

化学物質及び自然毒による食中毒及び有症苦情事件例（平成29年）

木村 圭介^a, 田中 智哉^a, 観 公子^a, 中野 久子^a, 笹本 剛生^b

平成29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、当センターで検査したものは15件であった。その内訳は、ヒスタミンが疑われたものが3件、フグ毒が疑われたものが4件、その他の化学物質が疑われたものが8件であった。いずれも中毒の疑いもしくは有症苦情事例として検査依頼されたものであったが、最終的に食中毒とされたものはなかった。本報では、今後の食中毒検査の参考とするために、原因物質の異なる4物質6事例について報告する。ヒスタミンが疑われた有症苦情2事例は、マグロの寿司やブリの照り焼きを喫食し、発疹や発赤、下痢などの症状を呈した事例で、ヒスタミンの定量を行った。その結果、参考品からはヒスタミンは検出されなかった。フグ毒が疑われた有症苦情2事例は、フグの刺身等を喫食して痺れや嘔吐、下痢などを呈した事例で、フグ毒についてマウス単位法により分析を行ったがフグ毒は検出されなかった。LEDキューブライトが関与した有症苦情事例は、氷型のLEDキューブライトが使われていたカクテル風飲料を喫食して吐き気や嘔吐、下痢などの症状を呈した事例で、腐食した電池からの電解液や陽極から溶出した金属などの分析を行った。その結果、有害性のある金属の溶出は認められなかった。異臭を感じた牛乳による有症苦情事例は、学校給食で提供された牛乳から薬品臭などを感じ、腹痛などの体調不良を訴えた有症苦情事例で、官能試験と乳の成分規格試験を行った。その結果、官能試験に異常は認められず、成分規格にも適合するものであった。

キーワード：化学性食中毒、ヒスタミン、マグロ、ブリ、フグ、テトロドトキシン、LEDキューブライト、ボタン電池、牛乳、酸度

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⁾。平成29年1月から12月の期間内に、当科で取り扱った化学物質及び自然毒による食中毒及び有症苦情事例は15件であった。その内訳は、ヒスタミンが疑われたものが3件、フグ毒が疑われたものが4件、その他の化学物質が疑われたものが8件であった。本報ではこれらの事例のうち、ヒスタミンが疑われた有症苦情2事例、フグ毒が疑われた有症苦情2事例、LEDキューブライトが関与した有症苦情1事例及び異臭のした牛乳による有症苦情1事例の4物質6事例について報告する。表1に平成29年に都内で発生した食中毒事例のうち、本報で紹介す

る事例について示した。

化学物質及び自然毒による食中毒事件例

1. ヒスタミンが疑われた有症苦情 2 事例

1) 事件の概要

平成29年7月7日、都内の持ち帰り寿司店において、昼食用に購入したマグロやサーモンなどの入った寿司を喫食した1名が、喫食直後に発疹や発赤などのアレルギー様症状を呈したと患者から保健所に連絡があった。また、平成29年7月25日には、都内の飲食店において、昼食にブリの照り焼きを喫食した2名が、喫食直後に発疹や下痢などのヒスタミン中毒を疑う症状を発症したとの連絡が患者から保

表1. 平成29年に発生した化学性食中毒及び有症苦情の概要

推定原因	原因食品	発生月	発症時間	患者数	摂食者数	症状	検査項目
ヒスタミン	マグロの寿司 ブリの照り焼き	7	直後	1	1	発疹、発赤 発疹、下痢	ヒスタミン
		7		2	2		
フグ毒	フグ フグ	11	直後 20分後	2	2	吐気、嘔吐、下痢、痺れ 腹痛、嘔吐、痺れ	フグ毒
		12		1	4		
有害性金属	LEDキューブライト使用 のカクテル風飲料	8	1時間後	2	2	吐き気、嘔吐	Hg, 蛍光X線分析
異臭	牛乳	9	直後	150程度	不明	腹痛（薬品臭）	官能試験(臭・味) 酸度(成分規格), pH

^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

^b 東京都健康安全研究センター食品化学部

保健所にあり調査を行った。

2) 試料

加工時間の異なる同じマグロを使った寿司 3 検体 (図 1a) と同じブリの切り身を使った参考品 (図 1b)

