

令和 5 年度・衛生研究所研究費事業報告

LC-MS/MS を用いた高等植物に含まれる有毒成分の一斉分析法の検討

(計画年度：令和 4 年度～令和 5 年度)

研究代表者

食品化学担当 山田惣一郎

共同研究者

食品化学担当 高橋良平 茂呂寛紀 中代智菜美 小林保志  
化学検査室長 今井浩一

はじめに

植物性自然毒による食中毒の多くは、毒キノコや有毒植物を食用可能なものと誤認して喫食することにより発生している。中でも、高等植物に含まれる有毒成分による食中毒は重篤な症状を呈する場合があります。近年でもトリカブト、スイセン及びびイヌサフランの誤食により死亡事例が報告されている。このため、行政検査機関は迅速に原因物質を特定し、被害の発生及び拡大の防止を図らなければならない。

当所では、有毒植物が原因と疑われる食中毒が発生した場合、植物残品や患者の症状から原因植物を推定し、推定した原因植物に含有される有毒成分を個別に分析している。しかしながら、有毒植物の形態観察には専門的知識が必要であり、また、患者の症状から原因植物を推定することはしばしば困難を伴う。そのため、本研究では原因物質を迅速に特定するために、LC-MS/MS を用いた高等植物に含まれる有毒成分の一斉分析法の確立を試みた。

成果概要

1 分析対象成分

分析対象成分は、過去 20 年間における高等植物による食中毒事例をもとに、9 種類の有毒植物に含有する 17 種類の有毒成分（アコニチン、メサコニチン、ヒパコニチン、リコリン、ガラントアミン、ガラントアミノン、コルヒチン、アトロピン、スコポラミン、ベラトラミン、ジェルビン、プロトベラトリン A、アナバシン、ジゴキシン、 $\alpha$ -ソラニン、 $\alpha$ -チャコニン、ククルピタシン B）を選択した。選択した 9 種類の有毒植物は、食中毒事例全体の 9 割を占める。

2 LC-MS/MS 測定条件

LC-MS/MS 装置は、ExionLC AD (SCIEX 製) Triple Quad 5500+QTRAP Ready (SCIEX 製) を用いた。カラムは、C18 系カラム InertSustainAQ-C18 (2.1 mm×150 mm, 3  $\mu$ m) を採用した。イオン化法は ESI 法、測定には Scheduled MRM を用いた。

3 前処理法の検討

分析試料の調理品は、原因植物そのものに比べ、多くの

マトリックスが含まれ、分析値に影響をもたらす。そこで、本研究では有毒植物と調理品の試料ごとに分析法を検討した。比較的マトリックスが少ない有毒植物に対しては、簡便な直接抽出法を採用した。マトリックスが多い調理品では、より試料マトリックスを除去する調製方法として、アセトニトリル及び水 (1:1) 混液で抽出し、液-液分配後、ジビニルベンゼン-N-ビニルピロリドン共重合体ミニカラムで精製する方法を採用した。

4 添加回収試験

有毒植物はその代用品にホウレンソウ、小松菜、ニラ及びゴボウを試料として、調理品は、過去の有毒植物食中毒事例を参考に、味噌汁、餃子及びカレーを試料として、分析法の性能を評価した。試料に分析対象成分 0.1  $\mu$ g/g (アナバシンは 0.5  $\mu$ g/g) を添加し、確立した各分析法を用いて、5 併行の添加回収試験を実施した。

(1) 選択性

いずれの試料においても、分析対象成分の定量を妨害するピークは認められなかった。

(2) 真度及び精度

いずれの試料においても、真度 70-120%以内、併行精度 15%未満であり、良好な結果が得られた。

(3) 定量限界

添加回収試験の結果を確認した上で、いずれの試料においても S/N は 10 以上であったため、定量下限値は 0.1  $\mu$ g/g (アナバシンは 0.5  $\mu$ g/g) と設定した。試料マトリックスの測定への影響を確認したところ、ゴボウにおけるアトロピンの測定値がやや増強傾向にあったが、その他の試料においては全成分で概ね測定に影響しない範囲であった。

自己評価

本研究で高等植物に含まれる有毒成分 17 種類について、有毒植物に見立てた野菜及び調理品への添加回収試験を行い、有毒植物及びそれらを使用した調理品を想定した一斉分析法を確立した。今後、実際の有毒植物及び調理品の適用を検証し、食中毒事例への活用を目指す。