

〔資 料〕

食品に混入した毒物等に係る迅速分析法の検討

—— 衣料用防虫剤・消毒剤・植物性自然毒について ——

石川県保健環境センター健康・食品安全科学部 宮本 麻美・宮川 茂樹・砺波 和子

キーワード：毒物，迅速分析，衣料用防虫剤，消毒剤，植物性自然毒

1 はじめに

当センターでは平成11年度から，食品に混入した毒物等による健康危機管理事例を想定した迅速分析法の確立を目指している。これまで，家庭用農薬類，医薬品成分のうち血糖降下剤，アジ化ナトリウムやシアン化合物，ヒ素等について検討を行った^{1)~3)}。今回は身の回りにある化学製品のうち未実施の衣料用防虫剤（ナフタレン，パラジクロロベンゼン），消毒剤（クレゾール），また植物性自然毒として誤食等による食中毒事例のみられるトリカブト毒（アコニチン）やじゃがいも芽毒（ α -ソラニン， α -チャコニン）を対象に，迅速分析法の検討を行ったので，その結果を報告する。

2 試験方法

2・1 対象成分

衣料用防虫剤としてパラジクロロベンゼン（Paradichlorobenzene），ナフタレン（Naphthalene），消毒剤として各 *o*-, *m*-, *p*-クレゾール（*o*-, *m*-, *p*-Cresol），植物性自然毒としてトリカブトの有毒成分であるアコニチン（Aconitine），じゃがいも中の有毒成分である α -ソラニン（ α -Solanine）， α -チャコニン（ α -Chaconine）を検討対象とした。

2・2 対象食品

衣料用防虫剤と消毒剤については対象成分をウーロン茶，オレンジジュース，牛乳，ウスターソース，即席麺，レトルトカレーの6食品に添加し，分析法を検討した。

植物性自然毒であるアコニチンは食用薬類（ほうれん

そう，みずな）とはちみつ， α -ソラニンと α -チャコニンはじゃがいもを使った調理品（コロッケ，とん汁，カレー）に添加し，分析法を検討した。

2・3 標準品及び試薬

(1) 標準品

ナフタレンは和光純薬工業（株）製環境分析用，パラジクロロベンゼンは和光純薬工業（株）製水質試験用 1 mg/mL メタノール溶液，各 *o*-, *m*-, *p*-クレゾールは和光純薬工業（株）製試薬特級99%，アコニチンはSIGMA社製HPLC 95%， α -ソラニン， α -チャコニンはSIGMA社製95%を用いた。

(2) 試薬

アセトンは和光純薬工業（株）製残留農薬・PCB試験用，アセトニトリル及びメタノールは和光純薬工業（株）製HPLC用を用いた。

2・4 測定機器及び測定条件

(1) ガスクロマトグラフ/質量分析計（GC-MS）

使用機器：GC-17A PARVUM QP5000（株式会社島津製作所製）

カラム：DB-5ms 0.25mm×30m 膜厚0.25 μ m

（ナフタレン，パラジクロロベンゼン）

カラム温度：50°C (1 min) → 10°C/min → 150°C → 30°C/min → 280°C (3 min)

注入口温度：250°C

検出器温度：250°C

キャリアガス：ヘリウム 20 mL/min

キャリアガス圧力：100 kPa

イオン化法：電子衝撃イオン化（EI）法

Examination of Rapid Determination of Poisons added in Food — A Case of Repellent, Disinfectant and Plant Poison —. by MIYAMOTO Asami, MIYAKAWA Shigeki and TONAMI Kazuko (Health and Food Safety Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words: Poisons, Rapid determination, Clothing repellent, Disinfectant, Plant Poison

イオン化電圧：1.3kV

測定モード：SIM

モニターイオン：ナフタレン $m/z=128$, ナフタレン-
d8 (IS) $m/z=136$, パラジクロロ
ベンゼン $m/z=146$, パラジクロロ
ベンゼン-d4 (IS) $m/z=152$

注入量：10 μ L

(クレゾール)

50°C (4 min) → 8°C/min → 180°C → 20°C/min → 280°C (5 min)

注入口温度：280°C

検出器温度：280°C

キャリアガス：ヘリウム 20mL/min

キャリアガス圧力：100kPa

イオン化法：EI

イオン化電圧：1.5kV

測定モード：SIM

モニターイオン： $m/z=108$, 77, 90

注入量：1 μ L

(2) 高速液体クロマトグラフ (HPLC)

使用機器：LC-10AD (ポンプ), RF-10A (蛍光検出器), UV-160A (紫外検出器) (株式会社島津製作所製)

カラム：TSK-GEL ODS-80TM 4.6mm×150mm (D)

カラム温度：40°C

移動相：アセトニトリル/0.02mol/L リン酸二水素カリウム (pH 3) (20 : 80) β -シクロデキストリンを20mmolとなるように添加する

流速：1.0mL/min

波長：UV : 270nm, RF : Ex 270nm, Em 305nm

注入量：20 μ L

(3) 高速液体クロマトグラフ/質量分析計 (LC-MS)

使用機器：1100 Series LC/MSD (Agilent 社製)

カラム：Wakosil-II 3C18 HG 2.0mm×150mm (D)

カラム温度：35°C

移動相：アセトニトリル/0.2%ギ酸 (25 : 75)

流速：アコニチン 0.5mL/min, α -ソラニン, α -チャコニン 0.2mL/min

注入量：10 μ L

イオン化法：エレクトロイオン化スプレーイオン化 (ESI) 法 (Positive モード)

測定モード：SIM

フラグメンター電圧：120V

乾燥ガス流量：窒素 12L/min

乾燥ガス温度：350°C

キャピラリー電圧：3,000V

モニターイオン：アコニチン $m/z=646$, α -ソラニン
 $m/z=869$, α -チャコニン $m/z=853$

2・5 試験方法

(1) 標準溶液の調製

ナフタレン, パラジクロロベンゼン及び *o*-, *m*-, *p*-クレゾールは各標準品を10mg 精秤し, メタノールで10mLにしたものを標準原液 (1,000 μ g/mL) とした。

