

化学物質及び自然毒による食中毒等事件例（平成24年）

下井 俊子^a, 田口 信夫^a, 観 公子^a, 大石 充男^a

平成24年に東京都内で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事例のうち、検査によって原因が明らかとなった7例を報告し、今後の食中毒等発生防止及び食中毒等発生時の迅速な検査の参考に供することとする。1. ソラニン類による食中毒1例：ジャガイモを喫食して舌の痺れ、吐き気などの症状を呈した事例で、ソラニン類についてHPLCによる分析を行った。その結果、残品から α -ソラニンを330 $\mu\text{g/g}$ 、 α -チャコニンを440 $\mu\text{g/g}$ 検出し、ソラニン類による食中毒と断定された。2. 界面活性剤による食中毒2例：天ぷらを喫食して吐き気、味覚異常等の症状を呈した事例で、界面活性剤についてTLCによる分析を行った。その結果、いずれの事例も残品から界面活性剤を検出し、界面活性剤の混入による食中毒と断定された。3. ヒスタミンによる食中毒3例：アジやマグロの調理品を喫食して発疹や顔面紅潮などを呈した事例で、ヒスタミンについてTLCによる定性分析及びHPLCによる定量分析を行った。その結果、いずれの事例も残品等から360～670 mg/100 gのヒスタミンを検出し、いずれもヒスタミンによる食中毒と断定された。4. 有毒植物による有症苦情1例：植物の実を喫食して嘔吐、手のしびれなどの症状を呈した事例で、植物の鑑定を行った。その結果、残品は有毒植物のヨウシュヤマゴボウであることが判明し、有毒植物の実による有症苦情と推定された。

キーワード：化学性食中毒、ジャガイモ、ソラニン、界面活性剤、アジ、マグロ、ヒスタミン、ヨウシュヤマゴボウ

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24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、検査によって原因が明らかとなった事例として、ソラニン類による食中毒1例、界面活性剤による食中毒2例、ヒスタミンによる食中毒3例及びヨウシュヤマゴボウによる食中毒1例の計7例について報告し、今後の食中毒発生防止のための参考に供することとする。表1に平成24年に発生した食中毒事例をまとめて示した。

1. ソラニン類による食中毒

1) 事件の概要

平成24年2月6日、スーパーから保健所に、当該店舗で購入したジャガイモをふかして食べた家族3名が舌の痺れや嘔吐などの症状を呈したとの連絡が入った。保健所の調査によるとジャガイモの品種はメークインであり、1個を除き皮をむいたものを3名で合計5個喫食していた。また、患者のうち2名は小学生以下の子供であった。

表1. 平成24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
2	直後	3	3	ふかしたジャガイモ	舌の痺れ、吐き気、嘔吐	ソラニン類
5	直後	7	33	天つゆ	吐き気、喉の痛み、嘔吐、首周りの発赤	界面活性剤
6	直後	3	4	アジの干物	発疹、動悸、頭痛	ヒスタミン
6	直後	3	3	サツマイモの天ぷら	味覚異常、舌のピリピリ感、味覚喪失感、喉の違和感	界面活性剤
6	直後	13	19	マグロのベーコン きのこソース	発赤、充血、血圧低下	ヒスタミン
7	1時間半後	5	7	マグロレアステーキ	顔面・身体の紅潮、ほてり、動悸、かゆみ、血圧上昇	ヒスタミン
10	2時間半後	1	1	ヨウシュヤマゴボウ	嘔吐、手のしびれ、 代謝性アシドーシス	フィトラッカトキシン*

*原因物質の同定せず

^a 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

2) 試料

食べ残しのジャガイモ残品1検体, ジャガイモ調理済み残品1検体, 計2検体.

3) 原因物質の検索

患者がジャガイモを食べていること, 舌の痺れや嘔吐などの症状を呈していることから, 原因物質としてジャガイモ中のソラニン類が疑われた. そこで, 搬入された各検体について新藤ら⁶⁾の方法に準じ, α -ソラニン及び α -チャコニンの分析を行った. すなわち, 細切した試料10 gにメタノールを加えてホモジナイズ後, 50 mLにメスアップして混和後, ろ過した. ろ液5 mLを分取し, 水12 mLを加えて混和し, Sep-Pak[®] PLUS C18カートリッジに負荷した. 30%メタノール5 mLで洗浄後, メタノール15 mLで溶出した. 溶出液を減圧留去し, メタノール1 mLで溶解したものを試験溶液とし, HPLCで分析を行った. HPLC条件は, カラム: Cosmosil[®] 5C18 AR-II (4.6 mm i.d.×250 mm), 移動相: アセトニトリル-0.1 mol/Lリン酸緩衝液 (pH 7.6) - 水 (13 : 1 : 6), 流速: 1.5 mL/min, カラム温度: 40°C, 検出器: UV検出器 (波長: 205 nm), 注入量: 20 μ Lで行った.

