

沖縄県に生息する幻覚性きのこの成分分析結果について

－ 2005年3月～5月－

玉那覇康二

About ingredient analysis of a hallucination to inhabit Okinawa-related mushroom. - 2005.3 - 2005.5 -

Koji TAMANAHA

要旨：沖縄県内で生息する幻覚性きのこの実態調査を2003年から2005年の3年間に行い、その間に生息していたきのこを採取した。今回の報告は2005年3月～5月にかけて、八重山地域で採取した2種類のきのこを乾燥させた後、「かさ」と「柄」の部位に分け、幻覚性分であるサイロシビン又はサイロシンを分析した。

ミナミシビレタケ (*Psilocybe cubensis*) のサイロシビン及びサイロシン合計平均含量 0.62mg/g, アイゾメヒカゲタケ (*Panaeolus (Copelandia) cyanescens*) のサイロシビン及びサイロシン合計平均含量は 6.2mg/g であった。

Abstract : I conducted the fact-finding survey of the psychoactive mushrooms inhabiting Okinawa for three years from 2003 to 2005. The analysis was made of the dried samples of stem and cap of two species of mushrooms collected in Yaeyama during the period to determine psilocybin and/or psilocin content in these mushrooms. As a result, Minami Shibire Take (*Psilocybe cubensis*) was found to contain an average of 0.54mg/g Psilocybin and Psilocin; and Aizome Hikage Take s (*Copelandia cyanescens*), an average of 6.2mg/g.

Key words : psilocin, psilocybin, サイロシン, サイロシビン, マジックマッシュルーム, 幻覚性きのこ, 高速液体クロマトグラフ質量分析, LC-MSクロマトグラム, ミナミシビレタケ, アイゾメヒカゲタケ

I はじめに

沖縄県内で生息する幻覚性きのこの実態調査を2003年から2005年にかけて行い、生息していたきのこを採取した。今回の報告は2005年3月～5月にかけて、八重山地域で採取した2種類のきのこについて種の同定とサイロシビン又はサイロシンの分析結果より、若干の知見を得たので報告する。

II 検査方法

1. 採取期間及び採取場所

期間：2005年3月～5月 場所：八重山地域

2. 機器分析の検討

サイロシビン及びサイロシンの機器分析法は高速液体クロマトグラフ質量分析法¹⁾(LC-MS), ガスクロマトグラフ質量分析法¹⁾(GC-MS)及びイオンペアー高速液体クロマトグラフ蛍光法²⁾(HPLC)等が知られている。今回当研究室で使用している機器を用いて、LC-MSとイオンペアーを用いた蛍光HPLCを比較

し分析方法を検討した。

LC-MSの条件は、PositiveモードでSIMイオン(205, 285), 紫外線吸収スペクトルで定性確認後定量した。イオンペアーHPLCによるサイロシビン及びサイロシンの分析は、移動相に四級アンモニウムイオンペアー剤 di-n-hexylammonium acetate (DHAA)を添加し、サイロシビンのリン酸基陰イオンとのイオン対を形成させ、固定相との親和性を高め蛍光検出器(励起波長220nm, 測定波長315nm)で測定した。試験方法の煩雑さ、機器の安定性、感度、経済性等を検討した結果、LC-MS機器分析を決定した。

