア系統)

ウコン T系: *C. longa* L.(種子島系統)

ハルウコン: *C. aromatica* Salisb.

クスリウコン: *C. xanthorrhiz* Roxb.

ガジュツ: *C. zedoaria* Roscoe

C. petiolata Roxb.

(2) 市販品等

- ① 健康食品等: 国内で販売されていた粉末、錠剤、お茶等16品目及び外国品として入手したカンボジア産2品目
- ② 医薬品製造用原料: 医薬品製造用として販売されていたウコンの6品目

2 試料の調整

- (1)栽培植物: 根茎を水洗、スライスし、室温で1ヶ月乾燥した後、粉碎機で粉末とし試料とした。
- (2)市販品等: 根茎はAの方法と同様に処理し、錠剤やその他は粉碎機で粉末とし試料とした。

3 試薬及び器材

メタノール及びアセトニトリルは片山化学工業(株)製の高速度液体クロマトグラフ用を、それ以外の試薬は試薬特級品を用いた。メンブランフィルターはADVANTEC社製クロマトディスク15A(15mm径, 0.45 μ m孔径)を使用した。カラムクロマト用シリカゲルはMerck社製のSilica gel 60(230mesh)を使用した。

4 標準化合物

(1) curcuminoid 類

I, II及びIIIは2の(1)で調整したウコンI系の根茎粉末をメタノールで抽出した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、ジエチルエーテルから再結晶した。I, II, IIIの構造式をChart 1に示した。

(2) turmerone 類

IV, V及びVIは2の(1)で調整したウコンI系の根茎粉末をn-ヘキサンで抽出後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製した。IV, V, VIの構造式をChart 2に示した。

(3) curcumene 類

VII, VIII, IX及びXは2の(1)で調整したウコンT系の根茎粉末をn-ヘキサンで抽出後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離精製した。VII, VIII, IX, Xの構造式をChart 2に示した。

5 装置

- (1) HPLC装置: HP-1100(Hewlett Packard社製)
- (2) GC装置: GC-3800(GL Sciences社製)
- (3) GC-MS装置: JMS-AX505(JEOL社製)

6 分析条件

(1) HPLC

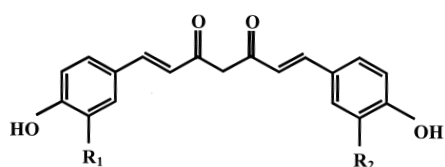
カラム; YMC-Pack ODS-AM 302(4.6mm I.D. \times 150mm), 移動相; CH₃CN: 0.1% H₃PO₄(50:50), 流速; 1mL/min, カラム温度; 40 $^{\circ}$ C, 注入量; 10 μ L, 検出器; 420nm

(2) GC

カラム; DB-1(30m \times 0.25mm I.D.(膜厚0.25 μ m), J&W社製), 注入口温度; 200 $^{\circ}$ C, 検出器温度; 300 $^{\circ}$ C, カラム温度; 150 $^{\circ}$ C(2 min), 150-300 $^{\circ}$ C(10 $^{\circ}$ C/min), キャリアーガス; He(1 mL/min), 注入方法; スプリット(100:1), 注入量; 1 μ L, 検出器; FID

(3) GC-MS

カラム; DB-1(30m \times 0.25mm I.D.(膜厚0.25 μ m), J&W社製),



	R ₁	R ₂
I :	H	H
II :	OCH ₃	H
III :	OCH ₃	OCH ₃

(Chart 1)

注入口温度;200℃, カラム温度:50℃-300℃(10℃/min), キャリアーガス;He(1 mL/min), 注入方法;スプリット(100:1), 注入量;1 μL, イオン化電圧;70eV

7 HPLCによるcurcuminoid類 (I, II, III) の分析

標準溶液: 3の(1)で得られた標準化合物の約20mgを精密に量り, メタノールを加え溶解し, さらにメタノールで正確に20mLとし, これを2,5, 10及び20倍にそれぞれ希釈したものを標準溶液とした。