その結果, 食べ残しのジャガイモ残品及びジャガイモ調理済み残品からそれぞれ α -ソラニンが330及び320 μ g/g, α -チャコニンが440及び410 μ g/g検出された.

また関連事例として, 平成24年2月14日, 別の保健所に, 2月6日の事例と同系列のスーパーの別店舗で同じ商品を購入し, 蒸して食べた家族2名が舌のピリピリ感などの症状を呈したとの連絡が入った. そこで, 搬入されたジャガイモ調理済み残品1検体について同様にソラニン類について分析を行ったところ, α -ソラニンが170 μ g/g, α -チャコニンが190 μ g/g検出された.

4) 考察

食べ残しのジャガイモ残品及び調理済み残品のいずれからも300 μ g/g以上の α -ソラニン及び400 μ g/g以上の α -チャコニンが検出された. ソラニン類の中毒量は200~400 mg⁷⁾である. しかし子供では, これまでの食中毒事例^{4,8,9)}からソラニン類の摂取量が200 mg以下でも発症することが知られている. よって, 本事例はソラニン類の含有量の多いジャガイモを喫食したことによる食中毒と断定された.

ジャガイモ中のソラニン類が食中毒の原因となることは広く知られている. 今回食中毒等の原因となったジャガイモはマークインであったが, マークインは男爵などに比べてソラニン類の含有量が高く¹⁰⁾, ジャガイモによる食中毒の原因となりやすい品種である. 今回の事例と同様の100 g程度のマークインのソラニン類含有量の平均値は α -ソラニンが46 μ g/g, α -チャコニンが130 μ g/g¹⁰⁾である. 今回調査したジャガイモでは α -ソラニンが170~330 μ g/g, α -チャコニンが190~440 μ g/gであったことから, 搬入されたすべてのジャガイモでソラニン含有量が平均値よりも高い値であった.

東京都では2003年⁸⁾, 2006年⁹⁾及び2010年⁴⁾にもジャガイ

モによる食中毒が発生しているが, いずれも小学校等で教材等として自分達で栽培したジャガイモの喫食による食中毒である. 今回の事例はスーパーで購入したジャガイモによる食中毒であり, 同様の事例はこれまでほとんど報告されていない. 今回, ソラニン類による食中毒が起こった原因として, 別の店舗で同じ商品を購入した複数の家族から同様の症状を呈したとの報告もあったことから, 当該のジャガイモが生産され店頭に並ぶまでの間に, 何らかの理由でソラニン類の含有量が高くなったことが考えられた.

2. 界面活性剤の混入による食中毒

1) 事件の概要

事例1; 平成24年5月30日, 医療機関から保健所に, 施設で天ぷらを喫食した21名中7名が苦味, 喉の痛み, 発赤などの症状を呈し, 病院を受診しているとの連絡が入った. 保健所の調査によると, 食事の中で明らかに天つゆの味がおかしく, 口に入れた瞬間に強い苦味と喉が焼けるような痛みを感じた, または天つゆが泡立つと言っている者もいたとのことであった.

事例2; 平成24年6月17日, 保健所に, 飲食店でさつまいもの天ぷらを喫食した家族3名が舌のピリピリ感, 局所麻酔に似た喉の違和感, 味覚異常などを感じ病院を受診しているとの連絡が入った. 保健所の調査によると, 店主は食用油と誤って揚げ油に台所用合成洗剤を混入してしまったが, そのことに気が付かないまま客に天ぷらを提供したと話しているとのことであった.

2) 試料

事例1; 店で保管していた味のおかしい天つゆ残品1検体, 患者が持ち帰った味のおかしい天つゆ残品1検体, 天つゆの製造に用いた調味料のみりん参考品1検体, しょうゆ参考品1検体, 苦情後に作り直した天つゆ参考品1検体, 計5検体.

事例2; さつまいもの天ぷら残品1検体, 揚げ油残品1検体, 計2検体.

