

び  $R_f$  値が等しい。(Fig. 14)

#### (24) ニンジン

展開距離を現行の 10 cm から 7 cm に変更する改正案を作成し、生薬等 (B) 委員会に提案した。

**確認試験案：**本品の粉末 2.0 g に水 10 mL 及び 1-ブタノール 10 mL を加え、15 分間振り混ぜた後、遠心分離し、上澄液を試料溶液とする。別に薄層クロマトグラフィー用ギンセノシド  $R_{g1}$  1 mg をメタノール 1 mL に溶かし、標準溶液とする。これらの液につき、薄層クロマトグラフィー〈2.03〉により試験を行う。試料溶液 5  $\mu$ L 及び標準溶液 2  $\mu$ L を薄層クロマトグラフィー用シリカゲルを用いて調製した薄層板にスポットする。次に酢酸エチル/メタノール/水混液(14:5:4)を展開溶媒として約 7 cm 展開した後、薄層板を風乾する。これに噴霧用バニリン・硫酸・エタノール試液を均等に噴霧し、105°C で 10 分間加熱するとき、試料溶液から得た数個のスポットのうち 1 個のスポットは、標準溶液から得たスポットと色調及び  $R_f$  値が等しい。(Fig. 9)

#### (25) ビンロウジ

現行の試料調製法が煩雑であり、スポット量も多すぎることから、簡便で夾雑物を効率よく除ける試料調製法に変更するとともに、展開距離を 7 cm とする改正案を作成し、生薬等 (B) 委員会に提案した。

**確認試験案：**本品の粉末 1.0 g に 0.01 mol/L 塩酸試液 5 mL 及び酢酸エチル 5 mL を加え、15 分間振り混ぜた後、遠心分離し、上層を取り除く。水層に水酸化ナトリウム試液 1 mL 及び酢酸エチル 5 mL を加え、15 分間振り混ぜた後、遠心分離し、上澄液を試料溶液とする。別に薄層クロマトグラフィー用アレコリン臭化水素酸塩 1 mg をメタノール 1 mL に溶かし、標準溶液とする。これらの液につき、薄層クロマトグラフィー〈2.03〉により試験を行う。試料溶液 5  $\mu$ L 及び標準溶液 1  $\mu$ L を薄層クロマトグラフィー用シリカゲルを用いて調製した薄層板にスポットする。次にアセトン/水/酢酸(100)混液(10:6:1)を展開溶媒として約 10 cm 展開した後、薄層板を風乾する。これにドラーゲンドルフ試液を均等に噴霧した後、亜硝酸ナトリウム試液を均等に噴霧するとき、試料溶液から得た数個のスポット

のうち 1 個のスポットは、標準溶液から得た褐色のスポット色調及び  $R_f$  値が等しい。このスポットは、風乾するとき、直ちに退色し、後に消失する。(Fig. 15)

#### (26) ボウフウ

指標成分(4'-*O*-グルコシル-5-*O*-メチルピサミノール)すぐ下に別のスポットが重なっている。このスポットが何かを含め、更に検討する必要がある。

#### (27) ボクソク

Wako 社製の TLC プレートを使用すると指標成分であるフラキシリンとスコポリンが分離しない。Merck 社製のプレートでも 7 cm の展開では両者の分離が悪いため、展開距離は 10 cm が必要である。

#### (28) リュウタン

展開距離を現行の 10 cm から 7 cm に変更する改正案を作成し、生薬等 (B) 委員会に提案した。

**確認試験案：**本品の粉末 0.5 g にメタノール 10 mL を加え、20 分間振り混ぜて、ろ過し、ろ液を試料溶液とする。別に薄層クロマトグラフィー用ゲンチオピクロシド 1 mg をメタノール 1 mL に溶かし、標準溶液とする。これらの液につき、薄層クロマトグラフィー〈2.03〉により試験を行う。試料溶液及び標準溶液 10  $\mu$ L ずつを薄層クロマトグラフィー用シリカゲル(蛍光剤入り)を用いて調製した薄層板にスポットする。次に酢酸エチル/エタノール(99.5)/水混液(8:2:1)を展開溶媒として約 7 cm 展開した後、薄層板を風乾する。これに紫外線(主波長 254 nm)を照射するとき、試料溶液から得た数個のスポットのうち 1 個のスポットは、標準溶液から得た暗紫色のスポットと色調及び  $R_f$  値が等しい。(Fig. 16)

#### (29) ローヤルゼリー

展開距離を現行の 10 cm から 7 cm に変更する改正案を作成し、生薬等 (B) 委員会に提案した。

**確認試験案：**本品の乾燥物 0.2 g に対応する量を取り、水 5 mL、希塩酸 1 mL 及びジエチルエーテル 10 mL を加えて、15 分間振り混ぜ、遠心分離する。ジエチルエーテル層を分取し、減圧で溶媒を留去した後、残留物をメタノール 5 mL に溶かし、試料溶液とする。別に薄層クロマトグラフィー用 10-ヒドロキシ-2-(*E*)-デセン酸 2 mg

をメタノール 1 mL に溶かし、標準溶液とする。これらの液につき、薄層クロマトグラフィー (2.03) により試験を行う。試料溶液及び標準溶液 20  $\mu$ L ずつを薄層クロマトグラフィー用シリカゲル(蛍光剤入り)を用いて調製した薄層板にスポットする。次に 1-プロパノール/アンモニア水(28)混液(7:3)を展開溶媒として約 7 cm 展開した後、薄層板を風乾する。これに紫外線(主波長 254 nm)を照射するとき、試料溶液から得たスポットは、標準溶液から得た暗紫色のスポットと色調及び  $R_f$  値が等しい。(Fig. 17)

#### 4. FHH の場での情報収集

Western Pacific Regional Forum for the Harmonization of Herbal Medicines (FHH) の第 9 回 Standing Committee Meeting が、2011 年 11 月 17-18 日に、ベトナムのハノイ市で開催された。この会議には、オーストラリア、中国、香港、日本、韓国、シンガポール、カナダ、ベトナム並びに WHO の代表が参加し、西太平洋地域内での生薬に関する国際調和をテーマに討議が行われた。セッションの概略を Table 2 に示す。会議では、各国/地域での生薬に関連する規制等の最新情報が発表され、質疑討論が行われた。日本からは、本研究班での検討をもとに提案され、日本薬局方に取り入れられた TLC による生薬の確認試験法の変更を含む、この 1 年での日本薬局方に関する変更点等が発表された。この会議は、日本と共通した多くの生薬を使用している中国、韓国、香港などの状況を把握し、これらの国々と協調して生薬を有効に利用して行く上で、非常に重要なものである。

#### D. 考察

薄層クロマトグラフィーは、特別な装置を必要とせず、簡便に行えることから、日本薬局方の生薬の確認試験として多用されている。本研究では、昨年度に引き続き生薬の確認試験を日常的に行っている生薬関連会社で行われた TLC による生薬の確認試験のクロマトグラムを基にして、現行の確認試験法の問題点を整理し、これを解決するための試験法の検討を行った。

今年度は前年度からの継続検討品目も含め 29

品目の生薬の TLC による確認試験並びに純度試験を検討し、19 品目の確認試験について、改正案を作成して日本薬局方原案審議委員会に提案した。しかし、今年度検討した品目の中には、問題点が指摘されたものの試験法の改正案の作成に至らなかった品目もある。これらの品目については、次年度も引き続き検討を行う予定である。

#### E. 結論

日本薬局方に規定されている薄層クロマトグラフィーによる生薬の確認試験について、代表的なクロマトグラムを画像データとして集積し、試験法の問題点を検討するために、生薬の確認試験を日常的に行っている生薬関連会社の担当者を中心とする研究班を組織し、データ収集を行うとともに、得られたクロマトグラムに基づいて、試験法の問題点並びにその解決法の検討を行った。今年度検討した 29 品目の生薬のうち、何らかの問題点が明らかになった生薬については、問題点を解決するための試験条件の変更を検討し、適切な改善策を見出せたものに関しては改正案を作成して、日本薬局方原案審議委員会生薬等 (B) 委員会に提案した。これらの改正案は、日本薬局方の信頼性の向上と日本で用いられる生薬の品質の確保に貢献することが期待される。

#### F. 研究発表

第十六改正日本薬局方、財団法人日本公定書協会編集、じほう、資料 pp11-16、資料 2「第十六改正日本薬局方医薬品各条生薬等の確認試験及び純度試験に規定されている薄層クロマトグラフィーの試験条件及び  $R_f$  値」