試料溶液: 試料の約65mgを精密に量り, それにメタノール20mLを加え, 時々振り混ぜながら30分間超音波抽出を行った後, メタノールを加え正確に25mLとした。この液をメンブランフィルターでろ過したものを試料溶液とした。

標準溶液および試料溶液のそれぞれ10 μLを正確にHPLCに注入し, 得られたクロマトグラムのピーク面積よりcurcuminoid類の含有量を求めた。

8 GCによるturmerone類 (IV, V, VI) 及びcurcumene類 (VII, VIII, IX, X) の分析

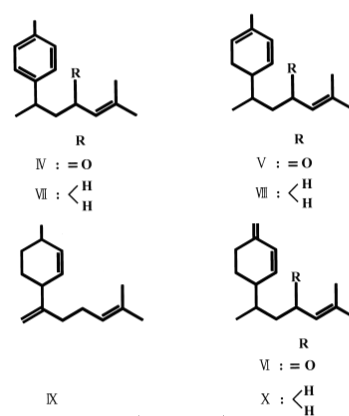
標準溶液: 3のBおよびcで得られた標準化合物の約65mgをそれぞれ精密に量り, n-ヘキサンを加え溶解し, さらにn-ヘキサンで正確に25mLとし, これを2, 5, 10倍にそれぞれ希釈したものを標準溶液とした。

試料溶液: 試料の約200mgを精密に量り, それにn-ヘキサン10mLを加え室温で15分間超音波抽出を行った後, 遠心分離(3,000rpm)し上澄液を試料溶液とした。

標準溶液および試料溶液のそれぞれ1 μLを正確にGCに注入し, 得られたクロマトグラムのピーク面積よりturmerone類及びcurcumene類の含有量を求めた。

9 GC-MSによる精油成分分析

7で得られた試料溶液の1μLをGC-MSに注入し, 得られたクロマトグラムの各ピークのスペクトルデータとGC-MSのライブラリーデータとを比較し, 精油成分の同定を試みた。



(Chart 2)

結果及び考察

1 栽培植物の成分分析

代表的な *Curcuma* 属の主な成分とその含有量を明らかにするため, 国立医薬品食品衛生研究所種子島薬用植物栽培試験場で栽培された植物(ウコン I系, ウコン T系, ハルウコン, クスリウコン, ガジュツ及び *C. petiolata* Roxb.)の6種についてHPLC及びGC-MSによる成分分析を試みた。

その結果, HPLC及びGC-MSのクロマトグラムをFig.1及びFig.3に示すように, *Curcuma* 属の種により異なったクロマトグラムパターンが得られ, 特徴的な成分が含有されていた。特に, ウコンの主成分のcurcuminoid類(I,II,III)及びピサボラン型セスキテルペンのturmerone類(IV, V, VI), curcumene類(VII, VIII, IX, X)の含有量及びその成分組成が *Curcuma* 属の種を推定する指標になると考えられたので, これらの成分をHPLC及びGCを用いて定量分析を行うことにした。

HPLC及びGCクロマトグラムをFig.1及びFig.2に, HPLC及びGCによる定量値と推定された種をTable Iに示す。

ウコン I系は, HPLC及びGC分析で特徴的なクロマトグラムパターンを示し, curcuminoid類を50mg/g, turmerone類を60mg/g及びcurcumene類を7.3mg/g含有している。curcuminoid類中ではIIIの含有量が最も多く, 次いでI, IIの順であった。

Turmerone類では, Vが最も多く, 次いでVI, IVの順であった。curcumene類では, VIIIが最も多く, 次いでX, VII, IXの順であった。

ウコン T系は, HPLC及びGC分析でウコン I系と異なったクロマトグラムパターンを示し, curcuminoid類の含有量は13mg/g, turmerone類は23mg/gで, それぞれウコン I系の約1/3, 1/4であったが, curcumene類が59.7mg/gで, VIII, Xなどの含有量がウコン I系に比べてはるかに高かった。Curcuminoid類の中ではIIIが最も多く含まれ, ウコン I系とは異なりII, Iの順であった。

