

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）

令和 7 年度 分担研究報告書

植物性自然毒の食中毒の発生動向の分析による効果的な防止策の提案

分担研究者 志田（齊藤）静夏 国立医薬品食品衛生研究所 食品部 第三室長

研究要旨

植物性自然毒の一種であり、海外においてハーブ・スパイス等での汚染事例が多く、健康被害も報告されているピロリジジナルカロイド (PAs) について、その汚染実態調査に向けた分析法開発を行った。ピロリジジナルカロイドは類似構造を有する化合物が多いことから、分離能の高い超臨界流体クロマトグラフィーを用いて検討した。オクタデシル基＋極性官能基、ジオール基及び 3-ヒドロキシフェニル基を固定相とするカラムを検討したところ、3-ヒドロキシフェニルカラムを用い、ギ酸アンモニウム含有メタノール溶液をモディファイアとしてグラジエント溶出することで、40 種の PAs についてベースライン分離又はピークトップ分離を達成できることが示された。さらに、分析法の性能評価試験から、40 種の PAs 全てで良好な直線性 ($R^2>0.99$) 並びに良好な真度・精度 (真度：84.9～101.3%，併行精度：2.0～16.3%，室内精度：3.0～16.7%) が確認され、本法はハーブ・スパイス中の PAs の汚染実態調査に有用な分析法であることが示された。また、予備調査の結果、我が国で流通するハーブ・スパイスにおいても比較的高濃度の PAs の含有が確認され、今後、より幅広い製品を対象とした汚染実態調査の必要性が示唆された。

研究協力者

望月龍

(国立医薬品食品衛生研究所 食品部)

A. 研究目的

植物性自然毒の摂取による食中毒事例は毎年報告されており、死亡者も発生している。諸外国では安全性の懸念から基準値の設定等の対策が講じられているものであっても、我が国では規制が設けられておらず、一般食品として流通している場合もある。本研究では、我が国で特に注意が必要と考えられる植物性自然毒について、国内流通食品の汚染実態を調査することを最終目的としている。昨年度実施した諸外国の植物性自然毒に関する規制や注意喚

起、健康被害事例等の調査の結果、ピロリジジナルカロイド (PAs) は諸外国においてハーブ・スパイス等の汚染事例が多く、健康被害が発生していることが示され、国内流通食品における汚染実態調査が必要であると考えられた。今年度は汚染実態調査に向けてハーブ・スパイス中の PAs 分析法の確立を目的とした。

B. 研究方法

1. 試料

ナツメグ、ターメリック、オレガノ、ローズマリー、サボリー、タイム、マジョラム、クミン、ディルシード及びセージをインターネットにより購入し、試料として用いた。

2. 試薬等

メタノールは富士フイルム和光純薬製の LC/MS 用を用いた。ギ酸アンモニウムは富士フイルム和光純薬製の HPLC 用を用いた。0.1 v/v% ギ酸メタノール溶液は Solstice Advanced Materials 製の LC/MS 用を用いた。硫酸は Merck 製の容量分析用を用いた。水／メタノール (1/1, v/v) は関東化学製の医薬品試験用を用いた。25 w/w% アンモニア水は Merck 製の LC/MS 用を用いた。水は超純水精製装置で精製したものを用いた。PAs の各標準品は PhytoLab 製を用いた (純度は表 1 に示す)。固相ミニカラムは Waters 製の Oasis MCX 及び Oasis MAX (ともに 500 mg/6 mL) を用いた。メンブランフィルターは Agilent 製の Captiva PTFE フィルターバイアル (孔径 0.22 µm) を用いた。

3. 装置

超遠心粉碎機は ZM200 (Retsch 製) を用いた。超純水精製装置は Milli-Q Integral 10 (Merck 製) を用いた。振とう機は SR-2DW (タイテック製) を用いた。遠心分離機はフロア型冷却遠心機 S700FR (久保田商事製) を用いた。ロータリーエバポレーターは N-1000/NVC-2100/DPE-1300/CCA-1111/SB-1000 (東京理化器械製) を用いた。

SFC-MS/MS は Nexera UC 及び LCMS-8060NX (ともに島津製作所製) を用いた。データ解析は LabSolutions (島津製作所製) を用いて行った。

4. 測定条件

(1) SFC 条件

カラム: Shim-pack UC-RP, UC-diol 及び UC-HyP (全て 3 µm, 2.1 mm i.d. x 150 mm, 島津製作所製)

カラム温度: 43°C

注入量: 1 µL

移動相: (A) CO₂, (B) 23 mM ギ酸アンモニウムメタノール溶液

流速: 1 mL/min

グラジエント: 0 分 (A:B=95:5) → 2 分 (A:B=95:5) → 18 分 (A:B=82:18) → 18.1 分 (A:B=60:40) → 23 分 (A:B=60:40) → 23.1 分 (A:B=95:5) → 25 分 (A:B=95:5)

BPR 圧力: 100 bar

BPR 温度: 50°C

メイクアップ溶液: 0.1 v/v% ギ酸メタノール溶液 (流速: 0.2 mL/min)

(2) MS 条件

イオン化法: ESI(+)

