

## 乾姜中Zingeroneの定量および市場品乾姜の産地特性について

奈女良 昭<sup>a,\*</sup>, 山本 豊<sup>b</sup>, 神田博史<sup>c</sup>

<sup>a</sup> 広島大学大学院医歯薬学総合研究科 <sup>b</sup> 株式会社 栃本天海堂 <sup>c</sup> 広島大学大学院医歯薬学総合研究科附属  
薬用植物園 <sup>d</sup> 安田女子大学薬学部

### Quantitative Analysis of Zingerone and Chromatographic Fingerprint Analysis of Pungents and Essential Oils in Processed Ginger

Akira Namera<sup>a,\*</sup>, Yutaka Yamamoto<sup>b</sup> and Hiroshi Kohda<sup>c,d</sup>

a) Department of Forensic Medicine, Graduate School of Biomedical Sciences, Hiroshima University, Kasumi 1-2-3, Minami-ku, Hiroshima 734-8551, Japan. b) Tochimoto Tenakido Co. Ltd., Oniya, Kaibara, Tamba, Hyogo 669-3315, Japan. c) Experimental Station of Medicinal Plants, Graduate School of Biomedical Sciences, Hiroshima University, Kasumi 1-2-3, Minami-ku, Hiroshima 734-8551, Japan. d) Department of Pharmacognosy, Faculty of Pharmacy, Yasuda Women's University Yasuhigashi 6-13-1, Asaminami-ku, Hiroshima 731-0153, Japan.

(Received August 17, 2011)

To evaluate processed ginger, analytical methods were developed for the simultaneous determination of [6]-gingerol, [6]-shogaol and zingerone with HPLC and GC. HPLC was suitable for the quantitative analysis; the contents of [6]-gingerol and [6]-shogaol were 0.09-0.32 and 0.13-0.30% in the processed ginger. In the processed ginger and the extract of Daikenchu-to, there was a small amount of zingerone (0.001-0.004%), which is said to be one of the main components in processed ginger. GC was suitable for the qualitative fingerprint analysis of terpenoids and pungents in the ginger, although [6]-gingerol was decomposed to zingerone in the injection port of GC and the quantitative result was not reflected. Further, diterpenoids were found in the processed ginger which was made in Japan. The productive area can be specified as a result.

**Keywords:** *Zingiber officinale* Roscoe; ginger; [6]-gingerol; [6]-shogaol; zingerone

近年、漢方薬の需要も急増して多くの臨床例に適用されているが、その効き目にばらつきのあることも指摘されている。個人差も去ることながら、漢方処方薬の薬効を考える際には各生薬および処方の来歴、つまり各時代においてどのような生薬が用いられ処方を構成していたかを把握することが重要である<sup>1)</sup>。また、基原植物の混乱や収穫時期の違いによる品質のばらつき、日本への伝来後に中国で用いられていた薬効や用法とは異なった使用法に改変されていることなど、多くの点に注意する必要がある。現在、流

通量の多い「大建中湯」や「補中益気湯」などに配合されている生姜と乾姜も混乱を来している生薬の一つであり、薬効と成分の両側面からの混乱の解決が望まれている<sup>2,3)</sup>。

両生薬ともショウガ *Zingiber officinale* Roscoe を基原とするが、日本で言う生姜と乾姜は、中国では新鮮なショウガと乾燥品を指し、日本と中国では生薬名と製品の異なることが指摘されている<sup>4,5)</sup>。また、漢方処方における使用面からは、生姜と乾姜とを区別して用いており、生薬が異なると期待される薬効も変わってくるのが推察

される。これらを解明する目的で、生姜や乾姜に含まれる成分と薬理作用との関連や生姜と乾姜中の[6]-gingerolと[6]-shogaolの含量比などが報告されている<sup>6-10)</sup>。また、加工調整法(修治)によって含有成分の変化することも報告されている<sup>11,12)</sup>。