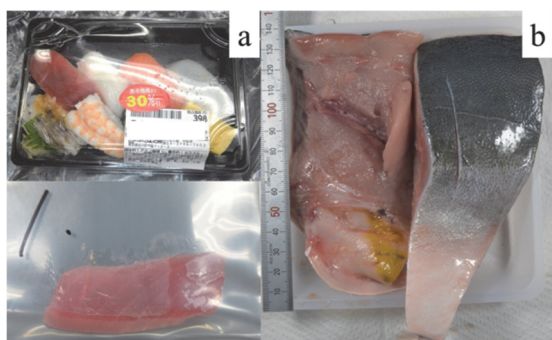


図1. 検体の写真

a: マグロの寿司(同じマグロを使った参考品)

b: ブリ(同じブリの切り身を使った参考品)

3) 原因物質の探索

いずれの患者とも「マグロの寿司」や「ブリの照り焼き」を喫食したところ、喫食直後に発疹や発赤、下痢などのヒスタミンによる食中毒様症状を呈していた。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、スペ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⁹⁾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した後、20%トリクロロ酢酸溶液10 mLを加えて混和し、水で100 mLに定容後ろ過して得られた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、フルオレスカミン溶液を噴霧し、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ところヒスタミンは検出されなかった。また、その他の不揮発性アミン類も検出されなかった(図2)。

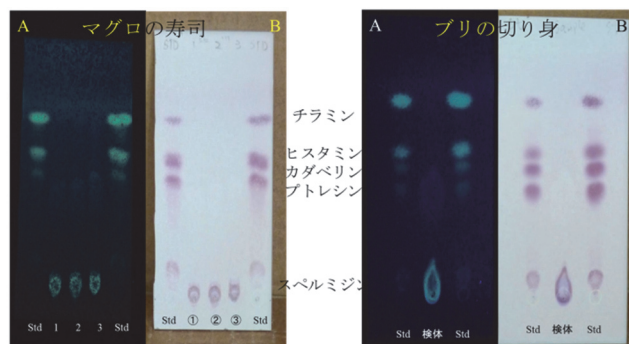


図2. TLCによるヒスタミンの確認

薄層板: Kieselgel60 展開溶媒: アセトン・25%アンモニア水(9:1)
発色液: A 0.01%フルオレスカミン・アセトン溶液
B 0.1%ニンヒドリン・エタノール溶液

4) 考察

7月7日の事例では「マグロの寿司」を、7月25日の事例では「ブリの照り焼き」を喫食しアレルギー様症状を呈したため、ヒスタミンを含有した食品による食中毒の疑いとされ検査を行ったものである。「マグロの寿司」にはマグロの他にスルメイカ、蒸しエビ、カレイなどが入っていたが、ヒスタミン中毒の原因となるものはマグロの可能性が高いことから、マグロについて検査を行った。また、いずれの有症苦情事例においても喫食残品はなく、参考品として同じマグロから作られた握り寿司やブリの切り身について検査を行ったが、ヒスタミンは検出されなかった。

ヒスタミンによる食中毒は毎年発生しており、本事例のような飲食店のほか、給食施設などで起きている⁷⁾。平成25年には保育園でイワシのつみれ汁を喫食した307名中109名が発症するという事件が²⁾、28年には「いわしのつみれ」で90名の発症者を出す広域食中毒事件が発生している^{1,8)}。過去の事例から、大人では概ねヒスタミンとして100 mgを摂取すると顔面の紅潮や発赤、頭痛などの症状を呈すると言われているが、子供では感受性が高く5 mg程度の摂取でも発症することもある。原因となる魚種もサバやイワシ、ブリ、サンマ等いわゆる青魚で多く発生している。これらの魚種はヒスタミンのもととなるヒスチジンを多く含む魚であり、内臓やエラなどに付着した細菌(ヒスタミン産生菌)が出すヒスチジン脱炭酸酵素によりヒスタミンが産生されることにより発症する。そのため、食中毒の予防には温度管理等の衛生管理を徹底することが重要である⁹⁾。

2. フグ毒が疑われた有症苦情2事例

1) 事件の概要

平成29年11月6日、「11月2日21時頃から飲食店において、フグの刺身などを食べたところ、1名は吐き気や嘔吐、下痢などの症状を、もう1名は吐き気、嘔吐、下痢、痺れ、動悸などの症状を呈したため、病院を受診したところ、フグ中毒の疑いがある旨を医師より説明された」と患者から保健所に届け出があった。

