

## いわゆる健康食品の試験検査結果について -平成25年度～平成30年度-

○櫻井正晃，川隅綾子，佐藤真由美<sup>1)</sup>，吉田彩美<sup>2)</sup>，山形明広<sup>3)</sup>，柳岡知子<sup>4)</sup>，青木和子

1) 現：県央環境保全室，2) 現：霞ヶ浦環境科学センター，3) 現：水質管理センター，4) 現：県業務課

### 要旨

県内で試買した痩身系又は強壯系を謳う『いわゆる健康食品』を対象として、医薬品成分（医薬品類似成分を含む。）が違法に含有されていないか検査を実施している。平成25年度から30年度の6年間に健康食品304検体の試験検査を実施した。

その結果、痩身系を謳う健康食品10検体から医薬品成分が検出されたが、医薬品医療機器等法上問題があるものはなかった。検出された成分はセンノシドで、含有量は0.5～3.5mg/gであった。

キーワード：健康食品，痩身系，強壯系，LC/MS/MS，HPLC，無承認無許可医薬品

### はじめに

一般的な食品のうち「普通の食品よりも健康に良いと称して販売されている食品」を総称するものとして、多種多様な『いわゆる健康食品（以下「健康食品」という。）』がドラッグストアやインターネット上で流通し、消費されている。

しかし、これら健康食品のなかには健康被害を及ぼす可能性のあるものもある。特に医薬品にしか認められていない効能効果を標榜、又は成分が含有されている製品（無承認無許可医薬品）の発見が全国でなされている。当該成分は国内や海外で承認されている医薬品と同一又は構造が類似しているため、添加された医薬品成分の含有量や種類によっては、重大な健康被害を受ける可能性がある<sup>1)2)</sup>。

茨城県では、健康食品による健康被害を未然に防止する目的で、無承認無許可医薬品対策事業として試買検査を毎年行っている。今回、平成25年度から30年度までの6年間に実施した検査結果について報告する。

### 1 試料

平成25年度から30年度に県内各保健所及び県業務課が試買した健康食品合計304検体の検査を行った。年度別の検体数は以下のとおりである。

平成25年度：痩身系25検体，強壯系29検体の計54検体。

平成26年度：痩身系20検体，強壯系30検体の計50検体。

平成27年度から30年度：痩身系25検体，強壯系25検体の計50検体ずつ。

### 2 対象成分

痩身系：エフェドリン，ノルエフェドリン，シブトラミン，脱N-ジメチルシブトラミン，フェンフルラミン，N-ニトロソフェンフルラミン，センノシド。また、これらに加え、平成25年度から26年度は甲状腺ホルモンを、平成27年度から30年度はオリスタットを測定した。

強壯系：シルденаフィル，バルденаフィル，タダラフィル，ヒドロキシホモシルденаフィル，

アミノタダラフィル、クロロプレタダラフィル。また、これらに加え、平成 25 年度から 26 年度はホンデナフィルを、平成 27 年度から 30 年度はチオキナピペリフィルを測定した。

各年度により試薬・標準試薬・測定条件が異なるため、今回の報告では、平成 30 年度の分析条件等を以下記載する。

### 3 試薬

シルデナフィル、バルデナフィル、チオキナピペリフェル、タダラフィルは、国立医薬品食品衛生研究所から提供を受けたものを、エフェドリン、シブトラミン、脱 N-ジメチルシブトラミン、フェンフルラミン、N-ニトロソフェンフルラミン、センノシド A、センノシド B は富士フィルム和光純薬(株)製を、ノルエフェドリン、オリスタット、ヒドロキシホモシルデナフィルは東京化成工業(株)製を、アミノタダラフィル、クロロプレタダラフィルは Toronto Research Chemicals 社製を使用した。

アセトニトリル、メタノールは富士フィルム和光純薬(株)製 LC/MS 用、その他の試薬は、特級品を使用した。

### 4 標準試薬

#### 痩身系

センノシド A 及びセンノシド B は、適量を採り 1%炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解して 500  $\mu$ g/mL の各標準原液を調製した。必要に応じ、これらを 70%メタノールで段階的に希釈して用いた。

