

化学物質及び自然毒による食中毒等事件例（平成21年）

下井 俊子，田口 信夫，観 公子，牛山 博文

Outbreaks of Poisoning by Chemical and Naturally Occurring Toxicants in Tokyo, 2009

Toshiko SHIMOI, Nobuo TAGUCHI, Kimiko KAN and Hirofumi USHIYAMA

化学物質及び自然毒による食中毒等事件例（平成21年*）

下井 俊子**, 田口 信夫**, 観 公子**, 牛山 博文**

平成21年に発生し、原因物質の究明を行った化学物質及び自然毒による食中毒等事例のうち、カジキのムニエルを喫食して顔のほてり、発赤、上半身の紅斑などの症状を示したヒスタミンによる食中毒等2例、赤パイ貝のステーキを喫食してのぼせ、めまい、視力障害などの症状を示したテトラミンによる食中毒1例及び、ロールケーキとアーモンドクッキーを喫食してアナフィラキシーの症状を示した苦情1例について報告する。

キーワード：化学性食中毒、カジキ、ブリ、ヒスタミン、パイ貝、テトラミン、ロールケーキ、クッキー、小麦

はじめに

著者らはこれまで都内で発生した化学物質及び自然毒による食中毒事例を報告してきた¹⁻⁵⁾。本報では平成21年に発生した化学物質及び自然毒による食中毒等事例のうち、ヒスタミンによる食中毒等2例、テトラミンによる食中毒1例及びアナフィラキシーを発症した苦情1例の4例について報告し、今後の食中毒等発生防止のための参考に供することとする。表1に平成21年に発生した食中毒等事例をまとめて示した。

1. ヒスタミンによる食中毒等

1) 事件の概要

事例1；平成21年5月1日、保健所に、職員食堂でカジキのムニエルを喫食したところ、23名中8名が顔のほてり、発赤、頭痛、吐き気などの症状を呈しているとの連絡が入った。保健所の調査によると、一部の利用者がカジキのムニエルを喫食した際、舌がピリピリしたと言っていたとのことであった。

事例2；平成21年5月30日、医療機関から保健所に、飲食店でブリの照り焼きを食べた2名中2名がじんましんの症状を呈して受診し、ヒスタミン中毒の疑いがあるとの連絡が入った。保健所の調査によると、患者らは4名で飲食店を利用し、ブリの照り焼きを食べた2名のみが発疹、しびれ、けいれん、発熱などの症状を呈していた。また、患者の共通食はブリの照り焼きだけであった。

2) 試料

事例1；生カジキ（残品）4検体、焼きカジキ（残品）5検体、半生カジキ半調理品（残品）1検体、計10検体。

事例2；患者の食べ残しと推定されたブリの皮1検体。

3) 原因物質の検索

いずれの事例とも、発症状況及び患者が典型的なヒスタミンによる食中毒様の症状を呈していることから、原因物質としてヒスタミンが疑われた。そこで、搬入された各検体についてヒスタミンの分析を行った。また、カダベリン、チラミン、スペルミジン及びプトレシンなどの不揮発性アミン類についてもあわせて分析した。

定性及び定量分析は衛生試験法・注解⁶⁾に準じて行った。すなわち細切した試料10 gに水を加えてホモジナイズ後、20%トリクロロ酢酸溶液10 mLを加えて混和した。水で100 mLにメスアップした後にろ過し、ろ液をTLC用試験溶液とした。試験溶液をKieselgel 60プレート（100 mm×100 mm）に20 µLスポットした。展開溶媒としてアセトン-アンモニア水（9：1）で展開した後、フルオレスカミン-アセトン溶液を噴霧した。365 nmの紫外線照射下で、標準溶液から得た蛍光スポットとRf値を比較してヒスタミンの有無を判定した。さらに、ニンヒドリン溶液を噴霧後加熱し、赤紫色のスポットを標準溶液から得たものとRf値を比較し、ヒスタミンの有無を判定した。TLCによる定性試験でヒスタミンなどの不揮発性アミン類が確認されたものについて、定量試験を行った。すなわち、標準品及びTLC用試験溶液

