

インターネット上の個人輸入代行業者から購入可能な鉱物性生薬の性状

三宅 克典¹, 福士 圭介², 伏見 裕利³, 御影 雅幸⁴

背景

近年, 急速に普及したインターネットにより消費者が様々な物品を容易に入手することが可能になった. 漢方薬や生薬に関しても例外ではなく, 現状, 多くのものが通信販売で購入可能である. 一方で, 生薬問屋や製薬企業などの通常の流通経路を経由することなく日本に持ち込まれた商品が販売されている例も認められる. 生薬には, 違う原料から製したものに同様の名称が与えられる, いわゆる異物同名品があり, 生薬の名称だけでその基源 (原料の種と使用部位) について判断することは危険である. 特に, 鉱物由来の生薬は外部形態が非常に類似していることが多く, 日本で用いられているもの (正品) か否かを鑑別するのは容易ではない.

第十七改正日本薬局方に収載されている鉱物性生薬は, カッセキ (滑石), セッコウ (石膏), ポウショウ (芒硝), ボレイ (牡蛎), リュウコツ (竜骨) の 5 種である. また, 日本漢方生薬製剤協会発行の原料生薬使用量等調査報告書¹によると, 平成 26 年度に日漢協加盟会社において使用実績のある生薬 265 種のうち, 鉱物性生薬は滑石, 石膏, 代赭石, 芒硝, 牡蛎, 竜骨の 6 種であった. 石膏は 319 トン, 滑石は 214 トンが年間に使用されており, 全生薬の中でそれぞれ 25, 32 番目の使用量であった (順不同). 加えて, 芒硝と牡蛎を除く 4 種については主に中国産が使用されていた. 中国では一つの生薬名に対して多くの異物同名品が流通することがあり, また, 産地などにより品質がばらつくことが多いことが知られている. そのため, 日本国内での流通に際しては輸入する企業によりトレーサビリティの確保や確認試験・純度試験などが行われ一定の品質が担保されているが, 通信販売などで正規経路を経ずに輸入されたものは何ら保証されていない.

本研究では, 生薬のインターネットを介した流通の現状を把握するため, 上記 6 種の鉱物性生薬を個人輸入代行業者から入手し, 粉末ならびに煎出液についてその性状を検討した.

実験方法

インターネットを介して購入した生薬の物理化学的性状の分析は以下に示す手順で行った. まず, 鉱物性生薬をめのう乳鉢で粉碎し, 目開き 75 μm の篩を通したものを検体とした. それぞれの微末について, 粉末 X 線回折 (XRD) を用いて測定し鉱物種を同定した. 測定条件は以下の通りである. 測定機器: Rigaku 社製 UltimaIV. 分析条件, X 線: CuK α ; 電圧: 40kV; 電流: 30mA; 発散スリット: 2/3deg; 散乱スリット: 2/3deg; 受光スリット: 0.3mm; 走行モード: 連続; スキャンスピード: 1.0°/min; スキャンステップ: 0.020°. 次いで, 鉱物性生薬の煎液を作製した. XRD に供したものと同じ微末 1.0 g に超純水 200 mL を加え, 漢方煎じ器『文火』 (栃本天海堂, 100V, 350W) を用いて, 約半量になるまで煎出した. 冷却後, 全量が 100 mL となるように超純水を加え, 振とうした後, 遠心 (3000 rpm, 15 min) した. 上清を 0.20 μm のシリンジフィルターに通したものをイオンクロマトグラフィーの検体とし, 同様にシリンジフィルターを通した後に最終濃度が 1% となるように硝酸を添加したものを誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) の検体とした.

¹ 東京薬科大学薬学部薬用植物園, ² 金沢大学環日本海域環境研究センター, ³ 元富山大学, ⁴ 東京農業大学農学部

ICP-OES による測定は、Varian 社 710-ES で標準液を用いた絶対検量線法により、水試料中の Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, Mn の定量を行った。マトリックスは 0.6%硝酸溶液を用いた。一方、イオンクロマトグラフィーによる測定は、東ソー社製 8020 シリーズに陰イオンカラムとして東ソー社製 Tskgel IC-Anion PWx1 を用い、標準液による絶対検量線法によって、水試料中の塩化物イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの定量を行った。

a. 「滑石」の名称で販売されていたもの

滑石は猪苓湯・防風通聖散などに配剤される利水の要薬であり、第十七改正日本薬局方 (JP17) において「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。鉱物学において「滑石」はタルクを指すが、正倉院に納められていた「滑石」は加水ハロイサイト (ハロイサイト)、カオリナイト、方解石 (カルサイト) から成ると報告されており²、現在の流通品はハロイサイトと石英を主体とするものである。一方で、中華人民共和国薬典 2015 年版 (CP2015) の滑石の項には主に含水ケイ酸マグネシウムを含むと記載されており、中国ではタルク由来の「滑石」が使用されている。