3. 検査方法

(1) 標準品

サイロシビン, サイロシンをメタノールで1μg/mlに調製した。調製溶液を0.1μg/ml, 0.5μg/ml, に希釈して検量線用混合標準液とした(図1)。

回収率はサイロシビン77%, サイロシン112%であった。サイロシンは分解しやすいため用時調整した。

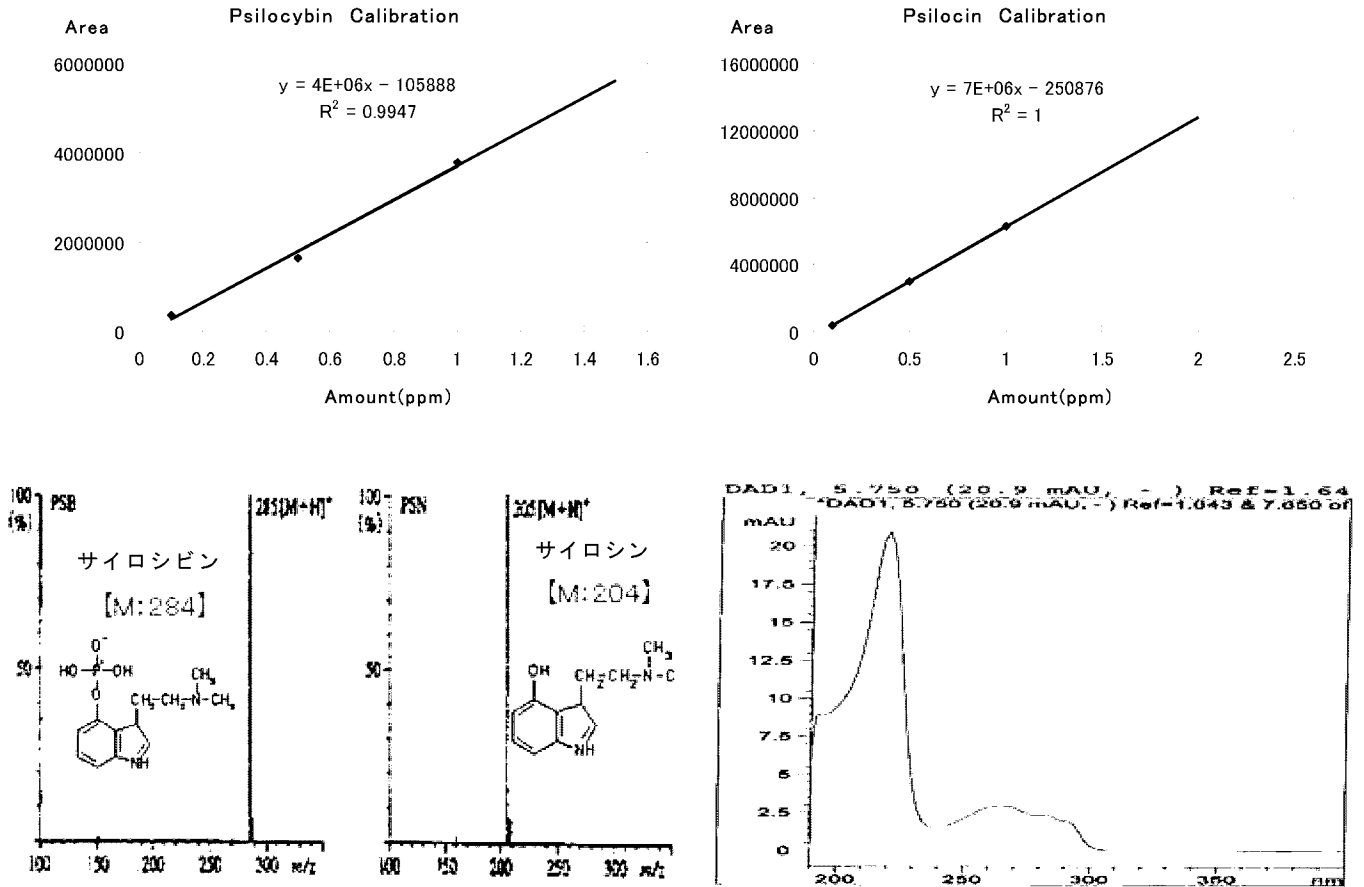


図1 LC-MSによる検量線(上)及びマススペクトル(左下)・UVスペクトル(右下)。

(2) 試料の保管

採取したきのこは、乾燥機で 40℃～45℃で1日間乾燥させ麻薬保管庫に施錠して保管した。

(3) 試料処理

DNA 鑑定³⁾で種を同定したきのこのうち、形状の整ったものを選別し「柄」と「かさ」に分け細断した。それぞれの試料約 0.2 g を共栓付き試験管に入れメタノール 5 ml を加え超音波処理をすることにより成分を抽出した。

