

トリカブトの誤食による食中毒事例

堀井 裕子 中山恵理子

A Case Report of Food Poisoning by *Aconitum*

Yuko HORII, and Eriko NAKAYAMA

はじめに：トリカブト類はアコニチン系アルカロイドを全草に含む有毒植物で、春から初夏にかけての山菜採りの時期に食用野草との誤食による中毒事故が報告されている。これらは北海道から東北地方で多発しているが、富山県においても2021年5月に食中毒が発生した。これは富山県で食中毒統計が残っている1956年以来初めての事例であった。今回、その原因となった食品についてアコニチン系アルカロイド成分の測定を行ったので、その概要を報告する。

事例概要：2021年5月に富山市内の医療機関から市内の飲食店で食事をした2名が意識障害、嘔吐、下痢等の症状を呈し救急搬送されているとの連絡があった。富山市保健所が調査したところ、患者は飲食店で野草のおひたしを喫食していた。野草は飲食店の店主が採取したもので、モミジガサのおひたしとしてお猪口くらいの大きさの小鉢で提供されていた。この原因食品を当該飲食店で喫食した人9名のうち食中毒症状を呈したのは2名であった。おひたしの残品を富山県中央植物園で形態鑑別したところ、モミジガサと異なる葉片が含まれていることが確認され、トリカブトと特定された。

方法：

1. **試料：**調理品残品の野草のおひたし（-20℃冷凍品、一度解凍し再凍結したもの）。添加回収試験用には茹でほうれん草を用いた。

2. **標準品および試薬等：**標準品はブシジエステルアルカロイド混合標準物質（富士フィルム和光純薬（株）製、アコニチン0.05 mg、ジェサコニチン0.05 mg、ヒパコニチン0.15 mg、メサコニチン0.1 mgの混合物）を用いた。この混合標準物質をアセトニトリル2.5 mLで溶解し、標準原液とした（アコニチン20 µg/mL、ジェサコニチン20 µg/mL、ヒパコニチン60 µg/mL、メサコ

ニチン40 µg/mL）。

10%（w/v）トリクロロ酢酸：トリクロロ酢酸10 gを水に溶解し100 mLとした。

固相抽出カラム：Agilent社製 Captiva EMR Lipids 300 mg

メタノールおよびアセトニトリルはLC/MS用、その他の試薬は特級を用いた。水はmilliQ-Direct 8で精製した超純水を使用した。

3. 装置及び測定条件

(1) 装置

LC-MS/MS：高速液体クロマトグラフ：Waters AQUITY UPLC H-Class, 質量分析計：Waters Xevo TQ-S micro

(2) LC-MS/MS条件

・LC条件

カラム：AQUITY UPLC HSS T3 (2.1 mmI.D. × 100 mm, 1.8 µm), カラム温度：40℃, 流速：0.3 mL/min, 注入量：5 µL, 移動相A：5 mM ギ酸アンモニウム水溶液, 移動相B：メタノール, グラジエント条件：A液99%（0分）→40%（3分）→35%（5分）→1%（5.5分, 4.5分間保持）→99%（10分, 5分間保持）

・MS/MS条件

イオン化法：ESI（+）, 測定モード：MRM, キャピラリー電圧：1.0 kV, 脱溶媒ガス流量：600 L/hr, 脱溶媒ガス温度：500℃, コーンガス流量：50 L/hr, ソース温度：150℃, 測定イオン：アコニチン プリカーサーイオン m/z 646.5（コーン電圧32 V）, プロダクトイオン 定量 m/z 586.5（コリジョンエネルギー30 eV）, 参照 m/z 105.0（60 eV）, ジェサコニチン プリカーサーイオン m/z 676.5（コーン電圧32 V）, プロダクトイオン 定量 m/z 616.5（コリジョンエネルギー34 eV）, 参照 m/z 107.0（96 eV）, ヒパコニチン プリカーサーイオン m/z 616.5（コーン電圧36 V）, プロダクトイオン 定量 m/z 556.5（コリジョンエネルギー32 eV）, 参照 m/z 105.0（64 eV）, メサ

コニチン プリカーサーイオン m/z 632.5 (コーン電圧 36 V), プロダクトイオン 定量 m/z 572.5 (コリジョンエネルギー 32 eV), 参照 m/z 105.0 (66 eV).