3) 原因物質の検索

いずれの事例も患者の喫食状況, 症状及び店主の話などから原因物質として界面活性剤が疑われた. そこで, 搬入された各検体について, 界面活性剤の分析¹¹⁾を行った. 事例1では試料を水で適宜希釈したものを試験溶液とし, ポリオキシエチレン系界面活性剤, 直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸系界面活性剤及び施設で使用していた洗剤 (界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル及び直鎖アルキルベンゼン系を含む) を水で適宜希釈したものを標準溶液として用いた. 事例2ではさつまいもの天ぷら及び油に水を加えて抽出した水溶液を適宜希釈したものを試験溶液とし, ポリオキシエチレン系界面活性剤及び飲食店で使用していた洗剤 (ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテルを含む) を水で適宜希釈したものを標準溶液として用いた. TLCによる定性試験のため Kieselgel 60プレート (100 mm×100 mm) に, 各試験溶液

及び標準溶液を適量スポットし、展開溶媒として酢酸エチル-アセトン-水 (55 : 35 : 10) で展開後、ヨウ素蒸気により褐色の複数スポットパターン及びRf値を確認した。またドラーゲンドルフ試薬を噴霧し、黄褐色の複数スポットパターン及びRf値を確認した。

その結果、事例1では店で保管していた味のおかしい天つゆ残品1検体及び患者が持ち帰った味のおかしい天つゆ残品から施設で使用していた洗剤と同じ成分の界面活性剤が検出された。また、参考品のみりん、しょうゆ及び苦情後に作り直した天つゆから界面活性剤は検出されなかった。事例2ではさつまいもの天ぶら残品及び揚げ油残品から飲食店で使用していた洗剤と同じ界面活性剤が検出された。

4) 考察

事例1, 事例2共に、試料から施設又は飲食店で使用していた洗剤と同じ界面活性剤が検出された。よって、いずれの事例も界面活性剤の混入による食中毒であると断定された。

界面活性剤を酒や油等と誤認して食品に混入してしまう事例は、しばしば発生している^{12,13)}。事例1はラベルをはがしたみりんの空き容器に洗剤を詰め替えて使っていたものを、みりんと間違えて使用したことにより発生した事例である。事例2は洗剤を販売された容器のまま使用していたが、元々の洗剤の容器が油の容器に類似した形状であったことから食用油と誤って揚げ油に混入してしまった事例である。界面活性剤の食品への混入を防止するためには、界面活性剤の入った容器を食品の入った容器と明確に区別できるものにする必要がある。

3. ヒスタミンによる食中毒

1) 事件の概要

事例1；平成24年6月7日、医療機関から保健所に、飲食店でアジの干物を喫食した4名中3名が発疹、動悸、頭痛などのアレルギー様の症状を呈し、病院で受診しているとの連絡が入った。保健所の調査によると、アジの干物は飲食店の自家製のものであり、早い人で喫食直後に発症していた。

事例2；平成24年6月25日、医療機関から保健所に、職員食堂でマグロのベーコンきのこソースを喫食した19名中13名が発赤、充血、血圧低下などの症状を呈し、病院で受診しているとの連絡が入った。保健所の調査によると、症状は早い人で喫食中から、遅い人でも喫食後1時間位で発症し、食べたときにピリッとしたという証言もあった。

事例3；平成24年7月13日、飲食店から保健所に、当該店舗でマグロのレアステーキを喫食した5名が症状を訴え、病院で受診しているとの連絡が入った。保健所の調査によると、主な症状は発赤、頭痛、動悸であった。

2) 試料

事例1；調理済みのアジの干物残品2検体、サバの干物残品3検体、市場で購入した未調理の冷凍サバ参考品1検体、計6検体。

事例2；マグロのベーコンきのこソース参考品1検体、加熱後のマカジキの切り身参考品2検体、生のマカジキの切り身参考品1検体、計4検体。

事例3；マグロのレアステーキ残品3検体。

3) 原因物質の検索

いずれの事例も患者がアジやマグロを食べていること、また発疹、発赤等の典型的なヒスタミンによる食中毒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、スベルミジン及びプトレシン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¹⁴⁾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、ろ液を試験溶液とした。TLCによる定性試験のため、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、0.1%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、標準溶液の蛍光スポットとRf値を比較してヒスタミンなどの不揮発性アミン類の有無を判定した。さらに、ニンヒドリン溶液を噴霧して加熱後、標準溶液の赤紫色のスポットとRf値を比較し、ヒスタミンなどの不揮発性アミン類の有無を判定した。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、標準溶液及び試験溶液の一定量に内部標準液として10 µg/mLの1.6-ジアミノヘキサン溶液を一定量加え、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を加えて室温で一晩放置した。10%プロリン溶液0.5 mLを加えて10分間放置後、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、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 (65 : 35)、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)、注入量：10 µLで行った。