ハルウコンは, HPLC分析で, curcuminoid類の含有量

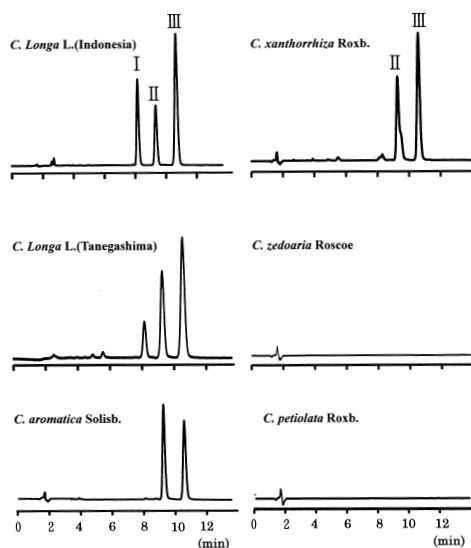


Fig. 1 HPLC Chromatograms of the Methanol Extract of Various Cultivated Plants

I: didemethoxycurcumin II: monodemethoxycurcumin
III: curcumin

HPLC condition

column: YMC-Pack ODS-AM302(4.6ID. ×150 mm, 5 μm,120A),
column temp.: 40°C, mobile phase: CH₃CN: 0.1% H₃PO₄ (50:50),
flow rate: 1mL/min, detector: 420nm, injection volume: 10 μL

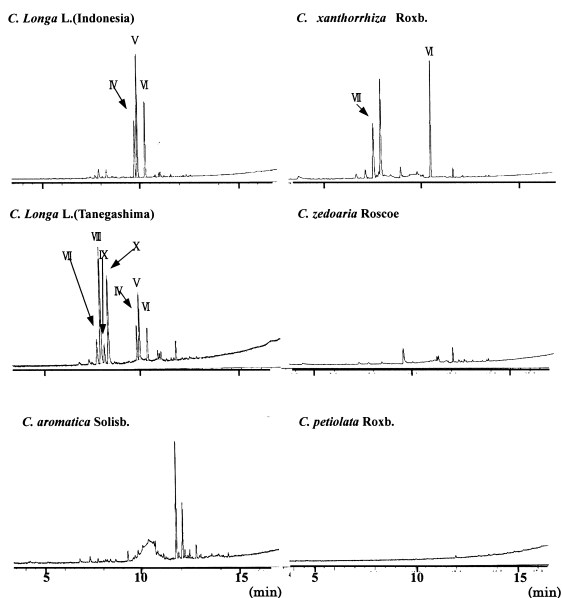


Fig. 2 GC Chromatograms of the Hexane Extracts of Various Cultivated Plants

IV:ar-(+)-turmerone V:α-turmerone VI:β-turmerone
VII:α-curcumene VIII:zingiberene IX:β-bisabolene
X:β-sesquiphellandrene

GC-MS Condition

column: DB-1 fused silica capillary(30m ×0.25mm I.D., film thickness 0.25 μm, J&W SCIENTIFIC), carrier gas:He(1mL/min), injection temp.: 200°C, injection port: split injection(100:1), column temp.: Programmed 2min at 150°C,150-300°C(10°C/min), injection Volume :1 μL, detector: FID