抽出時間を検討するために 30 分、60 分、90 分、120 分、150 分間超音波処理し、各々の抽出率を検討した(図2)。その結果、抽出時間は 30 分とした。

次に抽出液から不純物を取り除くクリーンアップとして遠心分離機で除去する方法及びHPLC用前処理フィルタークロマトディスク(0.45 μm)を用いてろ過する方法を比較検討した。

遠心分離は高速遠心機(3000rpm × 10min)と限外ろ過膜(Ultrafree)を用いた超高速遠心機(12000rpm × 15min)を比較した。

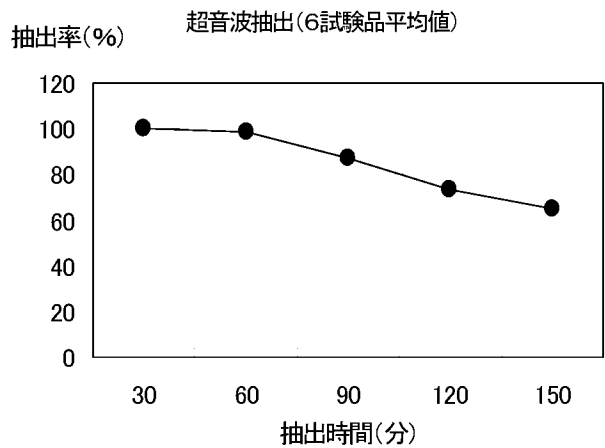


図2 超音波抽出時間の経時変化。

操作性、抽出効果、抽出時間、経済性を比較した結果、高速遠心機(3000rpm × 10min)で行った。

抽出液を高速遠心機で不純物を取り除き試験液 10 μl を LC-MS に注入し測定した(図3)。

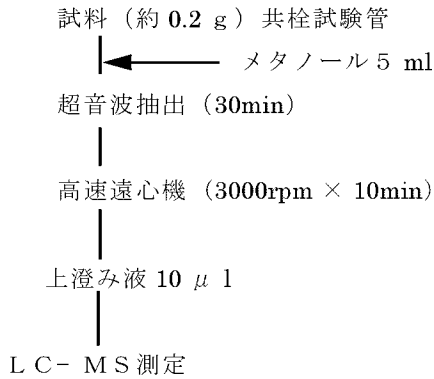


図3 試験法のフローチャート.

(4) LC-MS測定

試験液 10 μl について次の条件により測定を行い、保持時間、MSスペクトルを確認し、標準溶液の検量線から各試料中の物質濃度を算出した。

LC-MS測定条件

装置	Agilent 1100 LC/MSD (ESI/APCI)
移動相	10m Mギ酸アンモニウム(pH3.5) : メタノール (9:1)
カラム	ODS (Symmetry C18) 2.1mm φ × 150mm
カラム温度	40 °C
Injection Volume	10 μl
検出条件	Positive モード SIM イオン (205 / 285)
Fragment Voltage	205 : 70 V 285 : 120 V

III 結果と考察

2005年3月～5月に採取した2種類のきのこを国立医薬品食品衛生研究所でDNA鑑定³⁾を行い、種の同定を行った。その結果ミナシビレタケ (*Psilocybe cubensis*)、アイゾメヒカゲダケ (*Copelandia cyanescens*) が確認された (図4)。

