

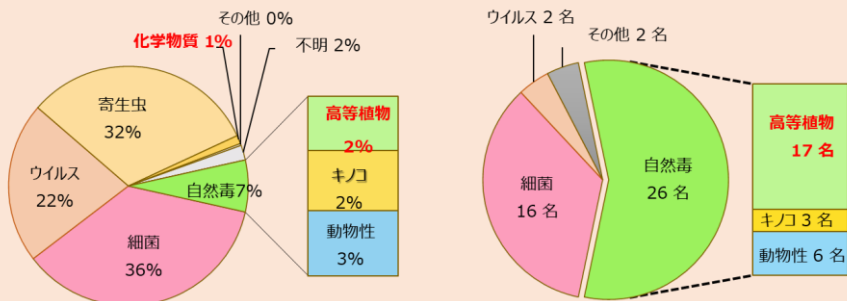
食品による健康危害事例に対応した検査法の検討 ー理化学検査についてー

健康・食品安全科学部 食品残留物質グループ

はじめに

食品が原因の健康被害の原因として、細菌、ウイルス、寄生虫などがあります。発生件数は少ないですが、有毒植物の誤食による食中毒は毎年発生し、死亡事例も報告されています。また、過去には加工食品への農薬の混入による健康被害が発生した事例もあります。

自然毒や農薬が原因と思われる食中毒発生時には、有毒成分を特定することは原因究明及び患者の治療に役立つと考えられます。今回、有毒植物や農薬による食中毒発生時に、迅速に原因成分を特定できる方法を検討し、検査体制を整備しました。



原因物質別発生件数の割合
発生件数(10,334件)

死亡者数(46名)

全国の原因別食中毒の発生状況 (平成26年から令和5年) (厚生労働省「食中毒統計資料」より)

植物性自然毒の検査

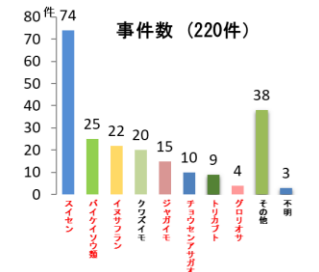
1. 有毒植物による食中毒

有毒植物を食用の植物と間違えて食べたことなどが原因で食中毒が発生します。植物や残った食品から有毒植物に含まれている有毒成分を検出することでその植物を特定することが出来ます。

今回、食中毒の発生が多い7植物の有毒成分の検査が可能となり、有毒植物による食中毒の約70%に対応出来るようになりました。

検査可能な有毒植物

原因植物	含有する有毒成分
イヌサフラン グロリオサ	コルヒチン、デメコルシン
ジャガイモ	α -ソラニン、 α -チャコニン
スイセン	ガラタミン、リコリン
バイケイソウ	ジェルビン、プロトベラトリンA・B、ベトラミン
チョウセンアサガオ	アトロピン、スコポラミン
トリカブト	アコニチン、ジェサコニチン、ヒパコニチン、メサコニチン



全国の有毒植物による
中毒の発生状況
(平成26年から令和5年)

2. 植物性自然毒の検査



試料



細切・均一化



抽出



精製



試験溶液



LC-MS/MS

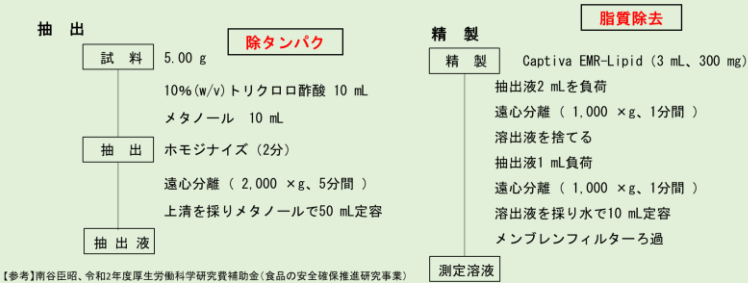
測定

※色素や夾雑物（タンパク質、脂質）を除去

植物だけでなく、調理された食品についても検査ができるように、抽出時にタンパク質を除去し、脂質を除去するためにカラムでの精製を行います。

精製後の試験用液は、LC-MS/MSで測定し、12分で16種類の有毒成分を検出することができます。

これにより、半日で原因植物を特定し、1日で有毒成分の定量が可能となりました。



【参考】南谷臣昭、令和2年度厚生労働科学研究費補助金(食品の安全確保推進研究事業)「植物性自然毒による食中毒対策の基盤整備のための研究」分担報告書、11-45

試験用液の調整方法

3. 有毒植物に含まれる有毒成分の測定

当所で栽培した植物や、過去に石川県内で発生した食中毒の検体について含有する有毒成分を測定し、食中毒が発生した際に参考となるデータが得られました。

- イヌサフラン、グロリオサ
球根1個(約10 g)に致死量のコルヒチンを含む
- ジャガイモ
ソラニン、チャコニンは薄皮を含む外側1mm(皮質部)に多く含まれ、品種により含有する量が異なる
- スイセン
品種により含有する成分が異なる
- バイケイソウ
石川県内に自生するものは毒性が強いプロトベラトリンが多く含まれている