アコニチンは標準品を10mg 精秤し, アセトニトリルで100mLにしたものを標準原液 (100 μ g/mL) とした。

α -ソラニン, α -チャコニンは各標準品を10mg 精秤し, メタノールで100mLにしたものを標準原液 (100 μ g/mL) とした。

食品への添加用標準溶液及び検量線用標準溶液は, 標準原液を適宜希釈して用いた。GC-MS の測定用標準溶液については希釈溶液を適量分取した後, 溶媒を窒素気流下で除去し, アセトンまたは *n*-ヘキサンに溶媒置換したものを用いた。

(2) 試験溶液の調製

ア ナフタレン, パラジクロロベンゼン

均一化した試料1g (液体試料については1mL) に水30mL と沸石2個を加えたものを, 精油定量装置を用いて40分間蒸留抽出を行い, ナフタレン, パラジクロロベンゼンを *n*-ヘキサン5.0mL に捕集した。放冷後, 分取した *n*-ヘキサン層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し, 試験溶液とした。

イ クレゾール

均一化した試料1g (1mL) にメタノール10mLを加え, 2分間ホモジナイズし, 遠心分離 (3,000rpm, 3分間) 後, 上澄を必要に応じてろ過した。ろ液を20mLに定容し, メタノールで10倍に希釈したものを試験溶液とした。

ウ アコニチン

均一化した試料2g に1mmol/L 塩酸20mLを加え2分間ホモジナイズし, 遠心分離 (3,000rpm, 3分間) 後, 上澄を1mmol/L 塩酸で50mLに定容した。そのうち25mLをあらかじめメタノール10mL, 水10mL, 1mmol/L 塩酸10mLの順でコンディショニングした Sep-Pak Plus C18カラムに負荷した。カラムを1mmol/L 塩酸 5mL, 水20mL, 15%メタノール 5mLで順次洗浄した後, メタノール 8mLで溶出させ, 減圧乾固したものをアセトニトリル 1mLに溶解し, 試験溶液とした。

エ α -ソラニン, α -チャコニン

均一化した試料5g にメタノール15mLを加え, 2分間ホモジナイズし, 遠心分離 (3,000rpm, 3分間) 後, 上澄をメタノールで50mLに定容した。そのうち5mL

を分取して水15mLを加え、あらかじめメタノール10mL、水10mLの順でコンディショニングしたSep-Pak Plus C18カラムに負荷した。カラムを25%メタノール5mLで洗浄した後、メタノール15mLで溶出させ、減圧乾固したものをメタノール1mLに溶解し、試験溶液とした。

(3) 定 量

ア ナフタレン、パラジクロロベンゼン

GC-MSを用いて、2・5(1)で調製した標準溶液と2・5(2)アで調製した試料溶液についてSIMモードで測定を行い、検出されたピーク面積から試料溶液中の濃度を算出した。

イ クレゾール

蛍光検出器が接続されたHPLCを用いて、2・5(1)で調製した標準溶液と2・5(2)イで調製した試料溶液について測定を行い、得られたピーク面積から試料溶液中の濃度を算出した。

またGC-MSにより、標準溶液と試料溶液を測定し、複数のフラグメントイオンの有無により確認を行った。

ウ アコニチン

LC-MSを用いて、2・5(1)で調製した標準溶液と2・5(2)ウで調製した試料溶液についてSIMモードで測定を行い、得られた定量イオンのピーク面積から試料溶液中の濃度を算出した。

エ α -ソラニン、 α -チャコニン

LC-MSを用いて、2・5(1)で調製した標準溶液と2・5(2)エで調製した試料溶液についてSIMモードで測定を行い、得られた定量イオンのピーク面積から試料溶液中の濃度を算出した。

3 結果と考察

3・1 食品への標準物質添加量の検討

標準物質の添加量については、文献の中毒量、致死量を参考に検討を行った。

(1) ナフタレン、パラジクロロベンゼン

ナフタレンやパラジクロロベンゼンは衣料用防虫剤として、スーパーなどで容易に入手可能である。ナフタレンの推定経口致死量は成人で2~15g⁽¹⁰⁾、パラジクロロベンゼンでは単位体重あたり0.5~5g/kg(体重)⁽¹¹⁾との報告がある。このことから、ナフタレンでは食品100gを摂取して死亡に至る場合の食品中の濃度は20mg/g(食品)(致死量を2gとしたとき)である。そこで致死量の1/10⁵以下を検出目標濃度とし、食品それぞれ1g(1mL)にナフタレン0.2 μ gを添加した。またパラジクロロベンゼンでは、体重50kgの人が食品100gを摂取して死亡に至る場合の食品中のパラジクロロベンゼン濃

度は250mg/g(食品)(致死量を0.5g/kg(体重)としたとき)である。よって致死量の1/10⁵以下を検出目標濃度とし、食品それぞれ1g(1mL)に2 μ gを添加した。

(2) クレゾール

クレゾールはo-, m-, p-3種の異性体が存在し、各異性体で毒性の強さはわずかに異なるが、成人の平均的な致死量は15g⁽¹²⁾であると報告されている。これによればある食品にクレゾールが混入したとして、食品100gを摂取して死亡するときの食品中のクレゾール濃度は、150mg/g(食品)である。そこで致死量の1/20,000を検出目標濃度とし、食品それぞれ1g(1mL)に各異性体を7.5 μ g(致死量の1/20,000)を添加した。

(3) アコニチン

トリカブトを別の山菜と誤って摂取したり、はちみつに混入したトリカブトの花粉による中毒事例もあることから、ほうれんそう、みずな、はちみつを試料としてアコニチンを添加し、回収試験を行った。アコニチンの経口致死量は1~2mg⁽¹³⁾、中毒量はその1/100⁽¹⁴⁾といわれている。これによれば食品100gを摂取して中毒を発症する場合の食品中のアコニチン濃度は、0.1 μ g/g(食品)(致死量を1mgとしたとき)である。この濃度を検出目標として試料2gにアコニチン0.2 μ gを添加した。

(4) α -ソラニン、 α -チャコニン

じゃがいもを使った調理品を摂取して中毒を発症した場合を想定し、コロケ、とん汁、カレーについて添加試験を行った。じゃがいも芽毒に含まれる α -ソラニン、 α -チャコニンの中毒量は成人で0.2~0.4g⁽¹⁵⁾であり、食品100gを摂取して中毒症状を発症する場合の食品中の α -ソラニン及び α -チャコニン濃度は、2mg/g(食品)(中毒量を200mgとしたとき)である。中毒量の1/10³を検出目標として試料5gにそれぞれ10 μ g(中毒量の1/10³)を添加した。