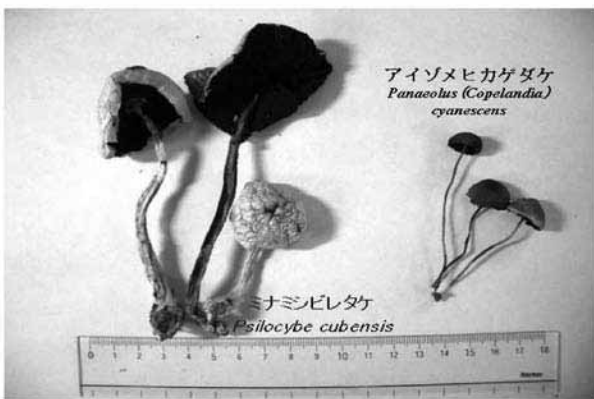


図4 乾燥させたミナシビレタケ及びアイゾメヒカゲダケ.

乾燥したミナシビレタケ 36 個体、アイゾメヒカゲダケ 9 個体を、「かさ」と「柄」の部位に分け各々のサイロシビン及びサイロシンの含有量を分析した (表1)。

きのこの種別によるサイロシビン及びサイロシンの平均総含量はミナシビレタケでは 0.062 % (範囲 0 ~ 0.22 %) であり、アイゾメヒカゲダケでは 0.617 % (範囲 0.08 ~ 0.73 %) であった (表2)。

アイゾメヒカゲダケがミナシビレタケより約 10 倍含有量が高い。ミナシビレタケは様々な成長段階のものを分析したため、幻覚成分にバラツキがあったと思われる (図5)。

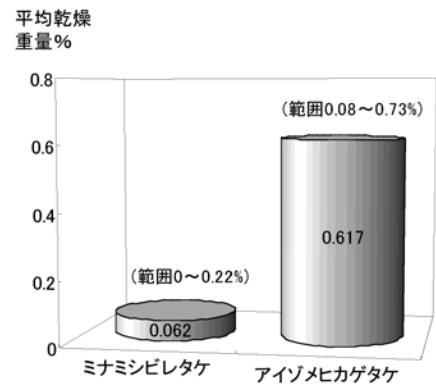


図5 きのこ種別幻覚成分の平均乾燥重量%.

次にきのこの種別によるサイロシビン、サイロシンの平均乾燥重量%は、ミナシビレタケでは 0.052 %、0.011 % であり、アイゾメヒカゲダケでは 0.58 %、0.036 % であった (表2)。どちらのきのこもサイロシビンがサイロシンより含有量が高い。

きのこの種別による含有率は、ミナシビレタケではサイロシビン 82.5%、サイロシン 17.5% であり、アイゾメヒカゲダケではサイロシビン 94.2%、サイロシン 5.8% であった (図6)。

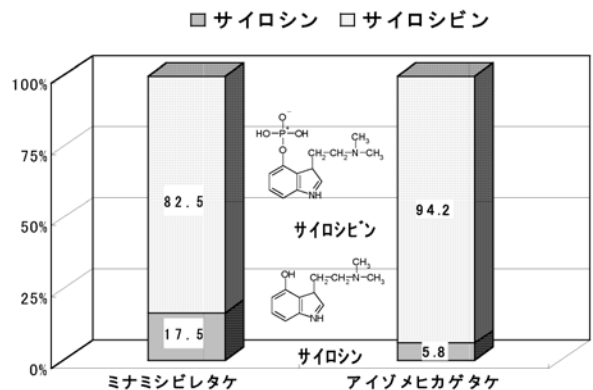


図6 きのこ種別のサイロシビン、サイロシン含有率.

表1 検査結果.