現在、乾姜はショウガを蒸した後、乾燥して用いるとされているが、『薬種新製剤記』や『薬種重宝記』には製薬舗がショウガを蒸したり焙ったりして加熱乾燥し、さらには石灰をまぶすなどの処理を行い、乾姜として販売していたことが記されている。また、乾姜は「裏寒を去り、脾胃の陽を温める」などの体を温めるとされ、shogaol類が薬効の主成分であると考えられるが、zingeroneにも内蔵の血流増加や体を温める作用が報告されており<sup>13-15)</sup>、乾姜の品質評価には[6]-gingerolと[6]-shogaolとともにzingeroneも考慮する必要があると考える。生姜および乾姜の品質評価に際し、[6]-gingerolと[6]-shogaolの分析法は数多く報告されている<sup>16-21)</sup>が、zingeroneを加えた3種の同時分析法は認められないため、GC/MSおよびHPLC/MSによる検討を行った。また、産地による成分変化や大建中湯製剤中の乾姜由来成分(テルペノイドおよび辛味成分)についても検討した。

## 実験方法

### 1. 試料

栃本天海堂にて1991年10月から2009年9月に入手した中国産(雲南, 広東, 広西)乾姜6試料および日本産(千葉, 愛知)乾姜3試料, 2005年4月から2011年4月に入手した中国産(雲南, 貴州, 広西)生姜7試料および日本産(千葉, 静岡)生姜3試料を用いた。また、大建中湯製剤は市販のエキス製剤を用いた。

### 2. 試薬

(1) 標準品: [6]-gingerol および zingerone は Sigma-Aldrich 製, [6]-shogaol およびメチルオイゲノールは和光純薬工業(株)製を用いた。1,8-cineol,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene, decanal, geranial, geranyl acetate, curcumenone, zingiberene,  $\alpha$ -farnesene,  $\beta$ -sesquiphellandrene,  $\beta$ -bisaborene は、小川香料より譲渡された標準品を用いた。

(2) 標準溶液: 各標準品1mgを精密に秤取し、アセトニトリルを加えて1.0 mg/mLの標準溶液を調製した。

(3) その他の試薬: アセトニトリルは、和光純薬工業(株)

製 LC/MS 用試薬を用い、水は Simplicity UV 超純水製造装置(日本ミリポア製)により精製した超純水を用いた。その他の試薬は、すべて市販の試薬特級品を用いた。

### 3. 装置

高速液体クロマトグラフ/質量分析計はアジレント・テクノロジー製 LC-1100 システム(HPLC-DAD/MS)を、ガスクロマトグラフ/質量分析計はアジレント・テクノロジー製 6890GC/5973MSD を用いた。各々の分析条件は、下記に示すとおりである。

### 4. 分析条件

#### (HPLC 条件)

カラム	: Zorbax Eclipse C8 (2.1 mm ID×150 mm)
移動相	: A: ギ酸 (10 mM, pH 3), B: メタノール B; 10% (0→5 分), 10~90% (5→40 分, linear), 90% (40→45 分)
流量	: 0.2 mL/分
カラム温度	: 40°C
取込波長	: 210~350 nm
検出波長	: 230 nm ([6]-shogaol), 280 nm ([6]-gingerol, zingerone)
取込質量	: $m/z$ 50~600
注入量	: 5 $\mu$ L

#### (MS 条件)

イオン化法	: エレクトロスプレー法 (ポジティブモード)
ドライガス	: 窒素
ドライガス温度	: 350°C
ドライガス流量	: 13 L/分
ネブライザー圧	: 50 psi
キャピラリー電圧	: 2500 V
フラグメンター電圧	: 150 V
取込質量	: $m/z$ 50 to 700

#### (GC/MS 条件)

カラム	: HP-5MS (0.25 mm ID×30 m, 膜厚 0.25 $\mu$ m)
キャリアーガス	: ヘリウム
流量	: 1.0 mL/分
カラム温度	: 50°C (0→3 分), 50~280°C (20°C/分)
イオン化法	: 電子衝突法
イオン化電圧	: 70 eV
取込質量	: $m/z$ 50~500
注入量	: 1 $\mu$ L

## 5. HPLC/MS 用試料液の調製

試料を粉碎し 200 mg を精密に量り、メタノール 10 mL を加え 5 分間超音波処理した後、50°C で 30 分間加温した。冷後、上清を取りメタノールで 10 mL とし、0.45  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過し、HPLC/MS 用試料溶液とした。

