

スイセン中の有毒成分であるリコリンの分析について

徳島県立保健製薬環境センター

吉田 理恵・湯浅 智子・津田 京子

岩佐 智佳・富士谷隆二郎*・山崎 邦明

Determination of Lycorine, what is Toxic Components in Narcissus

Rie YOSHIDA, Tomoko YUASA, Kyoko TSUDA, Chika IWASA, Ryujiro FUJITANI and Kuniaki YAMASAKI

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

要 旨

スイセンの誤食による食中毒の主な原因物質であるリコリンについて、LC/MS/MSを用いた定量試験法を検討し、通常の残留農薬試験と同種の測定条件でも測定可能であることを確認した。

Key words: リコリン lycorine, スイセン narcissus

I はじめに

平成23年度に、県内でスイセンによる食中毒が発生した。原因は自宅に栽培していたスイセンの葉をニラと間違えて餃子に使用し喫食したことであった。

スイセンは、その外観からニラやノビルと誤認されることが多く、当該事例においても葉の外観がニラに酷似していたことによる。主な有毒成分はリコリン、ガラントミン、タゼチンとシュウ酸カルシウム等である。全草が有毒だが、鱗茎（球根）に特に毒成分が多い。スイセンの致死量は10gである。少量の喫食では、短い潜伏期間（30分以内）の後に、悪心、嘔吐、下痢等を生じる¹⁾。

主な有害成分であるリコリンの試験法については既にTLC法²⁾やLC/MS/MSを使用した定量方法³⁾が報告されている。

今回の食中毒では、誤食したスイセンの残品は入手できなかったが、同一場所で栽培されていたスイセン（食中毒調査中に採取され冷凍保存されていたもの：以下「スイセン同等品」という。）を入手できたため、リコリンの定量試験を実施したので報告する。

II 方法

1 試薬

リコリン塩酸塩（シグマ社製）

($C_{16}H_{17}NO_4 \cdot HCl$, M.W.323.77, 純度98%)

リコリンとして250 $\mu g/mL$ となるようにメタノールで希釈し標準原液を調製した。

検量線は、標準原液をメタノールで希釈し、50, 25, 5, 1 ng/mLの4点とした。

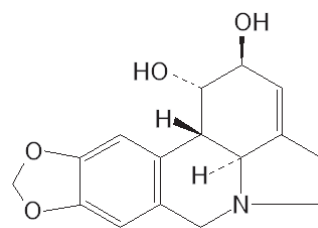


図1 リコリンの構造式

2 試料

試料は下記①～③とした。

- ①スイセン同等品（同一場所で栽培されていたもの（非開花期）の冷凍保存品の球根を除く全草）4g
- ②スイセン対照品の葉（当所近辺に自生していた開花期のスイセンの葉の部分）5g
- ③スイセン対照品の茎（当所近辺に自生していた開花期スイセンの茎の部分（花を除く））5g

*現 西部総合県民局

入手したスイセン①及び比較として当所近辺に自生していた開花期のスイセン②③を検査対象に加えた。また、スイセンの部位別のリコリン含量を確認するため、葉と茎に分けて試験を実施することとした。なお、①については、生育不良で葉と茎の区別が付きにくいことと重量不足のため、葉と茎を区別せず試験を実施した。(図2)



図2 誤食されたスイセン同等品の写真

3 試験溶液の作成

抽出方法は神戸市の方法³⁾を用いた。

試料 5gにメタノール25mLを加えホモジナイズ(7,500rpm, 3分)し、ろ過する。ろ過残渣にメタノール25mLを加え同様の操作を3回繰り返し、メタノール抽出液を合わせて100mLとし抽出原液とした。抽出原液をメタノールでさらに1,000倍希釈し、試験溶液とした。

4 装置及び測定条件

(1) 装置

高速液体クロマトグラフ：SHISEIDO SI-2（資生堂社製）質量分析装置：Thermo Quantum Ultra（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）