#### G. 知的財産権の出願・登録状況

なし

Table 1 指標成分のRf値		平均				局方記載
生薬名	溶媒系	M7	M10	W7	W10	標品
アカメガシワ	酢酸エチル/エタノール(95)/水混液(100:18:13)	0.47	0.47	0.47	0.47	ベルゲニン(0.5)
アカメガシワ*	酢酸エチル/エタノール(99.5)/水混液(100:17:13)	0.46	0.48	0.47	0.45	
アラビアゴム	アセトン/水混液(9:1)	0.22	0.23	0.26	0.28	D-ガラクトース
		0.28	0.28	0.30	0.31	L-アラビノース
		0.57	0.58	0.57	0.59	L-ラムノース
アロエ	酢酸エチル/アセトン/水/酢酸(100)混液(20:5:2:2)	0.30	0.30	0.32	0.33	バルバロイン
エンゴサク	メタノール/酢酸アンモニウム溶液(3→10)/酢酸(100)混液(20:1:1)	0.39	0.37	0.40	0.38	黄色の蛍光スポット(0.35)
		0.42	0.42	0.45	0.44	デヒドロコリダリン(0.4)
		0.64	0.64	0.64	0.61	ドラージェンドルフ, 褐色(0.6)
オウギ	酢酸エチル/メタノール/水(20:5:4)	0.33	0.32	0.35	0.36	アストラガロシドIV
オウギ(追試)	酢酸エチル/メタノール/水(20:5:4)	0.32	0.32	0.37	0.38	アストラガロシドIV
ガイヨウ	酢酸エチル/ヘキサン/酢酸(100)(20:10:1)	0.49	0.49	0.47	0.45	ウンベリフェロン*
		0.33	0.34	0.37	0.35	スコポレチン*
カッコウ	ヘキサン/アセトン混液(9:1)	0.44	0.41	0.47	0.44	0.4(赤色)
カッコウ(追試)	ヘキサン/アセトン混液(9:1)	0.40	-	0.45	-	0.4(赤色)
カクコン	酢酸エチル/メタノール/水(12:2:1)	0.35	0.36	0.37	0.37	プエラリン
カンキョウ	酢酸エチル/ヘキサン(1:1)	0.54	0.53	0.56	0.54	[6]-ショーガオール
キクカ	酢酸エチル/2-ブタノン/水/ギ酸混液(25:3:1:1)	0.65	0.67	0.68	0.71	ルテオリン
ゲンチアナ	酢酸エチル/エタノール(99.5)/水混液(8:2:1)	0.43	0.41	0.39	0.39	ゲンチオピクロシド
コウイ	2-ブタノン/水/酢酸(100)混液(3:1:1)	0.32	0.36	0.28	0.30	マルトース水和物
コウジン	酢酸エチル/メタノール/水(14:5:4)	0.45	0.44	0.48	0.49	ギンセンシドRg1
コウバイ	ヘキサン/アセトン混液(5:2)	0.40	0.40	0.42	0.40	0.3(青紫蛍光)
サイコ	酢酸エチル/エタノール(99.5)/水混液(8:2:0)	0.35	0.34	0.38	0.39	上側に近接した黄赤色スポット
		0.32	0.32	0.36	0.37	サイコサポニン <sup>a</sup>
シャクヤク	アセトン/酢酸エチル/酢酸(100)混液(10:10:1)	0.34	0.31	0.36	0.33	ペオニフロリン
センナ	1-プロパノール/酢酸エチル/水/酢酸(100)混液(40:40:30:1)	0.28	0.25	0.55	0.50	センノシドA
センブリ	酢酸エチル/1-プロパノール/水混液(6:4:3)	-	-	0.50	0.52	スウェルチアマリン
		0.51	0.53	0.50	0.54	
ダイオウ(確認試験)	1-プロパノール/酢酸エチル/水/酢酸(100)混液(40:40:30:1)	0.28	0.32	0.55	0.56	センノシドA
ダイオウ(確認試験)	酢酸エチル/メタノール/水混液(20:3:2)	0.31	0.31	0.39	0.40	レイン*
ダイオウ(純度試験)	酢酸エチル/2-ブタノン/ギ酸/水混液(10:7:1:1)	0.31	0.31	0.30	0.30	ラボンチシン*
チクセツニンジン	酢酸エチル/水/ギ酸(5:1:1)	0.37	0.40	0.40	0.42	チクセツサポニンIV
ニンジン	酢酸エチル/メタノール/水(14:5:4)	0.46	0.45	0.48	0.49	ギンセンシドRg1
ボウフウ	酢酸エチル/メタノール/水(10:2:1)	0.25	0.25	0.26	0.26	4'-O-グルコシル-5-O-メチルピサミノール
ボクソク	酢酸エチル/メタノール/水混液(7:2:1)	0.40	0.39	0.43	0.43	0.4付近に2個の連続スポット
		0.44	0.42	0.44	0.44	1つは希硫酸加熱後蛍光
リュウタン	酢酸エチル/エタノール(99.5)/水混液(8:2:1)	0.39	0.40	0.39	0.39	ゲンチオピクロシド
ローヤルゼリー	1-プロパノール/アンモニア水(28)混液(7:3)	0.51	0.50	0.53	0.52	ヒドロキシ-2-(E)-デセン酸
ウワウルシ	ギ酸エチル/水/ギ酸(8:1:1)	0.32	0.39	0.35	0.33	アルブチン
ピンロウジ(追試)	アセトン/水/酢酸(100)(10:6:1)	0.52	0.51	0.53	0.53	アレコリン臭化水素酸塩
ピンロウジ(変法)	アセトン/水/酢酸(100)(10:6:1)	0.50	0.50	0.50	0.52	

Table 2. FHH Standing Committee Meeting

Presentation of country/region report related to the latest development on herbal medicines	
WHO	Regional strategy for traditional medicine in the Western Pacific Region (2011-2020)
Australia	Regulation of herbal medicine in Australia
China	Compilation project of Chinese pharmacopoeia Volume 1 Edition 2015
Hong Kong	The latest regulatory control of herbal medicine
Japan	Pharmacopoeial topics on herbal medicines in Japan from 2010 to 2011
Korea	Recent Progress on the Regulation of herbal Medicine in Korea
Singapore	Country report – Singapore
Vietnam	Regulation of herbal medicine in Vietnam
Canada	Overview of post-market surveillance of natural health products in Canada
Report of Sub-committee I: Nomenclature and standardization	
Vietnam	Authentication of medicinal plants in Vietnam
Japan	Comparative studies on pharmacopoeial definitions, requirements and information for crude drugs among FHH member countries in 2007
Vietnam	Review of some issues in quality situation of herbal materials and traditional medicines currently circulating in Vietnam market
Report of Sub-committee II: Quality assurance and information	
Korea	Standardization of Rhei Rhizome
Vietnam	The research and development of new medicinal herbal products from Vietnamese herbs
Canada	Clinical trials regulations and risk-based approach site licensing for natural health products
Report of Sub-committee III: Adverse drug reaction	
China	Development of China pharmacovigilance
Hong Kong	Report the alert system for adulterated herbal medicines

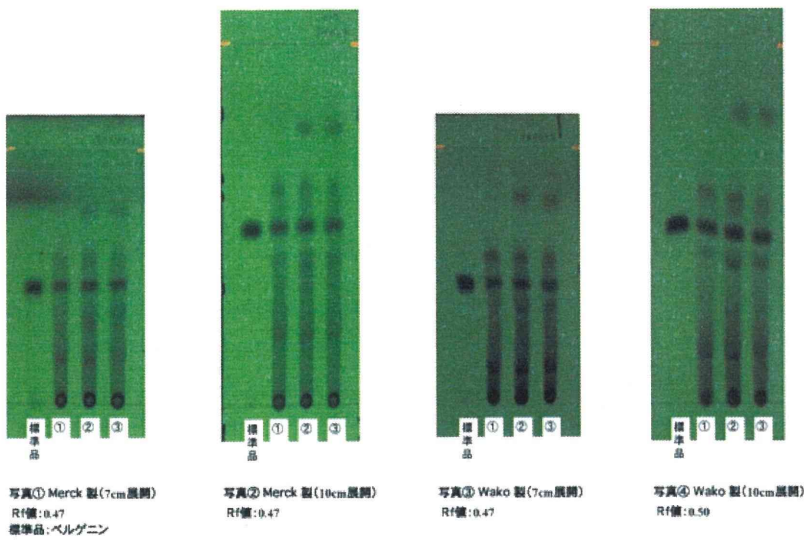


Fig. 1 アカメガシワのTLC

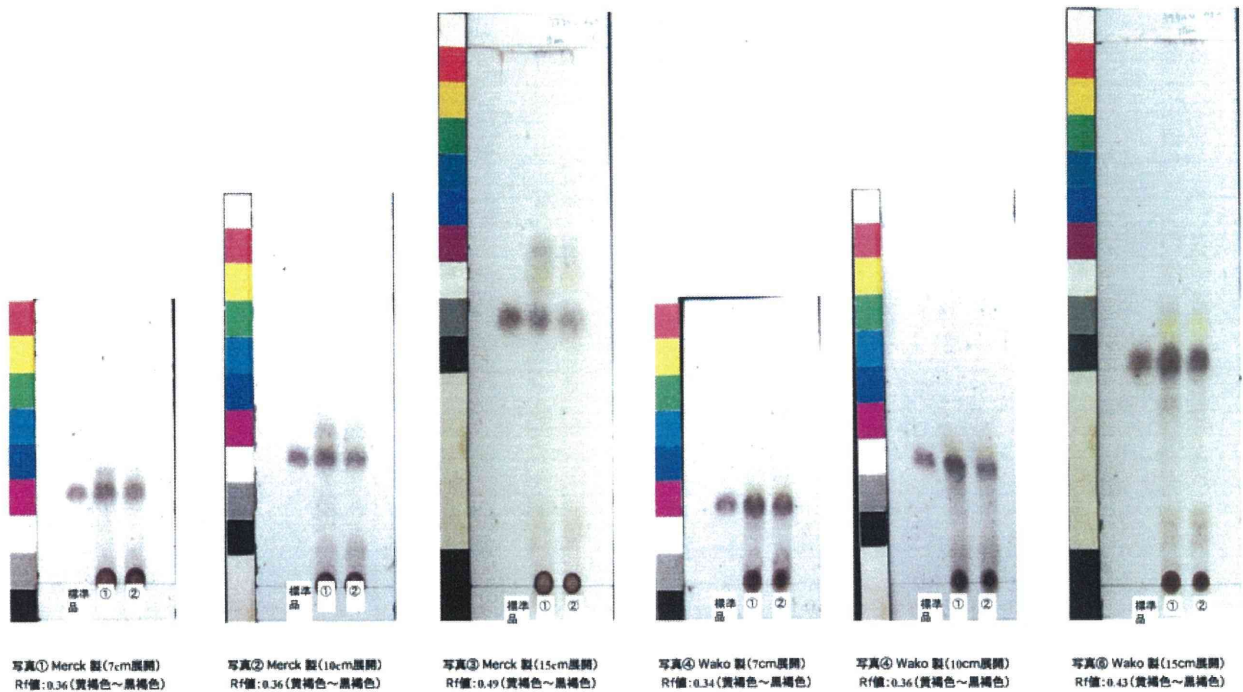
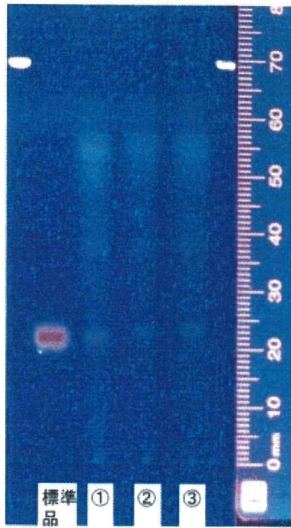


