ノート

アロエ含有食品中のバルバロイン含有量及びその安定性^{*1}

(平成9年3月29日受理)

安田 和男^{*2} 横山 敬子^{*2} 牛山 博文^{*2}
 小川 仁志^{*2} 川合 由華^{*2}

Barbaloin Content and Stability in Foods Containing Aloe

Kazuo YASUDA, Keiko YOKOYAMA, Hirofumi USHIYAMA,
 Hitoshi OGAWA and Yuka KAWAI

(The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health:
 3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169, Japan)

The barbaloin content in 15 products containing aloe, a so-called health food, was examined. The stability of barbaloin in liquefied products and the elution rates from dried leaves and tea-bag style products infused in hot water were also investigated.

The contents of barbaloin in granulated products, powdered products and dried leaves of aloe were 2.9~5.2, 5.0 and 3.7~4.2 mg/g, respectively. The contents of barbaloin in liquefied products decreased to less than 50% after storage for a month in a cold, dark place, although the pH remained acidic. When dried leaves were infused in hot water, most of the barbaloin was eluted into the water.

In the case of products containing large amounts of barbaloin, there is a possibility that 2~3 times the general standard intake of them might show a cathartic effect in comparison with the content of barbaloin in the official dose of pharmacopoeial aloe.

(Received March 29, 1997)

Key words: アロエ含有食品 food containing aloe; バルバロイン barbaloin; 下剤作用 cathartic effect; 高速液体クロマトグラフィー HPLC; 薄層クロマトグラフィー TLC; 局方アロエ pharmacopoeial aloe; キダチアロエ *Aloe arborescens* Miller; アロエベラ *Aloe barbadensis* Miller

緒 言

著者らは健康食品として市販されている多種多様の食品について、それらの安全性を評価する目的で、これまで種々の衛生学的調査を行い報告してきた^{1)~3)}。今回は最近、需要が増加しているアロエを原料とする粒状及び飲料製品等を選び、アロエの薬効成分として知られているバルバロインについて調査した。

アロエは古くから民間伝承薬として糖尿病、高血圧症、潰瘍、やけど及び便秘などに効果があるとして用いられてきた^{4),5)}。これらの効果については臨床的にも種々の研究が進み、その活性物質が明らかにされつつあ

る^{6)~12)}。それらのうちアントラキノン誘導体であるバルバロインは、アロエの持つ瀉下作用を示す主要成分である¹³⁾。その化学構造式を Fig. 1 に示した。

Fig. 1. Chemical structure of barbaloin

^{*1} 健康食品の衛生学的研究 (第4報)

^{*2} 東京都立衛生研究所: 〒169 東京都新宿区百人町 3-24-1

消費者のうち、アロエ含有食品に対し整腸作用や健胃作用を期待して利用する人々にとっては、適量のバルバロインを含む製品は健康美容食品的なイメージがあるものと思われる。しかし、胃腸の潰瘍や炎症に対しアロエの多糖体によると言われる^{6),7)} 治癒的効果を期待する人々にとっては、下剤作用を示すバルバロインは、副作用的効果を示す不要な成分となる。

いずれの場合も製品中にバルバロインが多量に含有されていると、消費者にとっては予想外の効果を受けることが考えられる。

そこで現在、健康食品として市販されているアロエ含有食品の品質を評価する目的で、製品中のバルバロインの含有量及びその安定性などの調査の他、バルバロイン含有量と摂取量を比較して下剤作用の発現の可能性についても考察したので報告する。