検体No.	部位	検体量(g)	きのこ種類	LC/MS(ppm)			乾燥重量%			検体No.	部位	検体量(g)	きのこ種類	LC/MS(ppm)			乾燥重量%		
				サロシ	サロピ	総含量	サロシ	サロピ	総重量					サロシ	サロピ	総重量			
1	かさ	0.1	ミナシビ	0.16	0.63	0.79	0.001	0.003	0.004	47	かさ	0.25	ミナシビ	0.56	1.49	2.06	0.001	0.003	0.004
2	柄	0.1	レタケ	0.15	0.79	0.94	0.001	0.004	0.005	48	柄	0.24	レタケ	0.03	0.14	0.17	0.000	0.000	0.000
3	かさ	0.2	ミナシビ	0.01	0.2	0.21	0.000	0.001	0.001	49	かさ	0.20	ミナシビ	0.02	0.09	0.11	0.000	0.000	0.000
4	柄	0.23	レタケ	0.03	0.4	0.43	0.000	0.001	0.001	50	柄	0.24	レタケ	1.29	5.64	6.93	0.003	0.012	0.014
5	かさ	0.2	ミナシビ	0.05	0.24	0.29	0.000	0.001	0.001	51	かさ	0.20	ミナシビ	2.25	5.40	7.65	0.006	0.014	0.019
6	柄	0.2	レタケ	0.76	1.02	1.78	0.002	0.003	0.004	52	柄	0.21	レタケ	0.13	0.38	0.51	0.000	0.001	0.001
7	かさ	0.22	ミナシビ	0.05	0.39	0.44	0.000	0.001	0.001	53	かさ	0.21	ミナシビ	0.29	0.10	0.39	0.001	0.000	0.001
8	柄	0.15	レタケ	0.75	5.34	6.09	0.003	0.018	0.020	54	柄	0.15	レタケ	0.06	0.15	0.20	0.000	0.000	0.001
9	かさ	0.29	ミナシビ	0.03	0.33	0.35	0.000	0.001	0.001	55	かさ	0.28	ミナシビ	0.95	1.29	2.24	0.002	0.002	0.004
10	柄	0.18	レタケ	0.13	2.50	2.62	0.000	0.007	0.007	56	柄	0.14	レタケ	1.03	1.72	2.75	0.004	0.006	0.010
11	かさ	0.23	ミナシビ	0.00	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	57	かさ	0.30	ミナシビ	3.20	3.27	6.46	0.005	0.005	0.011
12	柄	0.16	レタケ	1.65	8.71	10.36	0.005	0.027	0.032	58	柄	0.12	レタケ	3.40	1.74	5.13	0.014	0.007	0.021
13	かさ	0.21	ミナシビ	17.08	26.79	43.87	0.041	0.064	0.104	59	かさ	0.30	ミナシビ	0.76	3.46	4.22	0.001	0.006	0.007
14	柄	0.2	レタケ	0.94	0.69	1.62	0.002	0.002	0.004	60	柄	0.19	レタケ	0.06	0.16	0.23	0.000	0.000	0.001
15	かさ	0.21	ミナシビ	0.13	0.23	0.36	0.000	0.001	0.001	61	かさ	0.17	ミナシビ	3.11	44.11	47.23	0.009	0.130	0.139
16	柄	0.23	レタケ	0.71	3.20	3.90	0.002	0.007	0.008	62	柄	0.10	レタケ	2.09	29.70	31.79	0.010	0.148	0.159
17	かさ	0.22	ミナシビ	7.97	82.20	90.17	0.018	0.187	0.205	63	かさ	0.19	ミナシビ	3.33	39.42	42.75	0.009	0.104	0.113
18	柄	0.18	レタケ	10.97	59.70	70.66	0.030	0.166	0.196	64	柄	0.22	レタケ	2.49	24.64	27.13	0.006	0.056	0.062
19	かさ	0.22	ミナシビ	0.61	3.38	3.99	0.001	0.008	0.009	65	かさ	0.28	ミナシビ	0.89	1.59	2.48	0.002	0.003	0.004
20	柄	0.22	レタケ	0.22	0.99	1.21	0.000	0.002	0.003	66	柄	0.28	レタケ	1.27	2.06	3.33	0.002	0.004	0.006
21	かさ	0.21	ミナシビ	12.31	81.98	94.28	0.029	0.195	0.224	67	かさ	0.25	ミナシビ	0.06	0.22	0.27	0.000	0.000	0.001
22	柄	0.26	レタケ	6.66	30.22	36.88	0.013	0.058	0.071	68	柄	0.12	レタケ	0.95	1.91	2.86	0.004	0.008	0.012