ネブライザーガス: 3 L/min

ヒーティングガス: 17 L/min

ドライイングガス: 3 L/min

インターフェイス温度: 400°C

DL 温度: 300°C

ヒートブロック温度: 500°C

CID ガス: Ar, 270 kPa

インターフェイス電圧: 1 kV

測定モード: SRM

トランジション: 表 2 のとおり

5. 標準溶液調製法

各 PAs 標準品をメタノールに溶解し 0.5 mg/mL の標準原液とし、メタノールで適宜希釈して用いた。

6. 試料粉碎法

オレガノは、試料量に応じ乳鉢又は孔径 0.50 mm のスクリーンを装着した超遠心粉碎機を用いて粉碎し、パウダー状にした。

その他の試料についてはパウダー状の製品をそのまま用いた。

7. 試験溶液調製法

試料 2.00 g に 0.1 mol/L 硫酸／メタノール (1/1, v/v) 10 mL を加え 10 分間振とうしたのち、 $3,430 \times g$ で 5 分間遠心分離した。残渣に 0.1 mol/L 硫酸／メタノール (1/1, v/v) 10 mL を加え 10 分間振とうしたのち、 $3,430 \times g$ で 5 分間遠心分離した。上清を合わせ、0.1 mol/L 硫酸／メタノール (1/1, v/v) で 20 mL に定容した。定容液 10 mL を、メタノール 5 mL 及び水／メタノール (1/1, v/v) 5 mL でコンディショニングした Oasis MCX に負荷した。Oasis MCX を水／メタノール (1/1, v/v) 5 mL 及びメタノール 5 mL で洗浄した。予め 25 w/w% アンモニア水／メタノール (1/49, v/v) 5 mL でコンディショニングした Oasis MAX を Oasis MCX の下に連結し、25 w/w% アンモニア水／メタノール (1/49, v/v) 10 mL で溶出した。溶出液をエバポレーターで濃縮し、窒素気流下で乾固した。メタノール 1 mL に溶解し、孔径 0.22 μm の PTFE メンブランフィルターでろ過したものを試験溶液とした。

8. 分析法の性能評価

ナツメグを用い、確立した分析法の選択性、直線性、真度及び精度並びにマトリックスの影響を評価した。直線性の評価には、添加濃度 1, 5, 10, 50 及び 100 $\mu\text{g/kg}$ の 5 点からなるマトリックス検量線を用いた。真度及び精度は、添加濃度 1 $\mu\text{g/kg}$ において 1 日 2 併行の試験を 5 日間実施することにより求めた。マトリックスの影響は、1 ng/mL (添加濃度 1 $\mu\text{g/kg}$ に相当) の 40 種 PAs 標準溶液のピーク面積に対する、同濃

度の 40 種 PAs マトリックス標準溶液のピーク面積比を百分率 (%) で算出した。なお、マトリックス標準溶液は、ブランク試験溶液を「7. 試験溶液調製法」に従って調製後、溶媒を除去し、1 ng/mL の 40 種 PAs 標準溶液を加えて溶解することで調製した。

C. 研究結果及び考察

1. 分析カラムの検討

昨年度の LC-MS/MS を用いた検討では分離できない化合物があったため、今年度は分離能が高い超臨界流体クロマトグラフィ (SFC) を用いて検討を行った。オクタデシル基+極性官能基、ジオール基及び 3-ヒドロキシフェニル基を固定相とした Shim-pack UC-RP, UC-Diol 及び UC-HyP を用いて検討を行った (図 1)。モディファイアにはギ酸アンモニウム含有メタノール溶液を用いた。その結果、UC-RP では seneciphylline 及び spartioidine, 並びに senecionine-*N*-oxide 及び senecivernine-*N*-oxide が分離しなかった。UC-Diol では、seneciphylline 及び spartioidine はベースライン分離したものの、senecionine-*N*-oxide 及び senecivernine-*N*-oxide が分離しなかった。UC-HyP では、seneciphylline 及び spartioidine はベースライン分離し、senecivernine-*N*-oxide 及び senecionine-*N*-oxide はベースライン分離には至らなかったものの、ピークトップは分離した。これらの結果から、検討した 3 種の Shim-pack カラムの中では UC-HyP が最も良好な分離を示した。

次に、UC-HyP を用いてカラム温度について検討した (図 2)。40°C では retrorsine と senecivernine-*N*-oxide, 並びに usaramine と integerrimine-*N*-oxide が分離しなかった一

方で, lycopsamine と rinderine ではピークトップの分離が認められた. 45°C では retrorsine と senecivernine-*N*-oxide, 並びに usaramine と integerrimine-*N*-oxide が分離した一方で, lycopsamine と rinderine が分離しなかった. 43°C ではいずれも少なくともピークトップでの分離が認められ, 完全な重なりが認められなかったことから, カラム温度は 43°C が適切であると考えられた. 最適化した条件におけるクロマトグラムを図 3 に示す. 40 種の PAs についてベースライン分離又はピークトップ分離を達成できることが示された. 汚染実態調査ではより多くの PAs を分別定量できる必要があることから, Shim-pack UC-HyP を分析カラムとして用いることとした.

2. 試験溶液の調製

PAs 分析では, 一般に 0.05 mol/L 硫酸が抽出溶媒として用いられる. これは PAs の非 *N*-オキシド体が塩基性化合物であり, 酸性条件下でプロトン化すること, 及び *N*-オキシド体が比較的高い極性を有することに基づくものである. ドイツ連邦リスク評価研究所 (BfR) が公開しているはちみつ及びハーブティーを対象とした分析法においても 0.05 mol/L 硫酸が抽出溶媒として採用されている. しかし, これらの方法では抽出溶媒に有機溶媒が含まれていないことから, 食品試料によっては十分な抽出が得られない可能性がある. このため, 本検討では 0.1 mol/L 硫酸/メタノール (1/1, v/v) を抽出溶媒として用いた.