各植物に含まれる有毒成分

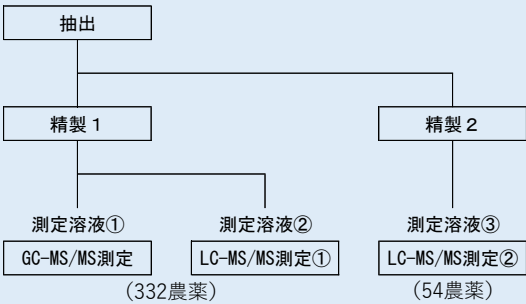
植物名	部位	含有成分(量(μg/g))		参考
イヌサフラン	葉	コルヒチン(51.3)	デメコルシン(47.0)	
	球根	コルヒチン(219.7)	デメコルシン(230.8)	
	球根	コルヒチン(201.2)	デメコルシン(245.9)	球根重量 37.2g/個
グロリオサ	球根	コルヒチン(1014.5)	デメコルシン(ND)	球根重量 14.9g/個
	球根	コルヒチン(813.0)	デメコルシン(ND)	球根重量 11.6g/個
ジャガイモ (メークイン)	皮質部	α -ソラニン(267.6)	α -チャコニン(227.6)	球根重量 12.9g/個
	髓質部	α -ソラニン(19.1)	α -チャコニン(20.6)	
ジャガイモ (きたかむい)	皮質部	α -ソラニン(93.0)	α -チャコニン(136.7)	
	髓質部	α -ソラニン(2.4)	α -チャコニン(1.9)	
ニホンスイセン	葉	ガラタミン(3.5)	リコリン(24.5)	
	鱗茎	ガラタミン(1.2)	リコリン(180.1)	
ラッパスイセン	葉	ガラタミン(29.7)	リコリン(ND)	
	鱗茎	ガラタミン(100.6)	リコリン(2.5)	
バイケイソウ	葉	プロトベラトリンA(27.9)	プロトベラトリンB(505.6)	ジェルビン(ND) ベトラミン(ND)

1. 加工食品中の農薬分析の課題

保健環境センターでは農産物に残留する農薬の検査を行っています。
農産物中の残留農薬試験法を用いて、加工食品中の農薬分析を行った場合

- ① 脂肪、タンパク質などの夾雑物の精製が不十分
- ② 多数の検体を検査する場合、人と時間を要する（2人で1日以上）

などの課題があり、緊急時に多数の検体を迅速に検査できるように、加工食品にも適用できる抽出・精製方法の検討を行いました。



農産物中の残留農薬試験

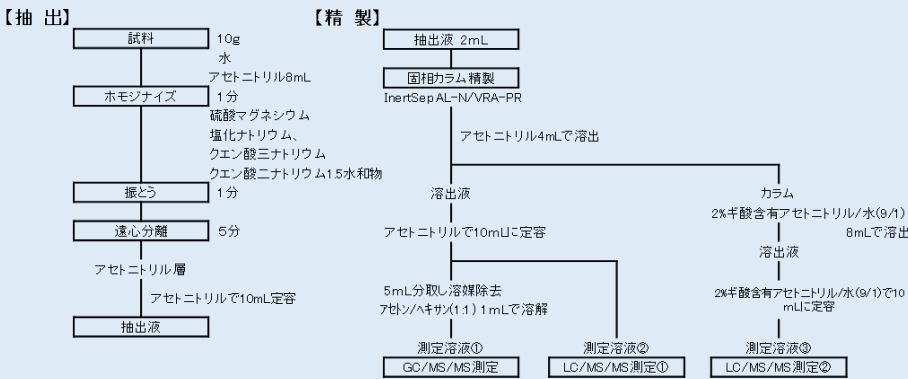
2. 加工食品の農薬分析法の検討

迅速で簡易な農薬試験法のQuEChERS法で抽出・精製を行ったところ回収率が悪い農薬が多かったため、精製方法を変更しました。この方法では、1人で半日で抽出精製が可能です。

【方法】

- 1. 抽出 QuEChERS法
- 2. 精製 固相カラム：InertSep AL-N/VRA-PR
- 3. 測定 GC-MS/MS、LC-MS/MS

この精製方法で、冷凍ギョウザの抽出液に386農薬を添加し検査を実施したところ、回収率が50%以下の農薬が6農薬ありましたが、386農薬が検出可能でした。



加工食品中の残留農薬試験法

3. 加工食品を用いた性能評価

検討した方法で、冷凍ギョウザ以外の加工食品についても、「加工食品中に高濃度に含まれる農薬等の迅速検出法」（厚生労働省事務連絡）に従い評価を行いました。

- 方法：386農薬を試料中濃度が0.1mg/kgとなるように添加し、3併行で検査を実施
- 評価項目（目標値）
 - 選択性：測定を妨害するピークがない
 - 回収率：50～200%
 - 併行精度(RSD%)：30%未満

添加回収試験の結果

食品名	レトルトカレー	冷凍ホウレンソウ	お茶（ペットボトル）
目標値を満たし農薬	380	381	380
（参考）			
回収率 50～70%	8	14	5
70～120%	366	364	365
120～200%	6	3	10

各食品で98%以上の農薬が目標値を満たしており、この方法は加工食品に混入した農薬を迅速に検出可能でることが確認できました。

得られた成果

- 有毒植物の誤食による食中毒事例の約70%を占める7植物について、半日で原因植物を特定し、1日で有毒成分の定量が可能となりました。
- 加工食品への農薬混入による健康危害発生時、386農薬について1日で検査が可能となりました。
- 写真入りの詳細な検査マニュアルの作成や、有毒植物の有毒成分の標準品の購入など、緊急時に迅速に対応できるよう検査体制を整備しました。

用語の説明

■ 自然毒による食中毒

自然毒は植物性と動物性とに分けることができます。

食中毒を引き起こす植物性自然毒にはキノコや高等植物（スイセン、ジャガイモなど）、動物性自然毒にはフグや貝類などがあります。

■ 高速液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計（LC-MS/MS）

高速液体クロマトグラフ（LC）に2つの質量分析計（MS）をタンデム（直列）に組み合わせた機器で、水に溶解しやすい化学物質を分離し、測定します。加工食品など夾雑物の多い試料についても、多くの農薬等をppb（10億分の1）レベルで一斉に（約300種類）分析することが可能です。

