

植物性自然毒の多成分一斉分析法の確立

衛生化学部

○富山裕規 高山清子 木下和昭

松川浩子¹⁾ 黒木麻衣 落合克紀

¹⁾現延岡保健所

植物性自然毒

- ・植物自身が持つ毒成分
- ・多量に摂取することで健康被害が発生する可能性
- ・食用植物と誤食して発生した事例多数



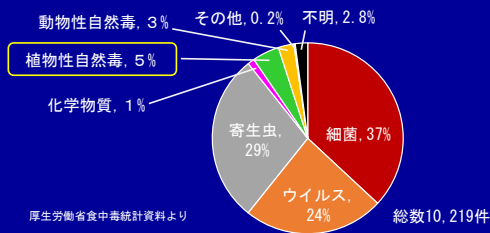
ニラ スイセン

1

2

食中毒事例の病因物質別内訳

(H25年度～R4年度)

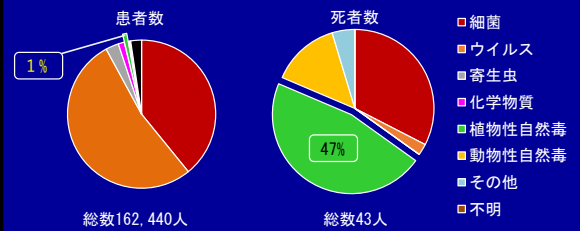


植物性自然毒による食中毒は、全体の5%

3

患者数及び死者数

(H25年度～R4年度)



患者数に対して死者数の割合が非常に高い

4

本県における死亡事故



グロリオサの根を含む全体
引用:厚生労働省ホームページより



グロリオサの根

令和4年4月延岡市でグロリオサの根を食したと見られる死亡事故発生

引用:令和4年宮崎県食中毒事件録より

5

本調査研究の目的

- ・従来の分析法では一部の自然毒を一斉分析することができない
- ・和え物などの夾雑物の多い調理品等における分析法の適用が検討されていない



- ・実用性の高い分析技術を開発する
- ・県民への植物性自然毒予防の啓発に繋げる

6

対象と方法

- 対象成分：食中毒事故の多い有毒植物の成分計18成分
- 分析方法：LC-MS/MS
- 検討課題：①分析条件の検討
②食品における添加回収試験
③有毒植物中含有量調査

一斉分析対象成分

| 有毒植物 | 成分 |
|----------------|--------------------------------|
| トリカブト | アコニチン ヒバコニチン ジェサコニチン メサコニチン |
| アンズ、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 |
| パイケイソウ、コパイケイソウ | ベラトラミン ジェルピン |
| スイセン、ヒガンバナ | リコリン ガランタミン |
| ユウガオ、ヒョウタン | ククルビタシンE |

食中毒事故の多い植物から有毒成分18種類を分析対象

7

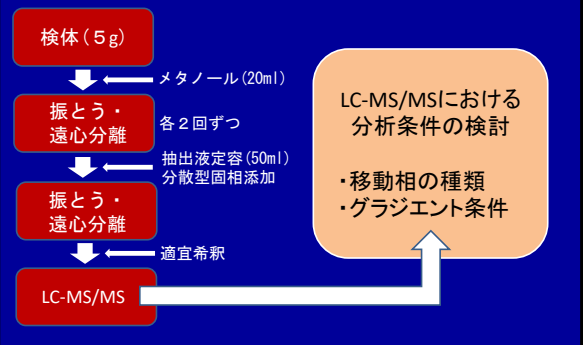
8

新たに分析対象とした成分

| 有毒植物 | 成分 |
|----------------|--------------------------|
| パイケイソウ、コパイケイソウ | 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 ガランタミン |
| ユウガオ、ヒョウタン | ククルビタシンE |

リコリン、ガランタミンは従来の分析法では一斉分析できなかった

一斉分析法フロー



9

10

移動相の種類の見直し

| | A液 | B液 |
|----|-------------------------|---------|
| 従来 | 5 mMギ酸アンモニウム水溶液 | アセトニトリル |
| 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 |