23	かさ	0.2	ミナシビ	0.12	0.81	0.93	0.000	0.002	0.002	69	かさ	0.20	ミナシビ	7.40	24.59	31.99	0.018	0.061	0.080
24	柄	0.31	レタケ	5.81	27.72	33.53	0.009	0.045	0.054	70	柄	0.04	レタケ	4.34	11.41	15.76	0.054	0.143	0.197
25	かさ	0.21	ミナシビ	6.24	46.17	52.40	0.015	0.110	0.125	71	かさ	0.26	ミナシビ	0.06	0.40	0.46	0.000	0.001	0.001
26	柄	0.2	レタケ	0.68	1.78	2.46	0.002	0.004	0.006	72	柄	0.35	レタケ	0.10	10.83	10.94	0.000	0.015	0.016
27	かさ	0.23	ミナシビ	0.63	2.16	2.78	0.001	0.005	0.006	73	かさ	0.19	アイノヒ	4.97	46.62	51.58	0.013	0.123	0.136
28	柄	0.15	レタケ	1.19	5.52	6.71	0.004	0.018	0.022	74	柄	0.04	カゲダケ	1.12	26.00	27.11	0.014	0.325	0.339
29	かさ	0.22	ミナシビ	3.42	4.97	8.39	0.008	0.011	0.019	75	かさ	0.16	アイノヒ	1.33	33.35	34.69	0.004	0.104	0.108
30	柄	0.32	レタケ	0.06	0.80	0.86	0.000	0.001	0.001	76	柄	0.04	カゲダケ	1.32	23.17	24.49	0.016	0.290	0.306
31	かさ	0.2	ミナシビ	6.90	26.94	33.84	0.017	0.067	0.085	77	かさ	0.17	アイノヒ	3.29	22.72	26.01	0.010	0.067	0.077
32	柄	0.12	レタケ	0.09	0.77	0.86	0.000	0.003	0.004	78	柄	0.04	カゲダケ	1.48	16.70	18.17	0.021	0.239	0.260
33	かさ	0.28	ミナシビ	1.01	1.70	2.71	0.002	0.003	0.005	79	かさ	0.25	アイノヒ	10.66	135.58	146.24	0.021	0.271	0.292
34	柄	0.12	レタケ	0.02	0.08	0.10	0.000	0.000	0.000	80	柄	0.05	カゲダケ	2.10	70.42	72.52	0.021	0.704	0.725
35	かさ	0.28	ミナシビ	0.12	0.46	0.58	0.000	0.001	0.001	81	かさ	0.2	アイノヒ	8.75	96.60	105.35	0.022	0.241	0.263
36	柄	0.16	レタケ	0.72	1.76	2.48	0.002	0.005	0.008	82	柄	0.1	カゲダケ	5.50	72.19	77.68	0.027	0.361	0.388
37	かさ	0.28	ミナシビ	0.88	2.72	3.60	0.002	0.005	0.006	83	かさ	0.15	アイノヒ	3.37	69.43	72.80	0.011	0.231	0.243
38	柄	0.10	レタケ	0.10	0.37	0.48	0.001	0.002	0.002	84	柄	0.04	カゲダケ	2.74	51.75	54.49	0.034	0.647	0.681
39	かさ	0.24	ミナシビ	1.87	6.57	8.44	0.004	0.014	0.018	85	かさ	0.22	アイノヒ	5.62	59.26	64.88	0.013	0.135	0.147
40	柄	0.10	レタケ	0.03	0.24	0.28	0.000	0.001	0.001	86	柄	0.04	カゲダケ	4.77	44.29	49.06	0.060	0.554	0.613
41	かさ	0.27	ミナシビ	0.26	0.52	0.78	0.000	0.001	0.001	87	かさ	0.20	アイノヒ	4.34	48.13	52.47	0.011	0.123	0.135
42	柄	0.19	レタケ	0.15	0.32	0.47	0.000	0.001	0.001	88	柄	0.05	カゲダケ	1.08	32.33	33.41	0.011	0.323	0.334
43	かさ	0.22	ミナシビ	1.21	3.43	4.64	0.003	0.008	0.011	89	かさ	0.16	アイノヒ	2.54	40.93	43.47	0.008	0.128	0.136
44	柄	0.22	レタケ	0.49	1.77	2.26	0.001	0.004	0.005	90	柄	0.05	カゲダケ	0.64	36.04	36.68	0.006	0.360	0.367
45	かさ	0.16	ミナシビ	4.33	16.52	20.85	0.014	0.052	0.065										
46	柄	0.26	レタケ	0.12	0.50	0.63	0.000	0.001	0.001										