4. 試験溶液調製: 南谷らの方法 [1] を参考に以下の通り実施した (図1). 試料 5 g を 50 mL ポリプロピレン製遠心管に採取し, 10% (w/v) トリクロロ酢酸溶液 10 mL とメタノール 10 mL を加えて 2 分間ホモジナイズした. これにメタノールを約 50 mL まで加えて混和後, 15℃, 6,000 rpm で 5 分間遠心分離し上清を採り, さらにメタノールを加えて全量を 50 mL とした. このメタノール抽出液 2 mL をとり, 10 mL のガラス製遠心管にセットした Captiva EMR Lipids カートリッジに負荷し, 常温, 2,700 rpm で 2 分間遠心分離し, 溶出液を捨てた. さらに抽出液 1 mL を負荷し, 同様に遠心分離して得られた溶出液に水を加えて 10 mL に定容し, 試験溶液とした.

5. 検量線の作成: ブシジエステルアルカロイド混合標準原液を 0.2% トリクロロ酢酸 8% メタノール溶液で希釈し, アコニチン, ジェサコニチン 0.0001 ~ 0.02 mg/L, ヒパコニチン 0.0003 ~ 0.06 mg/L, メサコニチン 0.0002 ~ 0.04 mg/L の検量線用標準溶液を調製した.

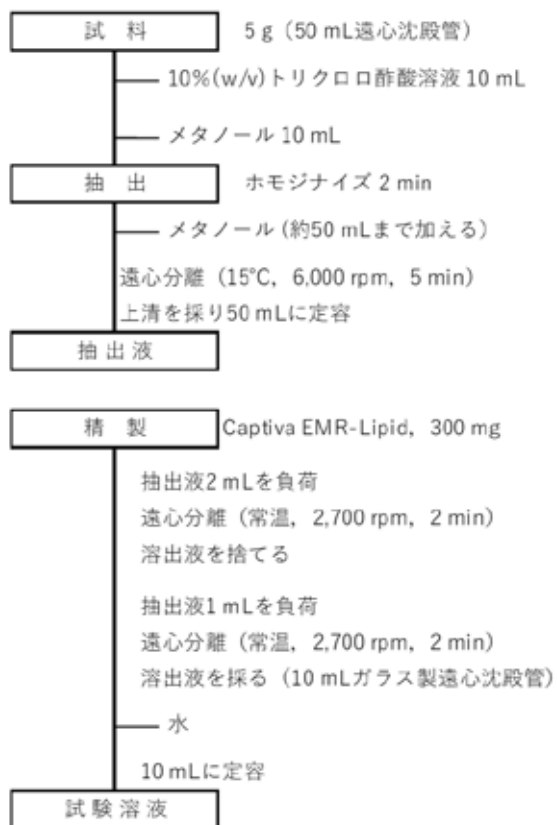


図1. 試験溶液調製法



図2. 野草のおひたし
(解凍品の葉の部分)

結果及び考察: 搬入された野草のおひたし (解凍試料の葉の部分) を図2に示した. 凍結されていた試料を解凍したところ, 固形分 (葉) と水分が分離したため, 前処理用の試料は葉と水分の各々の重量が試料全体と同じ割合になるようにして合計 5 g (葉 2.2 g, 水分 2.8 g) を 3 本採取した.

LC-MS/MS における試料および標準液 (定量下限値濃度) の測定クロマトグラムを図3に, 定量結果を表1に示す. 試料からはアコニチン $0.40 \pm 0.02 \mu\text{g/g}$, メサコニチン $0.66 \pm 0.05 \mu\text{g/g}$ が検出され, ジェサコニチンは不検出であった. ヒパコニチンは検出されたが, その値は定量下限値未満であった. このことから, 野草のおひたしにはトリカブトが含まれていたことが確認された.