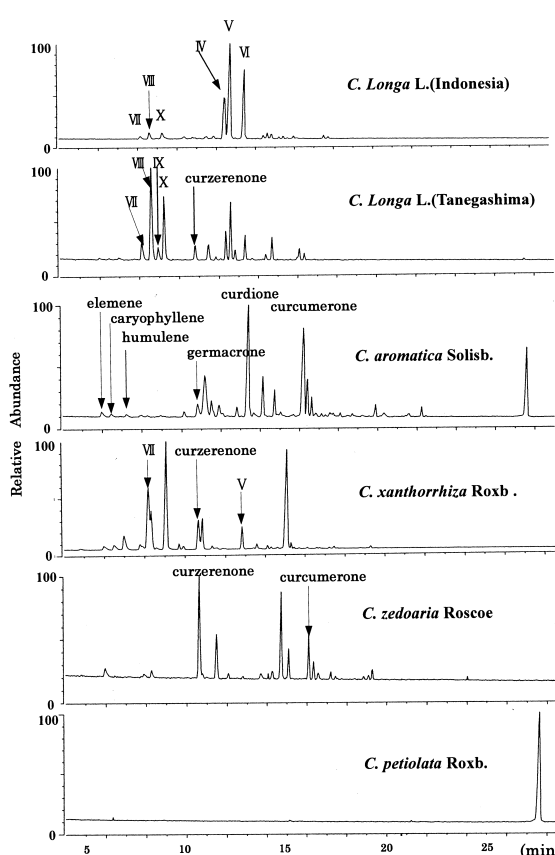


Fig. 3 GC-MS Chromatograms of the Hexane Extracts of Various Cultivated Plants

IV:ar-(+)-turmerone V:α-turmerone VI:β-turmerone
VII:α-curcumene VIII:zingiberene IX:β-bisabolene
X:β-sesquiphellandrene

GC-MS Condition

column: DB-1 fused silica capillary(30m ×0.25mm I.D., film thickness 0.25 μm, J&W SCIENTIFIC), carrier gas: He(1mL/min), injection temp.: 200°C, injection port: split injection(100:1), column temp.: 50-300°C (10°C/min), ionization Volt: 70eV, injection volume: 1 μL

Table I Contents(mg/g) of Curcuminoids, Turmerones and Curcumenes in Various Cultivated Plants

	curcuminoids			turmerones			curcumenes						
	I	II	III	Total	IV	V	VI	Total	VII	VIII	IX	X	Total
<i>C. longa</i> (Indonesia)	15.2	12.6	31.3	59.0	14.2	29.3	16.6	60.1	1.0	3.4	0.5	2.4	7.3
<i>C. longa</i> (Tanegashima)	1.4	4.4	6.9	12.7	6.9	11.1	5.2	23.2	8.9	26.7	4.1	20.4	59.7
<i>C. aromatica</i> Solisb.	tr	0.6	0.8	1.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>C. xanthorrhiza</i> Roxb.	tr	1.9	5.3	7.2	-	-	29.7	29.7	27.8	-	-	-	27.8
<i>C. zedoaria</i> Roscoe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>C. petiolata</i> Roxb.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

I: didemethoxycurcumin II: monodemethoxycurcumin III: curcumin
IV: ar-(+)-turmerone V: α-turmerone VI: β-turmerone
VII: α-curcumene VIII: zingiberene IX: β-bisabolene X: β-sesquiphellandrene
tr: trace (<0.1mg/g) -: not detected (<0.05mg/g)

が1.4mg/gと、ウコンI系の約1/40程度で、Iがほとんど含有されておらず、IIの含有量がIIIよりも高く、ウコンI系及びT系のいずれとも異なったクロマトグラムパターンを示した。GC分析では、turmerone類及びcurcumene類が認められなかったが、GC-MS分析における各ピークのマスマスペクトルを解析した結果、ピークのすべてを同定することはできなかったが、既知成分のcurdione, curcumerone, germacrone及びβ-elemeneと同定される精油成分[14], [15]が含まれ、特徴的なマスマクロマトグラムパターンを示した。

クスリウコンは、HPLC分析では、ウコンT系のクロマトグラムパターンに類似し、curcuminoid類が7.2mg/gとウコンT系の約3/5の含有量であり、Iがほとんど含有されなかった。GC分析では、Turmerone類のVI及びcurcumen類のVIIの保持時間に一致するピークが認められ、それぞれのピークはGC-MSで確認したところ、VI及びVIIのマスマスペクトルに一致した。VI及びVIIの含有量はそれぞれ29.7mg/g, 27.8mg/gであった。