3・2 試料溶液の調製方法の検討

(1) ナフタレン、パラジクロロベンゼン

環境省が行っている水質・底質モニタリングのジクロロベンゼン類の分析法⁽¹⁶⁾を参考に、精油定量装置を用い循環式の水蒸気蒸留法によりn-ヘキサンで抽出した。

蒸留抽出時間について20、40、60分で検討した結果、20分でほぼ100%の回収が確認された。この結果から、安全域を見込んで蒸留抽出時間を40分とした。

(2) クレゾール

o-, m-クレゾールはメタノールと容易に混和、p-クレゾールはメタノールに可溶であるため、メタノールで抽出操作を行った。また、精製等は行わなかった。

(3) アコニチン

中野らの報告¹⁶⁾によれば北海道産附子及び烏頭中のアコニチン系アルカロイドの分析において、1 mmol/L 塩酸で抽出し、精製は Sep-Pak Plus C₁₈を用い、メタノールで溶出させている。試料溶液の調製はこれに準じて行った。

(4) α -ソラニン、 α -チャコニン

新藤ら¹⁷⁾はじゃがいも中の α -ソラニン、 α -チャコニンの含有量の調査において、メタノールで抽出し、精製は Sep-Pak Plus C₁₈を用い、メタノールで溶出させている。試料溶液の調製はこれに準じて行った。

3・3 測定条件について

(1) ナフタレン、パラジクロロベンゼン

GC/MS の測定条件は薬毒物実践ハンドブック¹⁸⁾に準じた。

GC-MS によるナフタレン、ナフタレン-*d*₄、パラジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼン-*d*₈のマススペクトルを図1に示す。

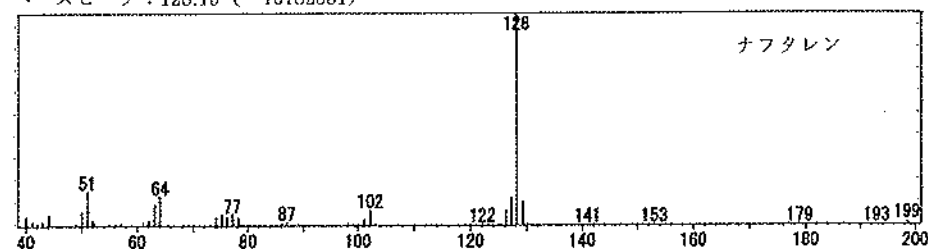
(2) クレゾール

HPLC の測定条件は薬毒物実践ハンドブック¹⁸⁾を参考にした。蛍光検出器 (RF) の感度は紫外検出器 (UV) の約15倍であったので、測定には蛍光検出器を用いるこ

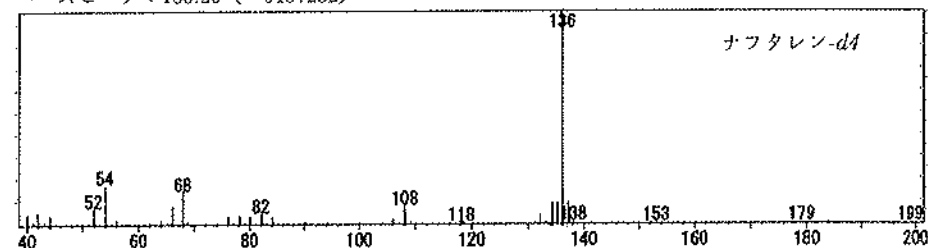
ととした。移動相について β -デキストリンはカラムへの負担が大きいため、これを加えないアセトニトリル/20mmol/L リン酸二水素カリウム緩衝液 (pH3) (20:80) を用いると、*p*-クレゾールと *m*-クレゾールが分離されず、ひとつのピークとして現れ、リテンションタイムも遅くなった。よって上記文献のとおり、20mmol/L の濃度で β -デキストリンを加えることにより、*o*-, *m*-, *p*-クレゾールが分離され、各ピークがほぼ同感度で得られた。

消毒剤として利用されているクレゾール石けん液はクレゾール50v/v%を含んでおり、消毒用として1~10%に希釈して利用される。一般での使用頻度は減少しているが、未だに誤飲食または事件による中毒症例が発生する。市販のクレゾール石けん液を500,000倍希釈して測定した結果、*p*-クレゾールと *m*-クレゾールのみが含まれており、その比は1:1.7であった。健康危機管理時において、*o*-, *m*-, *p*-クレゾールを分離同定する必要があるときは β -デキストリンを加える

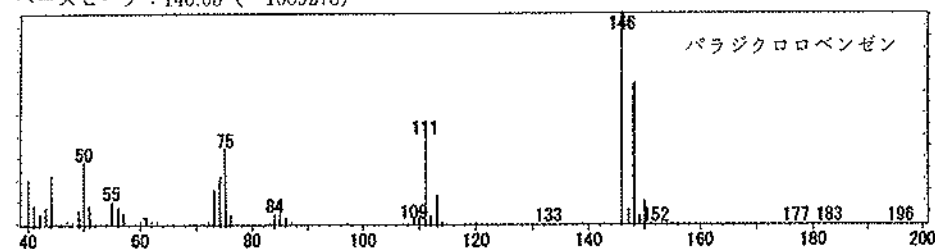
ピーク数:161 保持時間:8.933
ベースピーク:128.15 (10182551)



ピーク数:159 保持時間:8.892
ベースピーク:136.20 (9157282)



ピーク数:160 保持時間:6.100
ベースピーク:146.05 (1669273)



ピーク数:161 保持時間:6.075
ベースピーク:150.05 (1778033)

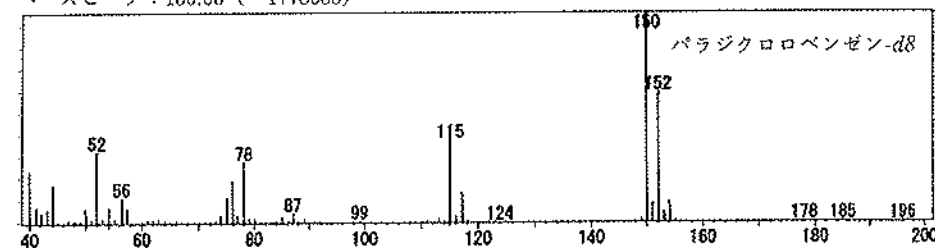


図1 ナフタレン、ナフタレン-*d*₄、パラジクロロベンゼン、パラジクロロベンゼン-*d*₈のマススペクトル

こととする。

GC-MS による確認では、*p*-クレゾールと *m*-クレゾールのリテンションタイムが近似しているため、異性体の分離は困難であるが、クレゾールの確認は可能である。