個人輸入代行業者のウェブサイトには、商品の形質として「ケイ酸塩類の滑石 Talcum depuratum を細粉にしたもの」と記載されており、産地は中国河南省とあった。購入した商品は、半透明から白色の結晶で、手で触れると少し滑るような触感があつた (図 1a)。本品の煎液を ICP-OES, IC により分析したところ微量ながらイオン・元素を検出した (表 1)。ICP-OES により検出されたマグネシウムはハロイサイトの組成に含まれておらず、タルクを主体とする鉱物であることが強く疑われた。粉末の XRD 測定 (図 2a) により、本品はタルクとドロマイト (苦灰石) からなることが明らかになった。これらの鉱物はともにその組成中にマグネシウムを含有するため、煎液中に溶出し検出されたものと考えられる。

今回購入した「滑石」は、JP17 の原鉱物とは異なり中国国内流通品であると考えられる。商品情報にはタルクと記載されており誤りは無いが、十分な知識を有する人を除き、日本国内での使用には適さないと考えられる。

b. 「石膏」の名称で販売されていたもの

石膏は麻杏甘石湯や白虎加人参湯などに配剤される重要な清熱薬である。JP17 では「天然の含水硫酸カルシウムで、組成はほぼ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ である」とあり、CP2015 においても同様のものが規定されている。石膏は少しだけ水に溶けることが知られており、過去の研究³では、粉末にした石膏を煎出した際の最高溶解度が約 550 ppm であった。

個人輸入代行業者のウェブサイトには、商品の形質として「天然産含水硫酸カルシウム」と記載されており、産地は中国福建省とあった。購入した商品は半透明の柱状の結晶でざらざらとした触感があつた (図 1b)。本品の煎液からは微量のケイ素の他にカルシウムと硫酸イオンを検出した (表 1)。煎液のカルシウム濃度は約 560 ppm であり、既報とおおむね一致した。また、XRD 測定 (図 2b) により、本品はジブサムからなるいわゆる石膏であることが明らかになった。

今回購入した「石膏」は、JP17 と同じ原鉱物からなっていた。一方で、純度試験 (重金属やヒ素の含量測定) など JP17 に規定されている試験が行われておらず、安全性が十分に担保されていない点に留意する必要がある。