実験方法

1. 試料

都内デパートなどで健康食品として市販されていたアロエ含有食品のうち、乾燥葉製品（アロエ葉を長さ2～4 cmに細切り、乾燥させたもの）2試料、混合乾燥葉製品（アロエ及びウーロン茶の乾燥葉を混合させたもの）1試料、粒状製品（アロエの乾燥葉を粉末にし、直径約5 mm、高さ約5～7 mmに成型したもの）6試料、粉末状製品（アロエの乾燥葉を粉末にしたもの）1試料、ティーバッグ状製品（アロエ及び他の植物の乾燥葉を細切り、封入したもの）3試料及び液状製品（清涼飲料水のもの）2試料の計15試料を用いた。これらの使用法は製品の表示によれば、乾燥葉製品及びティーバッグ状製品は熱湯を注ぎ浸出あるいは煮出して飲用し、粒状及び粉末状製品は1日5粒程度あるいはスプーン1杯程度を摂取するようになっている。これら製品の原料であるアロエの種類は、製品に記載された表示には液状製品の1試料で「アロエベラ」の表示が見られたほかは、いずれも「キダチアロエ」の表示が見られた。

2. 試薬

バルバロイン標準溶液：バルバロイン（ナカライテスク（株）製、生薬試験用98.0%）をシュウ酸-メタノール溶液に溶解し、適宜、一定濃度として用いた。

アロエ：（株）小城忠治商店製、日本薬局方品

アロエ末：森川久薬品（株）製、日本薬局方品

アロイン：ナカライテスク（株）製

シュウ酸-メタノール溶液：シュウ酸0.02 gをメタノールに溶解して100 mLとした。

薄層クロマトグラフィー用プレート：HPTLC Fertigplatten Kieselgel 60（Merck社製）を用いた。

C₁₈ カートリッジ：Sep-Pak C₁₈ カートリッジ（Waters社製）を、あらかじめメタノール20 mL、次に水10 mLで洗浄後、使用した。

Fig. 2. HPLC Chromatograms of the extract of granulated product containing aloe
A: standard of barbaloin
B: extract of granulated product containing aloe

3. 装置

高速液体クロマトグラフ：（株）島津製作所製 LC-6 AD; フォトダイオードアレイ検出器：（株）島津製作所製 SPD-M6A

4. 試験溶液の調製

山本ら^{14),15)}の方法に準じた。

HPLC用試験溶液は試料約1 gを精ひょうし、シュウ酸-メタノール溶液50 mLを加えた後、超音波により10分間抽出した。上澄液をメンブランフィルター（0.45 μm）でろ過し、ろ液を試験溶液とした。

TLC用試験溶液は試料約1 gを精ひょうし、水50 mLを加えホモジナイズ後、遠心分離（4,000 rpm, 5分間）した。上澄液をC₁₈カートリッジに負荷し、水20 mLで洗浄後、シュウ酸-メタノール溶液2 mLで溶出したものを試験溶液とした。

5. HPLC条件

カラム：Inertsil ODS-2（4.6 mm i.d.×250 mm）

移動相：水-アセトニトリル-リン酸（80:18:1）

流速：1.5 mL/min; カラム温度：35℃

検出波長：358 nm

6. TLC条件

試験溶液5 μLをシリカゲル薄層プレートに塗布し、クロロホルム-メタノール-水（65:35:10）混液の下層を用いて展開した。プレートを風乾後、2 mol/L水酸化ナトリウムを噴霧し増蛍光した後、紫外線（365 nm）照射下でスポットの蛍光を観察し、同様に操作した局方アロエ、バルバロイン標準品及びキダチアロエ葉抽出物の蛍光スポットのR_f値及び色調と比較して判定した。

Table 1. Contents of Barbaloin in Foods Containing Aloe

Sample	No. of samples	Contents (mg/g)
Dried leaves product	2	3.7, 4.2
Mixed leaves product ^{a)}	1	0.47
Granulated product	6	2.9~5.2
Powdered product	1	5.0
Tea bag product ^{b)}	3	0.27~0.90
Liquefied product	2	ND, ND

ND; Not detected

^{a)} Mixture of dried leaves of aloe and oolong tea

^{b)} Dried leaves of aloe, oolong tea, *Eucommia ulmoides* (Totyuu) and *Coix lacryma-jobi* (Hatomugi) were put into a bag.

