

資料

福岡県における健康食品買上げ検査（平成27年度）

新谷依子・佐藤環・小木曾俊孝・高橋浩司・堀就英・梶原淳睦

医薬品成分を含有した無承認無許可医薬品の監視指導対策として、健康食品等の買上げ検査を実施した。平成27年度に買上げた健康食品等を検査した結果、9製品から医薬品成分が検出された。検出された成分は、シルデナフィル、タダラフィル、ヨヒンビン、フェノールフタレイン及びデヒドロエピアンドロステロンであった。

[キーワード：健康食品、医薬品、シルデナフィル、LC/MS/MS、GC/MS]

1 はじめに

近年、いわゆる健康食品から医薬品成分が検出される事例が数多く報告されている。福岡県では、県民の健康被害を未然に防止するため、健康食品の買上げ検査を平成14年度から実施している<sup>1-3)</sup>。今回、平成27年度に実施した買上げ検査の結果について報告する。

2 方法

2・1 分析試料

平成27年度に当研究所に搬入された健康食品について検査を行った。

2・2 標準物質

標準物質は、シルデナフィルはLKT Laboratories製、ヨヒンビン、フェノールフタレイン及びデヒドロエピアンドロステロン（DHEA）は和光純薬製を用い、タダラフィルについてはToronto Research Chemicals製を用いた。標準物質はそれぞれメタノールで溶解し、標準溶液を作製した。

2・3 LC-MS/MS装置及び分析条件

高速液体クロマトグラフ装置はWaters製ACQUITY UPLC、検出器はWaters製Xevo TQ MSを使用した。シルデナフィル、タダラフィル及びヨヒンビンは表1に示す分析条件により測定し、フェノールフタレインは表2の条件により測定した。対象化合物ごとの質量分析条件は表3に示した。

2・4 GC-MS装置及び分析条件

ガスクロマトグラフ装置はBRUKER製scion 456-GC、検出器はBRUKER製scion TQを使用した。DHEAは表4に示す分析条件により測定した。

表1 LC-MS/MS 分析条件

(シルデナフィル、タダラフィル及びヨヒンビン)

カラム	Inertsil ODS-3 (2.1×150mm、5 µm、 ジーエルサイエンス製)
カラム温度	40℃
注入量	5µL
移動相	A : 5 mM ギ酸アンモニウム緩衝液 (pH 3.5)、B : アセトニトリル A/B 75 / 25 (0~3 min) — 47.5 / 52.5 (13~20 min) — 75 / 25 (20~30 min)
流速	0.2 mL/min
イオン化法	ESI法 (ポジティブモード)
キャピラリー電圧	2.5 kV
乾燥ガス流量	800 L/hr
乾燥ガス温度	300℃

表2 LC-MS/MS 分析条件

(フェノールフタレイン)

カラム	Inertsil ODS-3 (2.1×150mm、5 µm、 ジーエルサイエンス製)
カラム温度	40℃
注入量	5µL
移動相	A : 5 mM 酢酸アンモニウム含有0.1% ギ酸溶液、B : アセトニトリル A/B 90 / 10 (0 min) — 25 / 75 (20~ 25 min) — 90 / 10 (25~30 min)
流速	0.2 mL/min
イオン化法	ESI法 (ポジティブモード)
キャピラリー電圧	2.0 kV
乾燥ガス流量	800 L/hr
乾燥ガス温度	400℃

表3 検査対象化合物のLC-MS/MS測定条件

化合物名	プリカーサーイオン	コロン電圧 (V)	プロダクトイオン*	コリジョンエネルギー (V)
シルデナフィル	475	45	100	35
			58	35
タダラフィル	390	20	268	15
			135	25
ヨヒンビン	355	40	144	30
			212	25
フェノールフタレイン	319	42	225	22
			115	68

\*上段:定量イオン、下段:確認イオン

## 2・5 実験方法

カプセル、錠剤及び顆粒の製品について、カプセルは内容物を取り出し、錠剤は乳鉢で粉砕・均一化し、顆粒はそのまま分析試料とした。試料0.1 gを10 mLの試験管に精秤し、メタノール2 mLを加えて超音波抽出した。遠心分離した後、メタノール層を採取し、再度メタノール2 mLを加えて抽出した。遠心分離後、1回目の抽出液とあわせてメタノールで10 mLに定容して試料溶液とした。

試料溶液はメタノールで適宜希釈し、対象化合物がDHEAである試料についてはGC-MSに、その他の成分である試料についてはLC-MS/MSに注入し、分析を行った。

## 3 結果

検査の結果を表5に示す。9製品から医薬品成分が検出された。医薬品成分が検出された製品の形状は、カプセルが7製品、錠剤が1製品及びインスタントコーヒー状の顆粒が1製品であった。

検出された物質は、強壮系医薬品成分であるシルデナフィル、タダラフィル及びヨヒンビンのほか、フェノールフタレイン及びDHEAであった。成分別の検出数は、ヨヒンビンが9製品中4製品と最も多く、次いでシルデナフィルが

表4 GC-MS分析条件 (DHEA)

カラム	HP-1MS (30 m×0.25 mm i.d.、膜厚0.25 µm、Agilent製)
カラム温度	80 °C (1min) — 5 °C/min — 310 °C (5 min)
キャリアガス	He、0.7 mL/min
注入量	1 µL
イオン化法	EI
イオン源温度	250 °C
インターフェース温度	280 °C
モニターイオン (m/z)	255 (定量)、91、105、145 (確認)
乾燥ガス温度	400 °C

2製品から検出された。タダラフィル、フェノールフタレイン及びDHEAは1製品ずつから検出された。含有量は、通常の1回服用量を大幅に超えたものもあり、このような製品の服用による健康被害が懸念される。

## 4 まとめ

平成27年度に買い上げた健康食品等の9製品から医薬品成分が検出された。検出された成分は、シルデナフィル、タダラフィル、ヨヒンビン、フェノールフタレイン及びDHEAであり、その含有量は通常の1回服用量を大幅に超えたものがあつた。

## 文献

- 1) 森田邦正ら：福岡県保健環境研究所年報，31，61-65，2004.
- 2) 森田邦正ら：福岡県保健環境研究所年報，31，66-68，2004.
- 3) 高橋浩司ら：福岡県保健環境研究所年報，41，141-142，2014.

表5 検査で確認された医薬品成分と含有量

No	品名	形状	検出された医薬品成分	1個中含有量
1	Froster M Coffee	顆粒 (インスタントコーヒー)	シルデナフィル	250 mg
2	Madu Lanang	カプセル	シルデナフィル	75 mg
3	DREN	カプセル	ヨヒンビン	2.2 mg
4	SHRED MATRIX	カプセル	ヨヒンビン	0.57 mg
5	Vira Max MALE PERFORMANCE	カプセル	ヨヒンビン	0.89 mg
6	LAMI	カプセル	フェノールフタレイン	3.1 mg
7	REDLINE ULTRA HARDCORE	カプセル	ヨヒンビン	1.2 mg
8	Vital Sun GOLD	カプセル	タダラフィル	12 mg
9	DHEA 50mg	錠剤	DHEA	51 mg