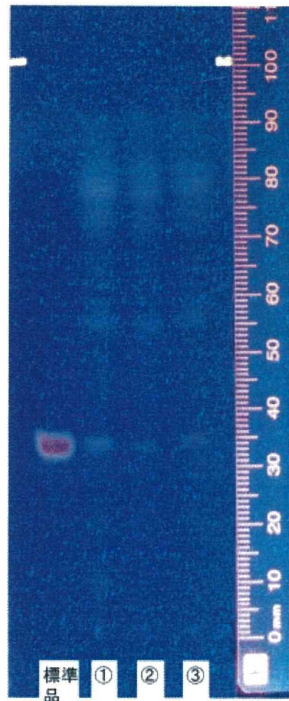
Fig. 2 ウワウルシのTLC



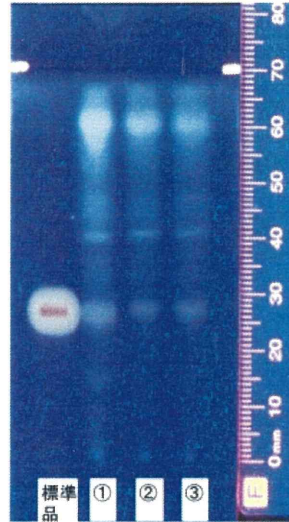
JP16



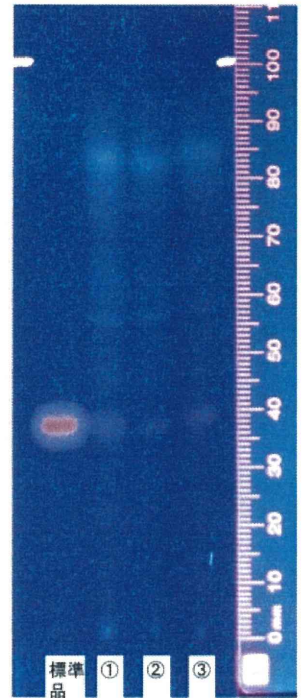
写真① Merck 製(7cm展開)  
Rf値:0.35



写真② Merck 製(10cm展開)  
Rf値:0.34

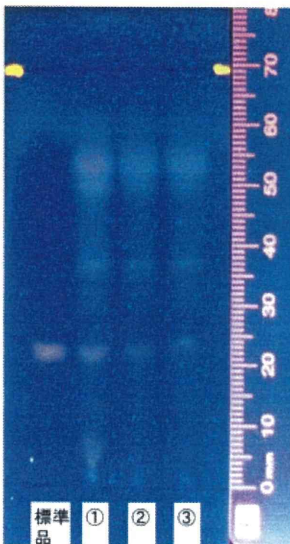


写真③ Wako 製(7cm展開)  
Rf値:0.38



写真④ Wako 製(10cm展開)  
Rf値:0.37

### 改正案

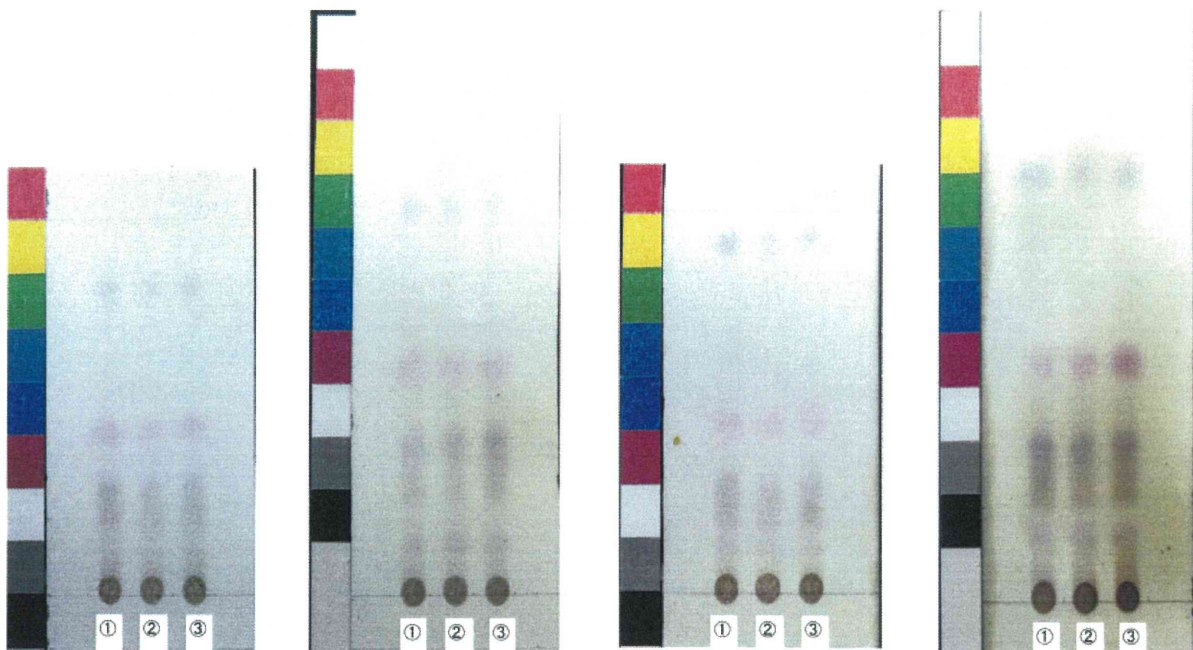


写真① Merck 製(7cm展開)  
Rf値:0.34(黄褐色)  
標準品:アストラガノシドV



写真② Wako 製(7cm展開)  
Rf値:0.38(黄褐色)

Fig. 3 オウギのTLC



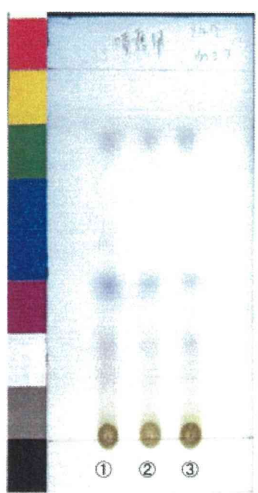
写真① Merck 製(7cm展開)  
Rf値:0.43(赤色)

写真② Merck 製(10cm展開)  
Rf値:0.42(赤色)

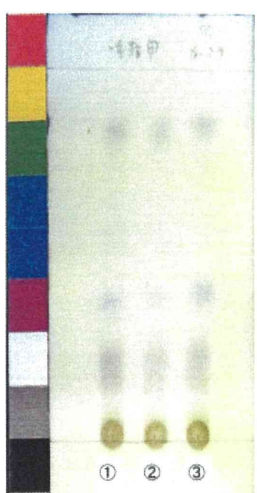
写真③ Wako 製(7cm展開)  
Rf値:0.45(赤色)

写真④ Wako 製(10cm展開)  
Rf値:0.44(赤色)

噴霧試薬変更(噴霧用バニリン・硫酸・エタノール試液)



写真① Merck 製(7cm展開)  
Rf値:0.41(青紫色)



写真③ Wako 製(7cm展開)  
Rf値:0.40(青紫色)