表1. 平成21年に発生した化学物質及び自然毒による食中毒及び有症苦情等の概要

発生月	発症時間	発症者数	喫食者数	原因食品	症状	原因物質
5	1時間半	8	23	カジキムニエル イタリアンソース	顔のほてり、発赤、頭痛、吐き気	ヒスタミン
5	40分	2	2	ブリの照り焼き	発疹、しびれ、けいれん、発熱	ヒスタミン
10	直後	1	1	ロールケーキ、 アーモンドクッキー	アナフィラキシー	小麦
12	1時間	2	2	赤パイ貝ステーキ	頭痛、頭のぼせ、めまい、視力障害	テトラミン

* 平成20年 東京研安研七報, 60, 205-211

** 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

の一定量に内部標準液として1,6-ジアミノヘキサン溶液を一定量加えた。これに無水硫酸ナトリウム0.2 gを加えて溶解後、1%ダンシルクロライド-アセトン溶液1 mLを加え、室温で一晩放置して蛍光ラベル化を行った。10%プロリン溶液0.5 mLを加えて10分間放置した。トルエン5 mLで振とう抽出したものを減圧濃縮し、残渣に一定量のアセトニトリルを加えてHPLC用試験溶液とし、HPLCで分析を行った。HPLC条件はカラム：Inertsil ODS-80A (4.6 mm i.d.×250 mm)、移動相：アセトニトリル-水 (62:38)、流速：1.5 mL/min、カラム温度：40°C、検出器：蛍光検出器 (励起波長：325 nm、蛍光波長：525 nm) で行った。

その結果、事例1では生カジキ (残品) は4検体すべてからそれぞれ430, 110, 67, 55 mg/100 g、焼きカジキ (残品) 5検体中1検体から48 mg/100 g、生カジキ半調理品1検体から160 mg/100 gのヒスタミンを検出した。また、いずれの検体からもカダベリン、チラミン、スペルミジン及びプトレシンを検出できなかった。

事例2では、患者の食べ残しと推定されたブリの皮からヒスタミンを350 mg/100 g、カダベリンを31 mg/100 g、プトレシンを12 mg/100 g、チラミンを10 mg/100 g検出した。

4) 考察

ヒスタミンによる食中毒は過去の事例から算出して、大人一人当たり100 mg以下の摂取でも発症する可能性があるとしてされている⁷⁾。事例1でヒスタミンが検出された検体のヒスタミン量は48~430 mg/100 gであった。カジキのムニエルに用いたカジキマグロの切り身は一枚あたり100 gであり、切り身一枚あたりのヒスタミン量は48~430 mgであった。事例2では患者喫食残品と推定されるブリの皮しか残っていなかったが、この皮から350 mg/100 gのヒスタミンが検出されたことから、患者が喫食した身の部分にも同程度のヒスタミンが含まれていたことが推定された。よって、カジキのムニエルによる事例ではヒスタミンによる食中毒と断定された。また、ブリの照り焼きの事例では原因物質はヒスタミンによる有症苦情であると考えられた。

事例1では喫食者23名中ヒスタミンによる食中毒の症状を呈したのは8名のみであった。検査に用いた試料のうち、生カジキ (残品) 4検体、半生カジキ半調理品 (残品) 1検体からはすべてヒスタミンが検出されたのに対して、焼きカジキ (残品) では5検体中4検体でヒスタミンが検出されなかった。また、ヒスタミンは熱にも安定なため、加熱調理後も残存することが知られている⁷⁾。以上のことから、原材料のカジキマグロの切り身に、ヒスタミン濃度のばらつきがあったと考えられた。発症した8名は高濃度のヒスタミンに汚染されたカジキを喫食し、発症しなかった15名はヒスタミン濃度の低いもの、あるいはヒスタミンに汚染されていないものを喫食したと推定された。