クスリウコンのHPLC分析において、I, II及びIIIの各ピークにシヨルダーが認められ(Fig.1), 夾雑成分の混在が疑われたので分離条件を検討した。その結果、流速を0.7mL/minに変更することで、I, II, IIIと夾雑成分はベースライン分離し、分離後のI, II, IIIは標準品のUV

スペクトルに一致した。よって、クスリウコンのHPLCによる定量分析は流速を0.7mL/minの条件で行った。

ガジュツ及び*C. petiolata* Roxb.には、curcuminoid類のI, II, III, turmerone類のIV, V, VI及びcurcumen類のVII, VIII, IX, Xはいずれも含有されないが、やはり特徴的な精油成分が含有されていた(Fig.3)。

以上のことから、curcuminoid類(I, II, III), turmerone類(IV, V, VI)及びcurcumen類(VII, VIII, IX, X)は含有量及びその成分組成に特徴のあることが認められ、*Curcuma*の種を推定するための指標成分になることが明らかになった。

これらの成分のHPLC及びGCによる定量分析及びGC-MSの精油成分の分析を行うことで、*Curcuma*属の種の推定が可能であった。

2 健康食品等に使用されている*Curcuma*属の推定

(1) 健康食品

栽培植物の成分分析の場合と同様に、HPLC, GCによるcurcuminoid類, turmerone類, curcumen類の定量分析及び、GC-MSによる精油成分の分析を行い、健康食品等に使用されている*Curcuma*属の種を推定した。

GC及びHPLC分析による定量値と推定された*Curcuma*の種並びに原材料名などの表示も合わせてTableIIに示す。

Table II Estimated *Curcuma* and Contents(mg/g) of Curcuminoids, Turmerones, Curcumenes in Health Foods

Sample No.	Indication		curcuminoids				turmerones				curcumenes				Estimated <i>Curcuma</i>	
	Raw Material	Components/other Indication	I	II	III	Total	IV	V	VI	Total	VII	VIII	IX	X		Total
1			—	0.2	0.3	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<i>C. aromatica</i> Salisb
2			—	0.2	0.3	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<i>C. aromatica</i> Salisb
3	<i>Ukon</i>		—	tr	0.3	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<i>C. aromatica</i> Salisb
	<i>Gajyutu</i>															
4	<i>Haru-Ukon</i>		—	0.2	0.5	0.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<i>C. aromatica</i> Salisb
5	<i>Haru-Ukon</i>	Curcumin 1.1g/kg	—	0.1	0.3	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<i>C. aromatica</i> Salisb
6	<i>Ukon</i>	Curucuma domestica	0.1	1.3	1.0	2.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<i>C. aromatica</i> Salisb
		Curcumin·Turmerone														<i>C. zedoaria</i> Roscoe
		Zingiberene														
7	<i>kyouou-Powder</i>		tr	0.8	2.5	3.3	—	—	7.8	7.8	0.3	—	—	—	0.3	<i>C. xanthorrhiz</i> Roxb.
	<i>Gajyutu-Powder</i>															
8	<i>kyouou-Powder</i>		0.6	2.3	7.3	10.2	—	—	14.8	14.8	2.0	—	—	—	2.0	<i>C. xanthorrhiz</i> Roxb.
9	<i>Ukon</i>	Curcumin 4.7g/kg	0.3	0.5	3.3	4.1	4.4	4.5	3.0	11.9	3.0	4.4	1.0	5.4	13.8	<i>C. longa</i> .(Tanegashima)
10	<i>Haru-Ukon</i>		0.4	0.7	2.5	3.6	5.4	9.4	4.5	19.3	3.0	14.4	2.0	10.9	30.3	<i>C. longa</i> .(Tanegashima)
11	<i>Haru-Ukon</i>	Curcumin·Turmerone	2.8	3.3	8.8	14.9	7.4	4.4	4.9	16.7	tr	tr	—	0.2	0.2	<i>C. longa</i> .(Indonesia)
		Curcumene·Curcumole														
		Camphor·Elemene														
12	<i>Haru-Ukon</i>	Curcumin·Turmerone	2.9	3.4	8.9	15.2	6.7	3.8	4.3	14.8	—	—	—	—	—	<i>C. longa</i> .(Indonesia)
		Curcumene·Curcumole														
		Camphor·Elemene														
13	<i>Ukon</i>	<i>Curucuma longa</i> Linne	4.3	5.4	13.8	23.5	7.7	7.3	6.3	21.3	0.4	1.0	—	1.0	2.4	<i>C. longa</i> .(Indonesia)
14			3.4	4.5	12.0	19.9	5.4	6.9	4.9	17.2	—	—	—	—	—	<i>C. longa</i> .(Indonesia)
15	<i>Violet-Ukon</i>		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<i>C. zedoaria</i> Roscoe
16	<i>Gajyutu</i>	Curcumin·Azulen·Curcolone	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<i>C. zedoaria</i> Roscoe
		Curcumenol·Camphene														
17	(Cambodian Spontaneous Plant)		34.5	26.9	55.9	117.3	28.9	49.8	27.9	106.6	2.5	5.0	1.0	7.0	15.5	<i>C. longa</i> .(Indonesia)
18	(Cambodian Cultivated Plant)		1.0	1.4	4.4	6.8	2.9	2.9	2.4	8.2	tr	tr	—	tr	—	<i>C. longa</i> .(Indonesia)