それ以外の成分は、適量を採りメタノールに溶解して約 280~約 2,000  $\mu$ g/mL の各標準原液を調製した。必要に応じ、これらをメタノールで段階的に希釈して用いた。

#### 強壯系

各成分を適量採り、チオキナピペリフェルは 50  $\mu$ g/mL に、それ以外の成分は 500  $\mu$ mg/mL になるようにメタノールに溶解して各標準原液を調製した。必要に応じ、これらをメタノールで段階的に希釈して用いた。

## 5 測定条件

### 1)試験溶液の調製法

#### 痩身系

##### (1) センノシド以外

粉末にした試料 0.1g (固体の場合) 又は 0.1mL (液体の場合) にメタノールを加え、振とう及び超音波を用いて抽出し、遠心分離後、上澄液を分取した。残留物にメタノールを加えてこの操作をもう一度繰り返し、上澄液を合わせ、メタノールで正確に 20mL としたものを試験溶液とした。

##### (2) センノシド

粉末にした試料 0.25g (固体の場合) 又は 0.25mL (液体の場合) に 70%メタノールを加え、振とう及び超音波を用いて抽出し、遠心分離後、上澄液を分取した。残留物にメタノールを加えてこの操作をもう一度繰り返し、上澄液を合わせ、70%メタノールで正確に 25mL としたものを試験溶液とした。

#### 強壯系

粉末にした試料 0.2g (固体の場合) 又は 0.2mL (液体の場合) にメタノールを加え、超音波を用いて抽出し、遠心分離後、上澄液を分取した。残留物にメタノールを加えてこの操作をもう一度繰り返し、上澄液を合わせ、メタノールで正確に 20mL としたものを試験溶液とした。

2) 装置条件

瘦身系

(1) エフェドリン, ノルエフェドリン, シブトラミン, 脱N-ジメチルシブトラミン, オリスタット

装置: 高速液体クロマトグラフ質量分析計

LC: waters 社製 ACQUITY UPLC I-Class

MS: waters 社製 XevoTQD

表 1 LC 条件

カラム	ACQUITY UPLC HSS C18(2.1 × 150mm, 1.8 μm)
カラム温度	40°C
流速	0.4mL/min
注入量	5 μL
移動相	A液: 50mM 酢酸アンモニウム含有0.2%酢酸水溶液 B液: アセトニトリル グラジエント条件: 0分(A/B=90/10)→1分(A/B=80/20) →7分(A/B=10/90)→10分(A/B=2/98) →15分(A/B=90/10)

表 2 MS 条件

イオン化法	ESIポジティブ
イオン源温度	150°C
定量イオン	MRM エフェドリン (m/z=166→117) ノルエフェドリン (m/z=152→117) シブトラミン (m/z=280→125) 脱N-ジメチルシブトラミン (m/z=252→125) オリスタット (m/z=496.2→319)

(2) フェンフルラミン, N-ニトロソフェンフルラミン

装置: 高速液体クロマトグラフ質量分析計

LC: waters 社製 ACQUITY UPLC I-Class

MS: waters 社製 XevoTQD

表 3 LC 条件

カラム	ACQUITY UPLC HSS T3(2.1 × 100mm, 1.8 μm)
カラム温度	40°C
流速	0.4mL/min
注入量	5 μL
移動相	A液: 10mM 酢酸アンモニウム含有0.1%酢酸水溶液 B液: アセトニトリル グラジエント条件: 0分(A/B=90/10)→1分(A/B=80/20) →7分(A/B=10/90)→10分(A/B=2/98) →15分(A/B=90/10)

表 4 MS 条件

イオン化法	ESIポジティブ
イオン源温度	500°C
定量イオン	MRM フェンフルラミン (m/z=232→159) N-ニトロソフェンフルラミン (m/z=261→187)