また、平成29年12月21日にはA区の医療機関より「12月20日夜に救急センターに搬送された患者がいる。患者はB区内の飲食店においてフグ料理を食べており、院内の検査でテトロドトキシンが検出されていることから、フグ中毒の疑いがある」と保健所に届け出があった。保健所の調査によると、患者は同日20時から4名で飲食店においてフグのコース料理を喫食し、入店20分ほどで腹痛、嘔吐、痺れ等の症状が出た。帰宅後症状が激しくなったため救急搬送された。なお、一緒に喫食した3名に異常はなかった。

2) 試料

11月の事例では参考品としてフグ刺身(図3a)とフグ皮(図3b)が、12月の事例では参考品としてフグ刺身(図3c)、フグ皮(図3d)、なべ用皮(図3e)、患者血液(救急受診時2検体と搬送6時間後1検体)及び尿が試料として搬入された。

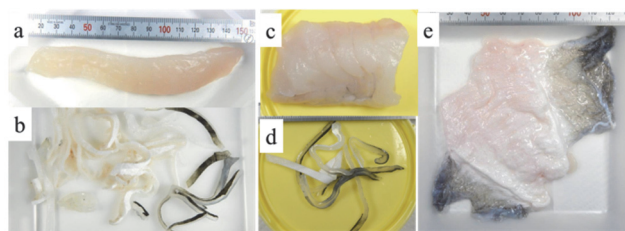


図3. 検体の写真

a: フグ刺身, b: フグ皮
c: フグ刺身, d: フグ皮, e: なべ用皮

3) 原因物質の探索

いずれの事例においても、患者はフグを喫食し、口唇の痺れを呈し、医療機関によりフグ中毒の疑いと診断されている。そこで、衛生試験法・注解¹⁰⁾のマウス単位法によりフグ毒の検査を行った。すなわち、試料10 gに0.1%酢酸溶液を加え、かく拌しながら沸騰水浴中で10分間加熱後、室温まで冷却し、吸引ろ過した。残渣は0.1%酢酸溶液で洗浄し、ろ液を合わせ50 mLに定容した。この溶液1 mLを体重16~21 gのddY系雄マウスの腹腔内に投与し、致死時間からマウス単位 (MU) を求めた。その結果、いずれの試料からもフグ毒は検出されなかった。また、患者血液及び尿については、試料0.5 mLに2%酢酸を加え5 mLに定容し、振とう混和した。この2 mLを取り、限外ろ過 (Amicon Ultra-3K) に負荷し、3000 rpmで10分間ろ過を行った。ろ液を0.1%酢酸で適宜希釈し、0.2 µmのフィルターでろ過したものをLC-MS/MS用の試験溶液として分析を行った。その結果、いずれの試料からもテトロドトキシンを検出できなかった。

4) 考察

本事例は、患者の喫食状況及び症状から、飲食店にてフグ料理を喫食したことによる食中毒の疑いと診断され検査を行ったものである。検査に用いた試料は患者の喫食したものとは異なるフグ刺身及び皮であったが、フグ毒は検出されなかった。同様に患者から採取された血液及び尿からもテトロドトキシンは検出されなかった。当初、「院内での検査でテトロドトキシンが出た」という情報があったが、分析方法等の確認を行った際に誤報であることが判明した。

フグの毒性は個体差、地域差、時季差が大きいといわれており、また、その種類や部位 (組織) によっても大幅に異なり、中でも卵巣と肝臓は最も高毒性の部位となっている。その毒化は食物連鎖によるものであることが判明し、有毒餌生物を遮断した環境下で飼育したトラフグは毒化しないこと¹¹⁾や、肝臓中のフグ毒の分布に偏りがあることなどが報告されている¹²⁾。また、フグ以外のフグ毒食中毒事件として、昭和54年12月には静岡県清水市で食用巻貝であるボウシュウボラによるものが知られている^{13,14)}。東京都での過去の事例では、釣ってきたフグを素人が調理したことによる家庭内での事例が多く¹⁵⁻¹⁷⁾、友人が釣ってきたショウサイフグ (身欠きにしたもの) をから揚げにして喫食して、口唇やほほの痺れを呈し入院した事例もあった。

しかし、中には、飲食店でフグ調理師が有毒部位である肝臓を調理提供して起きた事例や¹⁸⁾、事故には至らなかったがヨリトフグの肝臓が販売されていた事例^{14,19)}もある。フグの有毒部位については不明な点も多いため、取り扱いについては十分な留意が必要である^{20,21)}。特に、除毒が不十分な場合や不適切な取扱いがあった場合には、飲食店での提供が許可されている身欠きフグなどでも中毒が起きる可能性があるため、今後も十分な注意喚起を行う必要がある。