I :didemethoxycurcumin II:monodemethoxycurcumin III:curcumin
 IV:ar-(+)-turmerone V:α-turmerone VI:β-turmerone
 VII:α-curcumene VIII:zingiberene IX:β-bisabolene X:β-sesquiphellandrene
 tr: trace(0.1mg/g) —: not detected(<0.05mg/g)

推定結果と商品の原材料等の表示を比較検討したところ、実際に使用されていると推定された*Curcuma*属の種と商品の原材料名等の表示と一致しない製品が多かったため、その詳細について述べる。

No.2及びNo.3の商品は、ハルウコンが使用されていると推定されたが、商品名には秋ウコンあるいはウコンと表示されていた。また、No.3の商品にはガジュツの表示もあったが、ガジュツは検出されなかった。

No.6の商品は、HPLC分析の結果から、ウコンT系あるいはハルウコンが使用されていると推定されたが、No.1の商品のクロマトグラムパターンと一致したこと、turmerone類及びcurcumene類がまったく検出されないこと、GC-MSクロマトグラムパターンが栽培植物のハルウコンのパターンによく一致することから、ハルウコンが使用されているものと推定された。原材料名にはウコンと表示されていた。

また、GC-MS分析でハルウコンの成分に由来するピークに混じり、ガジュツの成分に由来すると思われるピークが検出され、表示はないもののガジュツが加えられているものと思われた。

No.7及び8の商品は、HPLCクロマトグラムがクスリウコンのパターンとよく一致すること、GC分析でturmerone類のⅥのみが検出されること、GC-MSクロマトグラムがクスリウコンと一致したことから、クスリウコンが使用されているものと推定された。原材料名にはハルウコンの別名のキョウオウ末が表示されていた。

また、No.7の商品にはガジュツの表示がされているが、GC-MS分析でガジュツに由来するピークは検出されなかった。

No.10の商品は、curcuminoid類のⅠ、Ⅱ、Ⅲの含有量と成分組成、curcumene類のⅦとⅨの含有量が高いことから、ウコンT系が使用されていると推定された。原材料名にはハルウコンの表示があった。

No.11及び12の商品は、ウコンI系が使用されていると推定された。原材料名にはハルウコンの表示があり、含有成分の欄には、ハルウコンには含有されないturmerone及びcurcumeneの表示がされていた。