茹でほうれん草を試料として各成分の添加回収試験 ($n=3$) を行ったところ (表2), 回収率は 94 ~ 95%, 変動係数は 1.4 ~ 5.3% と良好であった.

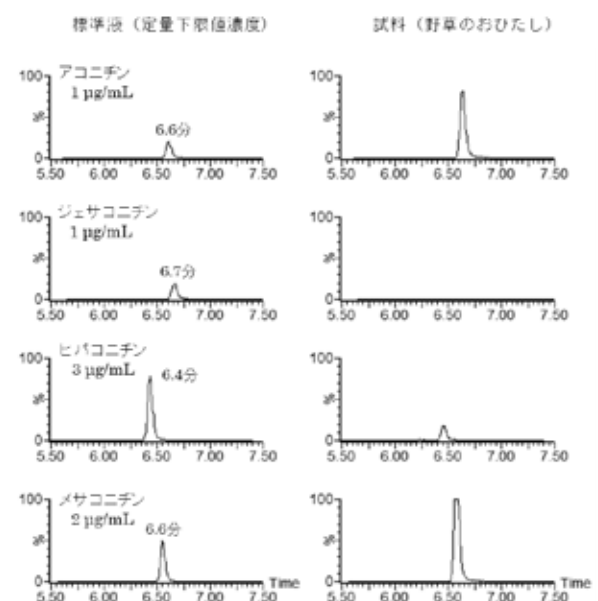


図3. 試料および標準液のMRM クロマトグラム (定量イオン)

表1. アコニチン類の定量結果 (n=3)

成 分	試料中濃度 ($\mu\text{g/g}$)	定量下限値 ($\mu\text{g/g}$)
アコニチン	0.40 ± 0.02	0.1
ジェサコニチン	ND	0.1
ヒバコニチン	ND	0.3
メサコニチン	0.66 ± 0.05	0.2

ND: 定量下限値未満

表2. 添加回収試験結果 (n=3)

成 分	試料中濃度 ($\mu\text{g/g}$)	回収率 (%)	CV (%)	添加濃度 ($\mu\text{g/g}$)
アコニチン	0.094 ± 0.005	94	4.9	0.1
ジェサコニチン	0.095 ± 0.005	95	5.3	0.1
ヒバコニチン	0.282 ± 0.004	94	1.4	0.3
メサコニチン	0.187 ± 0.008	94	4.3	0.2

トリカブトによる食中毒は2002年4月にモミジガサの誤食による食中毒事例が東京都により報告されている[2]。この事例では残品の野草（未調理）中のアコニチンを測定し、4検体から7～13 $\mu\text{g/g}$ が検出されているが、今回検出されたアコニチン濃度は0.40 $\mu\text{g/g}$ と低い値であった。本食中毒事例の原因食品である野草のおひたしは形態

鑑別でモミジガサとトリカブトが混ざったものであることが判明しており[3]、アコニチン濃度が低かったのは混入しているトリカブトの量が少量であったためと推測される。また笠原らは[4]、1分程度茹でたトリカブトの葉ではアコニチン類が茹でる前の約30%まで減少することを報告しており、加熱調理の影響も考えられた。

謝 辞

本調査の実施にあたり、自然毒成分の分析に技術支援をいただきました岐阜県保健環境研究所の南谷専門研究員、食中毒事例の情報および試料の提供をいただきました富山市保健所の関係各位に深謝いたします。

文 献

1. 南谷臣昭. (2020). 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」分担研究報告書, 11-45
2. 牛山博文, 舘 公子, 新藤哲也, 他. (2003). 東京健康安全研究センター年報, 54, 214-219
3. 黒崎 薫. (2022). 食品衛生学雑誌, 63 (2), J33-J34
4. 笠原義正, 伊藤 健, 沼澤聡明, 他. (2013). 食品衛生学雑誌, 54 (5), 364-369