(2) 測定条件

LC 条件（表1）及びMS/MS 条件（表2）を示す。

なお、LCの移動相は、当センターで残留農薬検査に使用しているものと同じものを用いた。

表1 LC条件

カラム：Shiseido MGⅢ（C ₁₈ ）
5 μm 2.0mm×150mm
移動相：A液：B液（4：6）
A液）10mmol/L酢酸アンモニウム水溶液
B液）メタノール
流速：200 μL/min
注入量：5 μL
カラム温度：40℃

表2 MS/MS条件

Ionization:ESI,Positive Mode
Spray Voltage : 5000 V
Sheath Gas Pressure : 49 mTorr
Aux Gas Pressure : 10 mTorr
Capillary Temperature : 300 °C
Q2 Collision Gas Pressure : 1.2 mTorr
Q1 (m/z) 288.1 288.1 288.1 288.1
Q3 (m/z) 146.9※ ¹ 119※ ² 91※ ³ 270※ ⁴
Time (s) 0.2 0.2 0.2 0.2
CE (V) 27 31 37 17

※1 定量イオン，※2～4 確認イオン

Ⅲ 結果及び考察

1 検量線

図3のとおり，良好な検量線が得られたので，これを用いて定量した。

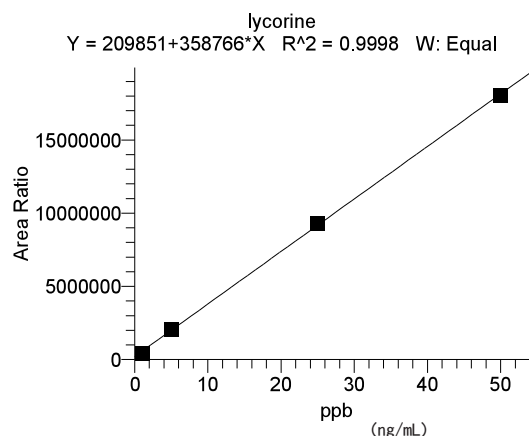


図3 検量線

2 定量結果

試料①～③についてリコリンの含量を定量した結果，表3のとおりとなった。

①は冷凍品であるため，試料の水分量が凍結前より変化している可能性があるが，②及び③よりもリコリン濃度が高かった。また，葉よりも茎にリコリンが多く含まれていた。

図4にリコリンの標準品及び各試料のクロマトグラムを示す。

なお，定量は表2で示した定量イオンで行い，併せて表2に示した確認イオンも検出できることを確認した。

表3 リコリンの定量結果

①スイセン同等品：436 μg/g
②スイセン対照品の葉：79 μg/g