結果及び考察

1. HPLC によるバルバロインの定量

バルバロイン標準品及び試料の代表例として粒状製品抽出液の HPLC クロマトグラムを Fig. 2 に示した。

バルバロインは溶液中ではラセミ化を起し¹⁶⁾、非常に不安定であるが、シュウ酸を添加することにより安定化するため^{*3}、標準品の溶解及び試料の抽出にはシュウ酸-メタノール溶液を用いた。

試験溶液のクロマトグラム上における 17 分付近のピークについては、他の報告^{15)~18)}と同様の HPLC 分析条件下での結果と比較したところ、バルバロインとの相対保持時間及び存在比 (1:1) からバルバロインの異性体であるイソバルバロインと推察した。

HPLC により定量した各試料中のバルバロイン含有量を Table 1 に示した。「キダチアロエのみを原料とし、製造した」との表示がある粒状製品では 2.9~5.2 mg/g、粉末製品では 5.0 mg/g、乾燥葉製品では 3.7 及び 4.2 mg/g と、他の製品と比較して高い値を示した。アロエの他にウーロン茶も混合された乾燥葉製品では 0.47 mg/g 及びその他杜仲葉及びハトムギなどが混ったティーバッグ製品では 0.27~0.90 mg/g と低い値であった。液状製品は 2 試料とも「アロエの葉内部のゲル状部位を使用した」との表示のある製品で、バルバロインはいずれの試料でも検出しなかった。なお、液状製品のうちの 1 試料では原料アロエは「アロエベラ」であることが表示されていた。

また、HPLC クロマトグラム上で検出されたバルバロインのピークについて、フォトダイオードアレイ検出器を用い、紫外外部吸収スペクトルを観察した。バルバロインを検出した試料について紫外外部吸収スペクトルを測定したところ、いずれも 290 及び 360 nm 付近に極大波長が観察され、バルバロイン標準品のそれと一致し

Fig. 3. Absorption spectra of the extract of granulated product containing aloe

—: standard of barbaloin
----: extract of granulated product containing aloe

た。代表例として粒状製品の紫外外部吸収スペクトルを Fig. 3 に示した。

なお、局方アロエ中のバルバロイン含有量は 57 mg/g であった。

2. TLC による原料アロエの種類判別

山本ら¹⁹⁾はアロエ含有キャンディーに用いられたアロエ素材の種類を TLC クロマトグラムにより判別し、医薬品であるアロエ末 (又はアロイン) を素材として使用しているものがあつたことを報告している。

日本薬局方に収載されている「アロエ」及び「アロエ末」は、「主として *Aloe ferox* Miller 又はこれと *Aloe africana* Miller 又は *Aloe spicata* Baker との雑種の葉から得た液汁を乾燥したものあるいは粉末としたもの」とされている²⁰⁾。この「アロエ」は薬事法における「医薬品の範囲に関する基準」²¹⁾の中で「1-a その成分本質が専ら医薬品として使用されるもの」と判定されていることから、食品への利用は好ましくないと判断されている。一方、キダチアロエ (*Aloe arborescens* Miller) は薬事法では「2-a その成分本質が通常の食生活において

*3 嶋田康男, 山本邦彦, 今西俊恵: 日本生薬学会 35 年会要旨集 A-23 (1988)。

Table 2. Stability of Barbaloin in Liquefied Products Containing Aloe

Place of storage ^{a)}	Added ($\mu\text{g/g}$)	Found ($\mu\text{g/g}$)		Exude rate (%)
		Sample A ^{b)}	Sample B ^{c)}	
Light (room temperature)	50	ND	ND	0
	5	ND	ND	0
Dark (room temperature)	50	ND	1.8	3.6
	5	ND	ND	0
Cold (4°C) and dark	50	ND	24	48
	5	ND	1.9	38