## 6. GC/MS 用試料液の調製

試料を粉碎し 200 mg を精密に量り、酢酸エチル 10 mL を加え 5 分間超音波処理した後、50°C で 30 分間加温した。冷後、上清を硫酸ナトリウム (100 mg) で脱水、メチルオイゲノール (内部標準物質) を加えた後、酢酸エチルで 10 mL とし GC/MS 用試料溶液とした。

### 結果および考察

#### 1. HPLC/MS による辛味成分分析法の検討

##### 1-1. 定性

[6]-gingerol, [6]-shogaol, zingerone の同定は、200 ~ 350 nm での紫外部可視スペクトルと同時に EI-MS でのスペクトルパターンを比較して同定した。ピーク純度は、DAD 測定データを ChemStationR (アジレント・テクノロジー製) で純度検定した結果、それぞれのピークに他成分の混在はないと判断した。また MS 解析の結果、[6]-gingerol では、 $m/z$  177, 277 ( $[\text{M}+\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^+$ ), 317 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ) が、[6]-shogaol では、 $m/z$  137 ( $[\text{M}+\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{CHCOCH}_2]^+$ ), 277 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ), 299 ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ) が、zingerone では、 $m/z$  137 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ) が観察され、各々の化学構造を反映していることが確認され、文献値とも一致していた。

##### 1-2. 定量性

[6]-gingerol, [6]-shogaol および zingerone について定量性を検討したところ、いずれの成分についても 0.1  $\mu\text{g/mL}$  ~ 100  $\mu\text{g/mL}$  の間で濃度 (x) と面積値 (y) とに良好な直線性が認められた。[6]-gingerol は  $y = 8.3177x + 3.9816$ , [6]-shogaol は  $y = 8.214x + 3.2991$ , zingerone は  $y = 11.799x + 4.8031$  であり、相関係数 ( $r^2$ ) はいずれも 0.999 であった。濃度の異なる 3 種の溶液 (0.5, 5.0, 50  $\mu\text{g/mL}$ ,  $n=5$ ) を用いてばらつきを検討した結果、1.3 ~ 6.1% と再現性の高い結果が得られた。

##### 1-3. 抽出条件の検討

生姜および乾姜中の辛味成分の分析例は数多く見られるが、抽出条件の統一は見られない。本検討においても、乾姜の粉末をメタノール、エタノール、アセトン、酢酸エチル、塩化メチレンで抽出したが、大幅な抽出効率の差は認められなかった。

メタノール、エタノール、アセトン、酢酸エチル、塩化メチレンで抽出したが、大幅な抽出効率の差は認められなかった。その後の濃縮や再溶解の手間を省けると共に HPLC でのピーク分離に影響を与えないことから、本検討では抽出溶媒をメタノールとした。

#### 2. GC/MS による辛味成分分析法の検討

##### 2-1. 定性

[6]-gingerol, [6]-shogaol, zingerone の同定は、EI-MS でのスペクトルパターンを NIST ライブラリーと比較して同定した。[6]-gingerol では、 $m/z$  137, 294 ( $[\text{M}]^+$ ) が、[6]-shogaol では、 $m/z$  177, 276 ( $[\text{M}]^+$ ) が、zingerone では、 $m/z$  137, 194 ( $[\text{M}]^+$ ) が観察され、各々の化学構造を反映していることが確認され、文献値とも一致していた。