③スイセン対照品の茎：111 μg/g

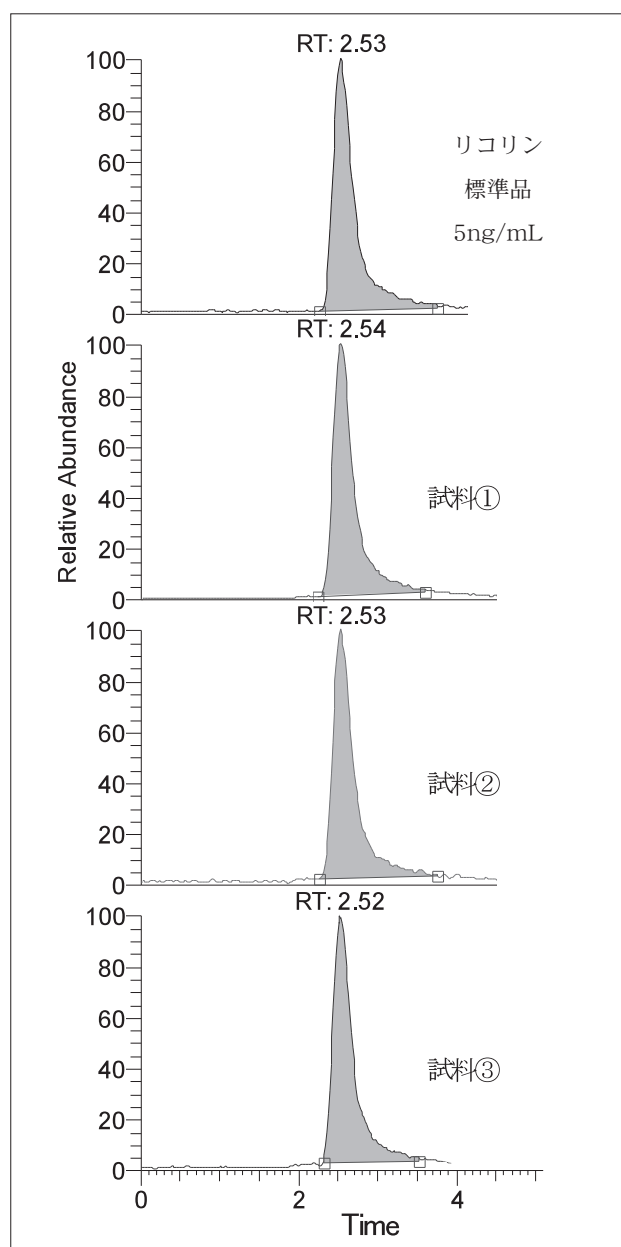


図4 標準品 5 ng/mL及び試料①～③のクロマトグラム
(m/z 288.1>146.9)

3 カラムの検討

LCカラムは表1に示す以外に、当所が通常の残留農薬試験で使用しているものと同種のカラムShiseido AQ (C₁₈) 3 μ m 2.0mm×150mmについても検討した。その結果、ピーク形状及び検量線に大差がなかったため、いずれのカラムも使用可能であることが確認できた。図5に各カラムにおけるリコリン10ng/mLのピーク形状を示す。

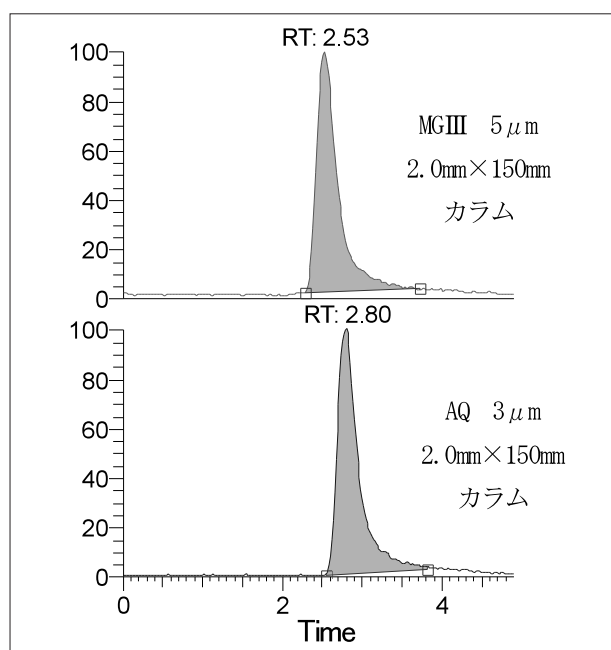


図5 異なるカラムによるクロマトグラムの比較

IV まとめ

スイセンによる食中毒における同等品及び対照品中のリコリンについて、神戸市の方法を用いてLC/MS/MSで定量したところ、スイセン同等品から436 μ g/g、対照品から79, 111 μ g/g検出した。部位別に見ると、葉よりも茎のリコリン濃度が高かった。

また、今回の結果により、当センターの残留農薬試験で使用しているものと同種のカラム、移動相で測定できることが確認でき、今後、事件が発生した際にも迅速に試験に対応できることが検証できた。

今回の食中毒が起こった背景には、花が咲く前の未成長なスイセンがニラと酷似しているという知識がなかったことが挙げられる。今後は、自然毒を含む植物による食中毒を防ぐための更なる普及啓発が必要であると考えられる。

参考文献

- 1) 厚生労働省ホームページ 自然毒のリスクプロファイル：高等植物：スイセン
http://www.mhlw.go.jp/topics/syokuchu/poison/higher_det_09.html
- 2) 観 公子：自然毒の化学分析による検査方法、全国自然毒中毒研修会抄録集、61～65(2008)
- 3) 上田泰人、伊藤光男、田中敏嗣：スイセンのLC/MS/MS分析について、神戸市環境保健研究所、60～61(2008)