Fig. 4 カッコウのTLC



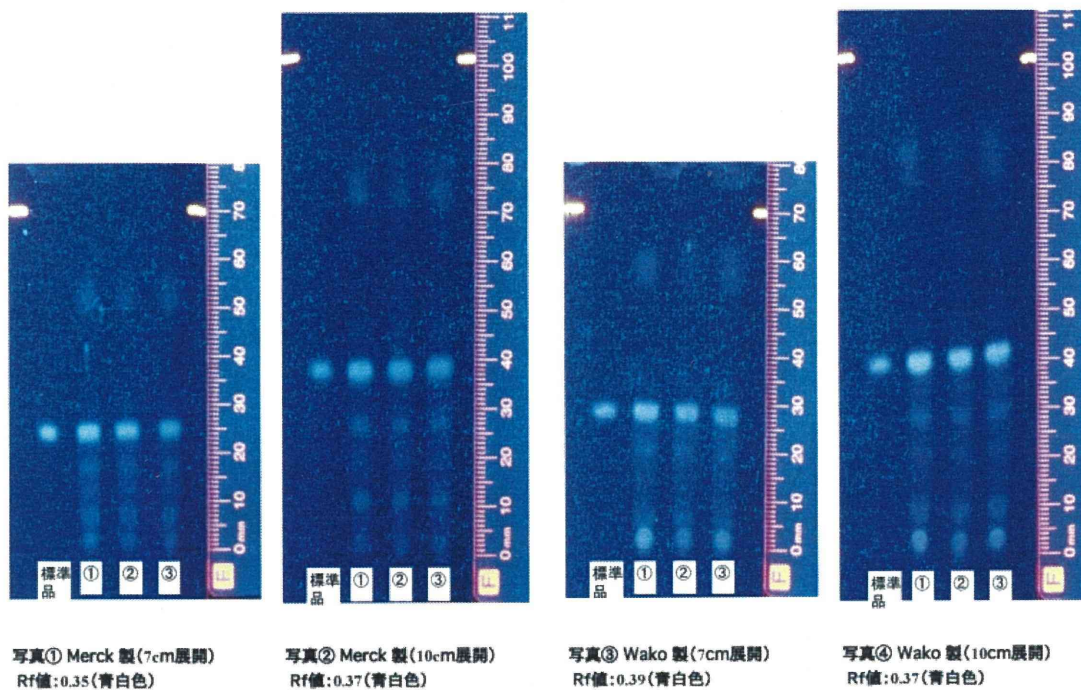


Fig. 5 カッコンのTLC

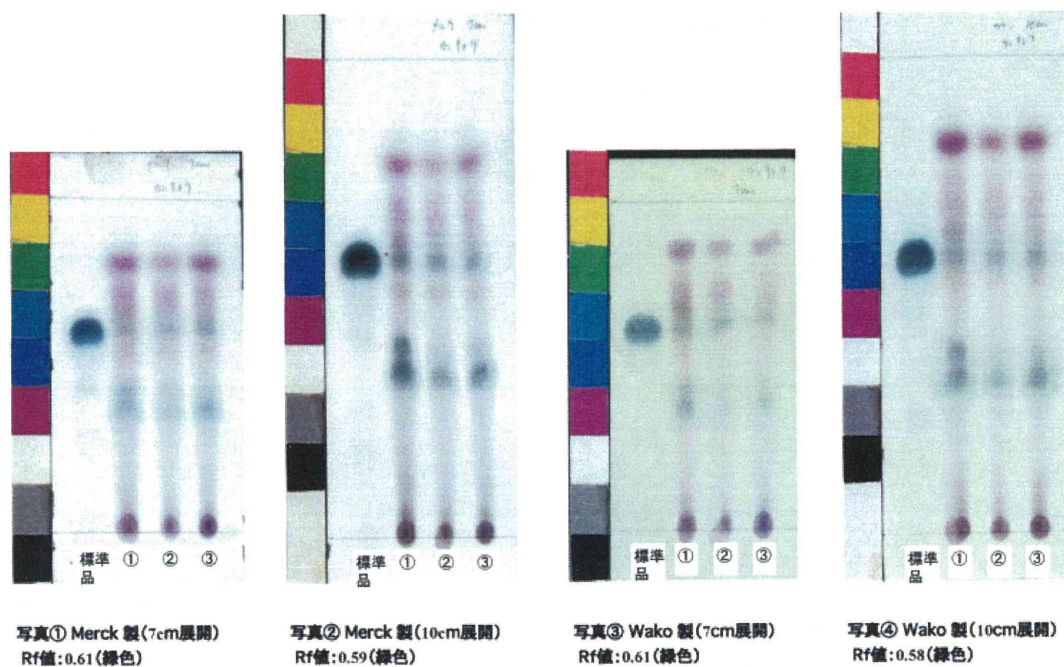


Fig. 6 カンキョウのTLC



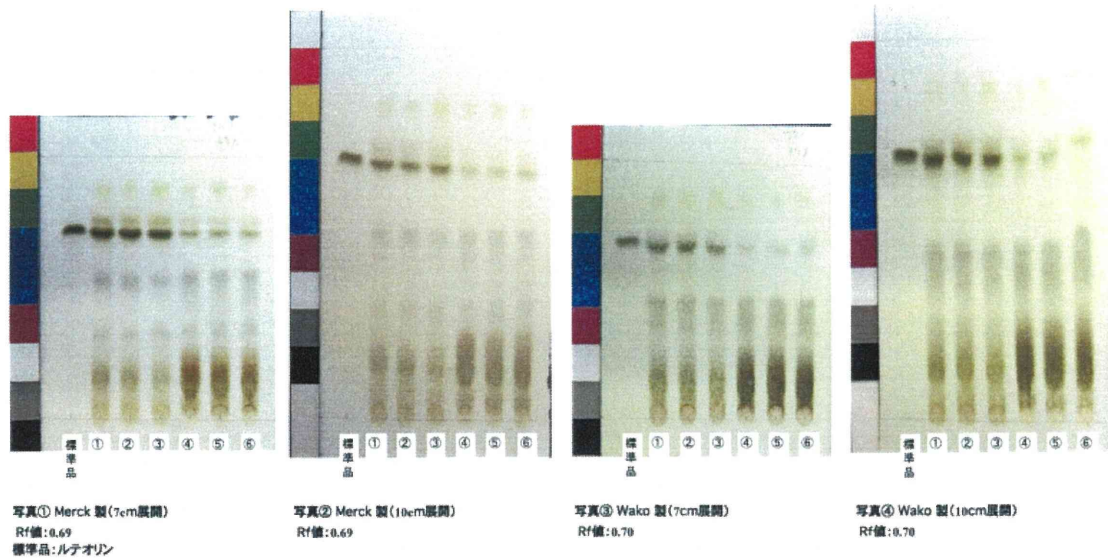


Fig. 7 キクカのTLC

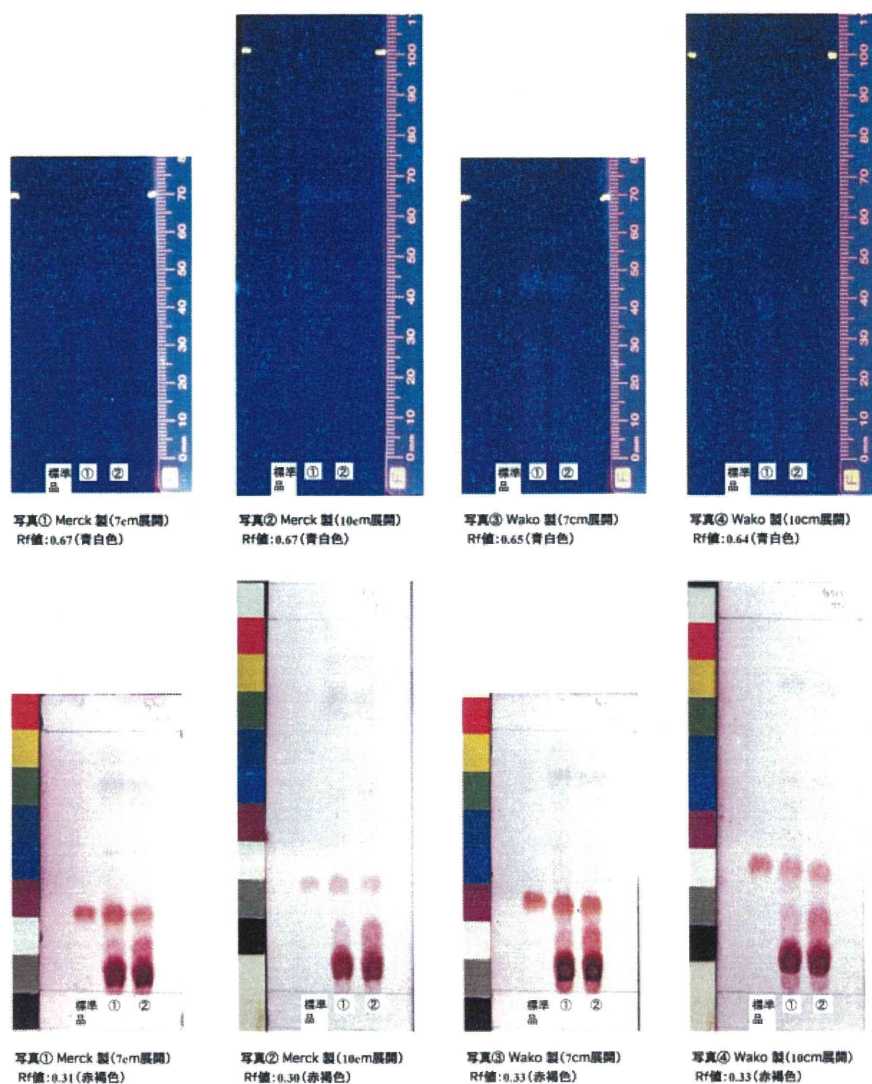
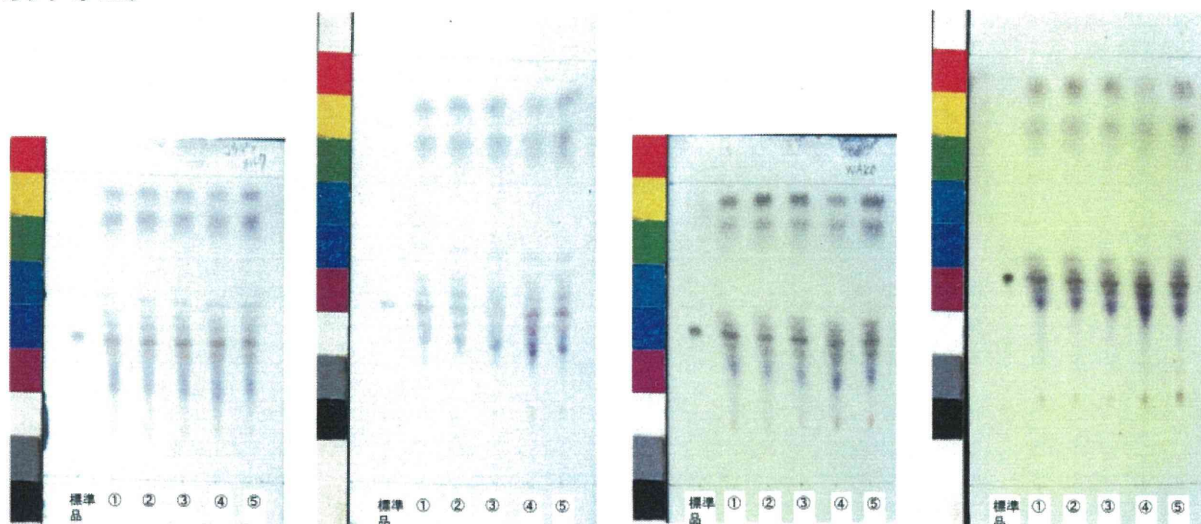