精製に用いる固相ミニカラムについては, 抽出液が pH 2 未満の含水溶媒であることから, シリカ系充填剤ではなく, 使用可能な pH 範囲が広いポリマー系充填剤を

選択した. また, PAs の非 *N*-オキシド体が塩基性化合物であることから, 逆相-強陽イオン交換型ミニカラムである Oasis MCX を用いて精製を行った. PAs を含む抽出液を Oasis MCX ミニカラムに負荷し, 水及びメタノールで洗浄後, 25 w/w%アンモニア水/メタノール (1/49, v/v) で溶出したところ, 全ての PAs で良好な回収率が得られた. しかしながら, 本操作のみでは夾雑成分の除去が不十分であった. そこで, 酸性夾雑成分の除去を目的として, 抽出液を Oasis MCX に負荷し, 水及びメタノールで洗浄後, 下部にポリマー系逆相-強陰イオン交換ミニカラムである Oasis MAX を接続し, 25 w/w%アンモニア水/メタノール (1/49, v/v) で PAs を溶出する方法とした.

3. マトリックスの影響

40 種 PAs を含有していないあるいは含有量が少ないことをあらかじめ確認したナツメグ, ターメリック, オレガノ及びローズマリーを用いてマトリックスの影響を検討した. 試料中濃度 1 µg/kg 相当における, 溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液の面積比を図 4 に示す. 化合物によって 57.1~216.3%と大きくマトリックスの影響を受けていることが示唆された. 本法は試料量 2.00 g を秤取し, そのうち 1.00 g 相当を精製に用いていることから, 分析に用いる試料量が多く, 測定に影響を与える夾雑物を十分に除去できなかったと考えられる. retrorsine-*N*-oxide, lycopsamine, intermedine, echinatine, rinderine 及び monocrotaline でマトリックス間の違いが多少見られたものの, 全体としてはマトリックス間で類似した傾向を示していた. 以上の結果から, 本法では溶媒標準溶液を用い

た絶対検量線法の適用が難しいと判断し、マトリックス検量線を採用することとした。

4. 分析法の性能評価

40 種の PAs を含有していないことをあらかじめ確認したナツメグを用いて分析法の性能評価を行った。

4.1. 選択性

ナツメグにおいては、妨害ピークは認められなかった。

4.2. 直線性

1–100 µg/kg における、マトリックス検量線(重み付け 1/x)の回帰式及び決定係数(R^2)を表 3 に示す。いずれの化合物においても 1–100 µg/kg の範囲で良好な直線性($R^2>0.99$)が確認された。

4.3. 真度及び精度

添加濃度 1 µg/kg において、1 日 2 併行の試験を 5 日間実施し、真度及び精度を評価した(表 4)。真度は 84.9–101.3%と良好な結果であった。併行精度は 2.0–16.3%、室内精度は 3.0–16.7%であり、良好であった。Heliosupine は併行精度及び室内精度ともに最も大きい値となった。Heliosupine ではマトリックスの影響が 57.1%と大きく(図 4)、夾雑物の影響を強く受けたことがばらつきの一因となった可能性が示唆された。

5. 汚染実態の予備調査

開発した分析法を用い、国内で流通するハーブ・スパイス中の PAs 汚染実態の予備調査を行った。試料は、EU の「食品及び飼料に関する緊急警告システム (RASFF: Rapid Alert System for Food and Feed)」における検出事例を参考に選定した。また、2 及び 3 の検討結果から、定量はナツメグを用

いたマトリックス検量線を用いて行った。各 PA の定量結果及び PAs の合計値を表 5 に示す。ディルシード以外全ての試料から PAs が定量下限以上検出された。特に、オレガノ (2.で用いたものとは異なる試料)、クミン 2 及びセージについては 737.2–2,459.7 µg/kg と高濃度で検出され、EU の基準値を超過していた¹⁾。

D. 結論

本研究では、ハーブ・スパイス中の PAs の汚染実態調査に向け、分析法の開発を行った。3-ヒドロキシフェニル基を固定相とするカラムを用い、ギ酸アンモニウム含有メタノール溶液をモディファイアとした SFC-MS/MS 測定により、40 種の PAs についてベースライン分離又はピークトップ分離を達成した。さらに、分析法の性能評価の結果、本法の良好な性能が確認され、ハーブ・スパイス中の PAs の汚染実態調査に有用な分析法であることが示された。また、予備調査の結果、我が国で流通するハーブ・スパイスにおいても比較的高濃度の PAs の含有が確認され、今後、より幅広い製品を対象とした汚染実態調査の必要性が示唆された。

参考資料

- 1) Commission Regulation (EU) 2023/915 of 25 April 2023 on maximum levels for certain contaminants in food and repealing Regulation (EC) No 1881/2006

E. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

- 1) 望月龍, 志田(齊藤)静夏, 登田美桜,
鈴木敏之, 堤智昭「植物性自然毒に係
る諸外国の規制等及び健康被害事例
の調査研究」第 62 回全国衛生化学技
術協議会年会, 2025 年 11 月(高崎市)

F. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表 1 PAs 標準品の純度一覧

化合物	純度 (%)
Senecionine	99
Senecionine- <i>N</i> -oxide	91
Retrorsine	100
Retrorsine- <i>N</i> -oxide	89
Seneciphylline	100
Seneciphylline- <i>N</i> -oxide	94
Senecivernine	92
Senecivernine- <i>N</i> -oxide	94
Senkirkine	99
Integerrimine	97
Integerrimine- <i>N</i> -oxide	94
Spartiodine	95.7
Spartiodine- <i>N</i> -oxide	91.1
Usaramine	94
Usaramine- <i>N</i> -oxide	100
Erucifoline	100
Erucifoline- <i>N</i> -oxide	94
Lycopsamine	99
Lycopsamine- <i>N</i> -oxide	100
Echimidine	80
Echimidine- <i>N</i> -oxide	99
Intermedine	99
Intermedine- <i>N</i> -oxide	96
Indicine	87
Indicine- <i>N</i> -oxide	100
Heliotrine	90
Heliotrine- <i>N</i> -oxide	100
Europine	87
Europine- <i>N</i> -oxide	95
Lasiocarpine	100
Lasiocarpine- <i>N</i> -oxide	95
Echinatine	87
Echinatine- <i>N</i> -oxide	99
Heliosupine	89
Heliosupine- <i>N</i> -oxide	100
Rinderine	100
Rinderine- <i>N</i> -oxide	99
Monocrotaline	100
Monocrotaline- <i>N</i> -oxide	91
Trichodesmine	100

表 2 Shim-pack UC-HyP における保持時間及び SRM 条件

化合物	保持時間 (分)	定量用		定性用	
		トランジション	CE	トランジション	CE
Senecionine	6.3	336.1 > 120.2	-29	336.1 > 94.3	-32
Senecionine- <i>N</i> -oxide	12.8	352.1 > 118.1	-36	352.1 > 94.1	-46
Retrorsine	12.1	352.0 > 120.2	-31	352.0 > 138.2	-31
Retrorsine- <i>N</i> -oxide	18.2	368.1 > 94.1	-45	368.1 > 118.2	-32
Seneciphylline	7.4	334.0 > 120.2	-32	334.0 > 94.1	-36
Seneciphylline- <i>N</i> -oxide	13.9	350.0 > 120.2	-33	350.0 > 94.1	-43
Senecivernine	5.9	336.0 > 120.1	-33	336.0 > 308.2	-27
Senecivernine- <i>N</i> -oxide	12.6	352.0 > 118.3	-32	352.0 > 94.2	-44
Senkirkine	13.0	366.0 > 168.3	-30	366.0 > 122.2	-33
Integerrimine	7.4	336.0 > 94.1	-35	336.0 > 120.3	-29
Integerrimine- <i>N</i> -oxide	13.8	352.1 > 118.3	-37	352.1 > 94.1	-42
Spartiodine	8.4	334.1 > 306.2	-26	334.1 > 120.2	-26
Spartiodine- <i>N</i> -oxide	14.7	350.0 > 118.1	-34	350.0 > 94.2	-40
Usaramine	13.3	352.0 > 120.1	-33	352.0 > 94.2	-42
Usaramine- <i>N</i> -oxide	19.1	368.0 > 94.1	-44	368.0 > 118.1	-35
Erucifoline	10.9	350.1 > 94.1	-37	350.1 > 120.1	-30
Erucifoline- <i>N</i> -oxide	17.6	366.1 > 118.1	-33	366.1 > 94.1	-42
Lycopsamine	15.8	300.1 > 156.3	-30	300.1 > 94.2	-27
Lycopsamine- <i>N</i> -oxide	16.8	316.1 > 172.2	-30	316.1 > 94.1	-38
Echimidine	10.0	398.0 > 120.1	-28	398.0 > 220.2	-20
Echimidine- <i>N</i> -oxide	13.8	414.1 > 254.2	-32	414.1 > 396.3	-25
Intermedine	15.3	300.2 > 94.0	-26	300.2 > 138.2	-22
Intermedine- <i>N</i> -oxide	16.4	316.1 > 172.1	-30	316.1 > 94.3	-43
Indicine	14.8	300.0 > 94.1	-26	300.0 > 138.3	-23
Indicine- <i>N</i> -oxide	15.9	316.1 > 172.2	-29	316.1 > 138.1	-31
Heliotrine	13.3	314.1 > 138.3	-22	314.1 > 156.1	-28
Heliotrine- <i>N</i> -oxide	14.8	330.1 > 172.3	-30	330.1 > 111.2	-42
Europine	15.7	330.1 > 138.3	-23	330.1 > 94.1	-45
Europine- <i>N</i> -oxide	17.2	346.0 > 172.3	-28	346.0 > 111.2	-48
Lasiocarpine	7.6	412.1 > 120.2	-30	412.1 > 336.3	-21
Lasiocarpine- <i>N</i> -oxide	14.4	428.1 > 254.1	-31	428.1 > 410.2	-26
Echinatine	16.5	300.1 > 138.3	-24	300.1 > 156.3	-26
Echinatine- <i>N</i> -oxide	17.5	316.0 > 172.1	-29	316.0 > 111.1	-41
Heliosupine	10.6	398.1 > 120.2	-28	398.1 > 220.2	-19
Heliosupine- <i>N</i> -oxide	15.9	414.0 > 94.1	-43	414.0 > 254.2	-32
Rinderine	15.9	300.0 > 156.2	-29	300.0 > 138.2	-22
Rinderine- <i>N</i> -oxide	17.1	316.0 > 172.2	-27	316.0 > 111.1	-41
Monocrotaline	13.0	326.0 > 94.2	-45	326.0 > 121.2	-29
Monocrotaline- <i>N</i> -oxide	18.9	342.1 > 137.3	-31	342.1 > 236.3	-28
Trichodesmine	10.2	354.0 > 120.2	-37	354.0 > 222.3	-30