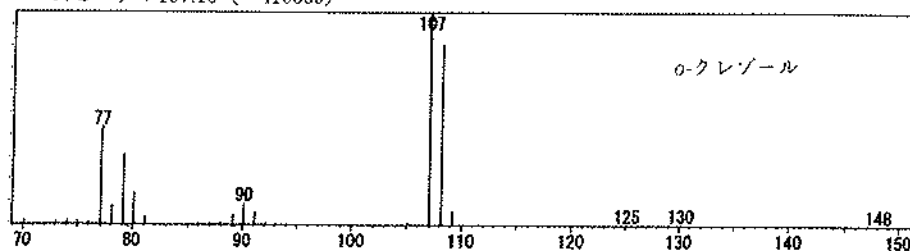
GC-MS 測定による *o*-, *m*-, *p*-クレゾールそれぞれのマススペクトルを図2に示す。

(3) アコニチン

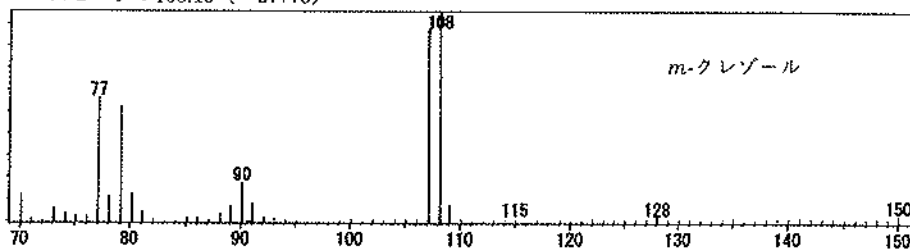
移動相にアセトニトリル/0.05mol/L リン酸カリウム (pH2.5) (25:75) を用いて HPLC 測定を行った結果、20ppm のアコニチンのピークが検出されなかった。また中野らの報告¹⁰⁾にある、水/テトラハイドロフラン/アセトニトリル (80:15:5) を用いても、ピークがブロードでリテンションタイムも安定せず、感度も低かった。また笠原ら¹⁰⁾が LC-MS 測定に用いた 0.3% 酢酸/アセトニトリル (75:25) でも、ピークは検出されたが感度が低かったため、LC-MS により測定することとした。

LC-MS による測定では、ESI 法 Positive モードで H^+ の付加した $[MH^+]$ が認められた。Negative モードではピークを確認できなかった。フラグメンター電圧は 60V から 200V まで段階的に変えて測定し、イオン強

ピーク数: 80 保持時間: 10.808
ベースピーク: 107.10 (410569)



ピーク数: 81 保持時間: 10.758
ベースピーク: 108.15 (27775)



ピーク数: 81 保持時間: 10.333
ベースピーク: 108.15 (441837)

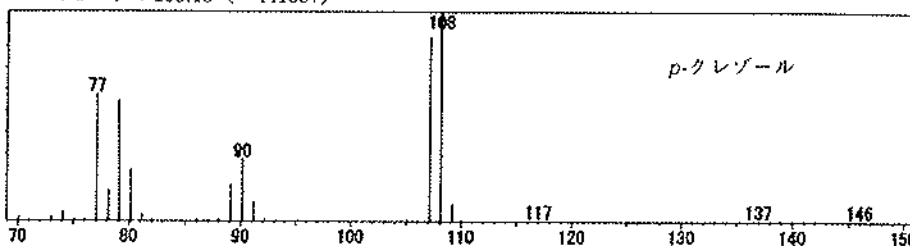


図2 *o*-, *m*-, *p*-クレゾールのマススペクトル

度が最も高い 120V とした。移動相については酢酸系とギ酸系でピーク形状を比較すると、ギ酸系の方が酢酸系よりピーク形状が良好であった。ピーク形状、リテンションタイムを考慮し、移動相に 25% アセトニトリル/0.2% ギ酸を用い、流速を 0.5mL/min とした。

LC-MS によるアコニチンのマススペクトルを図3に示す。

(4) α -ソラニン, α -チャコニン

α -ソラニン, α -チャコニンについてもアコニチンと同様の測定条件で測定したところ、両成分のピークが接近したため、流速は 0.2mL/min とした。Positive モードでは $[MH^+]$, Negative モードでは $[MH^-]$ が確認されたが、Positive モードの方が感度がよいので Positive モードで測定することとした。

