

健康食品等に含まれる無承認無許可医薬品の検査結果(2023 年度)

出口 雄也, 松尾 広伸, 辻村 和也

Survey Report of Pharmaceuticals Illegally Added to Dietary Supplements and Toiletry for the Enhancement of Sexual Performance (2023)

Yuya DEGUCHI, Hironobu MATSUO and Kazunari TSUJIMURA

キーワード: 無承認無許可医薬品、強壮効果、健康食品、LC-QTOF/MS

Key words: Illegal Pharmaceuticals, Enhancement of Sexual Performance, Dietary Supplements, LC-QTOF/MS

はじめに

近年、強壮効果を標榜している健康食品に無承認無許可医薬品が含まれている事例が相次いで報告されている¹⁾。このため、これら無承認無許可医薬品による健康被害を未然に防ぐため、2023 年度より県内で販売されている「いわゆる健康食品」(以下、健康食品)の医薬品成分検査を実施している。2023 年度の健康食品の強壮系成分の検査結果について報告する。

調査方法

1 検体

2023 年度は、県内雑貨量販店で販売されている無承認無許可医薬品にあたる強壮系成分の混入の可能性がある物品 5 製品 5 検体(液剤 1、ティッシュ様剤形 1、錠剤 2、カプセル剤 1)を購入し検体とした。

2 検査対象物質

強壮用医薬品であるシルデナフィル、ホンデナフィル、タダラフィル、バルデナフィル、ヨヒンビン、リドカイン、テトラカインの 7 種類をターゲット検査対象物質とした。

また、既知情報から整理した強壮系成分 60 成分(ターゲット検査対象と重複あり)をスクリーニング検査の対象物質とした。

3 試薬

シルデナフィル、ホンデナフィル、タダラフィル、バルデナフィル、ヨヒンビン、リドカイン、テトラカイン標準品は 10 mg をアセトニトリル:メタノール(1:1)の溶液に溶解して 10 mL とし、標準原液(1000 ppm)とした。さらに各標準原液をアセトニトリル-メタノール(1:1)で希釈し

て、混合標準溶液を調製した。

前処理及び標準溶液調製及び移動相に用いたアセトニトリルは LC/MS 用を用いた。その他のメタノールは関東化学株式会社製の LC/MS 用、超純水及びギ酸は富士フイルム和光純薬株式会社製の LC/MS 用を用いた。

4 分析装置及び条件

(1) 定性分析

ターゲット検査対象物質の名称、組成式及び精密質量数を表 1 に示す。

高速液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析装置(LC-Q/TOF)として、株式会社エービー・サイエックス製 ExionLC 2.0+SCIEX X500R QTOF を使用した。分析条件は表 2 のとおりである。

表 1 ターゲット検査対象物質

物質名	組成式	精密質量数
シルデナフィル	C ₂₂ H ₃₀ N ₆ O ₄ S	474.2049
ホンデナフィル	C ₂₅ H ₃₄ N ₆ O ₃	466.2692
タダラフィル	C ₂₂ H ₁₉ N ₃ O ₄	389.1376
バルデナフィル	C ₂₃ H ₃₂ N ₆ O ₄ S	488.2206
ヨヒンビン	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₃	354.1943
リドカイン	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O	234.1732
テトラカイン	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₂	264.1838

(2) 定量分析

高速液体クロマトグラフ-三連四重極質量分析装置(LC-MS/MS)として、アジレント・テクノロジー株式会社製 LC1290 infinity + 6460TQ を使用し、分析条件は表 3 のとおりである。

表2 LC-Q/TOF 分析条件

機器	株式会社エービー・サイエックス製 ExionLC 2.0 / X500R QTOF
LC 条件	
分析カラム	ウォーターズ株式会社製 Waters UPLC HSS C18 (2.1 mm i.d. × 100 mm、粒子径1.8 μm)
移動相	A: 3 mMギ酸アンモニウム水溶液 B: 0.1%ギ酸アセトニトリル グラジエント条件:A/B = 80/20 (0 min) -80/20 (2.1 min) - 60/40 (6.5 min) - 40/60 (9.5 min) - 40/60 (11 min) - 2/98 (11.3 min) - 2/98 (12.8 min) - 80/20 (13 min) - 80/20 (15 min)
カラム温度	45°C
流量	0.35 mL/min
注入量	2 μL
MS 条件	
イオン化法	ESI
測定モード	IDA 分析、ポジティブモード
DAD スキャン	200 - 400 nm
MS スキャン	m/z: 50 - 1000