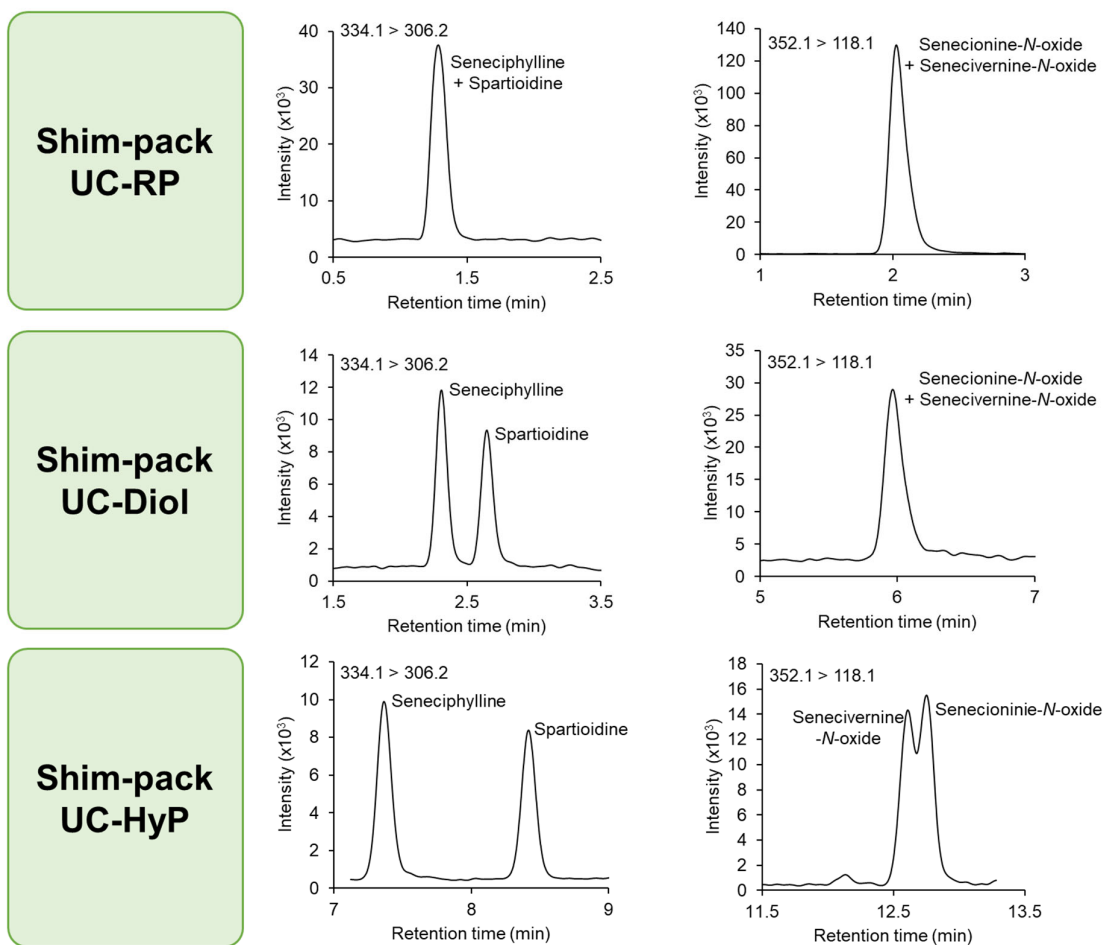


図 1 Shim-pack UC-RP, Diol 及び HyP の比較.