Fig. 8 キョウニンのTLC

コウジンのTLC



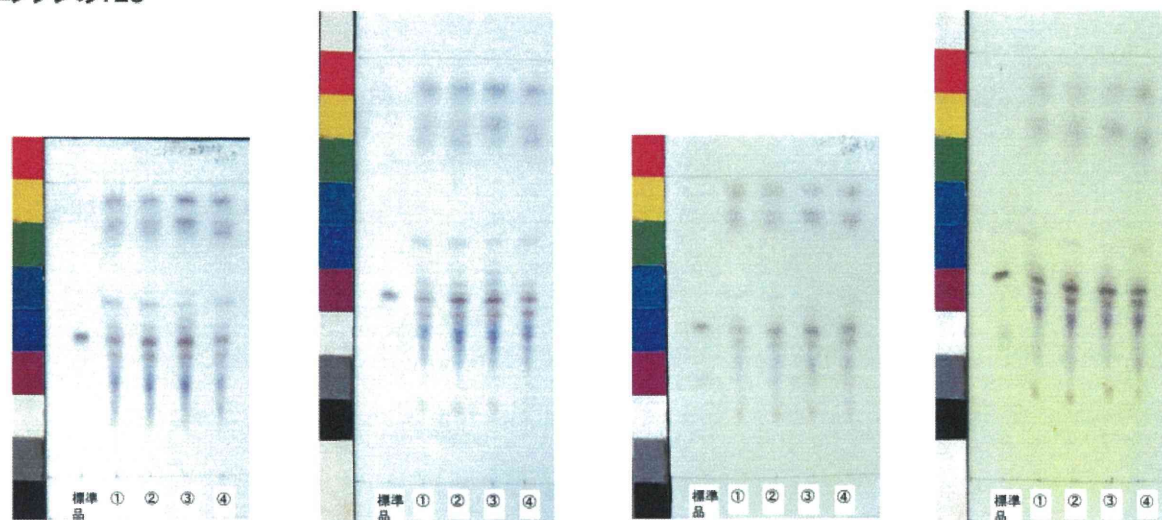
写真① Merck 製(7cm展開)  
Rf値:0.46

写真② Merck 製(10cm展開)  
Rf値:0.44

写真③ Wako 製(7cm展開)  
Rf値:0.50

写真④ Wako 製(10cm展開)  
Rf値:0.48

ニンジンのTLC



写真① Merck 製(7cm展開)  
Rf値:0.43

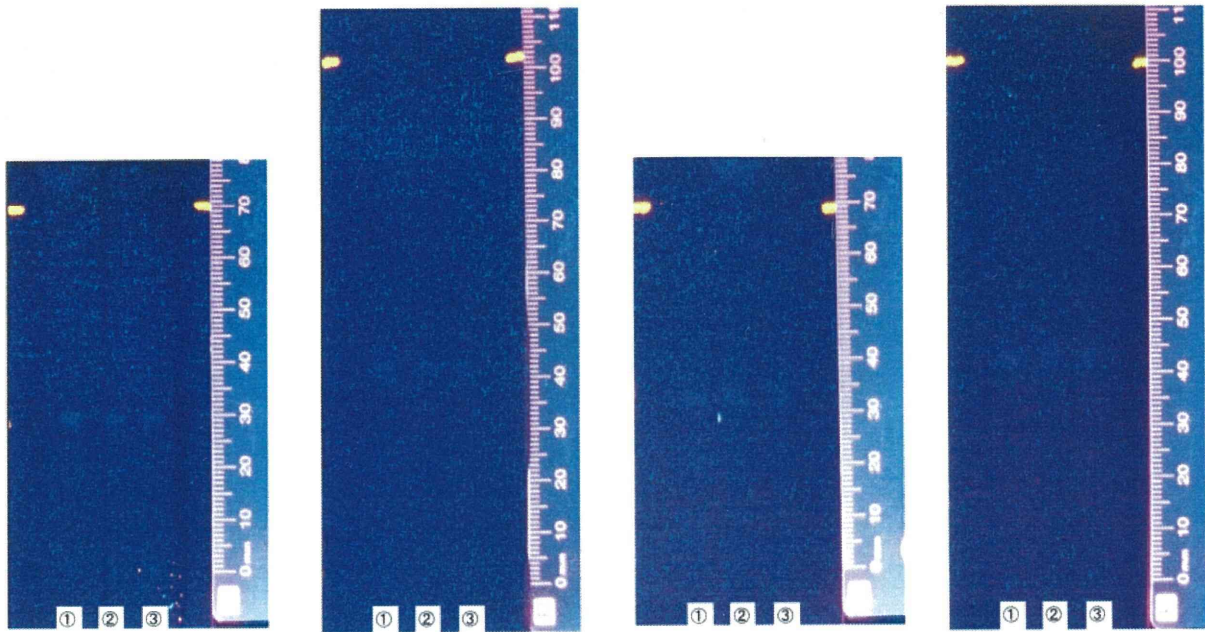
写真② Merck 製(10cm展開)  
Rf値:0.43

写真③ Wako 製(7cm展開)  
Rf値:0.49

写真④ Wako 製(10cm展開)  
Rf値:0.47

Fig. 9 コウジンとニンジンのTLC





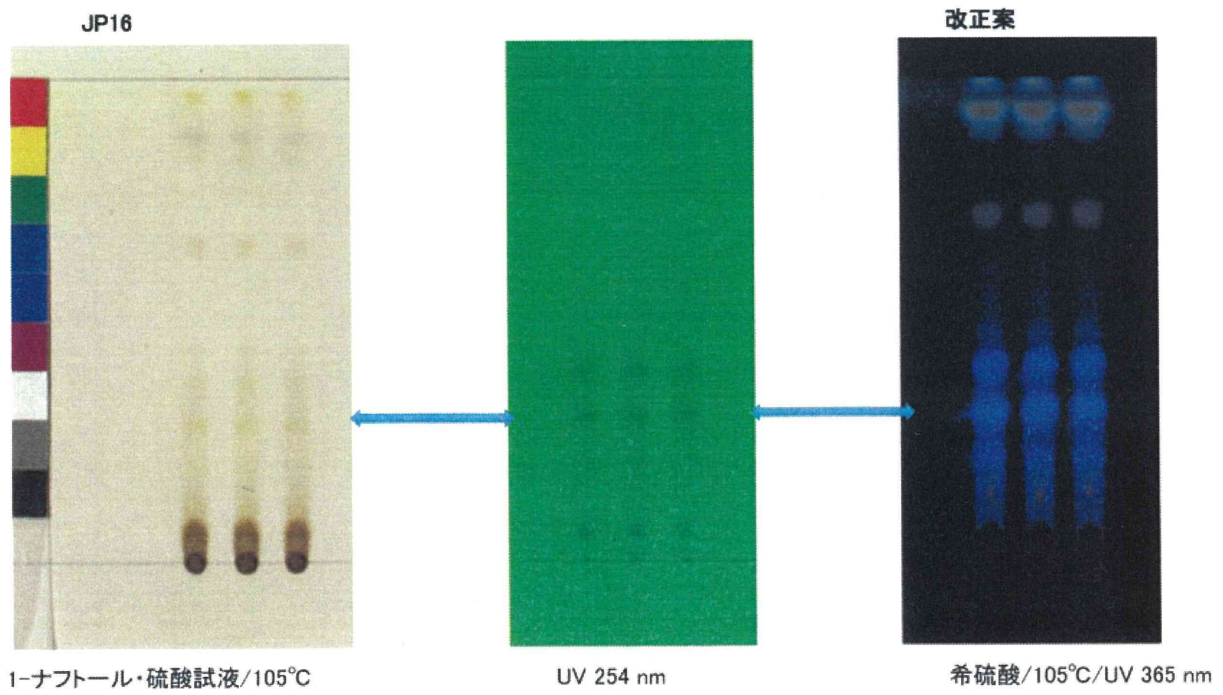
写真① Merck 製(7cm展開)  
Rf値:0.40

写真② Merck 製(10cm展開)  
Rf値:0.42

写真③ Wako 製(7cm展開)  
Rf値:0.46

写真④ Wako 製(10cm展開)  
Rf値:0.44

Fig. 10 コウベイのTLC

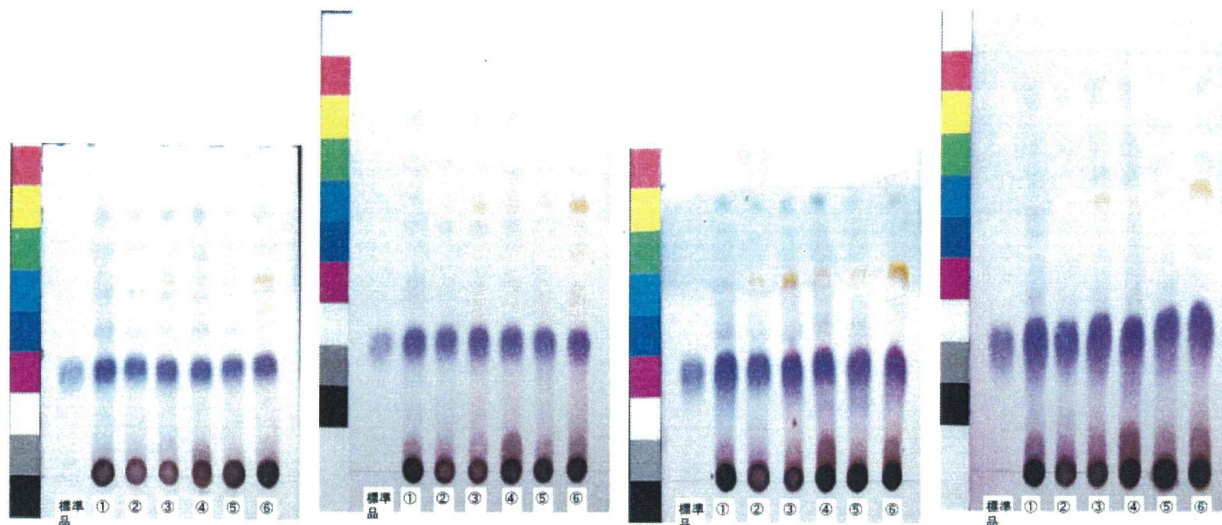


JP16  
1-ナフトール・硫酸試液/105°C

UV 254 nm

改正案  
希硫酸/105°C/UV 365 nm

Fig. 11 サンソウニンのTLC



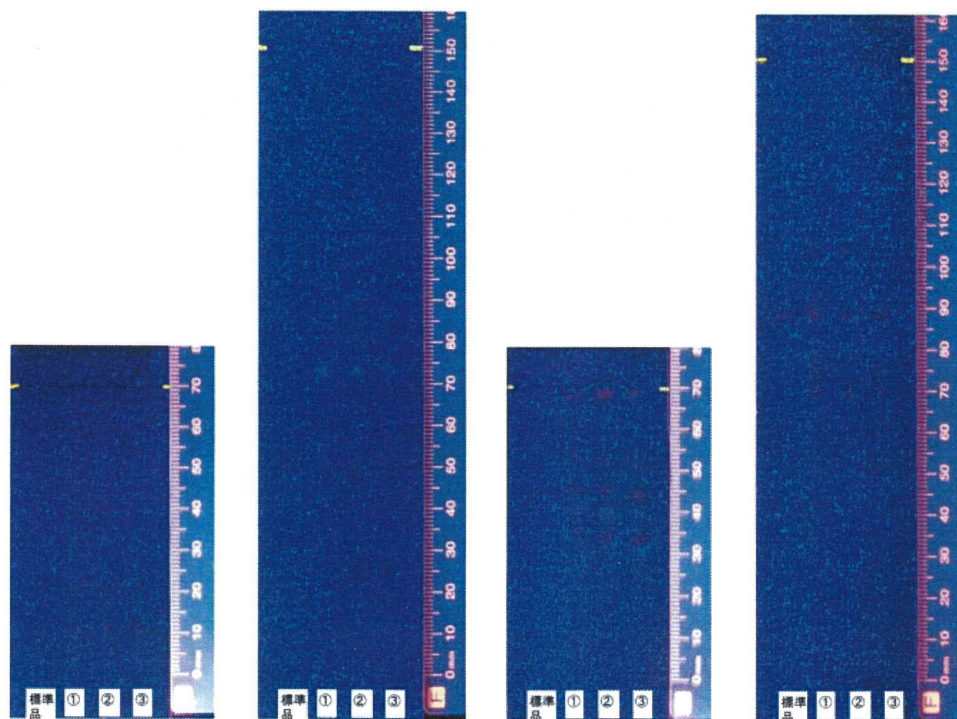
写真① Merck 製(7cm展開)  
Rf値:0.38(紫色)

写真② Merck 製(10cm展開)  
Rf値:0.33(紫色)

写真③ Wako 製(7cm展開)  
Rf値:0.41(紫色)

写真④ Wako 製(10cm展開)  
Rf値:0.36(紫色)

Fig. 12 シャクヤクのTLC



写真① Merck 製(7cm展開)  
Rf値:0.31(赤色)  
標準品:センシドA

写真② Merck 製(15cm展開)  
Rf値:0.34(赤色)

写真③ Wako 製(7cm展開)  
Rf値:0.64(赤色)

写真④ Wako 製(15cm展開)  
Rf値:0.60(赤色)