LC-MS による α -ソラニン, α -チャコニンのマススペクトルを図4に示す。

3・4 検量線と定量下限について

(1) ナフタレン, パラジクロロベンゼン

薬毒物分析実践ハンドブック¹⁸⁾によると、血液中のナフタレン, パラジクロロベンゼンの GC/MS 測

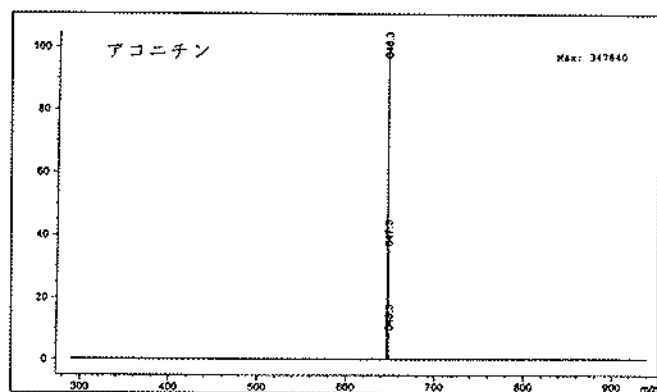


図3 アコニチンのマススペクトル

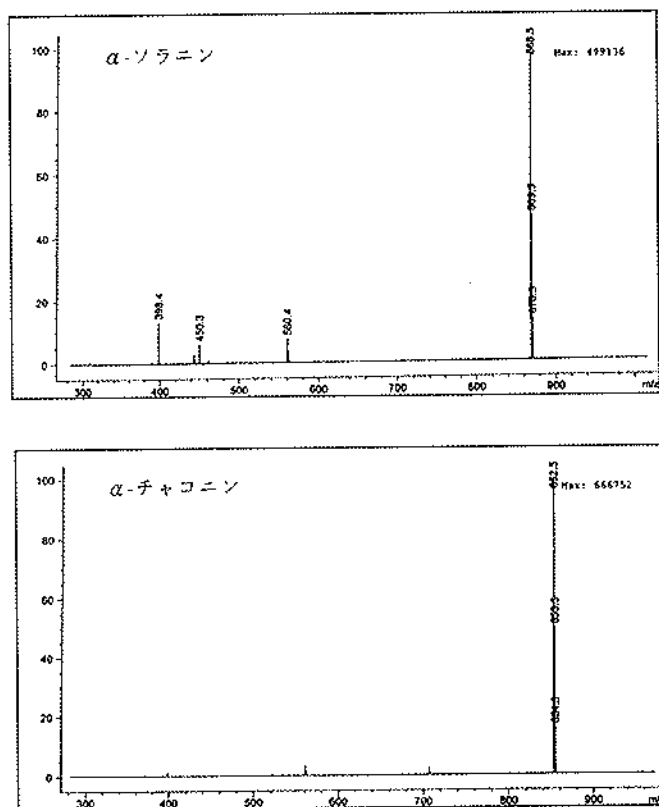


図4 α-ソラニン、α-チャコニンのマススペクトル

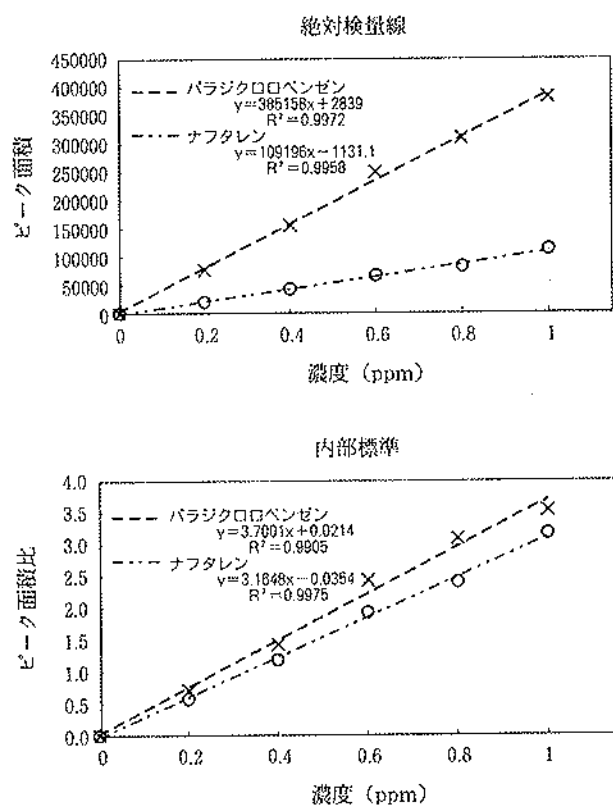


図5 パラジクロロベンゼン・ナフタレンの検量線 (GC-MS)

定における検量線の作成において、ナフタレン、パラジクロロベンゼンの水素の一部を重水素に置換したパラジクロロベンゼン-*d*4とナフタレン-*d*8を添加して、内標準法による検量線を作成している。ナフタレンは0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 $\mu\text{g/mL}$ の5点、パラジクロロベンゼンは0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 $\mu\text{g/mL}$ の5点で絶対検量線法とナフタレン-*d*4とパラジクロロベンゼン-*d*8を加えた内部標準法の2法により検量線を作成した。両者とも直線性に問題はなく、添加回収率にも差がみられなかったことから、健康危機管理時には簡便性を考慮し絶対検量線法を採用することとした。これにより、致死量の $1/10^5$ まで定量可能である。検量線を図5に示す。

(2) クレゾール

各 *o*-, *m*-, *p*-クレゾールについて、HPLCを用いて、0.01, 0.05, 0.1 $\mu\text{g/mL}$ の3点で絶対検量線法により検量線を作成した。各成分とも良好な直線性を示した。これにより、致死量の $1/150,000$ まで定量可能である。検量線を図6に示す。

GC-MSによる測定においても *o*-, *m*-, *p*-クレゾールは0.1~2.0 $\mu\text{g/mL}$ の範囲でピーク面積は定量的であった。しかし、*o*-, *p*-クレゾールはほぼ同感度であるのに対し、*m*-クレゾールの感度は他の2異性

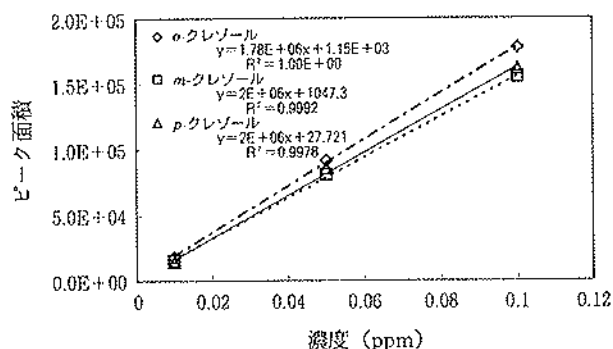


図6 *o*-, *m*-, *p*-クレゾールの検量線 (HPLC)

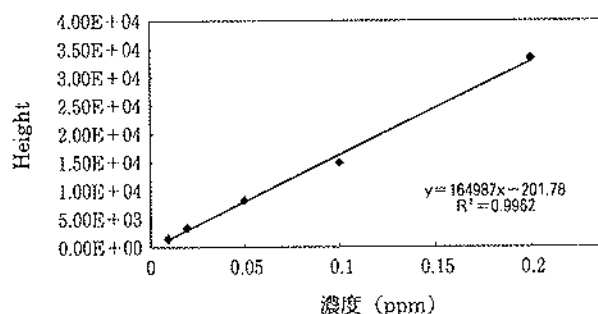


図7 アコニチンの検量 (LC-MS)