5 分析検体の前処理

錠剤は乳鉢で粉末にした。カプセル剤は、内容物と皮膜に分け、皮膜ははさみで細かくし、内容物とともに粉碎した。液剤および錠剤検体は、約 0.2 g を採取し、カプセルは、1 カプセル全量を用いた。またティッシュ様剤形のもの1枚を使用した。アセトニトリル-メタノール(1:1) 10 mL を加えて1分間攪拌した後、10分間超音波抽出した。これらを 3000 rpm で5分間遠心分離した後、上清 2 mL を分取し、アセトニトリル-メタノール(1:1) で 10 mL に定容した。その溶液を 0.2 μm メンブランフィルターでろ過し、試験溶液とした。

検査結果

(1) 定性分析

今回調査した健康食品からは全ての検体においてターゲット検査対象物質は未検出だった(表4)。また、ターゲット検査対象物質以外の強壮系成分についても精密質量数によるターゲットスクリーニング検査で含有が疑われる検体は無かった。

ただし、その他に医薬品成分の有無を確認したところ、ティッシュ様剤形の検体にて、日本薬局方第18改正に記載の医薬品成分であるアトロピンとスコポラミン、および同じく医薬品成分であるブシの主成分の1つで

表3 LC-MS/MS 分析条件

機器	アジレント・テクノロジー株式会社製 LC1290infinity - MS6460TQ
LC 条件	
分析カラム	アジレント・テクノロジー株式会社製ZORBA X Eclipse Plus C18 RRHT (2.1 mm i.d. × 100 mm、粒子径1.8 μm)
移動相	A: 0.1%ギ酸0.25mM酢酸アンモニウム水溶液 B: 0.1%ギ酸0.25mM酢酸アンモニウムメタノール グラジエント条件:A/B = 100/0 (0 min) -100/0 (1 min) - 85/15 (1.1 min) - 5/95 (10 min) - 0/100 (10.1 min) - 0/100 (15 min)
カラム温度	40°C
流量	0.25 mL/min
注入量	3 μL
MS 条件	
イオン化法	ESI
測定モード	MRM 分析 <アトロピン> 定量イオン:290.2 > 124.1 定性イオン:290.2 > 93.1 <スコポラミン> 定量イオン:304.2 > 138.1 定性イオン:304.2 > 156.1 <メサコニチン> 定量イオン:632.3 > 572.2 定性イオン:632.3 > 105.1

あるメサコニチンを検出した。

(2) 定量分析

ティッシュ様剤形検体にて検出したアトロピン、スコポラミン、メサコニチンについて、定量分析を行った。ティッシュ 1 枚当たりの平均値としてそれぞれ、アトロピン 241 ng、スコポラミン 655 ng、メサコニチン 52 ng と算出された。

まとめ

ティッシュ様剤形検体から医薬品成分であるアトロピン、スコポラミン、メサコニチンが検出された。この結果は医薬品成分の検出として薬務行政室に報告し、その内容は報道発表された。

今回、無承認無許可医薬品の検査依頼があった検体から医薬品成分が検出されたことで、健康被害の発生抑制に寄与したと考えられる。

表 4 健康食品中強壯用無承認無許可医薬品検査結果(2023)

検査項目		強壯成分検出 数/検体数	備考
①ターゲット検査対象物質	シルденаフィル	0/5	液剤 1 検体(1 製品) ティッシュ 1 検体(1 製品) 錠剤 2 検体(2 製品) カプセル 1 検体(1 製品)
	ホンデナフィル	0/5	
	タダラフィル	0/5	
	バルデナフィル	0/5	
	ヨヒンビン	0/5	
	リドカイン	0/5	
	テトラカイン	0/5	
② スクリーニング対象物質	① 以外の既報強壯系成分	0/5	
③ その他の医薬品成分		1/5	ティッシュ様剤形にて、アトロピン、スコポラミン、メサコニチンを検出

参考文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局監視指導課・麻薬対策課
報道発表資料:平成 23 年度無承認無許可医薬品
等買上調査の結果について。(2012 年 6 月 22 日).
- 2) Waters Application Note:「UPLC/MS/MS for the
Screening, Confirmation, and Quantification of
Drugs Illegally Added to Herbal/Dietary
Supplements for the Enhancement of Male Sexual
Performance」, (2012).