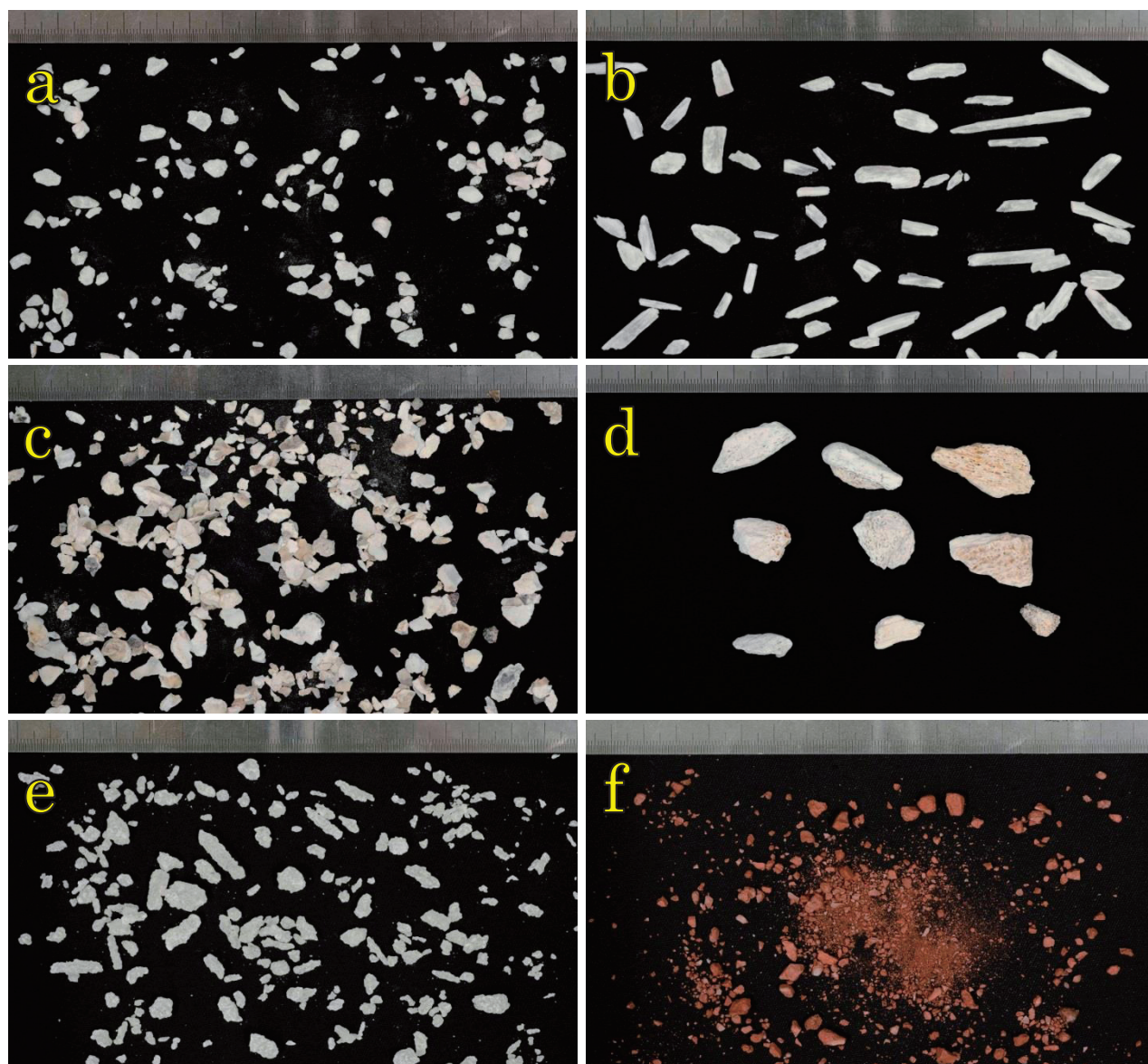


図1 インターネットを介して購入した鉱物性生薬の写真 (a:「滑石」, b:「石膏」, c:「牡蛎」, d:「竜骨」, e:「芒硝」, f:「代赭石」)

表1 各鉱物性生薬から製した煎液中のイオンならびに元素含量 (ppm)

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Al	Ca	K	Mg	Na	Si
「滑石」	2.2				5.9		2.7		1.7
「石膏」			1.1×10 ³		5.6×10 ²				8.0
「牡蛎」	20	7.9	8.0	0.86	11	1.6		12	4.2
「竜骨」	0.66		6.9	0.45	9.9	0.58		3.1	1.8
「芒硝」			3.7×10 ³		3.1	0.36		1.7×10 ³	
「代赭石」				0.12	2.9	1.9	1.4	0.56	1.1

c. 「牡蛎」の名称で販売されていたもの

牡蛎は、安中散や柴胡桂枝乾姜湯に配剤され、その他、竜骨と共に柴胡加竜骨牡蛎湯や桂枝加竜骨牡蛎湯に用いられる生薬であり、焼いたものは制酸作用を示すとされている。JP17 では「カキ *Ostrea gigas* Thunberg (Ostreidae) の貝殻」とされており、CP2015 にはカキに加えてさらに別の 2 種が規定されている。

購入元のウェブサイトには、「イボタガキ科のマガキなどの左殻カキの貝殻」と記載されており、産地は中国山東省とあった。購入した商品は、白色から灰色でときおり褐色を帯びる薄片状の物体で、粉っぽくて脆く、手で容易に破碎することが可能であった（図 1c）。本品の煎液からは硝酸イオンを含む多くの微量成分を検出した（表 1）。XRD 測定（図 2c）では主としてカルサイトに由来するピークを認めた。

今回購入した「牡蛎」は、外見など総合的に考えてカキの仲間に由来すると考えられる。しかしながら、通常の牡蛎からは検出されない硝酸イオンが認められるなど、品質面での同等性に疑問が残る。

d. 「竜骨」の名称で販売されていたもの

竜骨は、牡蛎と共に柴胡加竜骨牡蛎湯や桂枝加竜骨牡蛎湯に配剤される鉱物性生薬である。JP17 では「大型ほ乳動物の化石化した骨で、主として炭酸カルシウムからなる。」と規定されている。CP には過去に収載されていたが、1985 年版からは収載されていない。類似生薬に化石化した歯を基源とする竜歯があり、竜骨の日本流通品への少量の混入が報告されている⁴。