No.16の商品は、GC-MSクロマトグラムパターンからガジュツが使用されていると推定された。原材料名にはガジュツの別名の紫ウコンが表示されていたが、含有成分の欄にはガジュツには含有されないⅠが表示されている。

以上のように、実際に使用されていると推定された*Curcuma*属の種と商品の原材料名等の表示と一致しない製品が16品目中8品目もあり、かなり混乱した使用実態であることがうかがえた。商品の原材料名等の表示に矛盾した箇所が見受けられ、曖昧な表示であることもわかった。

特に、ウコンとハルウコンは同一種と間違われて使用されているものと思われた。

この調査は平成11年に実施した結果であるが、最近では、ウコン及びハルウコンはそれぞれ別種として、適正な表示による販売が行われつつあるものと思われる。

なお、輸入販売の目的として国内に持ち込まれたカンボジア産の2品目は、ウコンI系と推定された。しかし、栽培されたNo.18は、自生のNo.17に比べ、curcuminoid類の含有量が極端に少ないにもかかわらず、試料粉末の色が鮮やかなオレンジ色であること、HPLC分析で4分過ぎの保持時間にⅠ、Ⅱ及びⅢとは異なるUVスペクトルを示すピークが認められることから精査したところ、このピークは、日本では食品添加物としての使用が禁止されているタール色素のオレンジⅡであると確認された。定量の結果、オレンジⅡの添加量は約0.6%であった。

オレンジⅡの添加理由としては、ウコンの根茎色が味の強い、いわゆる“orange yellow”のものが良品として取引されているためと思われる [16]。

B 医薬品製造用原料

医薬品製造用原料として販売されているウコンの6商品について、HPLC、GC及びGC-MSによる分析を行った。

その結果、curcuminoid類、turmerone類及びcurcumene類の定量値と、推定された種をTable IIIに示したように、医薬品製造用原料は、いずれもウコンI系が使用されていると推定された。

Table III Estimated *C. longa* and Contents(mg/g) of Curcuminoids, Turmerones, Curcumenes

Sample No.	curcuminoids			turmerones				curcumenes				Estimated <i>C. longa</i>		
	I	II	III	Total	IV	V	VI	Total	VII	VIII	IX		X	Total
1	4.4	4.3	7.2	15.9	5.9	16.0	7.9	29.8	3.2	15.0	2.2	9.9	30.3	Indonesia Tanegashima
2	5.1	5.6	14.0	24.7	8.2	11.6	7.7	27.5	0.4	0.9	-	1.1	2.4	Indonesia
3	5.0	5.2	17.5	28.7	8.7	11.1	7.6	27.4	0.4	0.8	-	1.0	2.2	Indonesia
4	2.8	3.6	9.7	16.1	5.1	7.2	4.7	17.0	-	0.7	-	0.7	1.4	Indonesia
5	6.9	7.9	19.0	33.7	9.6	13.7	8.7	32.0	0.7	1.3	-	1.4	3.4	Indonesia
6	3.1	3.4	9.1	15.4	5.8	7.3	4.9	18.0	0.4	0.7	-	0.8	1.9	Indonesia

I:didemethoxycurcumin II:monodemethoxycurcumin III:curcumin
 IV:ar-(+)-turmerone V:α-turmerone VI:β-turmerone
 VII:α-curcumene VIII:zingiberene IX:β-bisabolene X:β-sesquiphellandrene
 -: not detected (<0.05mg/g)

しかし、No.1の商品は、HPLCクロマトグラムパターンからウコンI系の使用が予想され、curcumene類の含有量及びその組成及びGC-MS分析でウコンT系に含有されるcurzerenoneのピークが認められることから、ウコンI系とT系とが混合されていると推定された。

上原らの報告によれば、市場に流通している生薬としてのウコンは、含有成分及びその成分組成により2つのタイプに大別されるとしており [17]、我々の結果を考えると、ウコンは主にI系及びT系の2つのタイプ