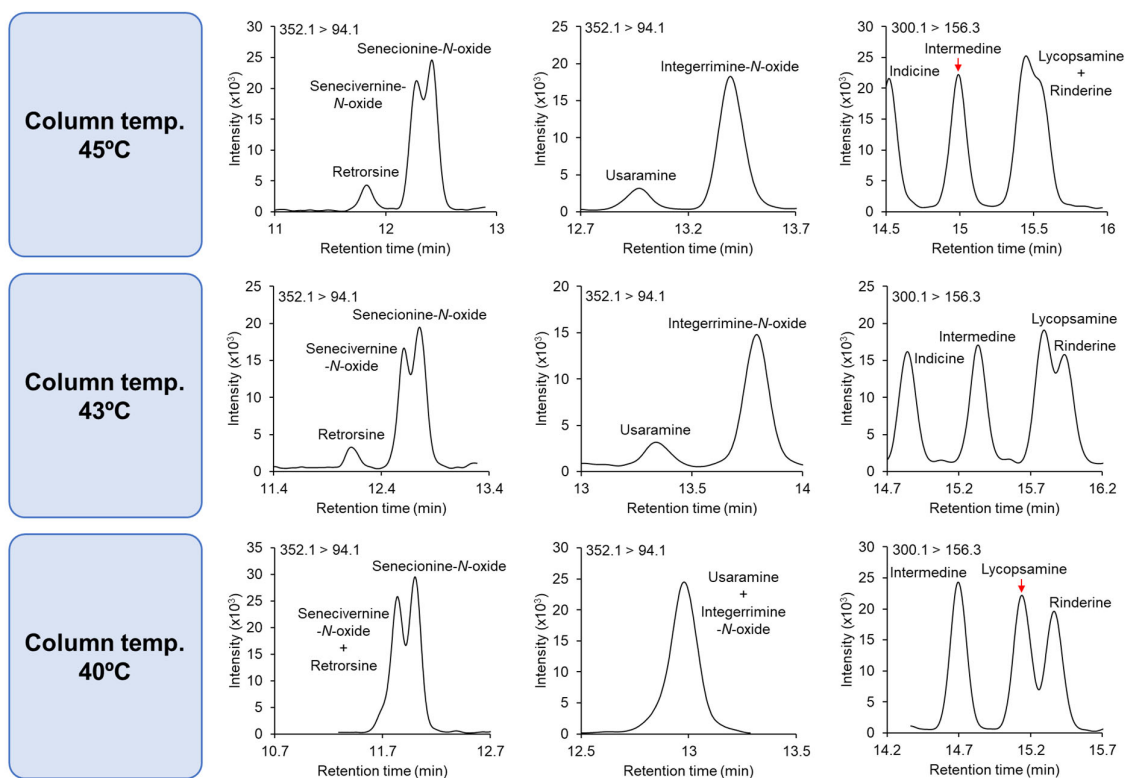


図2 カラム温度の比較. カラム温度以外の測定条件は B.研究方法の 4 を参照.

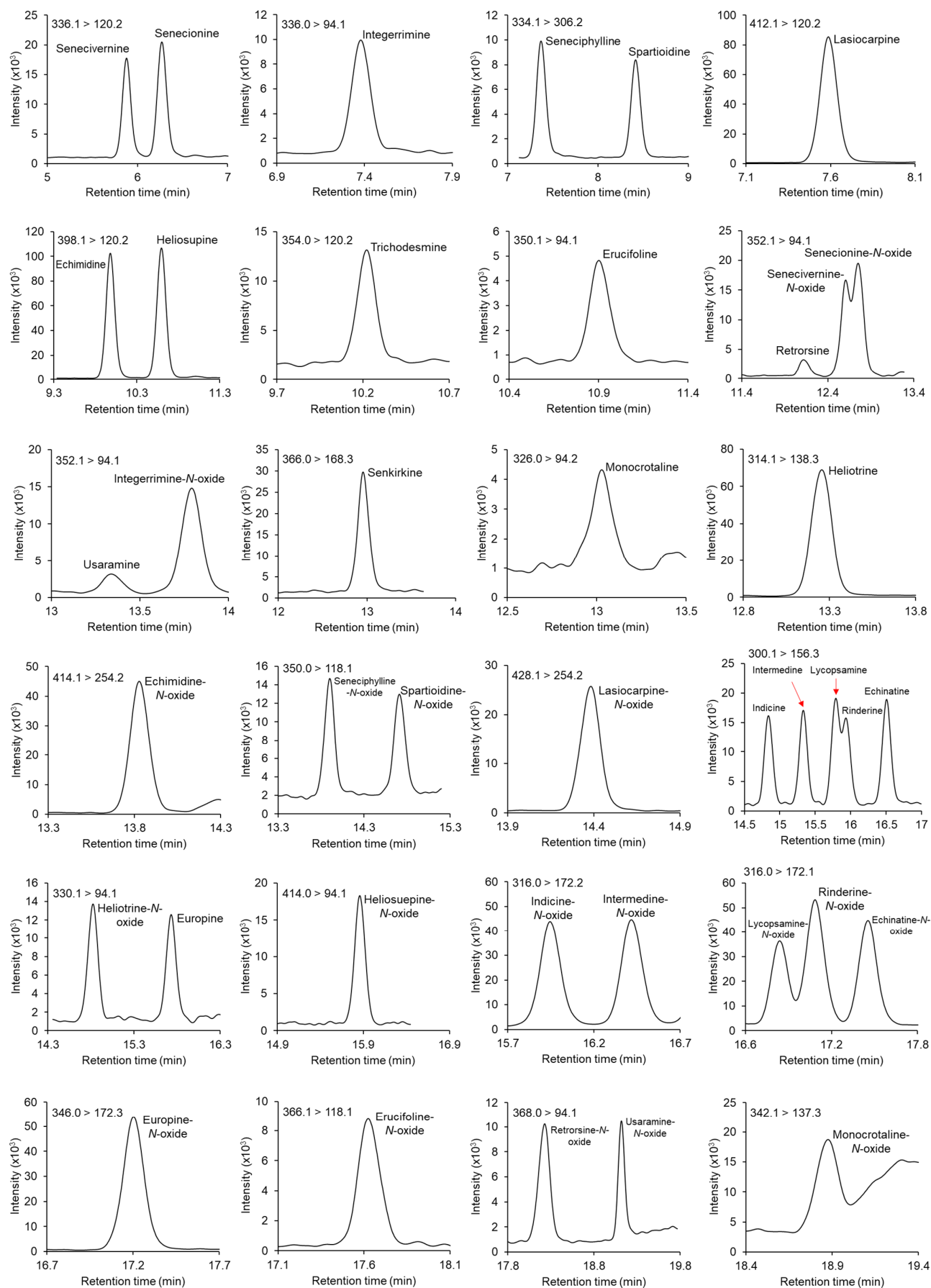


図3 Shim-pack UC-HyP による PAs 標準溶液 (各 1 ng/mL) クロマトグラム例.