(3) センノシド

装置: 高速液体クロマトグラフ

LC: (株)日立ハイテクノロジー製

LaChrom ELITE

表 5 LC 条件

カラム	Intertsil ODS-4(4.6 × 150mm, 5 μm)
カラム温度	50°C
流速	1.5mL/min
注入量	10 μL
移動相	薄めたpH5.0の1M酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液(1→10)/アセトニトリル(17:8)総量1Lに臭化テトラn-ヘプチルアンモニウム2.45g添加
検出器	フォトダイオードアレイ(340nm)

(4) センノシド確認試験

装置: 高速液体クロマトグラフ質量分析計

LC: waters 社製 ACQUITY UPLC I-Class

MS: waters 社製 XevoTQD

表 6 LC 条件

カラム	ACQUITY UPLC HSS C18(2.1 × 150mm, 1.8 μm)
カラム温度	40°C
流速	0.3mL/min
注入量	5 μL
移動相	A液: 10mM 酢酸アンモニウム含有0.1%酢酸水溶液 B液: アセトニトリル グラジエント条件: 0分(A/B=90/10)→1分(A/B=80/20) →7分(A/B=10/90)→12分(A/B=90/10)

表 7 MS 条件

イオン化法	ESIネガティブ
イオン源温度	150°C
定量イオン	MRM センノシドA (m/z=861→386) センノシドB (m/z=861→386)

強壮系

装置: 高速液体クロマトグラフ質量分析計

LC: waters 社製 ACQUITY UPLC I-Class

MS: waters 社製 XevoTQD

表 8 LC 条件

カラム	CORTECS UPCL phenyl(2.1 × 75mm, 1.6 μm)
カラム温度	40°C
流速	0.4mL/min
注入量	3.5 μL
移動相	A液: 20mM 酢酸アンモニウム含有0.2%酢酸水溶液 B液: アセトニトリル グラジエント条件: 0分(A/B=90/10)→2分(A/B=80/20) →9分(A/B=40/60)→9.5分(A/B=10/90) →12分(A/B=90/10)

表9 MS条件

イオン化法	ESIポジティブ	
イオン源温度	150°C	
定量イオン	MRM	
	シルデナフィル	(m/z=475→58)
	バルデナフィル	(m/z=489→151)
	チオキナピペリフェル	(m/z=449→204)
	タダラフィル	(m/z=390→135)
	ヒドロキシホモシルデナフィル	(m/z=505→112)
	アミノタダラフィル	(m/z=391→135)
	クロプロレタダラフィル	(m/z=427→135)

## 6 結果と考察

検査の結果、平成25年度は7検体、29年度は1検体、30年度は2検体、いずれも痩身系を謳う健康食品からセンノシドを0.5～3.5mg/g検出した。これらは、いずれもセンナ茎及びハネセンナ又はその別名が原材料としてパッケージに記載されている製品であった(表10)。

センナ茎及びハネセンナは「医薬品の効能効果を標ぼうしない限り医薬品と判断しない成分本質(原材料)リスト」<sup>3)</sup>に収載されており、取り締まりの対象とはなっていないが、センノ

シドは緩下作用を有するため、摂取にあたっては注意が必要である。

## 文献

- 1) 厚生労働省ホームページ, 健康被害情報・無承認無許可医薬品情報  
<https://www.mhlw.go.jp/kinkyu/diet/musyouni.html>
- 2) 国立研究開発法人医薬基盤・健康・栄養研究所, 被害関連情報  
<https://hfnet.nibiohn.go.jp/contents/index1.html>
- 3) 厚生省薬務局長通知薬発第476号「無承認無許可医薬品の指導取締りについて」, 昭和46年6月1日

表10 健康食品から検出された医薬品成分について

年度	センノシド 検出検体数	総センノシド量(mg/g)	センナ茎及びハネセンナに 該当する表示原材料
平成25年度	7	0.5～3.5	センナ茎エキス末, 食用センナの茎, ハネセンナ
平成26年度	0	-	-
平成27年度	0	-	-
平成28年度	0	-	-
平成29年度	1	2.0	ハネセンナ
平成30年度	2	1.8～3.0	センナ茎, センナ茎エキス