個人輸入代行業者のウェブサイトには、商品の形質として「古代哺乳動物(象・犀・牛など)の骨の化石」と記載されており、産地は中国河南省とあった。購入した商品は、大きさ 2 mm から 2 cm 程度、主として黄色を帯びた白色で時おり褐色や青色を帯びる破片で、粉質で舌を当てると吸い付いた（図 1d）。本品の煎液からはカルシウムなどの微量のイオンと元素を検出した（表 1）。また、測定対象としなかったリン酸イオンに由来すると考えられるピークも認められた。XRD 測定（図 2d）ではカルサイトとアパタイトを認め、骨由来の鉱物であることが示唆された。

今回購入した「竜骨」は、JP17 と同様に骨の化石に由来することが示唆された。また、竜骨の良品の指標である、舌を当てると吸い付く現象も認められた。しかしながら、竜骨にはヒ素や重金属を含有するものが多く、JP17 規定の純度試験を行う必要があることは明らかである。

e. 「芒硝」の名称で販売されていたもの

芒硝は強い瀉下作用を有し防風通聖散や桃核承気湯などに配剤される。正倉院に納められているものは硫酸マグネシウムからなる鉱物であったが²、JP17 では「主として硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)の十水和物である。」とされ、CP2015 においても同様のものが規定されている。現在、日本国内では化成品の硫酸ナトリウム十水和物が主に用いられており、天然鉱物（ミラビライト）の流通は僅かである。硫酸ナトリウム十水和物は水に非常に良く溶けるほか、常温で結晶水を失って硫酸ナトリウム無水物に変換されることが知られている。

個人輸入代行業者のウェブサイトには、商品の形質として「天然産結晶硫酸ナトリウム」と記載されており、産地は中国東北部とあった。購入した商品は、ほんの少し黄色を帯びた透明の粒状の結晶で、潤いがあった（図 1e）。本品はその潤いのため粉碎が困難であったため、送風型乾燥機を

用いて乾燥させた後、粉碎処理を行った。煎液からはナトリウムと硫酸イオンを検出し（表 1）、煎出に用いた芒硝のほぼ全てが溶解した。XRD 測定（図 2e）ではテナルダイト（無水芒硝）を認めたが、これは粉碎前の加熱乾燥によりミラビライトの結晶水が失われテナルダイトに変換されたためと考えられる。

今回購入した「芒硝」は、JP17 と同じ基源であったと考えられるが、少し色を帯びていたことから不純物の含有も疑われる。他の品目と同様、しかるべき検査を受けた後に使用されるべきである。

f. 「代赭石」の名称で販売されていたもの

代赭石は旋覆花代赭石湯などに用いられる鉱物で、日本国内でも少ないながら流通がある。JP17 には収載されていないが、日本国内で流通しているものは赤鉄鉱（ヘマタイト）である。一方、CP2015 においては赭石の名で収載されており、その原鉱物は赤鉄鉱である。

個人輸入代行業者のウェブサイトには、商品の形質として「三方晶系の赤鉄鉱」と記載されており、産地は中国山東省であった。購入した商品は、赤褐色の粉末から 5 mm 程度の粒で構成されていて、非常に硬質であった。（図 1f）。本品の煎液からは数種の微量元素を検出したが、主成分である Fe_2O_3 に因む鉄は検出されなかった。XRD 測定（図 2f）では、ヘマタイトのほかに石英と雲母を認めた。

今回購入した「代赭石」は主として赤鉄鉱からなり、国内で使用されているものと同じ基源であると考えられる。代赭石は日本薬局方ならびに日本薬局方外生薬規格に収載されていないため、特に試験が規定されているわけではないが、鉱物性生薬であることを考慮すると、ヒ素・重金属に関する試験は行うべきであろう。

まとめ

本研究においては、日本国内で用いられる 6 種の鉱物性生薬をインターネット上の個人輸入代行業者から購入し、その基源・性状について検討した。結果、滑石を除く 5 種については同様の基源であり、滑石については中国国内で流通するタルクを主とするものであった。竜骨は舌に吸い付くいわゆる良品であり、石膏では煎液に国内流通品と同様のカルシウムを認めたが、一方で、牡蛎からは由来不明の硝酸イオンを検出したほか、芒硝は帯色により微量不純物の存在が示唆された。これらの生薬は、中国で購入した市場品を各種試験にかけることなくそのまま日本へ送られたものである可能性が考えられる。それ故、日本薬局方や各社の社内基準などによりある程度統一されている国内流通品からはかけ離れた品質のものが混入している可能性も否定できない。何らかの規制とともに消費者への啓蒙が必要だと考える。