が日本に流通しているものと推察された。

文 献

ま と め

代表的な*Curcuma*属の主な成分とその含有量を明らかにするため、栽培された植物(ウコン I系, ウコン T系, ハルウコン, クスリウコン, ガジュツ及び*C. petiolata* Roxb.)の6種についてHPLC, GC及びGC-MSによる成分分析を試みた。

その結果, *Curcuma*属の種により特徴的な成分を含有していた。特に, ウコンの主成分のcurcuminoid類 (I, II, III) 及びsesquiterpenoidのturmerone類 (IV, V, VI), curcumene類 (VII, VIII, IX, X) は含有量及びその組成に特徴のあることが認められ, *Curcuma*の種を推定するための指標成分になることが明らかになった。

これらの成分のHPLC及びGCによる分析結果とGC-MSによる精油成分の分析結果を総合的に検討することで, *Curcuma*属の種の推定が可能であった。

健康食品及び医薬品製造用原料のウコンについてもHPLC, GC及びGC-MS分析を行い, 使用されている*Curcuma*属の種の推定を行なった。

その結果, 健康食品では, 表示と実際に使用されていると推定された*Curcuma*属の種と一致しない製品が16品目中8品目もあり, かなり混乱した使用実態であることがうかがえた。

特に, ウコンとハルウコンは同一種と間違われて使用されているものと思われた。

また, 商品の原材料名等の表示に曖昧な箇所が見受けられた。

原材料名に表示されていないガジュツが混合されている製品もあった。

医薬品製造用原料として販売されているウコンは, 1品目にウコン I系とT系が混合使用されていたが, 他はいずれもウコン I系が使用されていると推定された。

- [1] 厚生省薬務局審査第二課編, “日本薬局方外生薬規格1989”, 薬事日報社, 東京, 25,(1989)
- [2] 葵 一八, 鍋木紘一, 戸畑トモ子, 佐竹元吉, 黒柳 正典: 国立衛生試験所報告, 104, 124 (1986)
- [3] 黒柳正典, 名取信策, 薬誌, 90, 1467(1970)
- [4] A.C.Viasan, A.N.Menon, J.M.Rao, C.S.Narayanan, A.G.Mathew, *J.Food Sci. Technol.*, 26, 293(1989)
- [5] 美間博之, 薬誌, 79, 644(1959)
- [6] Y.Kiso, Y.Suzuki, Y.Oshima, H.Hikino, *Phytochemistry*, 22, 596(1983)
- [7] M.Oshiro, M.Kuroyanagi, A.Ueno, *Phytochemistry*, 29, 2201(1990)
- [8] Y.Nakamura, Y.Ohto, A.Murakami, T.Osawa & H.Ohigashi : *J.Cancer res.*, 89, 361(1998)
- [9] T.Osawa, Y.Sugiyama, M.Inayoshi & S.Kawakishi : *Biosci. Biotech. Biochem.*, 59(9) , 1609(1995)
- [10] 大澤俊彦: 化学と生物, 37(9), 616 (1999)
- [11] 西野輔翼: 第46回日本生薬学会講演要旨集, 40 (1999, 大阪)
- [12] 宮澤 陽, 仲川清隆, 浅井 明: 生物と化学, 38 (2), 104 (2000)
- [13] A.Asai, K.Nakazawa & T.Miyazawa : *Biosci. Biotech. Biochem.*, 63, 2118(1999)
- [14] M.Kuroyanagi, A.ueno, K.Ujiiie & S.Sato : *Chem. Pharm. Bull.*, 35(1) , 53 (1987)
- [15] H.Kojima, T.Yanai & A.Toyota : *Planta Med.*, 64, 380 (1998)
- [16] 武政三男, “スパイス百科辞典”, 三誘書房, 東京, 373(1981)
- [17] 上原真一, 安田一郎, 竹谷孝一, 糸川秀治: 生薬学雑誌, 46(1), 55 (1992)