- ・A液にギ酸を含有させ、pHを酸性側にした
- ・B液をメタノールに変更した

計3パターンの移動相の種類を検討

グラジエント条件の見直し

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今回新たに検討した条件

| 時間 (min) | 0 | 11.0 | 12.0 | 12.1 | 20.0 |
|----------|----|------|------|------|------|
| A液 (%) | 98 | 10 | 10 | 98 | 98 |
| B液 (%) | 2 | 90 | 90 | 2 | 2 |

従来の条件とA液における保持時間を長くした条件の計2パターンを検討

11

12

結果

移動相の種類

| | A液 | B液 |
|---|-------------------------|-------|
| 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 |

グラジエント条件

| 時間 (min) | 0 | 11.0 | 12.0 | 12.1 | 20.0 |
|----------|----|------|------|------|------|
| A液 (%) | 98 | 10 | 10 | 98 | 98 |
| B液 (%) | 2 | 90 | 90 | 2 | 2 |

計6パターンの条件検討の結果、上記の組み合わせで良好な分析結果が得られた

添加回収試験

- 対象検体：ごぼう、焼きそば、餃子
- 検量線：0.2~20ng/mlの範囲（5点）
- 添加量：混合標準1ppmを1ml
- 評価基準：①回収率が70~120%
②検量線の相関係数0.99以上

13

14

添加回収試験

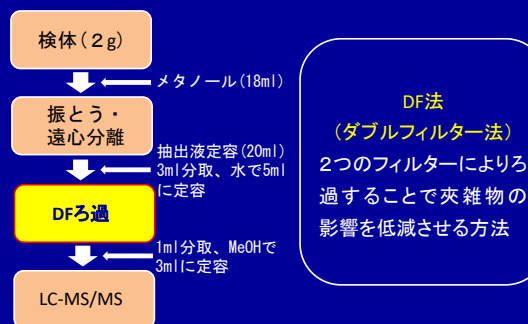
- ・18成分中13成分で回収率120%超
- ・成分によっては200%を超えるものもあり、夾雑物によるマトリックスの影響が示唆



前処理方法にDF法を採用し、マトリックス検量線による測定を実施

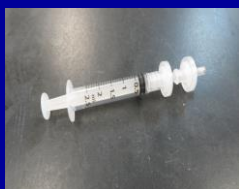
15

DF法のフローについて



16

DF法について



フィルターを2連結したシリンジ



前処理用フィルター

油性成分を主とした夾雑物を除去

17

添加回収試験

| 試料 | 回収率 (%) | 検量線の相関係数 |
|------|------------|----------|
| ごぼう | 76.1~119.7 | ≥0.99 |
| 焼きそば | 84.5~114.6 | ≥0.99 |
| 餃子 | 70.7~113.8 | ≥0.99 |
| 評価基準 | 70~120 | ≥0.99 |

全ての検体において評価基準を満足

18

有毒植物中含有量調査



スイセンの葉



イヌサフランの球根

スイセンの葉及びイヌサフランの球根を検体として含有量調査を実施

19

有毒植物中含有量調査

| 植物名 | 有毒成分 | 当所 ($\mu\text{g/g}$) | 他自治体 ($\mu\text{g/g}$) |
|--------|--------|---------------------------|-----------------------------|
| スイセン | リコリン | 109.0 | 51.8 ~ 116.6 |
| | ガラタミン | 11.7 | ND ~ 14 |
| イヌサフラン | コルヒチン | 343.5 | 428.2 |
| | デメコルシン | 408.6 | 230 ~ 953.5 |

実際の有毒植物についても適用可能

20

まとめ

- 1 18種類の有毒成分の分析条件を確立
- 2 添加回収試験による本試験法の妥当性確認
- 3 含有量調査による本法の有毒植物への適用確認



21