ND: Not detected

^{a)} The period of storage was a month.^{b)} The pH was 7.4.^{c)} The pH was 4.2. **Fig. 4.** Thin-layer chromatograms of the extract of dried leaves and granulated product containing aloe

A: pharmacopoeial aloe

B: dried leaves product

C: granulated product

D: extract of *Aloe arborescens* Miller

E: standard of barbaloin

(a): blue fluorescence

(b): orange-yellow fluorescence

(c): blue-white fluorescence

Developing solvent: CHCl_3 -MeOH-water (65:35:10)

After development, the plate was air-dried, sprayed with 2 mol/L NaOH and fluorescent spots were detected UV light at 365 nm.

はアントラキノン類を含有しない葉内ゲル状部位が「2-a」として分類されており、最近、この部位を用いたヨーグルトやジュースなどの製品が多く市販されている。

そこで、今回試料としたアロエ含有食品について原料アロエの種類をTLCにより調査した。乾燥葉及び粒状製品抽出液のTLCクロマトグラムをFig. 4に示した。同時に、当所敷地内より採取したキダチアロエの全葉から得た抽出物についても試験した。

その結果、局方アロエでは $R_f=0.6$ 付近にバルバロインの橙黄色の蛍光スポットが認められ、隣接した付近にも特徴的なそれぞれ青色及び青白色に光るスポットが観察された。

キダチアロエ葉抽出物ではバルバロインの他に $R_f=0.80$ 及び 0.95 付近にスポットが見られた。乾燥葉及び粒状製品抽出液のクロマトグラムではキダチアロエ葉抽出物と同様のスポットが認められ、原料にはキダチアロエが使用されていることが分かった。

「原料にはアロエベラのゲル状部位を使用」と表示のある飲料製品ではバルバロインのスポットは認められなかった。

これら以外の試料ではいずれもバルバロインを検出し、TLCクロマトグラムにおけるその他のスポットもキダチアロエと同様のパターンを示し、局方品の「アロエ」あるいは「アロエ末」を原料に使用したものは見られなかった。

3. 飲料製品におけるバルバロインの安定性

今回調査した液状製品は、アロエの葉内部のゲル部分を用いた製品であったため、バルバロインを検出しなかったものと思われるが、最近、葉を皮ごと利用してバルバロインの効果を期待させた飲料製品も市販されるようになった。しかし、バルバロインは溶液状態ではかなり不安定である^{*3}ため、消費者が全部を飲み終わるまでにある程度の期間が経過した場合、製品中のバルバロインが消失している可能性も考えられる。そこで、飲料

食品の範囲と認められないもの」として食品としての認識は十分ではないが、直ちに医薬品には該当しないとされている。また、アロエベラ (*Aloe barbadensis* Miller)

Table 3. Exude Rate of Barbaloin in Foods Containing Aloe during Infusing in Hot Water

Sample	Volume of sample	Infusing condition	Exude rate (%)
Dried leaves product A	2 g	90°C, 300 mL, 5 min	75
Dried leaves product B	2 g	90°C, 300 mL, 5 min	90
Dried leaves product C	10 g	Boiling, 500 mL, 2 hr	67
Tea bag product	1 bag (5 g)	90°C, 1000 mL, 8 min	80

製品中のバルバロインの安定性を調査した。

2種の飲料製品(A及びB製品)に対しアロイン(バルバロイン含有量; 140 mg/g)をバルバロインとして50 µg/g及び5 µg/gの濃度となるように添加して、室内の明所(室温)、暗所(室温)及び冷暗所(冷蔵庫内, 4°C)の3か所に1か月間保存したときの、バルバロインの安定性をTable 2に示した。なお、A製品のpHは7.4、B製品のpHは4.2であった。