3. LED キューブライトが関与した有症苦情

1) 事件の概要

「平成29年8月13日19時40分頃、カフェを利用したところ、ドリンクの中に光るキューブが入っていたが、キューブが錆びており、キューブ内にドリンクも入り込んだ形跡があった。キューブ内には電池がむき出しで入っており、電池から有害物質がドリンクに溶け出ているのではないかと不安である」と保健所に届け出られたものである。

2) 試料

参考品のカクテル風ドリンク・ブルー (図4a) とオレンジ (図4b) 及びLEDキューブライト (4個で1検体、図4c) の計3検体。

3) 原因物質の探索

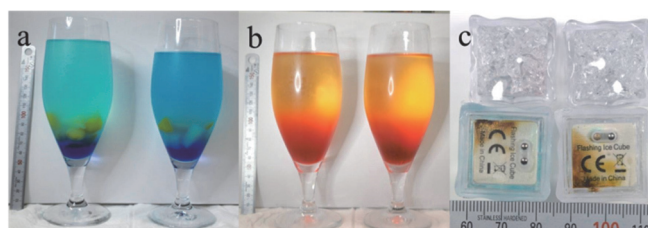


図4. 検体の写真

カクテル風ドリンク (a, bの2種類)
LEDキューブライト (c)

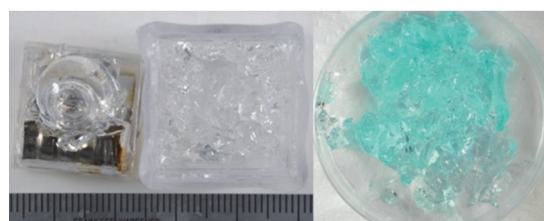


図5. LEDキューブライトの写真
(右はドリンクで着色したゲル状物)

搬入されたLEDキューブライトを観察したところ、内部にドリンクと思われる液体によって青く着色したゲル状物が確認できた (図5)。また、分解したところ、ボタン電池には「AG3」の表示があった。苦情者は有害金属、特に水銀などの溶出を心配していたため、電池の外装を観察したが、若干の腐食はみられるものの、電解液の浸出や電極の破損は見られなかった。さらに、電極の周りの紙に褐色の変色部が見られた (図6)。そこで、蛍光X線分析装置 (走査型蛍光X線分析装置 ZSX PrimusII, 株式会社リガク社製) を用い、紙の変色部の元素分析を行った。その結果、

主として鉄、カルシウム、亜鉛及びケイ素を検出した。また、非変色部の紙からはカルシウム、亜鉛及びケイ素を検出した。なお、参考品のドリンクについても加熱気化水銀測定装置MA-3000（日本インスツルメンツ社製）を用い、総水銀の分析を行ったが不検出であった。



図6. LEDキューブライト内の基板とボタン電池の状態

4) 考察

搬入されたLEDキューブライトは、角形の氷を模した形状をした透明な樹脂製のもので、内部にLEDと電池が組み込まれたものである。側面にはむき出しの2つの電極が付けられており、ここにドリンクなどの水分が付着することで短絡し、LEDが点灯する構造になっていた。電池の交換はできないが、寿命が尽きるまで繰り返し使えることから、内部に飲料が侵入し、電池の腐食を引き起こしたものと考えられた。ボタン電池の「AG3」の表示から「LR41」に相当するものであることが判明した²²⁾。この電池はいわゆるアルカリボタン電池で、陽極には二酸化マンガンが、電解液には水酸化カリウムなどのアルカリ溶液が、陰極には亜鉛がそれぞれ用いられている²³⁾。苦情者は有害金属、特に水銀の溶出を心配していたため、蛍光X線分析装置を用い、腐食した電池や基盤の着色部位に電池由来の有害金属の付着が見られるかどうかを確認したが、水銀などの有害金属は検出されず、また、カリウムなどの電解液の漏出も見られなかった。なお、水銀電池は環境への影響を考慮して1995年ごろに製造が中止されており、現在ではほとんど流通していないものと思われる。

本事例のLEDキューブライトは本体と基盤が付いた蓋とは接着されて電池交換ができない使い捨てタイプのものではあった。しかし、電池交換ができて繰り返し使えるものや、電球型の光るボトル、マドラーやシェイカー等も市販されていることから、繰り返し使用時の洗浄不備による微生物汚染や電池ケース破損などによる電池からの電解液の漏洩等にも注意が必要である。