事例2では、350 mg/100 gと食中毒を発症するのに十分な量のヒスタミンが検出されたが、ヒスタミン以外にもカダベリン、プトレシン、チラミンなどの不揮発性アミン類が検出されている。これらのアミン類が共存することで、よ

り低濃度のヒスタミンであっても食中毒を起こすことがあるとされている。また、チラミンは食品による片頭痛の原因物質としても報告されている⁸⁾。

2. 赤バイ貝による食中毒

1) 事件の概要

平成21年12月5日、医療機関より保健所に、飲食店で赤バイ貝のステーキを喫食した2名が頭痛、頭ののぼせ、めまい、視力障害などを呈しているとの連絡が入った。保健所の調査によると、患者らは喫食後1時間で頭痛を訴えたとのことであった。

2) 試料

赤バイ貝ステーキ (残品) 1検体、赤バイ貝 (残品) 1検体、計2検体。

3) 原因物質の検索

患者は赤バイ貝を喫食していること、頭痛、頭ののぼせ、めまい、視力障害などの症状を呈していることから、原因物質としてテトラミンが疑われた。そこで、搬入された各検体について、テトラミンの分析を行った。なお、赤バイ貝の殻は残っていなかったため、種の同定は不能であった。

検査は、赤バイ貝ステーキ (残品) は調理により唾液腺部が不明瞭であったため筋肉部全体、赤バイ貝 (残品) では唾液腺部分を試料とした。

テトラミンの分析は新藤ら⁹⁾の方法に準じて行った。すなわち、細切した試料を赤バイ貝ステーキは10 g、赤バイ貝の唾液腺は3 g採取した。メタノール30 mLを加えて80°Cで30分間の還流を3回行った後にろ過し、減圧乾固した。残渣に水30 mLを加え、ヘキサン50 mLで2回脱脂した後、水溶液を減圧乾固した。残渣をメタノール5 mLに溶解し、TLC用試験溶液とした。試験溶液をセルロースプレートに1 µLスポットした。展開溶媒として*n*-ブタノール-酢酸-水 (4:1:5) で展開した後、ドラーゲンドルフ試薬を噴霧し、標準溶液から得たスポットとRf値を比較してテトラミンの有無を判定した。

TLCによる定性試験でテトラミンが確認されたことから、大藤ら¹⁰⁾の方法に準じて定量試験を行った。すなわち、TLC用試験溶液0.5 mLを減圧乾固し、残渣に水5 mLを加えた。これを適宜希釈したもの各1 mLに1 mol/L水酸化ナトリウム溶液1 mLを加え、水で25 mLとして混和した。5分間放置後、テトラプロモフェノールフタレインエチルエステル (TBPE)/1,2-ジクロロエタン (DCE) 溶液30 mLを加えて5分間振とう後、15分間静置した。DCE層を分取し、30分間放置後、分光光度計で610 nmの吸光度を測定した。

その結果、赤バイ貝ステーキ (残品) から0.4 mg/g、赤バイ貝 (残品) の唾液腺から2.7 mg/gのテトラミンを検出した。

4) 考察

通称バイ貝やツブ貝と呼ばれるエゾバイ科のエゾボラ属及びエゾバイ属の肉食性の巻貝は種によって唾液腺にテトラミンを含有しているため、これを取り除かず喫食して

食中毒を起こす例がある^{11,12)}。テトラミンの中毒量は数十mg程度と推定されている¹³⁾。残品の赤パイ貝は60g程度であり、これをステーキにしたとすると1個あたりのテトラミン量は24mg程度であり、赤パイ貝1個の喫食でも中毒がおきる可能性が推察された。これらのことから、今回の事例はテトラミンによる食中毒と断定された。

保健所の調査では、飲食店は唾液腺を取り除いて提供したということであったが、これを喫食した数名が食中毒を発症した。その原因として、患者らが喫食した赤パイ貝の唾液腺の除去が完全でなかったか、調理に用いた赤パイ貝はボイル後にむき身にしたため、水溶性のテトラミンがボイル中に筋肉部に移行した可能性が考えられた。

