

植物性自然毒の多成分一斉分析法の確立

衛生化学部 ○細見 葵、富山 裕規*1、高山 清子
木下 和昭*2、黒木 麻衣*3

1 はじめに

高等植物及びキノコに由来する自然毒（以下「植物性自然毒」という。）による食中毒は、平成 27 年から令和 6 年の 10 年間に全国で 700 件発生している。食中毒総件数に占める割合は約 7%とわずかであるものの、患者数は 1,321 名、死者数は 22 名となっており、死者数は全体の 47%¹⁾と半数近くを占めている。また、宮崎県では令和 4 年 4 月にグロリオサの根を食べたとみられる延岡市の男性が食中毒で死亡したとの報告があり、植物性自然毒による食中毒事故の防止は、本県でも十分に注意及び啓発が必要であると同時に、迅速・的確な分析手法の確立が求められている。

当所では平成 30 年から令和 2 年にかけて植物性自然毒 14 種類について一斉分析を可能とする技術基盤²⁾を開発してきた。しかしこれらはリコリンやガラントアミンなどの一部の自然毒には適用できないことや夾雑物の多い調理品に適用できるかどうかの検討がなされていないなどの課題があった。今回、リコリンやガラントアミンを含めた植物性自然毒 18 種類について LC-MS/MS による分析条件の検討を行い、分析対象項目の増加を実施し、さらに調理品および生体試料への適用を評価したので報告する。

2 対象と方法

表 1 有毒植物と分析対象成分

有毒植物	成分
トリカブト	アコニチン ヒパコニチン ジェサコニチン メサコニチン
アズ、ウメ、モモ	アミグダリン
チョウセンアサガオ	アトロピン スコポラミン
ジャガイモ	チャコニン ソラニン
イヌサフラン、グロリオサ	コルヒチン デメコルシン
バイケイソウ、コバイケイソウ	ベラトラミン ジェルピン シクロパミン プロトベラトリン
スイセン、ヒガンバナ	リコリン ガラントアミン
ユウガオ、ヒョウタン	ククルピタシンE

1) 分析対象成分

食中毒事故件数の多い有毒植物における有毒成分（計 18 成分、表 1）を分析対象成分とした。

2) 前処理法の検討

夾雑物の影響をより低減させるため、フィルターを 2 つ連結させてろ過を行うことでマトリックスの影響を低減させる DF 法³⁾（図 1）を用いた前処理を検討した。

3) 分析条件の検討

LC-MS/MS を使用して、表 2 の移動相の種類および表 3 のグラジエント条件を組み合わせることで、各分析対象成分が良好に分析できる条件を検討した。

4) 調理品への適用評価

夾雑物が多くスイセンとの誤食が多いニラを含む餃子を検体とし、各成分の混合標準溶液 2 ppm を 1 mL 添加し、妥当性評価試験（n = 10）を行った。評価目標値は回収率 70~120%、併行精度（RSD%）10 以下、室内精度（RSD%）15 以下、定量限界の S/N 比 10 以上とした。

5) 生体試料への適用評価

食品と人工胃液を混ぜて模擬吐物を調製し、混合標準液 10 ppm を 1 mL 添加し、添加回収試験（n = 3）を行った。評価目標値は回収率 70~120%、検量線の相関係数 0.99 以上とした。

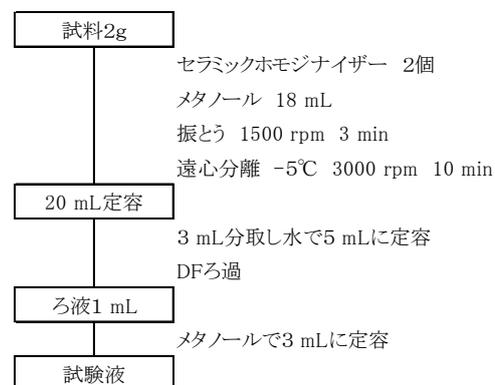


図 1 DF 法

*1 現 宮崎県食品開発センター *2 現 宮崎県工業技術センター *3 現 宮崎県高崎食肉衛生検査所

3 結果及び考察

1) 分析条件の検討

移動相の種類及びグラジエント条件の組み合わせ計6パターンについて検討を行った結果、表2③及び表3②の組み合わせで良好な分析結果が得られた。そのため、これを一斉分析法の分析条件とした。

2) 調理品への適用評価

今回検討した分析条件とDF法を組み合わせ一斉分析を実施したところ、従前の方法では分離できなかったリコリンやガラントミンを含め、分析対象成分18種類全てにおいて、評価基準を満たした(表4)。

3) 生体試料への適用評価

生体試料を用いた添加回収試験を実施した結果、全ての検体において評価基準を満足した(表5)。

4 まとめ

今回、計18種類の有毒成分について妥当性評価試験を実施し、夾雑物を多く含む食品に対して適用可能な多成分一斉分析法を確立することができた。また、生体試料への適用試験も併せて実施することで、実際の食中毒事例に対しても本試験法が適用可能であることが確認できた。

今後は、検査可能な項目を充実させるため、今回開発した手法が他の有毒成分や調理品にも適用可能であるか検討を進め、様々なケースの食中毒事例に対応できる技術基盤の構築を図っていく。

(参考文献)

1) 厚生労働省. 食中毒統計資料.

https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/syokuchu/04.html#j4-3 (2025年12月24日アクセス可能) .

2) 竹原瑛梨奈, 高山清子, 松川浩子, 他. 植物性自然毒の一斉分析法の検討. 宮崎県衛生環境研究年報 2020; 32: 57-60.

3) 山田恭平, 加藤永莉, 竹中志保. 機器分析による自然毒の試験法に関する研究. さいたま市健康科学研究センター年報 2022; 16: 101-104.

表2 移動相の種類

	A液	B液
① 5 mMギ酸アンモニウム水溶液		メタノール
② 0.1%ギ酸含有5 mMギ酸アンモニウム水溶液		アセトニトリル
③ 0.1%ギ酸含有5 mMギ酸アンモニウム水溶液		メタノール

表3 グラジエント条件

①従来の条件						
時間 (min)	0	1.0	3.0	9.0	9.1	20.0
A液 (%)	95	95	30	30	95	95
B液 (%)	5	5	70	70	5	5
②新たに検討した条件						
時間 (min)	0	11.0	12.0	12.1	20	
A液 (%)	98	10	10	98	98	
B液 (%)	2	90	90	2	2	

表4 調理品への適用評価結果

	評価基準	検体
回収率(%)	70~120	82.2~116.0
併行精度(RSD%)	10>	0.7~2.7
室内精度(RSD%)	15>	1.5~6.0
定量限界のS/N比	10<	40-40638
検量線【参考】	0.99≤	0.99≤

表5 生体試料への適用評価結果

	評価基準	試験液濃度	
		10 ppb	1 ppb
回収率(%)	70~120	80.6~111.9	79.9~114.1
検量線の相関係数	0.99≤	0.99≤	0.99≤