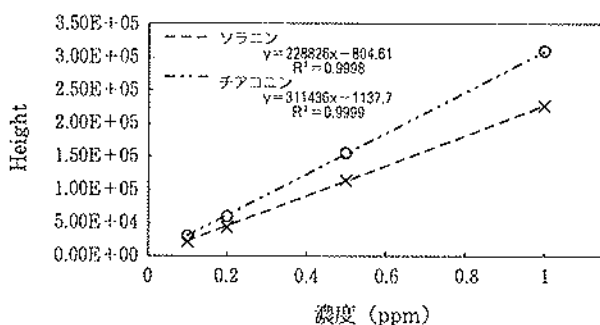


図8 ソラニン・チャコニンの検量線 (LC-MS)

体に比べて約1/16であった。

(3) アコニチン

LC-MSを用いて、0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20 $\mu\text{g/mL}$ の5点で絶対検量線法により検量線を作成した結果、良好な直線性を示した。これにより、致死量の1/10²まで定量可能である。検量線を図7に示す。

(4) α -ソラニン, α -チャコニン

LC-MSを用いて、0.01, 0.02, 0.05, 0.10, 0.20 $\mu\text{g/mL}$ の5点で絶対検量線法により検量線を作成した結果、良好な直線性を示した。これにより、中毒量の1/10⁴まで定量可能である。検量線を図8に示す。

3・5 添加回収試験について

(1) ナフタレン, パラジクロロベンゼン

添加回収結果を表1に示す。ナフタレンについては回収率が71.9%~109.2%と良好であったが、パラジクロロベンゼンについては、食品によるバラつきが大きく、低いものではウーロン茶で49.1%であった。しかしパラジ

表1 パラジクロロベンゼン・ナフタレンの回収率

	回収率 (%) (n = 3)	
	パラジクロロベンゼン	ナフタレン
ウーロン茶	49.1	71.9
ジュース	65.5	89.3
牛乳	104.9	109.2
ウスターソース	64.5	80.2
即席麺	72.9	100.2
レトルトカレー	66.3	108.3

表2 クレゾールの回収率

	回収率 (%) (n = 2)		
	p-クレゾール	m-クレゾール	o-クレゾール
ウーロン茶	92.3	93.7	96.5
ジュース	103.0	104.9	111.8
牛乳	104.9	109.2	99.3
ソース	107.5	110.7	108.5
ラーメン	103.9	102.4	104.4
カレー	89.6	91.4	91.3