参考文献

- 1) 日本漢方生薬製剤協会、『原料生薬使用量等調査報告書（4）』（2017 年 7 月 17 日閲覧），
[<http://www.nikkankyo.org/aboutus/investigation/pdf/shiyouyouyou-chousa04.pdf>]
- 2) 益富寿之助、『正倉院薬物を中心とする古代石薬の研究 正倉院の薬物 I』，1957 年。
- 3) 伏見裕利ほか、『和漢医薬学雑誌』，22 巻，24-28 頁，2005 年。
- 4) Oguri K. *et al.*, *J. Nat. Med.*, **71**, 463-471 (2017).

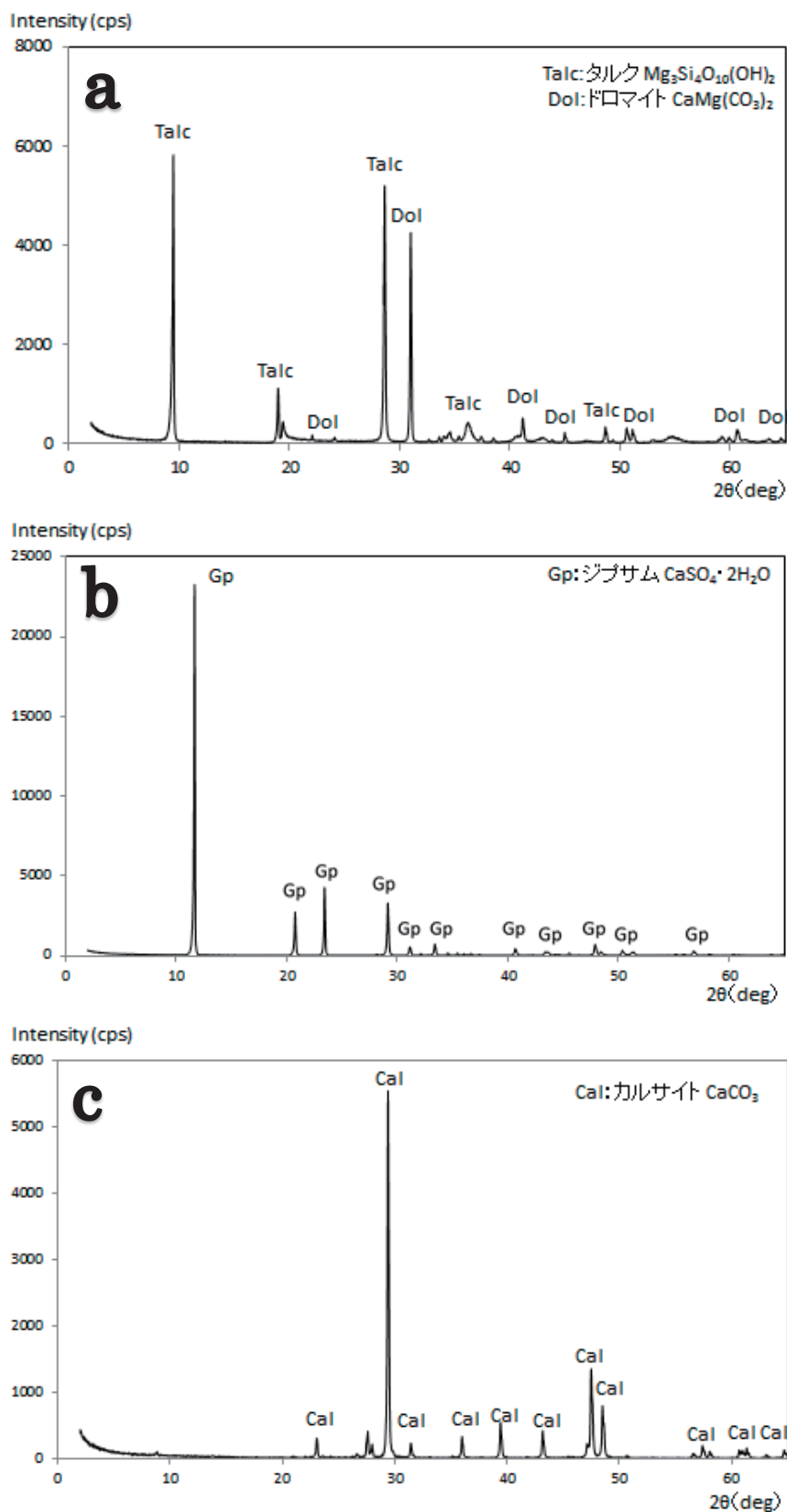


図 2 各鉱物性生薬の XRD チャート (a: 「滑石」, b: 「石膏」, c: 「牡蛎」)