その結果、事例1では調理済みサバの干物残品3検体からヒスタミンがそれぞれ400 mg/100 g, 460 mg/100 g, 670 mg/100 g検出された。これらの検体からは、その他の不揮発性アミン類は検出されなかった。また、調理済みアジの干物残品及び未調理の冷凍サバ参考品からはいずれの不揮発性アミン類も検出されなかった。事例2ではマグロのベーコンきのこソース参考品のマグロ部分からヒスタミンが540 mg/100 g, カダベリンが14 mg/100 g, 加熱後のマカジキの切り身参考品2検体からそれぞれヒスタミンが620 mg/100 g及び770 mg/100 g, カダベリンが17 mg/100 g及び20 mg/100 g検出された。これらの検体から、その他の不揮発性アミン類は検出されなかった。また、生のマカジキ

の切り身からはいずれの不揮発性アミン類も検出されなかった。事例3では、マグロのレアステーキ残品3検体からヒスタミンがそれぞれ360 mg/100 g, 450 mg/100 g及び470 mg/100 g検出された。また、その他の不揮発性アミン類は検出されなかった。

4) 考察

事例1は患者が喫食したものと同シアジの干物残品からはヒスタミンが検出されなかったが、調理済みのサバの干物残品3検体から400~670 mg/100 gのヒスタミンを検出した。ヒスタミンの含有量は同一ロットまたは同一仕入れの魚でも個体差や部位差がある²⁹⁾。また、同じ店で作られたサバの干物からはヒスタミンが検出されたことから、今回検査に用いたアジの干物にはヒスタミンが含まれなかったものの、患者はアジの干物を喫食した直後に発症していること、発疹などのヒスタミンによる食中毒に特徴的な症状を呈していることから、患者が喫食したアジの干物はヒスタミン含有量が多い個体であったことが考えられた。事例2はマグロのベーコンきのこソース参考品及び加熱後のマカジキ切り身参考品から540~770 mg/100 gのヒスタミン及び14~20 mg/100 gのカダベリンを検出した。事例3ではマグロのレアステーキ残品から360~470 mg/100 gのヒスタミンを検出した。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程度の摂取でも発症する可能性がある¹⁵⁾とされている¹⁵⁾。以上の結果より、いずれもヒスタミンによる食中毒と断定された。

ヒスタミンによる食中毒は毎年起きている¹⁵⁾。事例1と同様の自家製の干物による食中毒は平成18年⁹⁾及び平成22年³⁾にも発生している。事例1では食中毒の原因となったアジの干物以外に、同じ店で作られたサバの干物からも高濃度のヒスタミンが検出されたことから、店の衛生管理に問題があったことも考えられる。自家製の干物を作る場合には、製造工程全般で衛生管理に気をつける必要がある。

事例1で患者が喫食したアジ及びヒスタミンが検出されたサバ、事例2及び事例3で食中毒の原因となったマグロはいずれもヒスタミンによる食中毒の原因となる事が多い魚である¹⁵⁾。これらの魚は、衛生管理に気をつけて取り扱う事がヒスタミンによる食中毒の発生防止に重要である。

4. ヨウシュヤマゴボウによる有症苦情

1) 事件の概要

平成24年10月18日、医療機関から保健所に、子供がヨウシュヤマゴボウと思われるものを喫食し、病院で受診しているとの連絡が入った。保健所の調査によると、喫食したのはヨウシュヤマゴボウと思われるものの実であり、両手の痺れ、嘔吐、代謝性アシドーシスなどの症状を呈しているとのことであった。

2) 試料

患者が食べたものと確認できたヨウシュヤマゴボウと思われるものの実、1検体。



図1. ヨウシュヤマゴボウの実

3) 原因物質の検索

患者はヨウシュヤマゴボウと思われるものの実を喫食していること、両手の痺れ、代謝性アシドーシスなどの重篤な症状を起していることから、搬入された実の鑑定を行った。

搬入された実の一部すでに種になっているものも見られたが、茎及び実の果梗（軸）の部分が紅紫色、果実は紫黒色で球形であるが、分果していなかった。ヨウシュヤマゴボウと類似の実をつける植物に、ヤマゴボウ、マルミノヤマゴボウなどがあるが、これらはいずれも茎は緑色で実は分果する^{16,17)}など搬入された実とは明らかに異なる特徴を示す。以上の特徴から、搬入された実にはヨウシュヤマゴボウ (*Phytolacca americana*) であると鑑定した。