クロロベンゼンとナフタレンにおいて致死量の1/10⁴量の検出が可能であることから、健康危機管理対応のための分析法としては十分適用できると考える。

標準溶液及び添加試料溶液のGC-MSクロマトグラムの一例を図9に示す。

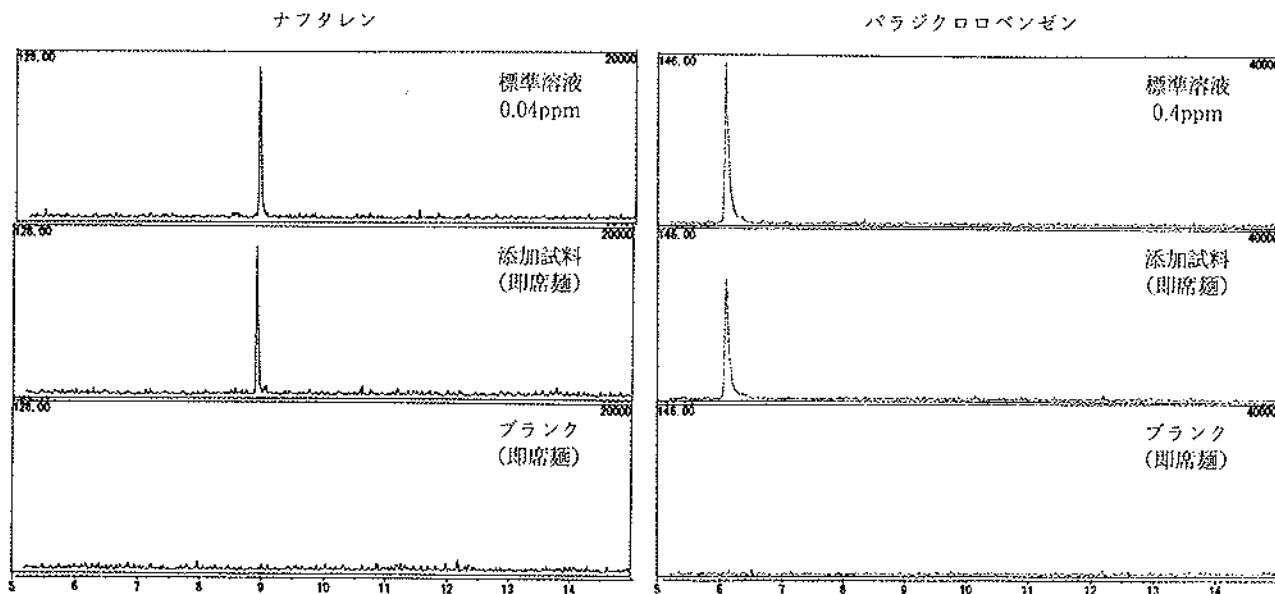


図9 ナフタレン, パラジクロロベンゼンのGC-MSクロマトグラムの一例

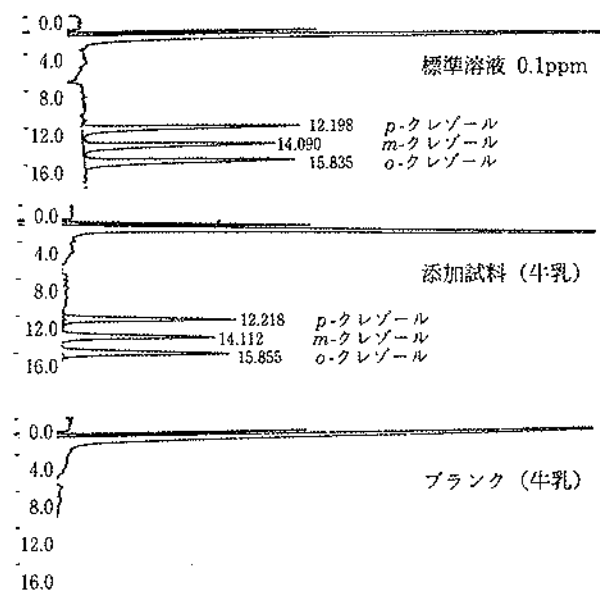


図10 o-, m-, p-クレゾールのHPLCクロマトグラムの一例

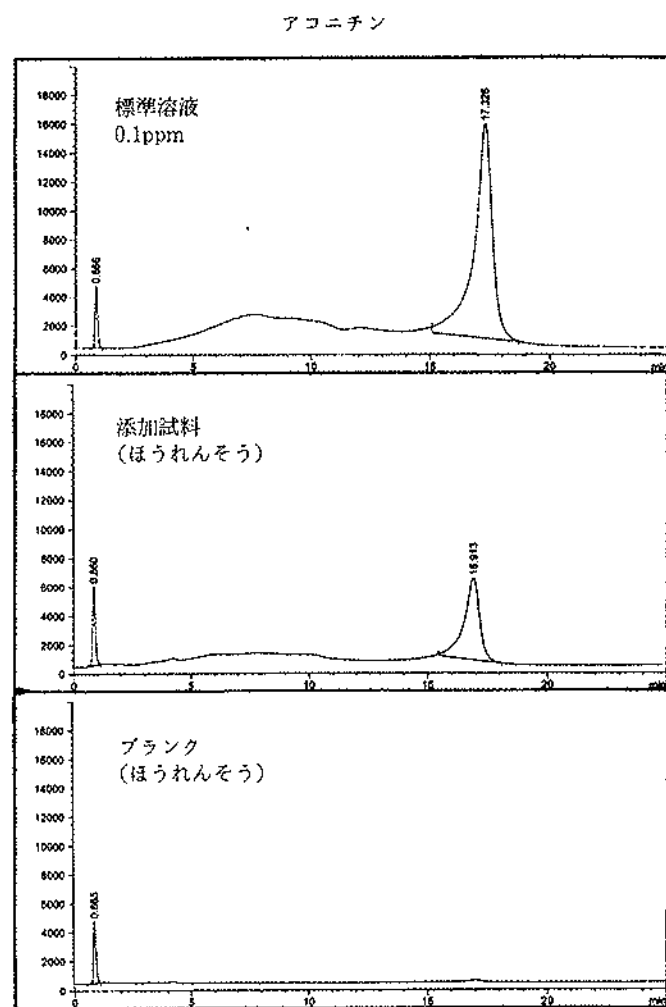


図11 アコニチンのLC-MSクロマトグラムの一例

(2) クレゾール

添加回収結果を表2に示す。クレゾールを添加したすべての食品において、カラムによる精製を行わなくてもほとんど妨害ピークはみられず、90～112%の良好な回収率が得られた。

標準溶液及び添加試料溶液のHPLCクロマトグラムの一例を図10に示す。

(3) アコニチン

添加回収結果を表3に示す。はちみつについては回収率が94.8%と良好であったが、ほうれんそう、みずなについてはそれぞれ39.0%、26.5%と極端に低かった。はちみつについては、良好な回収率が得られた。葉類については回収率が低く、定量は困難であるが、中毒量のアコニチンを含んでいた場合の確認は可能である。葉類からのアコニチンの抽出条件の検討が今後の課題である。

標準溶液及び添加試料溶液のLC-MSクロマトグラムの一例を図11に示す。

(4) α -ソラニン、 α -チャコニン

添加回収結果を表4に示す。とん汁については α -ソラニン、 α -チャコニンそれぞれ回収率が90.7%、96.4%と良好であったが、カレーについては52.5%、40.0%、コロッケについては、36.0%、11.1%であった。

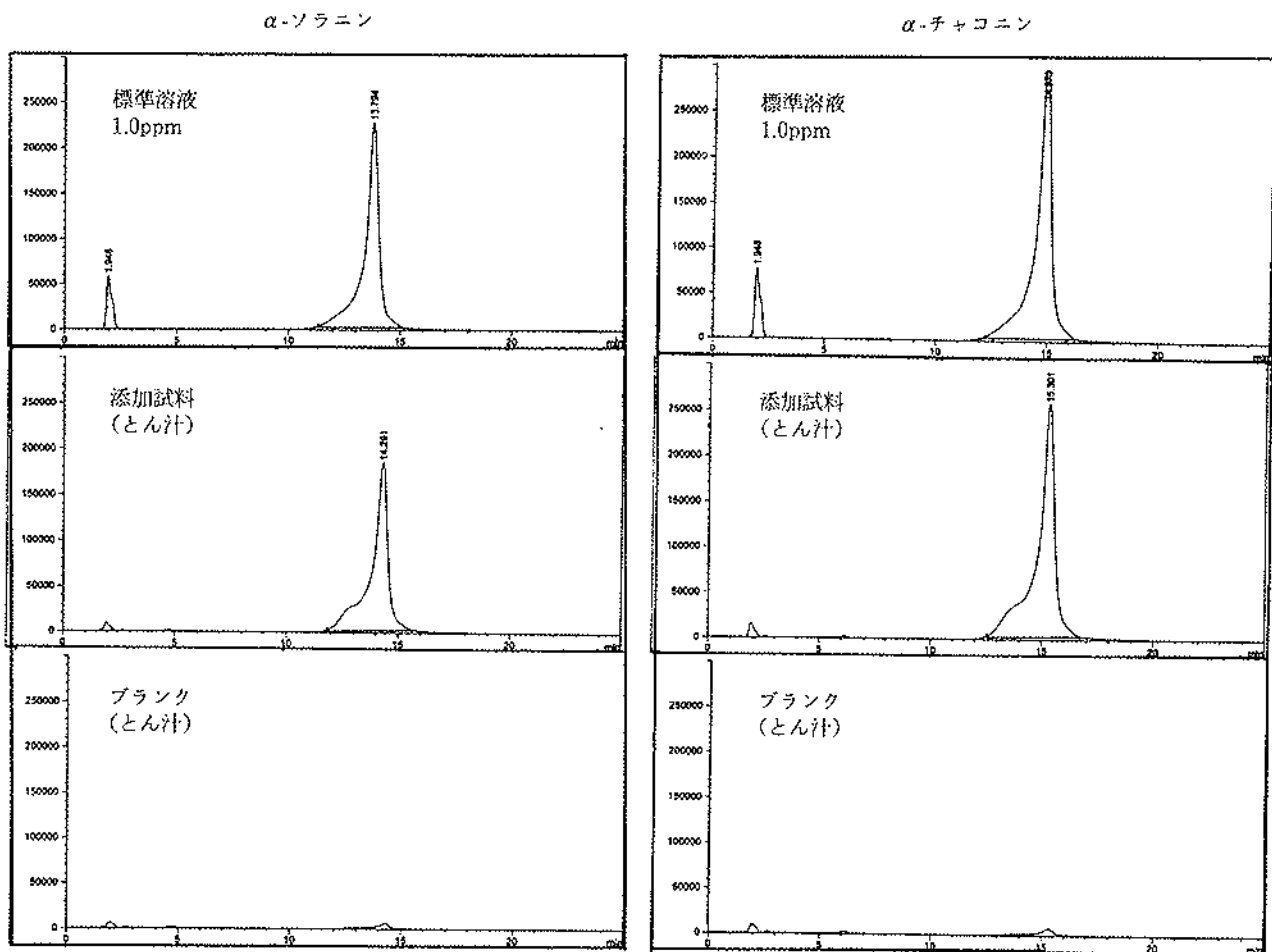
市販のじゃがいもを分析した結果、 α -ソラニン1.4mg/100g(じゃがいも)、 α -チャコニン1.7mg/100g(じゃがいも)が含まれていた。また芽の出たじゃがいもでは α -ソラニン、 α -チャコニンの濃度はともにその約3倍であった。今回カレー、コロッケの回収率が低かったのは、これらの調理品にはじゃがいもが多く使われており、調理品自体の α -ソラ