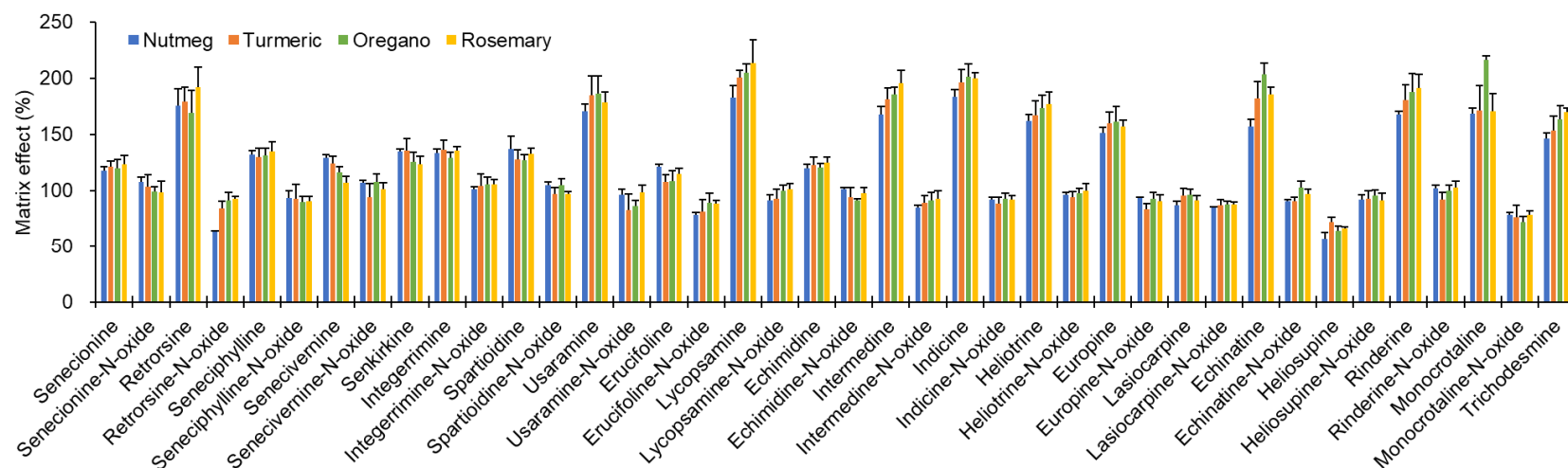


図4 マトリックスの影響. 溶媒標準溶液に対するマトリックス標準溶液のピーク面積比の平均値+標準偏差. $n = 3$.

表3 マトリックス検量線の回帰式及び決定係数.

化合物	回帰式	決定係数
Senecionine	$y = 246141x - 37144.9$	0.9991
Senecionine- <i>N</i> -oxide	$y = 127359.4x - 17188.31$	0.9999
Retrorsine	$y = 96924.82x - 6839.46$	0.9999
Retrorsine- <i>N</i> -oxide	$y = 109232.1x - 6666.26$	0.9999
Seneciphylline	$y = 196533.2x - 17556.2$	0.9993
Seneciphylline- <i>N</i> -oxide	$y = 147328.1x - 6346.55$	0.9998
Senecivernine	$y = 235203.2x + 2786.369$	0.9997
Senecivernine- <i>N</i> -oxide	$y = 128065.5x - 12467.4$	0.9996
Senkirkine	$y = 321812.2x - 18013$	0.9999
Integerrimine	$y = 123290.5x - 4027.62$	0.9997
Integerrimine- <i>N</i> -oxide	$y = 131690.5x - 7485.24$	1.0000
Spartiodine	$y = 123702.9x - 6907.23$	0.9998
Spartiodine- <i>N</i> -oxide	$y = 123183.7x - 2276.33$	0.9999
Usaramine	$y = 103209.5x - 13967.8$	0.9997
Usaramine- <i>N</i> -oxide	$y = 65201.71x - 9625.43$	0.9999
Erucifoline	$y = 58015.93x - 350.069$	0.9999
Erucifoline- <i>N</i> -oxide	$y = 83439.75x - 4061.18$	0.9998
Lycopsamine	$y = 345277.6x - 19266.9$	0.9997
Lycopsamine- <i>N</i> -oxide	$y = 400545.6x - 10453.3$	1.0000
Echimidine	$y = 1323857x - 98491.4$	0.9999
Echimidine- <i>N</i> -oxide	$y = 409170.2x - 26637.6$	0.9999
Intermedine	$y = 572000.1x - 45703$	1.0000
Intermedine- <i>N</i> -oxide	$y = 425113.9x - 10102.3$	0.9999
Indicine	$y = 604556.5x - 40038.2$	0.9998
Indicine- <i>N</i> -oxide	$y = 445247.5x - 13453.9$	1.0000
Heliotrine	$y = 1118507x - 166790$	0.9986
Heliotrine- <i>N</i> -oxide	$y = 879143x - 79833.5$	0.9991
Europine	$y = 964926.1x - 71895.6$	0.9989
Europine- <i>N</i> -oxide	$y = 581628.1x - 40035.8$	0.9999
Lasiocarpine	$y = 691803.3x - 51190.3$	0.9988
Lasiocarpine- <i>N</i> -oxide	$y = 228987.2x + 10639.49$	1.0000
Echinatine	$y = 600995.6x - 24002.2$	0.9997
Echinatine- <i>N</i> -oxide	$y = 475616.7x - 43101.5$	0.9996
Heliosupine	$y = 537902.8x - 71753.2$	0.9966
Heliosupine- <i>N</i> -oxide	$y = 165808.3x - 1188.73$	1.0000
Rinderine	$y = 261831.5x - 23776.1$	1.0000
Rinderine- <i>N</i> -oxide	$y = 620875.3x - 35257.6$	0.9998
Monocrotaline	$y = 110938.1x - 15097.6$	0.9996
Monocrotaline- <i>N</i> -oxide	$y = 199961.3x - 67446$	0.9998
Trichodesmine	$y = 223859x - 7349.61$	0.9999

表 4 真度及び精度 (%).