4. 異臭を感じた牛乳による有症苦情

1) 事件の概要

平成29年9月26日9時20分、「9月25日、都内小中学校給食で提供された牛乳が薬臭いとの申し出があり、情報収集をしている」旨の情報提供があった。その後の情報で、一部腹痛を呈している児童がいるとの報告があり、検体の入手ができたため検査に着手した。

2) 試料

2区6校の牛乳（検食と残品）計6検体（図7）。



図7. 検体の写真
A区:検食①②, 残品③
B区:検食④～⑥

3) 原因物質の検索

検食として保管されていたもののうち、A区の3検体は開封済みで、なおかつ、①、②の2検体はビニール袋に移されて冷凍保存されていた。これら6検体について、官能試験（臭）とpH、乳の成分規格（酸度）について検査を行った。その結果、すべての牛乳の臭いに薬品臭などの臭いは認められなかった。pHは6.6から6.7であり、酸度も0.14%（乳酸として）と成分規格の範囲内であった。なお、未開封のもの（3検体）に限り、官能試験（味）も行ったが、薬品臭などは認められなかった。

4) 考察

当該牛乳は4区で提供され、そのうちの3区30校で異臭が疑われ、体調不良を訴えた生徒が約150名の大規模な異臭事件となったが、検査で異常を認めることは出来なかった。事件発生直後の情報では「薬品臭」という曖昧な表現であったが、牛乳における過去の異臭苦情事例から、製造ラインや瓶の洗浄に用いられる次亜塩素酸類の混入や、飼料由来のトウモロコシ臭や豆様臭などを類推して官能試験を行ったが、臭いに異常は認められなかった。次亜塩素酸は有機物との接触により、直ちに分解されてしまうため、牛乳のような製品では残留塩素の検出は難しい。また、次亜塩素酸類はアルカリ性であることから、pHの異常や酸度の変化などが起こると考え検査を行ったが、いずれも異常は認められず、異臭による有症苦情の原因物質究明にはいたらなかった。

いわゆる塩素臭の原因物質として2,6-ジクロロフェノールなどのジクロロフェノール類が知られており、過去には甘納豆での異臭事例がある²⁴⁾。また、飼料由来のトウモロコシ臭では、コーンスープのような臭いがすることがある^{25,26)}。一方、豆臭は牛乳を温めたときにする臭いである。さらに、紙パック入りの製品では冷蔵庫での保管中の移り香の問題もあるため、その取扱いには注意が必要である。

ま と め

平成29年に当科で取り扱った化学物質及び自然毒による食中毒及び有症苦情事例15件のうち、ヒスタミンが疑われた有症苦情2事例、フグが疑われた有症苦情2事例、LEDキューブライトによる有症苦情1事例、牛乳による有症苦情1事例の計6事例について報告したが、いずれの事例でも有症苦情の原因物質の同定にはいたらなかった。その他、本

報では紹介できなかったが、災害対策用備蓄食料による有症苦情事例や、昆布、バナナなどによる有症苦情事例も発生している。なお、平成29年は本報で紹介したものを含め、ヒスタミンや有毒動植物、その他化学物質が原因物質となった食中毒が1件も発生しなかったのは幸いである。

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、各関連の保健所及び東京都健康安全研究センター広域監視部食品監視各課と協力して実施したものである。