##### 2-2. 定量性

[6]-gingerol, [6]-shogaol および zingerone について定量性を検討したところ、zingerone については 0.5  $\mu\text{g/mL}$  ~ 50  $\mu\text{g/mL}$  の間で濃度 (x) と内部標準物質との面積比 (y) に直線性が認められ ( $y = 0.2477x - 0.3254$ ), 相関係数 ( $r^2$ ) は 0.997 であった。[6]-shogaol は、低濃度域では注入口やカラムなどへの吸着の影響で検出できなかったが、10  $\mu\text{g/mL}$  ~ 100  $\mu\text{g/mL}$  の間で濃度 (x) と面積比 (y) とに直線性が認められ ( $y = 0.2067x - 1.3293$ ), 相関係数 ( $r^2$ ) は 0.996 であった。[6]-gingerol も注入口やカラムなどへの吸着の影響で検出できなかったが、1  $\mu\text{g/mL}$  以上では注入口内で熱分解して zingerone となり、2 ~ 50  $\mu\text{g/mL}$  の範囲では、[6]-gingerol の濃度に比例して zingerone が検出された。50  $\mu\text{g/mL}$  以上では、熱分解しきれない [6]-gingerol が残存すると共に [6]-shogaol が検出された。この現象について Bartley ら<sup>22)</sup> も触れているが、GC/MS 分析では、本来含まれている zingerone や [6]-shogaol との区別が出来ず、定量には不向きであると判断した。

##### 2-3. 抽出条件の検討

生姜および乾姜中の辛味成分の分析例は数多く見られるが、抽出条件の統一は見られない。本検討においても、乾姜の粉末をメタノール、エタノール、アセトン、酢酸エチル、塩化メチレンで抽出したが、大幅な抽出効率の差は認められなかった。GC へは水分含量の少ない溶媒が望まれるため、本検討では抽出溶媒を酢酸エチルとした。また、精油成分分析では、ヘキサンを抽出溶媒として選択した。

## 2-4. zingerone の生成

鹿野らが, [6]-gingerol の安定性を検証しており, アルカリで加温することで[6]-gingerol が減少することを報告している<sup>7)</sup>が, 生成物や分解物についての記載はない. そこで同条件で[6]-gingerol と zingerone 量の挙動を確認した結果, アルカリ条件下において[6]-gingerol の減少とともに zingerone が増加していることが確認された. 乾姜調製過程での加熱によって[6]-gingerol から zingerone が生成されるような記載<sup>23-25)</sup>があるが, 加熱だけでは zingerone は生成されず, アルカリ条件下での加熱が不可欠であることが示唆される. 古書には「石灰をまぶして乾燥する」などのように, アルカリ処理を裏付ける記載もあるが, 現在では加熱処理のみのことが多いようで, zingerone 含量が低いとも推測される.

表1 市場品乾姜および生姜中の zingerone, [6]-gingerol, [6]-shogaol の含量

乾姜・ロット	入手年月	産地	zingerone	[6]-gingerol	[6]-shogaol
810-H241	1991年10月	中国・雲南	0.002	0.12	0.24
901-C241	1999年1月	中国・広東	0.002	0.09	0.20
0504C024101	2005年4月	中国・広西	0.004	0.11	0.17
P020506111	2005年6月	日本・千葉	0.001	0.06	0.16
P020301361	2006年1月	日本・愛知	0.001	0.32	0.13
0606C024101	2006年6月	中国・広西	0.002	0.11	0.20
P020709421	2007年9月	日本・愛知	0.002	0.29	0.13
0909C024101	2009年9月	中国・広西	0.003	0.18	0.19
0903C024101	2009年3月	中国・広西	0.002	0.11	0.20
生姜・ロット	入手年月	産地	zingerone	[6]-gingerol	[6]-shogaol
0504005801	2005年4月	日本・静岡	ND	0.60	0.040
0602C005801	2006年2月	中国・雲南	ND	0.45	0.060
0604C005801	2006年4月	中国・広西	ND	0.49	0.040
0612C005801	2006年12月	中国・貴州	ND	0.30	0.060
0701C005801	2007年1月	中国・雲南	ND	0.29	0.050
0712005801	2007年12月	日本・愛知	ND	0.60	0.050
1103C005802	2011年3月	中国・雲南	ND	0.56	0.028
1003C005801	2010年3月	中国・雲南	ND	0.54	0.030
0805C005801	2008年5月	中国・雲南	ND	0.56	0.039
1104005802	2011年4月	日本・愛知	ND	0.40	0.007