4) 考察

本事例は、苦情者が有毒なヨウシュヤマゴボウの実を喫食したことによる有症苦情と考えられた。

ヨウシュヤマゴボウは全草に毒成分フィトラッカトキシンを含んでいる。フィトラッカトキシンは、細胞毒の一種で、粘膜を刺激して嘔吐を引き起こし、また溶血作用もある¹⁶⁾。アザミ（モリアザミ等）の根の加工品が商品名「ヤマゴボウ」として市販されていることから、ヨウシュヤマゴボウの根をアザミの根と混同して喫食し、食中毒を起こす例が多い¹⁸⁾。今回の事例では子供がヨウシュヤマゴボウの実を食べられると誤認して喫食したと考えられた。このような誤食を避けるために、ヨウシュヤマゴボウは有毒である旨の注意喚起を周知する必要がある。

ま と め

平成24年に都内で発生した化学物質及び自然毒による食中毒等の事例のうち、ふかしたジャガイモ中のソラニン類による食中毒1例、天つゆ等に混入した界面活性剤による食中毒2例、アジの干物等のヒスタミンによる食中毒3例、植物の実を喫食した有毒植物による有症苦情1例の7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) 下井俊子, 茅島正資, 観 公子, 他: 東京健安研七
年報, 59, 241-243, 2008.
- 2) 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.
- 3) 下井俊子, 田口信夫, 観 公子, 他: 東京健安研究七
年報, 61, 267-271, 2010.
- 4) 下井俊子, 田口信夫, 観 公子, 他: 東京健安研究七
年報, 62, 205-208, 2011.
- 5) 下井俊子, 田口信夫, 観 公子, 他: 東京健安研究七
年報, 63, 189-192, 2012.
- 6) 新藤哲也, 牛山博文, 観 公子, 他: 食衛誌, 45 (5),
277-282, 2004.
- 7) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 2010, 272-273, 2010.
- 8) 牛山博文, 観 公子, 下井俊子, 他: 東京健安研七
年報, 55, 214-219, 2004.
- 9) 観 公子, 下井俊子, 井部明広: 東京衛研年報, 58,
251-254, 2007.
- 10) 下井俊子, 牛山博文, 観 公子, 他: 食衛誌, 48 (3),
77-82, 2007.
- 11) 下山徳重: 東京都消費者センター研究要報, 1, 27-37,
1983.
- 12) 牛山博文, 観 公子, 新藤哲也, 他: 東京衛研年報,
51, 166-169, 2000.
- 13) 牛山博文, 観 公子, 新藤哲也, 他: 東京衛研年報,
52, 159-162, 2001.
- 14) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 2000, 172-175, 2000.
- 15) 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.
- 16) 岡田 稔: 新訂原色 牧野和漢薬草大図鑑, 59, 2002,
北陸館, 東京.
- 17) 林 弥栄, 畦上能力, 菱山忠三郎: 日本の野草, 531,
1983, 山と溪谷社, 東京.
- 18) 中村 将善: 毒草100種の見分け方, 50-52, 1995, 金
園社, 東京.

Outbreaks of Poisoning by Chemical and Naturally Occurring Toxicants in Tokyo, 2012Toshiko SHIMOI^a, Nobuo TAGUCHI^a, Kimiko KAN^a and Mitsuo OISHI^a

We investigated 7 incidents of food-borne poisoning caused by chemicals and naturally occurring toxicants occurring in Tokyo in 2012. This report is intended for the prevention and rapid analysis of food poisoning. 1. One case of solanine poisoning: Numbness of the tongue and nausea following ingestion of steamed potatoes. Solanine analysis using liquid chromatography was performed. We detected 330 µg/g α-solanine and 440 µg/g α-chaconine in the potato. In conclusion, this case was caused by solanine. 2. Two cases of surfactant poisoning: Nausea and dysgeusia following ingestion of tempura or other foods. Surfactant analysis using thin-layer chromatography was performed. We detected the surfactant in the food leftovers. In conclusion, these cases were caused by the surfactant. 3. Three cases of histamine poisoning: Rash and flushing of the face following ingestion of cocked horse mackerel or tuna. Histamine analysis, qualitative methods using thin-layer chromatography, and quantitative methods using liquid chromatography were performed. We detected 360-670 mg/100 g histamine in the fish. In conclusion, these cases were caused by histamine. 4. One case of plant poisoning: Vomiting and numbness of the hand following ingestion of a plant fruit. The plant fruit was identified as the poisonous *Phytolacca americana*. In conclusion, this case was caused by a poisonous plant.

Keywords: chemical food poisoning, potato, solanine, surfactant, horse mackerel, tuna, histamine, *Phytolacca americana*

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