1か月後の含有量は、A製品の場合はいずれの添加量及び保存場所でもバルバロインは残存していなかった。B製品の場合は、室温の明所ではバルバロインは残存せず、暗所では50 µg/gの濃度の場合のみ3.6%が残存していた。冷暗所では5 µg/gの濃度の場合には38%の残存率であり、50 µg/gの場合でも48%と50%以下の残存率であった。このことから飲料製品中のバルバロインは、室温放置ではすみやかに減少すること、また、酸性状態の方が比較的安定であることが確認された。

4. 熱湯浸出によるバルバロインの挙動

乾燥葉製品あるいはティーバッグ製品は熱湯を注いで飲用するが、その場合、製品中に含まれるバルバロインがどの程度熱湯中へ溶出するかを調べた(Table 3)。浸出方法はそれぞれの製品に表示してある方法に従った。

乾燥葉A及びBの2製品について、それぞれ2gを試料として300 mLの熱湯に5分間浸出したところ、試料中のバルバロインの浸出率は75%及び90%と高い値を示した。次に、A製品について10gを煎じて飲む場合のように、500 mLの熱湯で2時間煮出し、100 mLになるまで煮つめたところ、浸出率は67%と若干低くなり、分解あるいは揮散したことも考えられる。

ティーバッグ状製品について、一袋を1Lの熱湯で8分間浸出したところ、一袋中のバルバロインの浸出率は80%であった。

これらの結果から、製品中のバルバロインの多くは熱湯へ溶出することが分かった。

5. アロエ含有食品及び局方アロエ中のバルバロイン含有量と摂取量の比較

局方アロエは「緩下薬として1回0.125~0.25 g, 1日1~3回服用する」とされており、その瀉下効果はバルバロイン含量に比例する^{13), 20)}。このことから、バルバロインを含むアロエ製品では摂取量によっては瀉下作

Table 4. Comparison of Contents of Barbaloin in Foods Containing Aloe and a Dose of Pharmacopoeial Aloe

Sample	Barbaloin	
	Contents (mg/g)	Dose (mg)
Granulated product	5.2	3.4 ^{a)}
Dried leaves product	3.7	2.3 ^{b)}
Pharmacopoeial aloe	57	7.1 ^{c)}

a) Total amount in 5 granules indicated as general standard intake for a day. The average weight of one granule was 0.13 g.

b) The amount in an exudate (100 mL) during infusing of sample (2 g) in 90°C water (300 mL) for 5 min. Exude rate of this sample was 90%.

c) The amount in a dose per once. A dose of the Japan Pharmacopoeia is 0.125~0.25 g/once.

用を示すことも考えられるため、製品を利用する際の摂取量及び局方アロエの服用量における両者のバルバロイン含有量を比較し、Table 4に示した。

バルバロイン含有量が5.2 mg/gと最も多かった粒状製品(一粒の平均重量; 0.13 g)の場合、製品に表示してある摂取目安量の5粒中には3.4 mgのバルバロインを含むことになる。一方、今回用いた局方アロエ(バルバロイン含有量; 57 mg/g)の場合、その一回の服用量(0.125 g)から換算するとバルバロインを7.1 mg摂取することになる。そこで、これらのバルバロイン量の比較から摂取目安量の約2倍の10~11粒を摂取すると、人によっては瀉下作用を示す恐れがある。

次に、バルバロイン含有量が3.7 mg/gであった乾燥葉製品を熱湯で浸出(2g→熱湯300 mL, 浸出率; 90%)した場合では、一杯(100 mL)当たり2.3 mgのバルバロインを含むことになり、前述のように局方アロエの服用量との比較から、この浸出液の3杯程度を飲むと人によっては、瀉下作用を示すことが考えられる。

これらの結果から、バルバロインを多く含む製品では一般的な摂取量の2~3倍量を摂取するだけで、瀉下作用を発現する量に達するものと推察された。

ま と め

アロエを素材とする健康食品5種15試料について、アロエの成分のうち瀉下作用を持つバルバロインの含有量及び飲料製品中での安定性、乾燥葉製品及びティーバッグ製品における熱湯浸出による挙動を調査した。