Fig. 13 センナのTLC



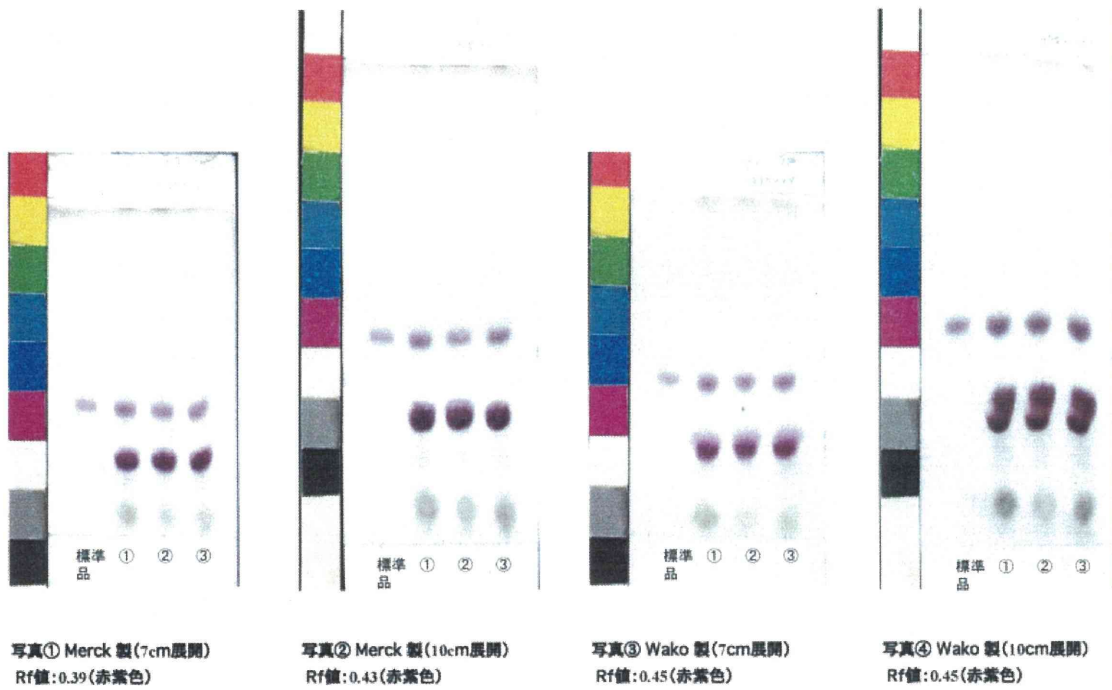


Fig. 14 チクセツニンジンのTLC

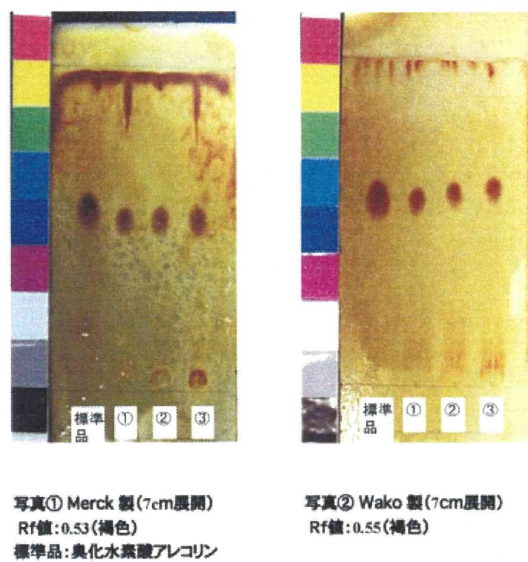


Fig. 15 ピンロウジのTLC

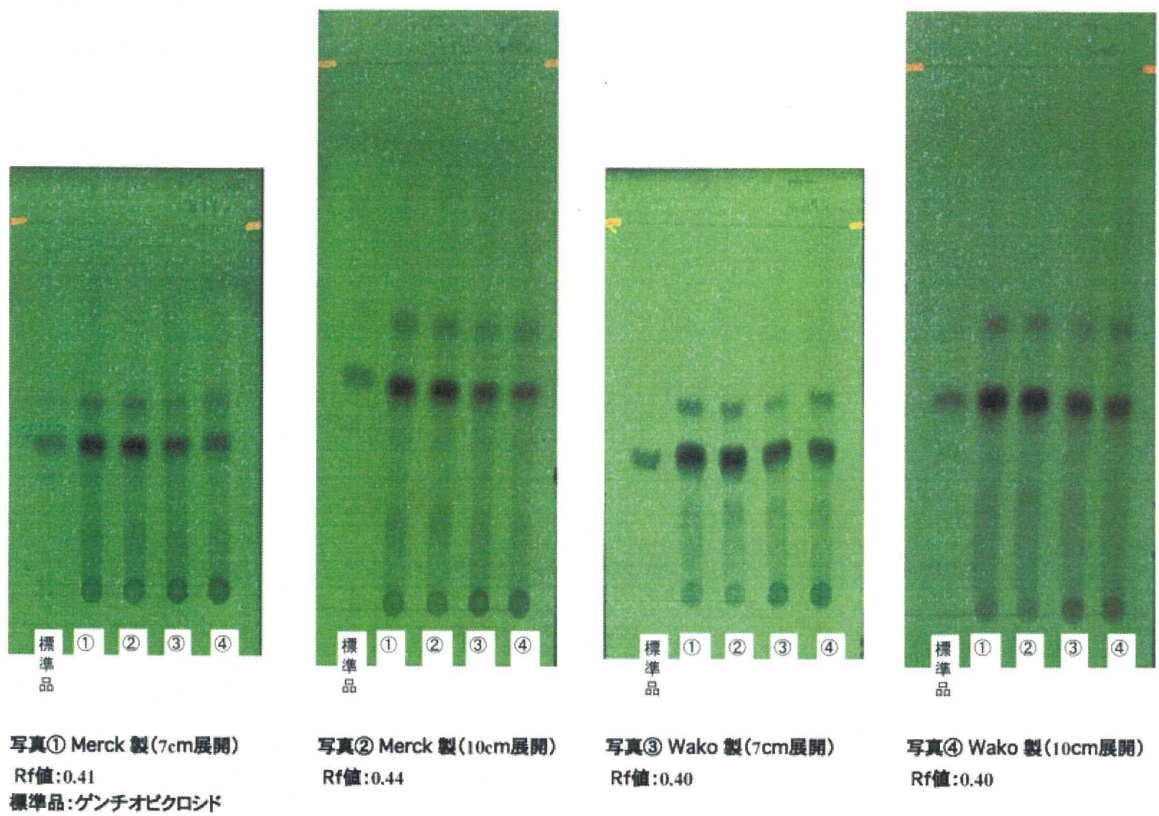


Fig. 16 リュウタンのTLC

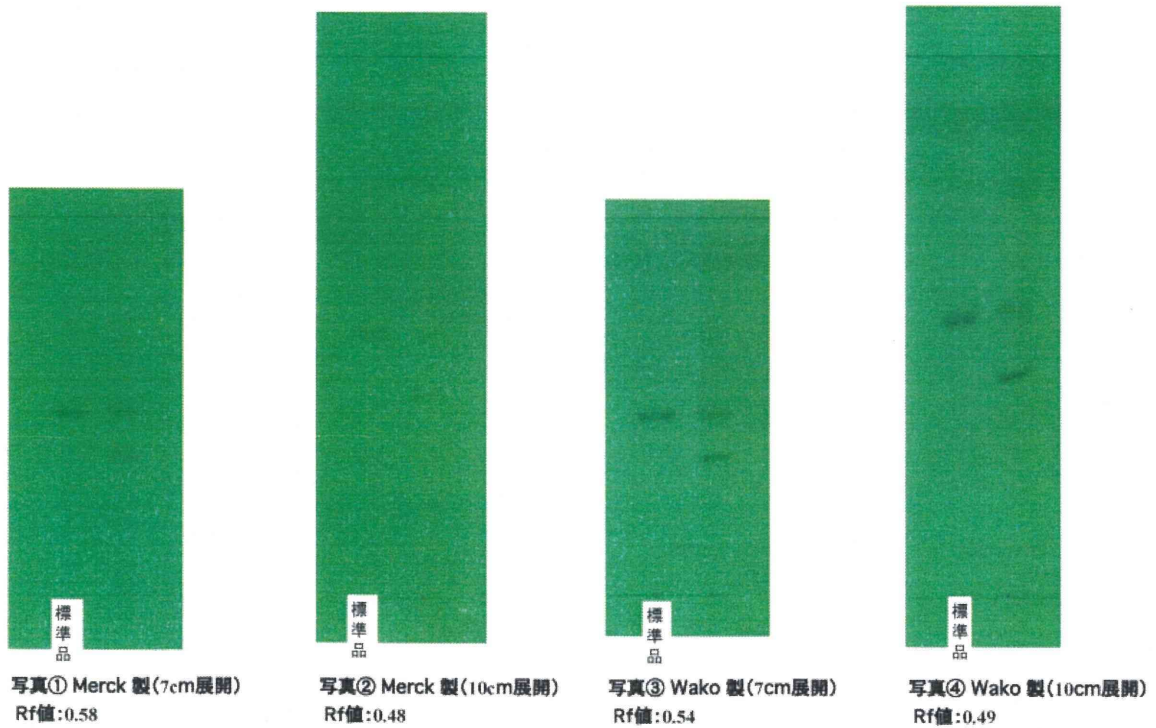


Fig. 17 ローヤルゼリーのTLC

厚生労働科学研究費補助金（医薬品・医療機器レギュラトリーサイエンス総合研究事業）  
分担研究報告書

分担研究課題 生薬の品質確保と国際調和に関する研究

分担研究者 川原 信夫 独立行政法人医薬基盤研究所薬用植物資源研究センター長

X線粉末回折及び味認識用脂質膜センサを用いた生薬滑石の識別に関する検討

生薬滑石は、猪苓湯や防風通聖散などに配合され近年その需要が高まっており、日本薬局方（JP）に現行の第16改正で初記載された鉱物性生薬である。現在、日本で使用されるJP「カッセキ」は、石英、正長石、ハロイサイトなどの鉱物からなり、すべて中国福建省からの輸入品である。今後、使用量の増加に伴い、福建省以外の産地の生薬滑石が使用される可能性がある。我々はこれまでに、中国市場に流通する生薬滑石には少なくともタイプA～Eの5タイプの滑石が存在し、その中の3タイプ（タイプA～C）はハロイサイトを含有していることを明らかにしている。そこで今回、福建省以外の中国市場に、JP規格に適合する、ハロイサイト含量の高い生薬滑石が流通しているかを調査するため、かつてタイプBの滑石を入手した四川省にて新たに成都市場品6点を入手し、肉眼鑑定並びにX線粉末回折法により含有される鉱物種を検討した。その結果、肉眼鑑定ではハロイサイトに由来するタイプBの滑石との区別が難しいが、X線粉末回折法によりギブサイトを基原とする新たな鉱物種に由来する生薬滑石3点の存在を明らかにし、これをタイプFとした。また、味認識用脂質膜センサの応答性の違いを利用した、各タイプ滑石に関する新たな識別法についても検討した。その結果、センサの応答性の違いから、いわゆる軟滑石系統の滑石（タイプA～C及びタイプF）と硬滑石系統の滑石（タイプD及びタイプE）を識別することが可能であり、更にタイプDとタイプEを識別することも可能であることが判明した。

今回、肉眼鑑定でハロイサイトであると判断したものが、X線粉末回折の結果、ギブサイトに由来していたことが判明し、また、脂質膜センサによる測定においては、ギブサイトに由来するものはハロイサイトに由来するものとは比べてセンサ応答性が大きい傾向にあった。以上の結果から、生薬滑石の同定には、五感による鑑定と同時に、各種理化学機器を用いた同定の重要性が改めて確認された。「カッセキ」も含め、鉱物性生薬は有限資源である。今後も引き続き、生薬滑石の新たな産地を探索すると同時に、含有鉱物種を明らかにする様々な手法について検討することが必要であると考えられる。

研究協力者

伏見 直子 金沢大学大学院 研究生