文 献

- 1) 下井俊子, 田口信夫, 観 公子, 他: 東京健安研セ年報, **64**, 101-106, 2013.
- 2) 下井俊子, 田口信夫, 観 公子, 他: 東京健安研セ年報, **65**, 167-172, 2014.
- 3) 木村圭介, 浅倉弘幸, 観 公子, 他: 東京健安研セ年報, **66**, 165-170, 2015.
- 4) 木村圭介, 浅倉弘幸, 観 公子, 他: 東京健安研セ年報, **67**, 155-161, 2016.
- 5) 木村圭介, 浅倉弘幸, 観 公子, 他: 東京健安研セ年報, **68**, 151-157, 2017.
- 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) 登田美桜, 山本 都, 畝山智香子, 他: 国立衛研報告, **127**, 31-38, 2009.
- 8) 奈良県, 報道資料,
<http://www.pref.nara.jp/secure/152713/160204houdou2.pdf>
(2018年7月24日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 9) 一般社団法人 大日本水産会: ヒスタミン食中毒防止マニュアル,
[http://qc.suisankai.or.jp/20.10.09/ヒスタミン食中毒防止マニュアル10.3.9\(最終\).pdf](http://qc.suisankai.or.jp/20.10.09/ヒスタミン食中毒防止マニュアル10.3.9(最終).pdf) (2018年7月24日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 10) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 2015, 306-313, 2015, 金原出版, 東京.
- 11) 野口玉雄, 高谷智裕, 荒川 修: 食衛誌, **45**, 146-149, 2004.
- 12) 谷口香織, 高尾秀樹, 新名真也, 他: 食衛誌, **54**, 277-281, 2013.
- 13) Narita, H., Noguchi, T., Maruyama, J., *et al.*: 日本水産学会誌, **47**, 935-941, 1981.
- 14) 厚生労働省: 自然毒のリスクプロファイル: 巻貝: フグ毒,
http://www.mhlw.go.jp/topics/syokuchu/poison/animal_det_15.html (2018年7月24日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 15) 観 公子, 冠 政光, 新藤哲也, 他: 東京衛研年報, **47**, 105-112, 1996.
- 16) 牛山博文, 観 公子, 新藤哲也, 他: 東京衛研年報, **52**, 159-162, 2001.
- 17) 牛山博文, 観 公子, 新藤哲也, 他: 東京衛研年報, **53**, 144-148, 2002.
- 18) 下井俊子, 田口信夫, 観 公子, 他: 東京健安研セ年報, **63**, 189-192, 2012.
- 19) 毎日新聞: 報道資料,
<https://mainichi.jp/articles/20180117/k00/00m/040/101000c>
(2018年7月24日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 20) 社団法人 日本食品衛生協会編: フグの衛生, 2012, 日本食品衛生協会, 東京.
- 21) 日本食品衛生協会: 食中毒予防必携第2版, 431-438, 2007, 日本食品衛生協会, 東京.
- 22) パナソニック: 他社相当品検索,
http://jpn-psa.faq.panasonic.com/app/answers/detail/a_id/19090/hb_cd/AG3 (2018年7月24日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 23) 日本工業規格: JIS C 8500:2013, 一次電池通則,
<http://kikakurui.com/c8/C8500-2013-01.html> (2018年7月24日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)
- 24) 荻原 勉, 近藤治美, 都田路子, 他: 東京健安研セ年報, **54**, 227-230, 2003.
- 25) 日本酪農乳業協会編: 学乳における異味・異臭発生対応マニュアル, 2006, 日本酪農乳業協会 (現 一般社団法人 Jミルク), 東京.
- 26) 野呂明弘: 異常風味乳と給与飼料,
<http://www2.wind.ne.jp/noro/off-flavor.htm> (2018年7月24日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性はある)

Outbreaks of Poisoning by Suspected Chemical and Naturally Occurring Toxicants in 2017

Keisuke KIMURA^a, Tomoya TANAKA^a, Kimiko KAN^a,
Hisako NAKANO^a and Takeo SASAMOTO^a

We investigated four incidents of food-borne poisoning caused by chemicals and naturally occurring toxicants in Tokyo in 2017, with the intention of contributing to the prevention and rapid analysis of food poisoning. Case 1 involved suspected histamine poisoning, with rashes, facial flushing, nausea, and vomiting reported after the ingestion of cooked amberjack and sushi made from tuna. However, histamine analyses performed qualitatively with thin-layer chromatography and quantitatively with liquid chromatography did not detect any histamine. Case 2 involved an incident of suspected puffer fish toxin, with numbness of the lips and hands reported following the ingestion of puffer fish. A tetrodotoxin (puffer fish toxin) analysis was performed using the mouse units method and liquid chromatography–mass spectrometry. However, tetrodotoxin was not detected in the puffer fish muscle or in the patient's blood or urine. Case 3 was a suspected instance of poisoning from LED cube lights, with nausea, vomiting, and diarrhea reported following ingestion of cocktail-style beverages that contained ice-like LED cube lights. We analyzed for metal elution due to battery corrosion but found no harmful metal, such as mercury or zinc. Case 4 involved milk reported to have a chemical smell. A sensory test and milk composition standard test for acidity and pH found no abnormalities.

Keywords: chemical food poisoning, histamine, tuna, amberjack, puffer fish toxin, Tetrodotoxin, LED cube lights, button battery, milk, acidity

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