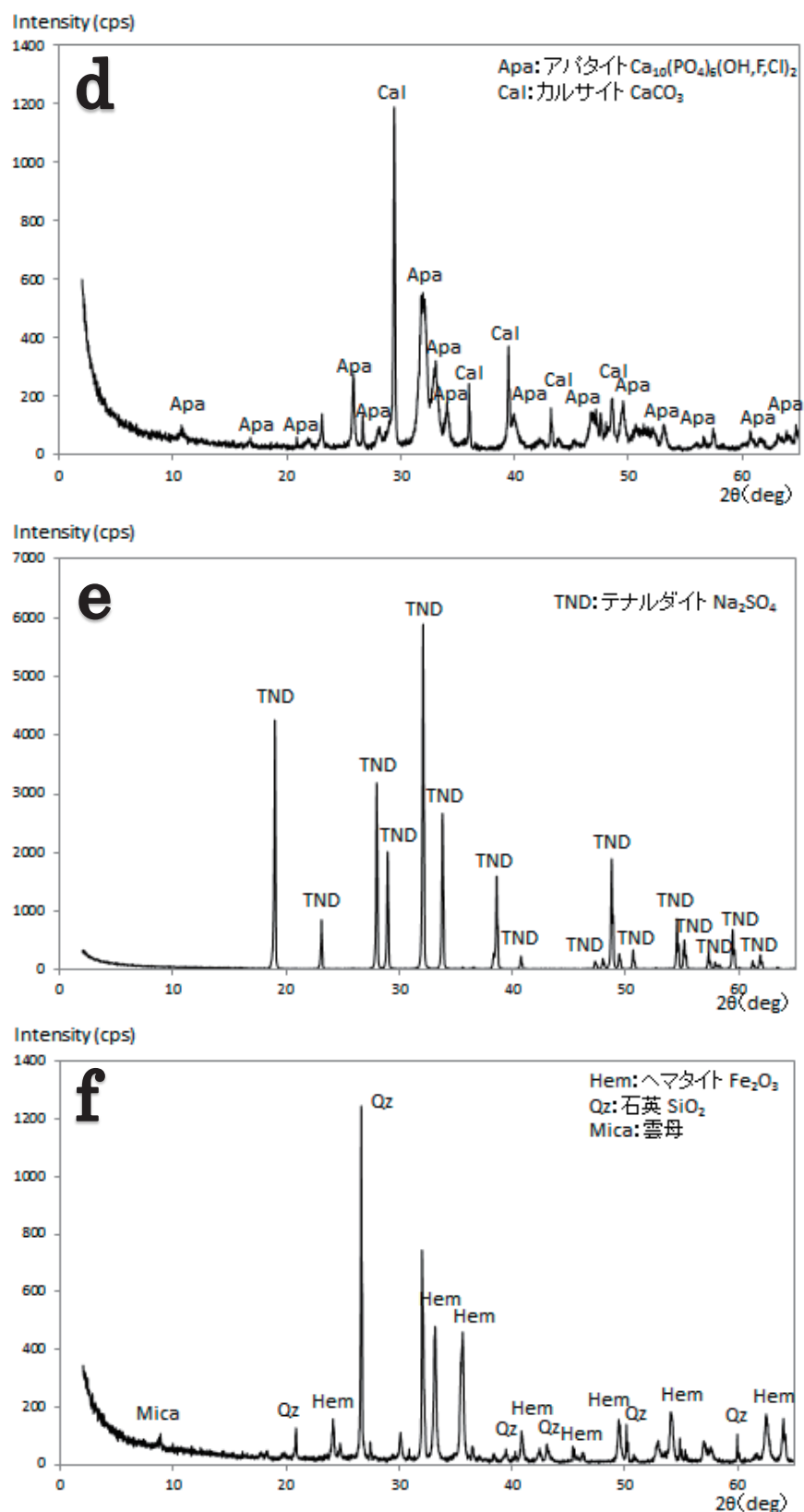


図 2 (続き) 各鉱物性生薬の XRD チャート (d:「竜骨」, e:「芒硝」, f:「代赭石」)