安食菜穂子 国立医薬品食品衛生研究所 生薬部  
協力研究員

A. 研究目的

伏見 裕利 富山大学和漢医薬学総合研究所附属  
民族薬物研究センター 特命准教授

滑石は、日本薬局方（JP）に現行の第16改正で新規記載された生薬であり、「本品は鉱物であり、

主として含水ケイ酸アルミニウム及び二酸化ケイ素からなる。本品は鉱物学上の滑石とは異なる」と規定されている<sup>1)</sup>。現在、日本で使用されるJP「カッセキ」は、石英、正長石、ハロイサイトなどの鉱物からなり、すべて中国福建省からの輸入品である。鉱物性生薬である「カッセキ」は有限資源であることから、今後、使用量の増加に伴い、福建省以外の産地の生薬滑石が使用される可能性がある。我々はこれまでに中国市場に流通する生薬滑石には、少なくともタイプA～Eの5タイプの滑石が存在し、また、その中の3タイプ(タイプA～C)はハロイサイトを含有していることを明らかにしている<sup>2)</sup>。そこで今回、福建省以外の中国市場に、JP規格に適合する、ハロイサイト含量の高い滑石が流通しているかを調査するため、かつて(20年前)タイプBの滑石を入手した四川省にて新たに成都市場品6点を入手し、肉眼鑑定並びにX線粉末回折法により含有される鉱物種を検討した。また、味認識用脂質膜センサの応答性の違いを利用した、各タイプの滑石に関する新たな識別法の検討についても報告する。尚、本報告書中、市場で生薬として入手した滑石を‘滑石’と表記し、鉱物学上の滑石は‘タルク’と表記した。また、生薬滑石の中でJP規格品を表す場合は‘「カッセキ」’と表記した。

## B. 研究方法

### 1. 実験材料

これまでに入手し、すでにX線粉末回折法により基原を明らかにしている日本市場品3点、中国市場品9点及び今回新たに入手した中国四川省市場品6点(計18点)を実験材料とした。各検体の入手先等の情報をTable 1に示す。本研究で用いた実験材料の残余は富山大学和漢医薬学総合研究所附属民族薬物研究センター民族薬物資料館に保管されている。

### 2. 五感(肉眼)による観察と鑑定

今回新たに入手した四川省市場品6点について、肉眼鑑定を行った。

### 3. X線粉末回折法

今回新たに入手した四川省市場品6点について、以下の分析条件で、含有される鉱物種を検討した。

- i) 装置：島津製作所製 X線粉末回折装置 XRD-6000.
- ii) 測定条件：X線管球 Cu を使用。管電圧 40kV, 管電流 30mA, 走査範囲 3~70 度, ステップ幅 0.02 度, 計数時間 0.6 秒, スリット DS : 1 度, SS:1 度, RS : 0.30mm.
- iii) 試料条件：試料をアルミナ乳鉢で指頭に感じない程度の粉末にし、ガラスホルダーに圧着して測定した。

測定結果は、X線粉末回折により得られた回折データについて、Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)および International Center for Diffraction Data (ICDD) のデータに基づき、含有される鉱物種を明らかにした (Table 2).