## 3. 市場品の分析

## 3-1. 辛味成分

市場品乾姜および生姜を HPLC-DAD/MS で分析して得られたクロマトグラムを示す (Fig. 1). また, 市場品乾姜および生姜中 [6]-gingerol, [6]-shogaol, zingerone の定量結果を表 1 に示す. 乾姜からは [6]-gingerol, [6]-shogaol とともに検出されたが, 中国産乾姜では [6]-shogaol 含量 > [6]-gingerol 含量, 日本産乾姜では [6]-gingerol 含量 > [6]-shogaol 含量の傾向であった. 栽培品種を吟味する必要もあるが, 各生産地での修治 (加熱

処理) 法の差を反映していると考えられ, [6]-gingerol と [6]-shogaol の含量比は生産地推測の一資料になると考えられる. 今後, さらに試料数を増やして詳細を検討する予定である. また, 乾姜の薬効成分として zingerone が挙げられているが, 乾姜中の zingerone 含量は 0.001~0.004% (乾燥重量) と予想以上に少なく, zingerone の生理活性を期待するのであれば, 修治法を改善する必要があると考える. 乾姜を配合している市販の漢方製剤 (大建中湯) を分析した結果 (Fig. 1.D), 乾姜の含有成分である

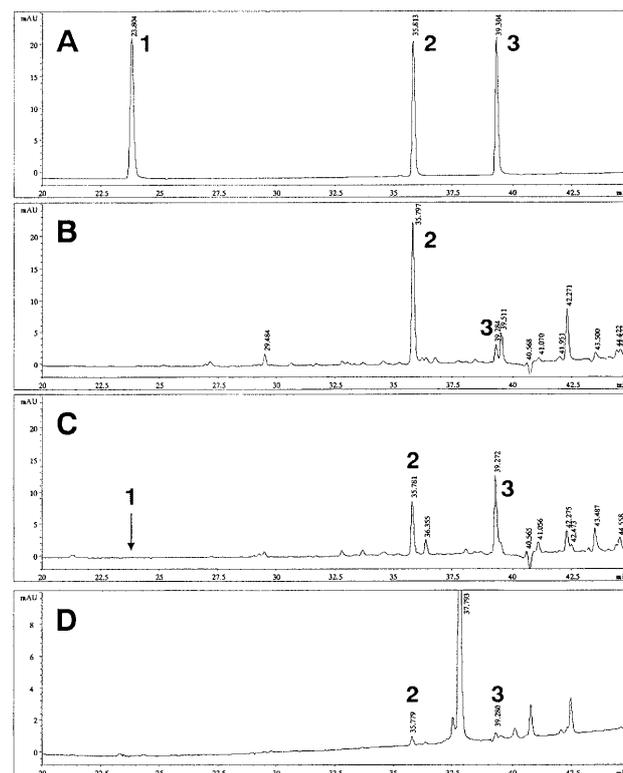


Fig. 1. Typical chromatograms of dried and produced ginger by HPLC-DAD/MS.

Monitoring wave length was 280 nm.

A: standar solution (5  $\mu$ g/mL), B: dried ginger, C: produced ginger, D: Daikenchu-to

1: zingerone, 2: [6]-gingerol, 3: [6]-shogaol

[6]-gingerol および [6]-shogaol が検出されたが, zingerone は微量であった.

Fig. 1. B および C で示した試料を GC/MS で分析して得られたクロマトグラムを示す (Fig. 2. A, C). [6]-gingerol が zingerone となり, 見かけ上 [6]-gingerol 含量が少なく, zingerone 含量が多くなる結果となった. 同じ現象は生姜においても認められ, 本来生姜に含まれていない zingerone が多量に含まれている結果を呈した. これまで

も zingerone は artifact である可能性が示唆されていたが、この結果から、GC/MS 分析の結果得られた zingerone は [6]-gingerol の artifact であることが確認され、これらの成分の正確な定量には、HPLC が適していると考えられる。

また、日本産乾姜および生姜には、中国産に見られないピークが観察された (Fig. 2. B, D. Arrow). 田部らは日本産 ショウガ に の み ジテルペン 8  $\beta$ , 17-epoxylabd-12-ene-15, 16-dial や galanolactone などが含有されていることを報告している<sup>26, 27)</sup>が、[M+H]<sup>+</sup> や GC/MS でのマスフラグメントパターンからこれらのジテルペンであると考えられ、これらの成分をマーカーとしてクロマトグラムのパターンを比較することで、乾姜および生姜の産地が推定できると考えられる。定量値などの詳細については、現在検討中である。