その結果、バルバロイン含有量は粒状製品で2.9~5.2 mg/g、粉末製品で5.0 mg/g及び乾燥葉製品で3.7及び4.2 mg/gと高い値が得られた。

飲料製品中のバルバロインは、酸性状態でも冷暗所での1か月放置で50%以下に減少していた。

乾燥葉製品を熱湯で浸出した場合、製品中のバルバロインは大部分が熱湯中へ溶出することが分かった。

また、製品中のバルバロイン含有量を局方アロエの服用量と比較したところ、バルバロインを多く含む製品では摂取目安量の2~3倍量を摂取するだけで、下剤の作用を示す可能性があることが分かった。

これらのことからアロエ含有食品を利用する消費者のために、摂取量に対する注意を促す表示をすることも必要と思われる。

文 献

- 1) 安田和男, 西島基弘, 斎藤和夫, 上村 尚, 井部明広, 永山敏廣, 牛山博文, 田端節子, 松本幸子, 直井家壽太, 二島太一郎: 食衛誌. **25**, 371~377 (1984).
- 2) 安田和男, 西島基弘, 斎藤和夫, 上村 尚, 井部明広, 永山敏廣, 牛山博文, 田端節子, 直井家壽太, 二島太一郎: 同上 **27**, 302~310 (1986).
- 3) 只野敬子, 安田和男, 牛山博文, 二島太一郎: 同上 **32**, 402~407 (1991).
- 4) 難波恒雄編: “原色和漢薬図鑑 (下)” p. 218~221 (1986) 保育社.
- 5) 刈米達夫, 木村康一監修: “薬用植物大事典” p. 23~24 (1966) 廣川書店.
- 6) 添田百枝: 東邦医会誌. **16**, 365~369 (1969).
- 7) Yagi, A., Makino, K., Nishioka, I., Kuchino, Y.: *Planta Med.* **31**, 17~20 (1971).
- 8) Hirata, T., Suga, T.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51**, 842~849 (1978).
- 9) Suzuki, I., Saito, H., Inoue, S., Migita, S., Takahashi, T.: *J. Biochem.* **85**, 163~171 (1979).
- 10) 亀山省司: フレグランスジャーナル **60**, 101~106 (1983).
- 11) Yamamoto, M., Sugiyama, K., Yokota, M., Maeda, Y., Nakagomi, K., Nakazawa, H.: 衛生化学 **39**, 395~400 (1993).
- 12) Yamamoto, M., Masui, T.: *Agric. Biol. Chem.* **55**, 1,627~1,629 (1991).
- 13) 石井康子, 谷澤久之, 池本長司, 滝野吉雄: 薬誌. **101**, 254~258 (1981).
- 14) 山本政利, 石川雅章, 増井俊夫: 静岡県衛生環境センター報告 **28**, 35~39 (1985).
- 15) Yamamoto, M., Ishikawa, M., Masui, T., Nakazawa, H., Kabasawa, Y.: *J. Assoc. Anal. Chem.* **68**, 493~494 (1985).
- 16) Grun, M., Franz, G.: *Pharmazie* **34**, 669~670 (1979).
- 17) Graf, E., Alexa, M.: *Planta Med.* **38**, 121~127 (1980).
- 18) Autenhoff, H., Graf, E., Eurisch, G., Alexa, M.: *Arch. Pharm. (Weinheim)* **313**, 113~120 (1980).
- 19) 山本政利, 石川雅章, 増井俊夫, 中澤裕之, 藤田昌彦, 中込和哉: 食衛誌. **26**, 600~604 (1985).
- 20) 日本公定書協会編: “第十二改正日本薬局方解説書” D-47~D-51 (1991) 廣川書店.
- 21) 厚生省薬務局監視指導課長通知: “無承認無許可医薬品の監視指導について” 昭和62年9月22日薬監第88号 (1987).