### 4. 味認識用脂質膜センサによる滑石水抽出液の測定

Table 1 に示す実験材料 18 点について、以下の条件で水抽出液に対するセンサ出力を検討した。

- i) 装置：味認識装置 SA402B (株式会社インテリジェントセンサーテクノロジー, 厚木) .
- ii) 味認識用脂質膜センサ：AAE 及び AC0.
- iii) 試薬・試液：水は超純水製造装置 (野村マイクロ・サイエンス株式会社, TW-250)により精製した超純水を使用した。本測定において、塩化カリウム (30 mM) と L(+)-酒石酸 (0.3 mM) を溶解した水溶液を安定液とした。安定液は、味認識装置で使用する脂質膜センサの安定性を確認可能な溶液である。塩化カリウムは和光純薬工業株式会社 (大阪) より、L(+)-酒石酸は関東化学株式会社 (東京) より入手した。
- iv) 試料の調製：粉碎後篩過して細末とし、1



w/w% となるように水を加えて振とう抽出後、遠心分離した上清液 (測定液 a) または、測定液 a を孔径 0.45 $\mu$ m のフィルターでろ過したろ液 (測定液 b) を測定に供した。

- v) 測定方法: 既報<sup>3)</sup>と同様に測定した。塩化カリウム (10 mM) と L(+)-酒石酸 (0.1 mM) を溶解した水溶液を出力値コントロールとした。

尚、本研究において動物由来試料を用いた実験は行わず、倫理面で大きな支障となる問題は無いと考えられる。

## C. 研究結果

### 1. 肉眼鑑定

今回入手した四川省成都市場品 6 点について肉眼鑑定を行った。その結果、6 点ともに、性状は、壊れやすく、緻密な粒子からなる塊で、全体的に白色を呈するが、部分的にオレンジ色～茶色を帯びていた。光沢、透明感および劈開性は無い。これらの特徴は、ハロイサイトに由来するタイプ B と同様であった。

### 2. X線粉末回折法による鉱物種の同定

X線粉末回折法により得られた回折データについて、ICDD のデータに基づき、含有される鉱物種を検討した。

その結果、今回入手した四川省成都市場品 6 点の中で、3 点はタイプ B で表すハロイサイトに由来する鉱物を基原とすることが明らかとなった (Table 1, 滑石 4, 5, 6)。一方、残りの 3 点はギブサイト ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) に由来していることが明らかとなり、これらを「タイプ F」とした (Table 1, 滑石 16, 17, 18)。ギブサイトに由来する生薬滑石が流通していることについては、今回初めて明らかとなった。Fig. 1 に A~F 各タイプの滑石の代表的な X 線粉末回折のデータと含有される鉱物種を示す。

### 3. 味認識用脂質膜センサによる滑石水抽出液の測定

各検体のセンサ出力値を Table 3 に、Fig. 2 に各タイプ滑石のセンサ出力平均値のグラフを示す。タイプ A~C は、測定液 a 及び b 共に AAE 及び AC0 両センサで出力値が $\pm 5$  mV 未満であり、ほとんど出力が認められなかった (Table 3, 滑石 1~9)。タイプ D は、測定液 a 及び b 共に AAE センサの出力が約 -5 mV の検体と (Table 3, 滑石 10, 11)、約 -20 mV の検体があり (Table 3, 滑石 12)、前者 (滑石 10, 11) の AC0 センサ出力が約 -10 mV であったのに対して、後者 (滑石 12) の AC0 センサ出力が約 +5 mV 付近であったのが特徴的であった。タイプ E は、AAE センサによる測定においては、測定液 a に対する出力が約 -20 mV であったのに対して測定液 b に対する出力が約 -15 mV、一方、AC0 センサによる測定の際には、測定液 a に対しては +25 ~ +40 mV 近くと大きな出力が得られたのに対して、測定液 b に対してはほとんど出力が見られなかったのが大きな特徴である (Table 3, 滑石 13~15)。タイプ F は、タイプ A~C と似ているが、全体的にこれらよりマイナス側へ大きな出力が見られた (Table 3, 滑石 16~18)。

## D. 考察

中国市場における滑石には、含水ケイ酸アルミニウムを主要成分とする「軟滑石」と、含水ケイ酸マグネシウム (タルク) を主要成分とする「硬滑石」の二種類がある<sup>4)</sup>。JP16 で規定されている「カッセキ (Aluminum Silicate Hydrate with Silicon Dioxide)」は軟滑石に分類される滑石であり、一方、中華人民共和国薬典に規定されている「滑石 (Talc)」<sup>5)</sup> は硬滑石に分類される滑石であると言える。伏見らはこれまでに、肉眼による鑑定及び X 線粉末回折法などによりタイプ A~C の滑石を軟滑石系統と表現している<sup>6)</sup>。今回新たにタイプ F として分類された滑石は肉眼による鑑定

結果がタイプ B と類似していることから、タイプ F も軟滑石系統に分類され得ると考えられる。これら軟滑石系統の滑石は透明感や劈開性がなく、粘土様であることが肉眼鑑定における特徴である。一方、タイプ D の滑石は肉眼による鑑定及び X 線粉末回折のデータより、タルクに由来することが示されることから、硬滑石に分類される。また、タイプ E の滑石はカルサイトやドロマイトに由来しているが、これらとタルクが混在している滑石も存在することから<sup>2)</sup>、タイプ E の滑石は硬滑石系統に分類されうる可能性が示唆される。今回、味認識用脂質膜センサの応答性の違いから、軟滑石系統と考えられる滑石 (タイプ A~C 及びタイプ F) と硬滑石系統と考えられる滑石 (タイプ D 及びタイプ E) を識別可能であった。また、滑石試料の水抽出液を孔径 0.45 $\mu\text{m}$  のフィルターを用いてろ過することにより、更にタイプ D とタイプ E を識別することも可能であることが判明した。尚、本研究で用いた味認識用センサ AAE 及び AC0 は、通常はそれぞれ旨味及び苦味の検出に用いられるセンサであるが、今回検討した滑石についてヒトによる官能検査を行ってもほとんど味は感じられず、本研究で得られたセンサ出力がいわゆる旨味物質や苦味物質に応答して得られたものとは考えにくい。今回の検討結果は、味認識用センサの新たな用途の可能性を示していると考えられる。

これまでに、中国四川省成都市市場品には、ハロイサイトの含量が高い鉱物が流通していることを明らかにしていたが<sup>6)</sup>、今回、肉眼鑑定でハロイサイトであると判断したものが、X 線粉末回折の結果ギブサイトに由来していた。また、味認識用脂質膜センサによる測定においては、ギブサイトに由来する滑石試料はハロイサイトに由来する滑石試料と比べてセンサ応答性が大きい傾向にあった。本研究における市場調査結果からもわかるように、中国国内で流通する市場品滑石の基原は混乱しており、その要因の一つには、鉱物性

生薬の同定が特に難しいことが挙げられる。本研究の結果から、生薬滑石の同定には、五感による鑑定と同時に、各種理化学機器を用いた同定の重要性が改めて確認された。

#### E. 結論

生薬「カッセキ」を含む鉱物性生薬は有限資源である。今後も引き続き、生薬「カッセキ」の新たな産地を探索すると同時に、含有される鉱物種を明らかにするための様々な手法について検討することが必要である。

#### F. 引用文献

- 1) The Ministry of Health, Labour and Welfare Ministerial Notification No. 65, March 24, 2011.
- 2) Fushimi, H., Sakai, E., Kawahara, N.: Review of description for crude drugs registered in JP and studies on quality evaluation of a new candidate mineral crude drug “Talcum Crystallinum” for JP 16. *Pharm. Regul. Sci.*, **40**, 402-417 (2009).
- 3) Anjiki, N., Hosoe, J., Fuchino, H., Kiuchi, F., Sekita, S., Ikezaki, H., Mikage, M., Kawahara, N., Goda, Y.: Evaluation of the taste of crude drug and Kampo formula by a taste-sensing system (4): Taste of Processed Aconite Root. *J. Nat. Med.*, **65**, 293-300 (2011).
- 4) Institute of Materia Medica in Chinese Academy of Medical Sciences, “Zhong-Yao-Zhi”, Vol. VI, People’s Medical Pub. House, Beijing, 1998, pp.380-381.
- 5) The State Pharmacopoeia Commission of P. R. China. ed., “Pharmacopoeia of The People’s Republic of China: 2010”, People’s Medical Publishing House, Beijing, 2010, p.328.
- 6) Fushimi, H., Namba, T., Komatsu, K.: Fundamental study on the quality evaluation of Chinese drug, “Huashi”. *Natural Medicines*, **55**, 193-200 (2001).

## G. 健康危険情報

本研究において健康に危険を及ぼすような情報は無い。

及び味認識用脂質膜センサによる識別。日本薬学会第132年会（2012年3月29-31日，札幌）

## H. 研究発表

### 1. 誌上発表

なし

### 2. 学会発表等

1) 安食菜穂子，伏見裕利，伏見直子，池崎秀和，御影雅幸，川原信夫，合田幸広。生薬「滑石」の基原について：X線粉末回折

## I. 知的所有権の取得状況

### 1. 取得

なし

### 2. 実用新案登録

なし

### 3. その他

なし

Table 1 実験材料生薬「滑石」

番号	生薬名	市場名	入手先	産地	入手年月	TMPW No.	X線粉末回折後の タイプ分け
滑石1	滑石	東京	(株) ウチダ和漢薬	福建省	2005年10月	25283	
滑石2	滑石	大阪	(株) 栃本天海堂	福建省	2005年11月	25292	A
滑石3	滑石	東京	日本生薬連合会	—	2007年1月	25867	
滑石4	滑石	四川省成都	荷花池市場	四川省広元	2011年7月	27171	
滑石5	滑石	四川省成都	荷花池市場	四川省瀘州	2011年7月	27175	B
滑石6	滑石	四川省成都	荷花池市場	四川省広元	2011年7月	27176	
滑石7	滑石	上海	上海龍華医院薬房	—	1992年2月	11844	
滑石8	滑石	上海	上海市薬材公司	江西省	1993年12月	13925	C
滑石9	滑石	上海	上海華宇薬業	江西省	2006年4月	25279	
滑石10	滑石	福建省漳州	漳州市生物化学製薬廟	広東省	2007年8月	26071	
滑石11	滑石	福建省厦門	古城参茸薬行	桂林	2007年8月	26077	D
滑石12	滑石	山東省泰安	泰安市医療保険定点薬店	山東省	2007年8月	26080	
滑石13	滑石	湖南省永州	徳衡律薬房	—	2006年8月	25322	
滑石14	滑石	湖南省永州	永州薬房	広西省	2006年8月	25323	E
滑石15	滑石	湖南省道県	康寿薬房	—	2006年8月	25326	
滑石16	滑石	四川省成都	荷花池市場	—	2011年7月	27172	
滑石17	滑石	四川省成都	荷花池市場	四川省広元	2011年7月	27173	F
滑石18	滑石	四川省成都	荷花池市場	四川省広元	2011年7月	27174	

TMPW No.: 富山大学和漢医薬学総合研究所附属民族薬物研究センター民族薬物資料館の標本番号