	真度	併行精度	室内精度
Senecionine	90.7	4.5	5.3
Senecionine- <i>N</i> -oxide	101.3	4.1	8.4
Retrorsine	89.7	5.2	9.0
Retrorsine- <i>N</i> -oxide	96.7	3.0	3.0
Seneciphylline	86.1	3.0	7.2
Seneciphylline- <i>N</i> -oxide	91.6	4.0	4.2
Senecivernine	88.1	5.4	6.5
Senecivernine- <i>N</i> -oxide	91.0	3.2	4.4
Senkirkine	92.7	2.9	7.8
Integerrimine	88.2	6.0	8.8
Integerrimine- <i>N</i> -oxide	93.4	2.5	8.5
Spartioidine	88.1	6.9	8.0
Spartioidine- <i>N</i> -oxide	85.2	2.6	7.2
Usaramine	93.3	6.3	8.9
Usaramine- <i>N</i> -oxide	94.9	4.2	6.4
Erucifoline	88.4	4.9	4.9
Erucifoline- <i>N</i> -oxide	93.3	5.7	6.7
Lycopsamine	92.7	6.9	7.8
Lycopsamine- <i>N</i> -oxide	94.6	2.6	6.8
Echimidine	90.3	7.1	7.1
Echimidine- <i>N</i> -oxide	97.5	4.9	5.4
Intermedine	93.5	5.6	5.6
Intermedine- <i>N</i> -oxide	94.9	5.4	7.0
Indicine	91.9	4.6	7.2
Indicine- <i>N</i> -oxide	98.8	5.5	5.5
Heliotrine	92.4	5.0	6.2
Heliotrine- <i>N</i> -oxide	96.2	4.6	6.4
Europine	85.0	4.5	5.6
Europine- <i>N</i> -oxide	89.3	3.4	4.8
Lasiocarpine	86.7	11.9	14.5
Lasiocarpine- <i>N</i> -oxide	90.9	3.6	4.4
Echinatine	94.3	5.3	5.3
Echinatine- <i>N</i> -oxide	96.3	4.3	5.6
Heliosupine	84.9	16.3	16.7
Heliosupine- <i>N</i> -oxide	89.8	3.9	6.6
Rinderine	93.5	5.2	6.8
Rinderine- <i>N</i> -oxide	96.0	2.0	5.8
Monocrotaline	95.1	7.8	9.9
Monocrotaline- <i>N</i> -oxide	93.4	3.2	5.7
Trichodesmine	85.8	8.0	11.3

表 5 各試料の PAs 定量値及び定量値の合計 (µg/kg). <LOQ は定量下限値 (1 µg/kg) 未満を示す.

Compound	Oregano	Savory	Thyme	Marjoram	Cumin1	Cumin2	Dillseed	Sage
Senecionine	<LOQ	<LOQ	1.3	4.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Senecionine- <i>N</i> -oxide	2.7	1.0	2.3	13.8	1.8	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Retrorsine	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Retrorsine- <i>N</i> -oxide	<LOQ	<LOQ	1.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Seneciophylline	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Seneciophylline- <i>N</i> -oxide	5.2	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Senecivernine	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Senecivernine- <i>N</i> -oxide	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Senkirkine	<LOQ	<LOQ	1.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Integerrimine	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Integerrimine- <i>N</i> -oxide	1.7	<LOQ	<LOQ	4.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Spartiodine	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Spartiodine- <i>N</i> -oxide	1.1	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Usaramine	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Usaramine- <i>N</i> -oxide	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Erucifoline	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Erucifoline- <i>N</i> -oxide	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Lycopsamine	9.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Lycopsamine- <i>N</i> -oxide	1.8	6.5	1.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Echimidine	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Echimidine- <i>N</i> -oxide	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Intermedine	<LOQ	1.4	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Intermedine- <i>N</i> -oxide	1.4	10.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Indicine	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Indicine- <i>N</i> -oxide	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Heliotrine	53.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	13.7	6.9	<LOQ	<LOQ
Heliotrine- <i>N</i> -oxide	598.0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5.6	17.9	<LOQ	2.2
Europine	52.2	<LOQ	<LOQ	<LOQ	133.3	343.0	<LOQ	45.2
Europine- <i>N</i> -oxide	528.7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	59.3	1552.9	<LOQ	450.0
Lasiocarpine	61.3	<LOQ	<LOQ	<LOQ	61.2	111.2	<LOQ	12.7
Lasiocarpine- <i>N</i> -oxide	544.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	37.1	375.7	<LOQ	95.2
Echinatine	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6.8
Echinatine- <i>N</i> -oxide	3.5	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.4	<LOQ	97.8
Heliosupine	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1.7	2.7	<LOQ	1.6
Heliosupine- <i>N</i> -oxide	10.6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3.7	<LOQ	4.3
Rinderine	<LOQ	<LOQ	4.2	<LOQ	5.1	26.2	<LOQ	6.2
Rinderine- <i>N</i> -oxide	16.3	<LOQ	1.8	<LOQ	1.1	18.0	<LOQ	10.8
Monocrotaline	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Monocrotaline- <i>N</i> -oxide	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Trichodesmine	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Total	1892.4	19.3	14.0	24.6	321.0	2459.7	0	732.7