### 3-2. 精油成分

1, 8-cineol,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene, decanal, geranial, geranyl acetate, curcumene, zingiberene,  $\alpha$ -farnesene,  $\beta$ -sesquiphellandrene,  $\beta$ -bisaborene の含量を比較した結果、1, 8-cineol や  $\alpha$ -pinene などのモノテルペンに比べて zingiberene や  $\beta$ -sesquiphellandrene などのセスキテルペン量が多く含まれていた。辛味成分に比べ、乾姜と生姜で成分組成に大きな差は認められなかったが、乾姜ではモノテルペン量が少なく、加熱加工時に揮散したと推察される。また、漢方製剤 (大建中湯) を分析した結果、いずれの精油成分も微量であった。これも煎じる際に揮散したことが予想され、生薬含有成分の薬効と漢方製剤の効能とを結びつけるうえで成分の物性を考慮する必要のあることが示された。

### 結論

- 1) HPLC および GC による zingerone および乾姜の品質評価法を検討した。
- 2) [6]-gingerol, [6]-shogaol および zingerone の定量分析には、HPLC が適していた。
- 3) zingerone などの定量性には欠けるが、精油成分も含めたパターン分析を行うには GC/MS が適していた。
- 4) GC/MS 分析での成分パターンから産地の推定が可能と考えられた。
- 5) 乾姜の薬効成分の一つとされている zingerone は微量であり、大建中湯製剤中でも zingerone は微量であった。

本検討の結果得られた分析法や知見を活用することにより、乾姜などの生薬の品質評価や処方製剤の効き目に基づきのある現象を検証する一助となることが期待される。また、乾姜に含有されると言われる zingerone にも内蔵の血流増加や体の内部を温める作用が報告されているが、本検討の結果、微量であることが判明し、乾姜や大建中湯などの乾姜含有製剤と生姜の効能や使用法の違いに zingerone が関与しているかは疑問が残るところであり、今後更なる成分探索や薬効の解明が必要と考える。

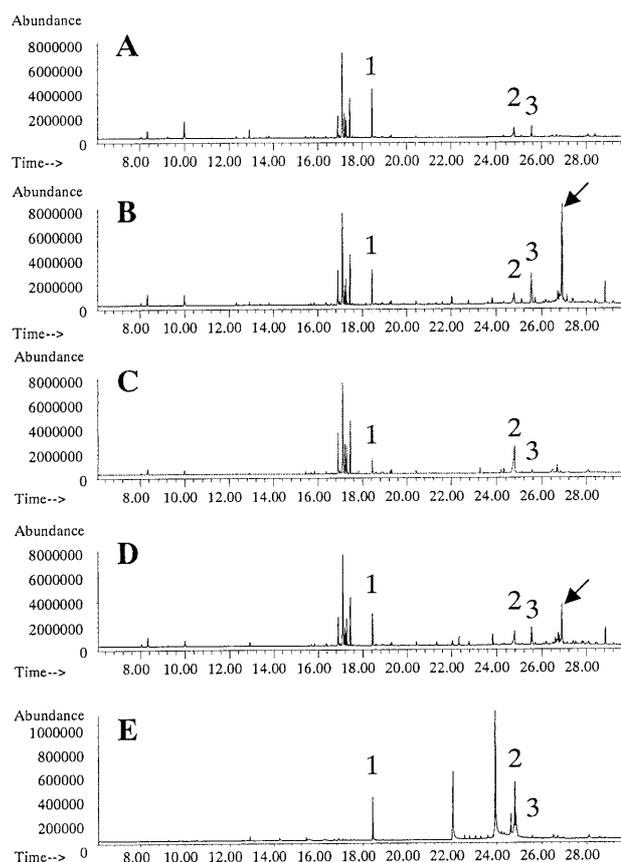


Fig. 2. Typical chromatograms of dried and produced ginger by GC/MS.