表2 きのこの種及び部位ごとの平均濃度, 平均乾燥重量%.

検体数	きのこの種類	部位	平均値 LC/MS(ppm)			平均値 乾燥重量%			総含量	範囲
			シロシ	シロピ	総含量	シロシ	シロピ	総重量		
36	ミナシビレタケ	かさ	2.5	12.1	14.6	0.006	0.03	0.035	0.062	0~0.22
		柄	1.4	6.8	8.2	0.005	0.022	0.027		0~0.2
9	アイノヒカゲダケ	かさ	5.0	61.4	66.4	0.013	0.158	0.171	0.617	0.08~0.29
		柄	2.3	41.4	43.7	0.023	0.422	0.446		0.26~0.73

また、きのこの種及び各部位の各幻覚成分乾燥重量%を比較したものを図7に示した。

ミナシビレタケの部位別の幻覚成分の平均乾燥総重量%は、かさで0.035%、柄で0.027%であり、アイゾメヒカゲタケの部位別の幻覚成分の平均乾燥総重量%は、かさで0.171%、柄で0.446%であった。

ミナシビレタケでは、かさの含有量が柄よりも1.3倍高かったのに対してアイゾメヒカゲタケでは、柄の含有量がかさ比べて2.6倍高かった。

人が幻覚性きのこを摂取して幻覚作用を引き起こす経口量は6mg～8mgと言われている。

厚生労働省通知資料では、人が幻覚作用を引き起こす中毒量を8mgとしている。

今回採取したきのこの分析結果を、幻覚作用を引き起こす経口量8mgに設定して中毒量を算定した。

採取したミナシビレタケ1本の平均乾燥重量は1.2gであった。ミナシビレタケの平均幻覚成分総含量は

0.62mg/gであった。ミナシビレタケ1本の含量は1.2×0.62mg/gで0.74mg/1本となり、ミナシビレタケが幻覚作用を引き起こす本数(量)は、8mg÷0.74mgで10.8本(13g)となる。

アイゾメヒカゲタケ1本の平均乾燥重量は0.2gであった。アイゾメヒカゲタケの平均幻覚成分総含量は6.2mg/gであった。アイゾメヒカゲタケ1本の含量は0.2×6.2mg/gで1.24mg/1本となり、アイゾメヒカゲタケが幻覚作用を引き起こす本数(量)は、8mg÷1.24mg=6.5本(1.3g)となる。

採取したきのこで人が幻覚作用を引き起こす経口本数は、ミナシビレタケでは11本、アイゾメヒカゲタケは6.5本となる。

経口重量については、ミナシビレタケでは13g、アイゾメヒカゲタケでは1.3gで幻覚作用を引き起こす。アイゾメヒカゲタケはミナシビレタケの約10%の量で幻覚作用を引き起こす。

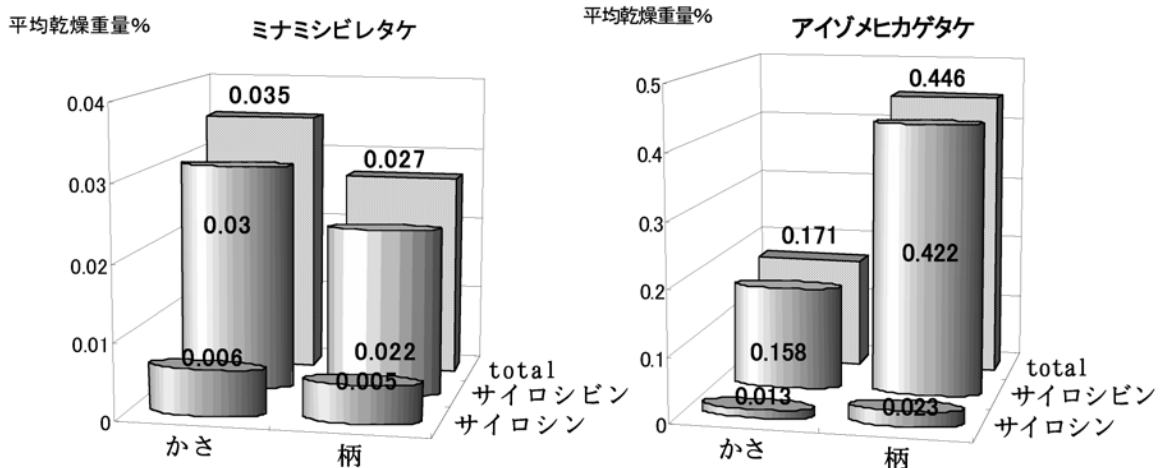


図7 きのこの種及び部位(かさ・柄)別による幻覚成分の平均乾燥総重量の比較。

IV まとめ

1. 採取した2種類のきのこからミナシビレタケ (*Psilocybe cubensis*), アイゾメヒカゲタケ (*Copelandia cyanescens*) が確認された。
2. ミナシビレタケでは幻覚成分の平均総含量は0.062% (範囲0～0.22%) であり、アイゾメヒカゲタケでは0.617% (範囲0.08～0.73%) であった。
3. サイロシビン, サイロシンの平均乾燥重量%は、ミナシビレタケでは0.052%, 0.011%, アイゾメヒカゲタケでは0.58%, 0.036%でどちらのきのこもサイロ

- シビンがサイロシンより含有量が高い。
4. ミナシビレタケの部位別の幻覚成分の平均乾燥総重量%は、かさで0.035%、柄で0.027%、アイゾメヒカゲタケではかさで0.171%、柄で0.446%であった。
5. ミナシビレタケでは、かさの含有量が柄よりも1.3倍、アイゾメヒカゲタケでは、柄の含有量がかさよりも2.6倍高かった。
6. 幻覚作用を引き起こす本数(量)はミナシビレタケが10.8本(13g)、アイゾメヒカゲタケは6.5本(1.3g)であった。

V 参考文献

- 1) 井上博之・辻川健治・大前義仁・金森達之・岩田祐子・岸徹・角田紀子(2003)サイロシビンまたはサイロシンを含有するきのこ類. 日本薬学会第123年会公衆衛生部会. 29(p2)I-436.
- 2) 木本茂,「イオンペアー HPLC による幻覚キノコ中サイロシビンの定量分析」平成14年度厚生労働科学研究費補助金(医薬安全総合研究事業)「不正流通薬物対策に関する研究」平成14年度総括・分担研究報告書, p73-76.
- 3) 合田幸広・丸山卓郎(2005)平成17年度厚生労働科学研究費補助金. 医薬品・医療機器等レギュラトリーサイエンス総合研究事業. 薬物の分析鑑定法の開発に関する研究.
- 4) Hofmann, A. History of the basic chemical investigation on the sacred mushrooms of Mexico. in "Teonanacatl Hallucinogenic Mushrooms of North America" Ed. by J. Otta and J. Bigwood. Madrona Publishers, Inc. Seattle. (1978)