表3 アコニチンの回収率

	回収率 (%) (n=1)
	アコニチン
ほうれんそう	39.0
みずな	26.5
はちみつ	94.8

表4 ソラニン・チャコニンの回収率

	回収率 (%) (n=2)	
	ソラニン	チャコニン
コロッケ	36.0	11.1
とん汁	90.7	96.4
レトルトカレー	52.5	40.0

図12 α -ソラニン、 α -チャコニンのLC-MSクロマトグラムの一例

ニン、 α -チャコニンの含有量に対して添加量が少なかったことが原因と考えられる。中毒が起きたときにはかなり高濃度の α -ソラニン、 α -チャコニンを含むことになるので、今回の分析法で十分対応可能であると考ええる。

標準溶液及び添加試料溶液のLC-MSクロマトグラムの一例を図12に示す。

4 ま と め

衣料用防虫剤、消毒剤、植物性自然毒について、食品中に混入した健康危機管理事例を想定した迅速分析について検討した。

検討した成分において、添加試験では回収率の低いものもあったが、健康危機管理には十分対応可能であった。

(1) 衣料用防虫剤

パラジクロロベンゼンとナフタレンについてGC-MS測定では、ウーロン茶、オレンジジュース、牛乳、ウスターソース、即席麺、レトルトカレーの6食品への添加試験において、食品100gを摂取した場合を想定し、致死量の $1/10^5$ 量（試料1gにつきそれぞれ $0.2\mu\text{g}$ 、2

μg ）の検出が可能であった。

本法による分析時間は、1検体あたり2時間程度であった。

(2) 消毒剤

クレゾールについてHPLC測定ではウーロン茶、オレンジジュース、牛乳、ウスターソース、即席麺、レトルトカレーの6食品への添加試験において、食品100gを摂取した場合を想定し、致死量の $1/20,000$ 量（試料1gにつき $7.5\mu\text{g}$ ）の検出が可能であった。

本法による分析時間は、1検体あたり1時間程度であった。

(3) 植物性自然毒

トリカブト毒の成分であるアコニチンについてLC-MSによる測定では、食用薬類やはちみつに含まれる場合の致死量の $1/100$ （試料1gにつき $10\mu\text{g}$ ）を検出することが可能であった。しかし、薬類では回収率が低く、定量性に問題がみられたので、回収率の改善が今後課題である。

ジャがいも芽毒の成分である α -ソラニン、 α -チャコ

ニンについても中毒量の1/1,000を検出することが可能であった。

本法による分析時間は、各成分ともに1検体あたり3時間程度であった。

文 献

- 1) 澤田道和, 大西道代, 中村能則: 石川保環研報, 37, 1—9 (2000)
- 2) 砺波和子: 石川保環研報, 37, 10—16 (2000)
- 3) 中村朋子, 砺波和子, 泉 広栄: 石川保環研報, 37, 17—20 (2000)
- 4) 中村能則, 澤田道和, 大西道代: 石川保環研報, 37, 75—78 (2000)
- 5) 澤田道和, 大西道代, 中村能則: 石川保環研報, 38, 24—31 (2001)
- 6) 大西道代, 澤田道和, 中村能則: 石川保環研報, 38, 32—37 (2001)
- 7) 中村朋子, 泉 広栄, 砺波和子: 石川保環研報, 38, 38—43 (2001)
- 8) 砺波和子: 石川保環研報, 38, 44—48 (2001)
- 9) 宮川茂樹, 中村朋子, 砺波和子: 石川保環研報, 42, 31—36 (2005)
- 10) (財)日本中毒情報センター: 症例で学ぶ中毒事故とその対策 改訂版, 65—68, じほう, 東京 (2000)
- 11) 鈴木 修, 屋敷幹雄: 薬毒物分析実践ハンドブック, 374—378, じほう, 東京 (2002)
- 12) (財)日本中毒情報センター: 症例で学ぶ中毒事故とその対策 改訂版, 345—348, じほう, 東京 (2000)
- 13) 鈴木 修, 屋敷幹雄: 毒劇物分析実践ハンドブック—クロマトグラフィーを中心として—, 387—398, じほう, 東京 (2002)
- 14) 牛山博文, 安田和男: 食品衛生研究, Vol55, No. 3, 31—34, (2005)
- 15) 環境庁: 平成9年度 (1997年) 版「化学物質と環境」
- 16) 中野道晴, 山岸 喬: 北海道衛研報, 32, 21—26 (1982)
- 17) 新藤哲也, 牛山博文, 観 公子, 安田和夫, 斉藤和夫: 食衛誌, Vol.45, No.5, 277—282 (2004)
- 18) 鈴木 修, 屋敷幹雄: 毒劇物分析実践ハンドブック—クロマトグラフィーを中心として—, 503—510, じほう, 東京 (2002)
- 19) 笠原義正, 久間木國男, 片桐 進: 食衛誌, Vol. 37, No.4, 202—209
- 20) 鈴木 修, 屋敷幹雄: 毒劇物分析実践ハンドブック—クロマトグラフィーを中心として—, 369—373, じほう, 東京 (2002)