A: dried ginger (Chinese), B: dried ginger (Japanese), C: produced ginger (Chinese), D: produced ginger (Japanese), E: Daikenchu-to  
1: zingerone, 2: [6]-gingerol, 3: [6]-shogaol

### 謝辞

テルペン類の標準品を譲渡いただきました小川香料フレイグランス研究部の作田圭亮氏に深謝いたします。

### 引用文献

- 1) 布目慎勇, 佐々木博, 日本東洋医学雑誌, 50, 413-437

- (1999).
- 2) 高橋国海, 佐々木一郎, 日本東洋医学会誌, 30, 265-271 (1980).
  - 3) 西本和光, 現代東洋医学, 8, 62-67 (1987).
  - 4) 油田正樹, 現代東洋医学, 8, 45-50 (1987).
  - 5) 糸川秀治, 現代東洋医学, 14, 562-568 (1993).
  - 6) 木村郁子, 木村正康, 現代東洋医学, 14, 569-576 (1993).
  - 7) 鹿野美弘, 斉藤謙一, 櫻井徹朗, 印牧悟, 田部昌弘, 安田真宰穂, 生薬学雑誌, 40, 333-339 (1986).
  - 8) 鹿野美弘, 斉藤謙一, 田部昌弘, 安田真宰穂, 生薬学雑誌, 41, 277-281 (1987).
  - 9) Chrubasik S., Pittler M. H., Roufogalis B. D., *Phytomedicine*, 12, 684-701 (2005).
  - 10) Ali B. H., Blunden G., Tanira M. O., Nemmar A., *Food Chem. Toxicol.*, 46, 409-420 (2008).
  - 11) 吉川雅之, 畠山祥子, 茶谷展安, 西野由貴江, 山原條二, 薬学雑誌, 113, 307-315 (1993).
  - 12) 吉川雅之, 茶谷展安, 畠山祥子, 西野由貴江, 山原條二, 村上啓寿, 薬学雑誌, 113, 712-717 (1993).
  - 13) Kawada T., Sakabe S., Watanabe T., Yamamoto M., Iwai K., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 188, 229-233 (1988).
  - 14) 石見百江, 寺田澄玲, 砂原緑, 下岡里英, 島津孝, 日本栄養・食糧学雑誌, 56, 159-165 (2003).
  - 15) 島津孝, 石見百江, 肥満研究, 12, 76-79 (2006).
  - 16) 正田芳郎, 井上武久, 橋本圭二, 藤岡美千代, 白木佳代子, 薬学雑誌, 93, 318-321 (1973).
  - 17) He X., Bernart M. W., Lian L., Lin L., *J. Chromatogr. A*, 796, 327-334 (1998).
  - 18) Jolad S. D., Lantz R. C., Solyom A. M., Chen G. J., Bates R. B., Timmermann B. N., *Phytochemistry*, 65, 1937-1954 (2004).
  - 19) Jiang H., Solyom A. M., Timmermann B. N., Gang D. R., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 19, 2957-2964 (2005).
  - 20) Li X., Zhu Z., Wu Y., Chai Y., Zhang G., Lou Z, *Anal. Lett.*, 41, 1732-1741 (2008).
  - 21) Shao X., Lv L., Parks T., Wu H., Ho C., Sang S, *J. Agric. Food Chem.*, 58, 12608-12614 (2010).
  - 22) Connell D., Sutherland M. A., *Aust. J. Chem.*, 22, 1033-1043 (1969).
  - 23) 鹿野美弘, 現代東洋医学, 8, 51-56 (1987).
  - 24) Rehman R., Akram M., Akhtar N., Jabeen Q., Saeed T., Ali Shah S. M., Ahmed K., Shaheen G., Asif H. M., *J. Med. Plants Res.*, 5, 344-348 (2011).
  - 25) Bartley J. P., Jacobs A. L., *J. Sci. Food Agric.*, 80, 209-215 (2000).
  - 26) Kano Y., Tanabe M., Yasuda H., *Syoyakugaku Zasshi*, 44, 55-57 (1990).
  - 27) 田部昌弘, 安田真宰穂, 足立有美, 氏田国恵, 鹿野美弘, 生薬学雑誌, 46, 30-36 (1992).