テトラミンによる食中毒の症状は食後30分～1時間で現れ、頭痛、めまい、船酔い感、酩酊感、足のふらつき、眼底の痛み、目の痛み、吐き気などである。テトラミンの体外への排泄が早いので、通常数時間で回復し、死亡事例は報告されていない。しかし、テトラミンは加熱しても分解されず、その中毒は全国で毎年数件程度発生している¹⁴⁾。テトラミンによる食中毒を防止するためには正しい知識に基づき、唾液腺を取り除いて調理、喫食するように指導することが重要である。

3. 食物アレルギーを発症した苦情

1) 事例の概要

平成21年10月26日、保健所に小麦アレルギーを持つ患者が米粉100%表示のあるロールケーキと米粉のアーモンドクッキーを喫食し、アレルギー症状を起こしたとの連絡が入った。保健所の調査によると、ロールケーキ及びクッキーにはいずれも原材料表示に小麦の記載はなく、症状を呈した患者はロールケーキ厚み1cmとクッキー3枚を喫食後すぐにアレルギー症状を起こした。ロールケーキ及びアーモンドクッキーはそれぞれ別の会社で製造されたものであった。販売者によると共に表示している原材料のみ使用しているが、工場内では小麦製品の取り扱いはあるとのことであった。

2) 試料

ロールケーキ（開封済・残品）1検体、アーモンドクッキー（未開封・参考品）1検体、計2検体。

3) 検査結果及び考察

患者が小麦アレルギーを持つことからロールケーキ及びクッキーについて通知法^{15,16)}に基づいて小麦の検査を行った。スクリーニング試験は日本ハム（株）製FASTKIT™・エライザVer. II小麦（以下Nキット小麦）と（株）森永生科学研究所製モリナガ FASPEK小麦測定キット・グリアジン（以下Mキット小麦）を用いた。確認試験はDNA抽出精製に（株）QIAGEN製 DNeasy Plant mini（以下DNeasy）および Genomic-Tip 20/G（以下Genomic-Tip）を、PCRプライマーは（株）日立化成工業製アレルギーゲンチェッカー®小麦を用いた。結果は表2に示した。スクリーニング試験はロールケーキ及びアーモンドクッキー共に陽性であった。その

表2. 東京都内で発生した苦情事例の特定原材料検査結果(小麦)

試料名	スクリーニング試験		判定	確認試験
	特定原材料 (µg/g) Nキット	Mキット		
ロールケーキ (開封済・残品)	over	over	陽性	陽性
アーモンドクッキー (未開封・参考品)	11	12	陽性	陰性

Nキット: 日本ハム（株）製 FASTKIT™ Ver. II

Mキット: 森永生科学研究所（株）製 FASPEK

over; 10,000 µg/g 以上

値はロールケーキでNキット小麦, Mキット小麦共に10,000 µg/g以上、アーモンドクッキーはNキット小麦及びMキット小麦でそれぞれ11及び12 µg/gであった。このロールケーキ及びアーモンドクッキーについて、PCR法による確認試験を行った。その結果、ロールケーキはDNAの抽出精製にDNeasyおよびGenomic-Tipを用いたPCRで陽性であった。アーモンドクッキーは同様にDNeasy及びGenomic-Tipを用いたPCRを行ったが、いずれも陰性であった。

ロールケーキはスクリーニング試験、確認試験共に陽性の結果であったことから、小麦が含まれていたと考えられた。アーモンドクッキーは、確認試験では陰性であったがスクリーニング試験は陽性であったことから、小麦が含まれていた可能性が示唆された。以上の結果から、患者はロールケーキ及びアーモンドクッキーに含まれる小麦を摂取したことにより、小麦アレルギーを発症したと考えられた。

ロールケーキ及びアーモンドクッキーは共にこれらを製造している工場内で小麦製品を取り扱っているため、製造時のコンタミネーションの可能性も考えられた。しかし、ロールケーキではスクリーニング試験で両キット共に抽出液を500倍に希釈しても検量線の範囲に入らず、10,000 µg/g以上の高濃度であったことから、原材料に小麦を使用していた製品が誤って流通した可能性が高いと推測された。

まとめ

平成21年に発生し、原因物質の究明を行った化学物質及び自然毒による食中毒等事例のうち、カジキマグロのソテーを喫食して顔のほてり、発赤、上半身の紅斑などの症状を示したヒスタミンによる食中毒等2例、赤パイ貝のステーキを喫食してのぼせ、めまい、視力障害等の症状を示したテトラミンによる食中毒等1例及びロールケーキとアーモンドクッキーを喫食してアナフィラキシーの症状を示した苦情1例の計3例について報告した。

なお、これらの調査は東京都福祉保健局健康安全部食品監視課及び各関連の保健所と協力して実施したものである。

文献

- 1) 牛山博文, 観 公子, 下井俊子, 他: 東京健安研究七 年 報, 56, 243-246, 2005.

- 2) 観 公子, 牛山博文, 下井俊子, 他: 東京健安研究七
年報, **57**, 289-292, 2006.
- 3) 観 公子, 下井俊子, 井部明広: 東京衛研年報, **58**,
251-254, 2007.
- 4) 下井俊子, 茅島正資, 観 公子, 他: 東京健安研究七
年報, **59**, 241-243, 2008.
- 5) 下井俊子, 大石充男, 観 公子, 他: 東京健安研究七
年報, **60**, 205-211, 2009.
- 6) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 2000, 172-175, 2000
金原出版, 東京.
- 7) 細貝祐太郎, 松本昌雄: 食品安全性セミナー1 食中毒,
215-227, 2001, 中央法規出版, 東京.
- 8) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 2010, 199-201, 2010
金原出版, 東京.
- 9) 新藤哲也, 牛山博文, 観 公子, 他: 食衛誌, **41**, 17-22,
2000.
- 10) 大藤升美, 茶谷祐行, 北野隆一, 他: 京都府保環研年
報, **45**, 9-11, 2007.
- 11) 牛山博文, 観 公子, 新藤哲也, 他: 東京衛研年報,
53, 144-148, 2002.
- 12) 牛山博文, 観 公子, 新藤哲也, 他: 東京衛研年報,
54, 214-219, 2003.
- 13) 野口玉雄, 安部宗明, 橋本周久: 有毒魚介類携帯図鑑,
115, 1997, 緑書房, 東京.
- 14) 荒川 修, 塩見一雄: 食品衛生研究, **60**(2), 15-25, 2010.
- 15) 厚生労働省医薬局食品保健部長: 食安発第0603001号,
アレルギー物質を含む食品の検査方法について (一部
改正, 通知), 2006.
- 16) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長: 食安発第1011002
号, アレルギー物質を含む食品の検査方法について (一
部改正, 通知), 2005.

Outbreaks of Poisoning by Chemical and Naturally Occurring Toxicants in Tokyo, 2009*

Toshiko SHIMOI**, Nobuo TAGUCHI**, Kimiko KAN**, and Hirofumi USHIYAMA**

Four incidents of food-borne poisoning caused by intake of histamine or tetramine occurred in Tokyo in 2009 were reported. : a case of face warmness, rubefaction and upper body erythema due to ingesting swordfishes meuniere and other 1 case caused by histamine, a case of dizziness, dazing and visual impairment due to ingesting buccinid gastropods caused by tetramine, a case of anaphylaxis due to ingesting confectioneries caused by wheat.

Keywords: chemical food poisoning, swordfish, yellowtail, histamine, buccinid gastropod, tetramine, swiss roll, cookie, wheat

* *Ann. Rep. Tokyo. Metr. Inst. Pub. Health*, **60**, 205-211, 2009

** Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan