

## 化学物質及び自然毒による食中毒事件例（令和3年～令和5年）

飯田 憲司<sup>a</sup>, 田中 智哉<sup>a</sup>, 観 公子<sup>b</sup>, 大河内 聡子<sup>a</sup>, 貞升 友紀<sup>a</sup>

令和3年から令和5年に東京都内で発生した化学物質や自然毒による食中毒及び有症苦情事例のうち、原因が明らかとなった5事例について報告し、今後の食中毒等予防及び発生時における迅速な検査の参考とする。（事例1）給食でサンマの梅味噌焼きを喫食した43名中17名がアレルギー様症状を呈した。薄層クロマトグラフ（TLC）及び高速液体クロマトグラフ（HPLC）で分析をしたところ、サンマの梅味噌焼きからヒスタミンを検出した。（事例2及び3）ジャガイモを喫食後30分から6時間後に腹痛、嘔吐、頭痛、発熱を呈した2つの事例について液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計（LC-MS/MS）による分析を行ったところ、 $\alpha$ -ソラニン及び $\alpha$ -チャコニンを検出した。（事例4）コーヒーに洗浄漂白剤が混入した事例であり、定性検査の結果、界面活性剤を検出した。（事例5）ウリ科植物とハマグリとの炒め物を喫食した3名中3名が喫食後10分から5時間後に下痢や腹痛等の消化器症状を呈した。LC-MS/MS分析によりウリ科植物からククルビタシンB、ククルビタシンD及びククルビタシンEが検出された。（事例6）公園に生えていたキノコを喫食した4名中4名が錯乱、意識もうろう、嘔吐等の神経症状を呈した。キノコ残品について検査したところテングタケと判明した。

**キーワード：**化学性食中毒、ヒスタミン、サンマ、 $\alpha$ -ソラニン、 $\alpha$ -チャコニン、ジャガイモ、界面活性剤、ククルビタシン類、ウリ科植物、テングタケ

### 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<sup>1-6)</sup>。本報では今後の食中毒等予防及び発生時における迅速な検査の参考とするため、令和3年から令和5年に発生した化学物質及び自然毒による食中毒事例のうち、検査により原因が明らかとなったヒスタミンによる食中毒1事例、ジャガイモ中のソラニン類による食中毒2事例、毒キノコ、ククルビタシン類による食中毒各1事例、洗剤による有症苦情1事例、計6事例について報告する（表1）。

### 化学物質及び自然毒による食中毒事例

#### 1. ヒスタミンによる食中毒<sup>7)</sup>

##### 1) 事件の概要

令和3年10月1日11時頃、保育園から保健所に「9月29日、昼の給食喫食後、複数の園児が顔面の発赤等の症状を呈し、うち1名が病院を受診した。」との連絡があった。給食の献立にはサンマの梅味噌焼きがあり、0～2歳児クラスの給食喫食中に保育士が一部の園児の口周りに発疹が出現していることに気が付いた。栄養士は提供前の試食で異常がないことを確認していたが、再度サンマの梅味噌焼きの試食を行ったところ、舌にピリピリとした刺激を感じたため、直ちに喫食を中止させていた。3～5歳児クラスには提供前であったため、3～5歳児に喫食者はいなかった。また、他の系列保育園でも同日に同じメニューを提供しており、原

材料の仕入れ先も同一であるが、同様の申し出はなかった。

##### 2) 試料

検食（未加熱サンマ）1検体、検食（加熱後サンマ）、提供予定残品（3～5歳児提供予定残品、冷蔵、20尾、各個体から一定量を取り、均一にしたものを1検体とした）、参考品（味噌）。

##### 3) 原因物質の検索

サンマを喫食後に発疹が確認されたこと、再度の試食でピリピリとした刺激を感じたことから、ヒスタミンによる食中毒と推定した。ヒスタミンの分析は、まずTLCによる定性試験を行い、陽性となった検体についてHPLCによる定量分析を行った。

実験方法の詳細を以下に示す。

**(1) 装置** HPLC：アジレントテクノロジー社製1260。

**(2) TLC条件** TLCプレート：メルク社製Kieselgel 60，展開溶媒：アセトン-28%アンモニア水（9:1），発色液・発色方法：a) 0.01%フルオレスカミン含有アセトン溶液・紫外線照射（365 nm），b) ニンヒドリンスプレー（富士フイルム和光純薬株式会社製）・加熱。

**(3) HPLC条件** カラム：Waters社製Atlantis T3（内径2.1×長さ150 mm，粒子径3  $\mu$ m），移動相：アセトニトリル-水（3:2），流速：0.5 mL/min，カラム温度：40℃，検出器：蛍光検出器（励起波長：325 nm，蛍光波長：525 nm），注入量：3  $\mu$ L。

**(4) 試験溶液の調製** 衛生試験法・注解<sup>8)</sup>に準じて行っ

<sup>a</sup> 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

<sup>b</sup> 東京都健康安全研究センター薬事環境科学部医薬品研究科

表1. 令和3年～5年に発生した化学物質及び自然毒による食中毒・有症苦情の概要

| 発生年月   | 原因食品          | 原因物質     | 発症時間    | 発症者数 | 喫食者数 | 症状              |
|--------|---------------|----------|---------|------|------|-----------------|
| 令和3年9月 | サンマの梅味噌焼き     | ヒスタミン    | 30分以内   | 17   | 43   | 発赤, 顔面紅潮        |
| 令和4年6月 | 蒸したジャガイモ      | ソラニン類    | 30分-2時間 | 8    | 270  | 嘔吐              |
| 令和5年3月 | コーヒー          | 界面活性剤    | 喫食直後    | 4    | 4    | (不明)            |
| 令和5年6月 | ゆでたジャガイモ      | ソラニン類    | 1-6時間   | 20   | 74   | 腹痛, 頭痛, 発熱      |
| 令和5年7月 | ウリ科植物とハマグリ炒め物 | ククルビタシン類 | 1時間     | 3    | 3    | 腹痛, 下痢          |
| 令和5年9月 | キノコの炒め物       | テングタケ    | 1-1.5時間 | 4    | 4    | 錯乱, 意識もうろう, 嘔吐等 |

た. すなわち, 細切した試料10.0 gに水を加えてホモジナイズした後, 20%トリクロロ酢酸10 mLを加えて混和し, 水で100 mLに定容後, 抽出液をろ過して得られたろ液をTLC用試験溶液とした.

TLC用試験溶液及び標準溶液の一定量に内部標準物質として10 µg/mL1,6-ジアミノヘキサン溶液を一定量加え, 無水炭酸ナトリウム0.2 gを加えて溶解後, 1%ダンシルクロライド含有アセトン溶液1 mLを加えて暗所・室温で一晩放置し蛍光誘導体化を行った. 次に, 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を加え振とう抽出し, 分取したトルエン層の一部を減圧濃縮乾固した. その後, 残渣にアセトニトリルを一定量加え溶解し, 0.2 µmのフィルターでろ過したものをHPLC用試験溶液とした.

(5) 定性試験 TLC用試験溶液をTLCプレートに20 µL塗布し, 展開後風乾し, 0.01%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 $R_f$ 値を比較してヒスタミンの有無を判定した. さらに, ニンヒドリンスプレーを噴霧して加熱後, 標準溶液の赤紫色のスポットと $R_f$ 値を比較し, ヒスタミンの有無を判定した. 検出限界は5 mg/100 gとした.

(6) 定量試験 内部標準法により定量した. すなわち, ヒスタミン及び1,6-ジアミノヘキサンの濃度比及びピーク面積比から作成した検量線により定量値を算出した.

#### 4) 結果

加熱後のサンマから8.8 mg/100 g, 提供予定残品から120 mg/100 gのヒスタミンを検出した. その他の検体からは検出されなかった.

#### 5) 考察

未加熱のサンマ及び味噌からは検出されず, 加熱後のサンマ及び調理済の提供予定残品からヒスタミンが検出されたことから, サンマを味噌に漬けている間にヒスタミンが産生されたと推測される. 国内のヒスタミン食中毒事例の調理方法では, 加熱前に調味液等への漬け置きが行われた事例が全体の約3分の1を占めていると報告<sup>9)</sup>されており, 赤身魚を調理する時には, 漬け込みを冷蔵庫内で行う等ヒスタミン産生を抑制する温度管理が特に重要である. なお, 本事例は給食を与えている時に保育士が症状に気が付き, 他のクラスへの提供を中止したため, 食中毒のさらなる拡大を防ぐことが出来た事例でもある.

## 2. ソラニン類による食中毒<sup>10)</sup>

### 1) 事件の概要

事例2: 令和4年6月15日12時05分頃, 「10時から11時15分までに園内で蒸したジャガイモを園児に提供したところ, 複数名がおう吐等の症状を呈した.」と幼稚園から保健所へ連絡があった. 調理に使用したジャガイモは6月10日及び13日に幼稚園近隣の畑で園児が芋掘りで採取した小さめのジャガイモであった.

事例3: 令和5年6月5日15時35分頃, 「3, 4時限に5年生の家庭科の授業でジャガイモを塩茹でし喫食したところ, 12時頃から複数名が腹痛, 頭痛, 発熱, 倦怠感等の症状を呈した.」と小学校から保健所に連絡があった. 調理実習では, ジャガイモ以外の喫食はなかった.

### 2) 試料

事例2: 蒸したジャガイモ残品 (サイズ別に40 g未満, 40-50 g, 50 g以上及び薄皮の有無で分類), 生ジャガイモ, 畑の生ジャガイモ. (写真1)



写真1. 事例2の試料

- a. 蒸したジャガイモ (残品)  
b. 生ジャガイモ (参考品)

事例3: 茹でジャガイモ残品 (皮, 中身) 及び未調理の生ジャガイモ60個. (写真2) これらを二つに分け, 水道水による洗浄と未洗浄とし, さらにピーラーで皮を剥いて皮と中身に分別したものを試験に供した.

### 3) 原因物質の検索

いずれの事例も患者がジャガイモを食べていること及び症状から, 原因物質としてソラニン類が強く疑われた. よって, LC-MS/MSによる分析を行った.

(1)装置 LC-MS/MS: Waters社製Acquity UPLC H-Class-Xevo TQ-S.

(2)LC-MS/MS条件 カラム: Restek社製Raptor C18(内径2.1×150 mm, 粒子径2.7 µm), 移動相: A液; アセトニトリル, B液; 5 mmol/Lギ酸アンモニウム含有0.1%ギ酸, グラジエント条件 (B液): 0分 (98) →11分 (10) →18分 (10) →18.1分 (98) →28分 (98) カラム温度: 40℃, 流速: 0.3 mL/min, 注入量: 5 µL. キャピラリー電圧: 2.0

kV, 脱溶媒ガス温度: 300°C, 脱溶媒ガス流量: 1,000 L/hr, イオン源温度: 150°C, コーンガス流量: 150 L/hr, イオン化法: エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) ポジティブモード, 測定方法: 選択反応モニタリング (SRM), モニターイオン (ブリーカーイオン ( $m/z$ ) → プロダクトイオン ( $m/z$ ) (コーン電圧, コリジョンエネルギー))  
 $\alpha$ -ソラニン: 868.5→398.4 (50 V, 70 eV), 868.5→722.5 (50 V, 70 eV),  $\alpha$ -チャコニン: 852.5→706.4 (50 V, 50 eV), 852.5→398.4 (50 V, 50 eV) .

(3)試験溶液の調製: 南谷らの方法<sup>11)</sup>に準じた. すなわち, 試料5 gに10%トリクロロ酢酸10 mL及びメタノール10 mLを加え, ホモジナイズ (10,000 rpm, 2分) した後, 常温, 2,000×g, 5分で遠心分離を行い, さらにメタノールを加えて正確に50 mLとした. 抽出液を2 mL採り, ガラス製の遠心沈殿管 (10 mL容) にセットしたCaptiva EMR-Lipidカートリッジ (3 mL, 300 mg) に負荷し, 常温, 1,000×gで1分間遠心分離して溶出液を捨てた後, 改めて抽出液1 mLを負荷し, 同様に遠心分離して得られた溶出液を採り, 水を加えて10 mLに定容し0.2  $\mu$ mのフィルターでろ過したものを試験溶液とした.

#### (4) 定性試験

試験溶液をLC-MS/MSで分析し, 各モニターイオンにおけるピークの有無及び標準品と保持時間との比較により $\alpha$ -ソラニン及び $\alpha$ -チャコニンの有無を判定した.

#### (5) 定量試験

絶対検量線法により定量した. 定量下限値はいずれも0.05 mg/kgとした.



写真2. 事例3の試料

- 残品
- 残品 (皮と中身に分別後)
- 参考品 (ジャガイモ)
- 参考品 (ジャガイモ、皮をむいた状態)

## 4) 結果

事例2, 事例3ともにソラニン類である $\alpha$ -ソラニン及び $\alpha$ -チャコニンを検出した. 結果を表2及び表3に示す.

## 5) 考察

### (1) 事例2

参考品の測定結果から生ジャガイモに比べて50 g以下の

小さいジャガイモはソラニン類が倍以上含まれていた. 小さいジャガイモではソラニン類の含有量が多いことが報告されている<sup>12)</sup>. また, ソラニン類の食中毒において子供では15.6 mg以上の摂取で中毒を発症するとされている<sup>13)</sup>. 本事例において40 g未満の蒸したジャガイモ中に含まれていたソラニン類含量で100 g喫食すると中毒量に達すると思われる. しかしながら, 発症者数は270人中8人であり, 発症率は3%未満であった. これは, 喫食量や感受性の違い, 及び喫食した蒸しジャガイモ中のソラニン類含量の個体差が大きい可能性が考えられる.

表2. 事例2のジャガイモ中のソラニン類含有量

| 検体名                     | ソラニン類 (mg/kg)  |                 |
|-------------------------|----------------|-----------------|
|                         | $\alpha$ -ソラニン | $\alpha$ -チャコニン |
| 蒸したじゃがいも (40g未満, 薄皮あり)  | 72             | 83              |
| 蒸したじゃがいも (40~50g, 薄皮あり) | 65             | 60              |
| 蒸したじゃがいも (50g以上, 薄皮あり)  | 55             | 65              |
| 生じゃがいも (全体) (400g)      | 29             | 31              |
| 畑生じゃがいも (全体) (330g)     | 34             | 32              |

### (2) 事例3

茹でジャガイモ残品 (中身) からソラニン類が163 mg/kg検出され, 発症者はジャガイモを1個以上喫食していた. 参考品のジャガイモ60個の平均重量は104.8 gであり, 残品のソラニン類含量から計算すると1個喫食することで約17 mg以上を摂取したことになり, ソラニン類の中毒量と言われる15.6 mg以上であった. ジャガイモは購入品であったが, 搬入時点で当該品, 参考品共に皮が緑色であった (写真1). 保健所の調査により保管時に日光に晒されていたことが判明したことから保管中にソラニン類が生成され, 中毒発症量に至ったものと考えられた. ジャガイモのソラニン類中毒については大きさ, 皮の有無, 育て方等様々な注意喚起がなされているが, 保管場所についても注意を呼び掛ける必要があると思われる.

表3. 事例3のジャガイモ中のソラニン類含有量

| 検体名             | ソラニン類 (mg/kg)  |                 |
|-----------------|----------------|-----------------|
|                 | $\alpha$ -ソラニン | $\alpha$ -チャコニン |
| じゃがいも残渣(皮部分)    | 220            | 610             |
| じゃがいも残渣(中身)     | 63             | 100             |
| 生じゃがいも水洗い後(皮部分) | 250            | 590             |
| 生じゃがいも水洗い後(中身)  | 26             | 23              |
| 生じゃがいも水洗い前(皮部分) | 360            | 820             |
| 生じゃがいも水洗い前(中身)  | 79             | 92              |

なお事例3については, 保健所からも食中毒事件例として報告されている<sup>14)</sup>.

## 3. 洗剤による有症苦情

### 1) 事件の概要

令和5年3月25日13時頃, コーヒー店でコーヒーを飲んだ際, 異常を感じたため申し出ると店員に「洗浄漂白剤が残っている」と言われた. 営業者は混入を認め外部機関へ検査を依頼し再発防止策等を講じたが, 届出者は営業者の対

応に納得がいかず、4月17日に保健所へ届け出た。届出時に体調不良の申し出があったため、有症苦情として対応した。

## 2) 試料

残品：洗浄漂白剤の混入したアイスコーヒー。なお、参考品としてコーヒーマシン用洗浄漂白剤を収去している。

## 3) 原因物質の検索

本事例では、コーヒーマシン用洗浄漂白剤の成分が界面活性剤（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）、過炭酸ナトリウム、炭酸塩で構成されていることが確認できたため、界面活性剤について検査を実施することとした。

(1) 定性試験：界面活性剤評価・試験法<sup>15)</sup>及び食品中の食品添加物分析解説書のポリソルベート試験法<sup>16)</sup>を参考に行った。すなわち、試料9 mLにジクロロメタン3 mLを加え振とうし、ジクロロメタン層を試験溶液とした。試験溶液全量にチオシアン酸コバルトアンモニウム溶液3 mLを加え、振とう混和し静置後にジクロロメタン層の色を確認した。

## 4) 結果

ジクロロメタン層が薄く青色に呈色し、ノニオン界面活性剤があることを確認した。（写真3）

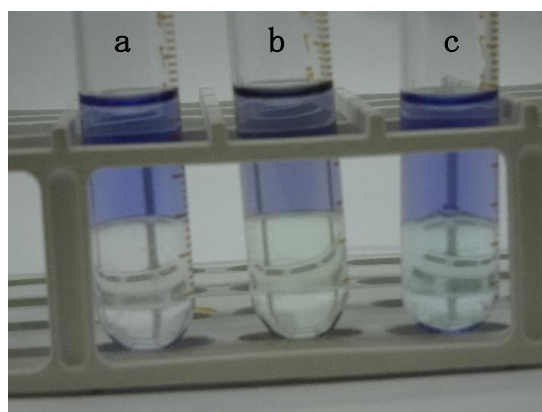


写真3. ノニオン界面活性剤定性試験結果  
a. 陰性対象, b. 残品（陽性）, c. 陽性対照（漂白剤）

## 5) 考察

本事例は洗浄漂白剤がコーヒーに混入した事例である。通常であれば界面活性剤の検査は界面活性剤評価・試験法での呈色試験やTLCによる定性試験<sup>17)</sup>を行うが、本事例ではコーヒー由来の夾雑成分による影響で判定不能であった。本事例の洗浄漂白剤には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が含まれている。一方、食品添加物として用いられるポリソルベートも同様にポリエチレン基を有しており、食品中のポリソルベート検査法に用いられている抽出方法を応用することでコーヒー由来の夾雑成分を除去できると考えた。そこで、ジクロロメタンで抽出後に呈色反応を実施したところ、コーヒーに混入していたノニオン界面活性剤を検出することが可能になった。

化学物質による食中毒の中で、界面活性剤を含む洗剤が原因物質となることは少なくない。食品に含まれる様々な

成分の影響を排除するため、本事例のように複数の方法を組み合わせて検査を実施することも有効である。

## 4. ククルビタシン類による食中毒

### 1) 事件の概要

令和5年7月23日の21時~22時に家族3人がウリ科植物とハマグリの炒め物を食べたところ、2人は10分以内に、1人は5時間後に腹痛、嘔吐、下痢の症状を呈した。ウリ科植物は埼玉県で生産されており、ヒョウタンウリとして知人からもらったものであった。

### 2) 試料

残品（ウリ科植物とハマグリの炒め物）1検体。なお、検査にはウリ科植物のみを用いた。

### 3) 原因物質の検索

本事例では、喫食後~数時間以内に腹痛、下痢といった消化器症状を呈しており、保健所による聞き取り調査で非常に苦い味だったという情報が得られた。過去には都内でもズッキーニ、ヘチマ、観賞用ヒョウタンといったウリ科の植物においてククルビタシン類による食中毒事例及び有症苦情事例が発生している<sup>6, 18, 19)</sup>。いずれの食中毒事例でも強い苦みを感じており、喫食後数時間以内に腹痛や吐気、下痢等の消化器症状を呈しているため、ククルビタシン類による食中毒が疑われた。そこで、ククルビタシンB、ククルビタシンD、ククルビタシンE、ククルビタシンI、エラテリニドのククルビタシン類5種類についてLC-MS/MSを用いて分析を行った。

実験方法の詳細を以下に示す。

(1) 装置 LC-MS/MS：Waters社製Acquity UPLC H-Class-Xevo TQ-S。

(2) LC-MS/MS 条件 カラム：Waters 社製Acquity UPLC HSS T3（内径2.1×長さ150 mm，粒子径1.8  $\mu\text{m}$ ），移動相：A液；10 mmol/Lギ酸アンモニウム，B液；アセトニトリル，グラジエント条件（B%）：0分（20）→3分（20）→10分（70）→11.1分（80）→15.0分（80）→15.1分（20）→25.0分（20），流速：0.4 mL/min，カラム温度：40°C，注入量：3  $\mu\text{L}$ 。質量分析計の設定は既報<sup>6)</sup>の通りである。

(3) 試験溶液の調製 南谷らの方法<sup>9)</sup>に準じ、2.ソラニン類と同様の方法で試験溶液調製を行った。

(4) 定性試験 試験溶液をLC-MS/MS で分析し、各モニタリーオンにおけるピークの有無及び標準品との保持時間の比較によりククルビタシン類の有無を判定した。

(5) 定量試験 絶対検量線法により定量した。定量下限はククルビタシンB、ククルビタシンE、及びエラテリニドが0.1  $\mu\text{g/g}$ ，ククルビタシンD及びククルビタシンIが1.0  $\mu\text{g/g}$ とした。

## 4) 結果

ククルビタシンBが87  $\mu\text{g/g}$ ，ククルビタシンDが8.1  $\mu\text{g/g}$ ，ククルビタシンEが0.17  $\mu\text{g/g}$ 検出された。その他のククルビタシン類は検出されなかった。

## 5) 考察

田中らの報告<sup>18)</sup>では、ククルbitaシンBが74 µg/g検出されたヘチマで同様の強い苦みと消化器症状を呈している。本事例はこの報告と同等以上のククルbitaシンBが含まれていたことから、本事例の食中毒原因物質はククルbitaシン類と推定された。ウリ科植物は食用であっても稀にククルbitaシン類を多く含むことがあるため、強い苦みを感じたときは喫食をやめることが望ましい。

## 5. テングタケによる食中毒<sup>20)</sup>

### 1) 事件の概要

令和5年9月19日午前10時30分頃、警察署から保健所へ「9月18日、都内在住の家族4名がキノコを調理して喫食したところ、20時30分頃から錯乱、意識もうろう等の症状を呈した。4名は救急搬送され、うち複数名が入院している。」旨、連絡があった。患者らは18日に埼玉県内の公園を訪れインターネットの画像検索機能を用いて食用の可否を調べながら公園内のキノコを採取し、自宅で炒め物にして、19時から20時頃にかけて家族4名で喫食した。食後、4名は20時30分頃から21時00分頃にかけて錯乱、意識もうろう、おう吐、けいれん、倦怠感等の症状を呈し、新宿区内の医療機関に救急搬送された。患者4名のうち2名は入院したが、回復し19日中には退院した。

### 2) 試料

残品：キノコの傘の部分は喫食されており、残されていた部位は柄及び石づきであった。（写真4）



写真4. 試料 テングタケ残品（柄及び石づき）

### 3) 原因物質の検索

患者の症状から、テングタケ科のキノコによる食中毒の可能性が疑われた。形態観察<sup>21)</sup>をしたところ、残品に傘はなかったが、柄につば及びつぼを確認し、形態的にテングタケ科の特徴を有していた。種の鑑別を行うため、テングタケ及びイボテングタケのプライマーを用いてPCR検査を実施した。また、テングタケの毒成分としてイボテン酸やムッシモール、ムスカリン等が知られているが、今回はイボテン酸を対象としてLC-MS/MSによる測定を行った。

(1) 装置 LC-MS/MS : Waters社製Acquity UPLC H-Class-Xevo TQ-S, PCRサーマルサイクラー : Thermo

Fisher Scientific社製GeneAmp PCR System 9700.

(2) 遺伝子検査 野田の方法<sup>22)</sup>を準用し、PCR検査を実施した。試料約100 mgを炭酸水素ナトリウム溶液、水及びエタノールで洗浄した後、QIAGEN社製DNeasy Plant Mini Kitを用いてDNA抽出液を得た。これを鋳型とし、テングタケ及びイボテングタケ検査用プライマーを用いてPCRを行った。反応条件は、95℃で10分間保った後、94℃30秒間、60℃1分間、72℃1分間を1サイクルとして35サイクルを行った後、72℃で7分間保ち4℃で保存した。得られたPCR産物を電気泳動し、増幅の有無を確認した。

(3) LC-MS/MS条件 カラム : Restek社製Scherzo SS-C18(内径2×長さ150 mm, 粒子径3 µm), 移動相 : A液 ; 0.1 %酢酸, B液 ; メタノール, グラジエント条件 (B液) : 0分 (0) → 3.5分 (0) → 3.6分 (90) → 6.0分 (90) → 6.1分 (0) → 20.0分 (0), カラム温度 : 40℃, 流速 : 0.3 mL/min, 注入量 : 5 µL. キャピラリー電圧 : 2.0 kV, 脱溶媒ガス温度 : 500℃, 脱溶媒ガス流量 : 1,000 L/hr, イオン源温度 : 150℃, コーンガス流量 : 150 L/hr, イオン化法 : ESI, ポジティブモード, 測定方法 : SRM, モニターイオン (プリカーサーイオン ( $m/z$ ) → プロダクトイオン ( $m/z$ )) (コーン電圧, コリジョンエネルギー) イボテン酸 : 159.0→113.0 (20 V, 20 eV), 159.0→159.1 (20 V, 5 eV) .

(4) 試験溶液の調製 : 野田の方法<sup>22)</sup>に準じた。すなわち、試料0.2～0.6 gに70%メタノールを20 mL加えホモジナイズ後遠心分離 (3,000×g, 5分, 4℃) し、上清を分取する。この作業を計2回行い、上清を合わせ70%メタノールで50 mLに定容した。これを0.5 mmol/L塩酸で適宜希釈し、0.2 µmのフィルターでろ過したものを試験溶液とした。

### (5) 定性試験

試験溶液をLC-MS/MSで分析し、各モニターイオンにおけるピークの有無、標準品との保持時間の比較及び標準品とのプロダクトイオンスキンのスペクトルの比較により判定した。

### (6) 定量試験

絶対検量線法により定量した。定量下限値は1.25 µg/gとした。

## 4) 結果

形態学的にテングタケ科の特徴を有しており、PCR検査を実施したところ、テングタケのプライマーのみで増殖がみられたことから、本品はイボテングタケではなくテングタケであることが確認された。また、LC-MS/MSで分析したところ、石づき部からイボテン酸を2,200 µg/g検出した。

## 5) 考察

本事例はキノコ残品の柄の形態、PCRによる遺伝子検査、LC-MS/MSによるイボテン酸の分析結果より、毒キノコであるテングタケを喫食して発生した食中毒であると断定された。テングタケは日本のキノコ中毒事例としては比較的多いことが知られている。キノコ食中毒の原因をキノコ種類別にみるとツキヨタケ43%、クサウラベニタケ20%に次

いでテングタケ・イボテングタケ7%である<sup>23)</sup>。また、通常喫食しない石づきについて検査を実施したがイボテン酸を2,200 µg/g含有していたことが判明し、可食部以外でもイボテン酸の検出により食中毒原因究明の要件となることが考えられる。なお、野田の報告<sup>22)</sup>によるとテングタケ中のイボテン酸含量は441-444 µg/gである。

キノコによる食中毒を防ぐには、①確実に鑑定されたキノコ以外は絶対に食べない、②キノコ採りでは有毒キノコが混入しないように注意する、③さまざまな「言い伝え」は迷信であり信じない、④図鑑の写真や絵にあてはめ勝手に鑑定しない、⑤食用のキノコでも生の状態で食べたり一度に大量に食べたりしない等の注意事項<sup>23)</sup>を守ることが重要である。本事例で患者らはインターネット等の画像検索機能を用いて鑑別していたが、図鑑等と同様、確実に鑑別することはできないので注意が必要である。また、植物採取を禁じている公園も多く、ルールを確認し守ることが重要である。

なお、東京都でのキノコによる食中毒は平成23年以来<sup>24)</sup>であった。

## ま と め

令和3年から令和5年に当研究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のうち、ソラニン類による食中毒2事例、ヒスタミン、ククルビタシン類、テングタケ、界面活性剤による食中毒及び有症苦情各1事例について報告した。これらの調査は東京都保健医療局健康安全部食品監視課食中毒調査担当、東京都及び23特別区の各保健所と協力して実施したものである。

## 文 献

- 1) 木村圭介, 浅倉弘幸, 観 公子他: 東京研安研セ年報, **67**, 155-161, 2016.
- 2) 木村圭介, 浅倉弘幸, 観 公子他: 東京研安研セ年報, **68**, 151-157, 2017
- 3) 木村圭介, 浅倉弘幸, 観 公子他: 東京研安研セ年報, **69**, 135-140, 2018.5.
- 4) 木村圭介, 田中智哉, 観 公子他: 東京研安研セ年報, **70**, 127-133, 2019.
- 5) 木村圭介, 田中智哉, 観 公子他: 東京研安研セ年報, **71**, 173-180, 2020.
- 6) 田中智哉, 木村圭介, 観 公子他: 東京研安研セ年報, **72**, 219-225, 2021.
- 7) 東京都福祉保健局: 報道発表資料 [2021年10月掲載] 食中毒の発生について, <https://www.metro.tokyo.lg.jp/tosei/hodohappyo/press/2021/10/06/03.html> (2024年8月16日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性ある)
- 8) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解2000, 172-175, 2000, 金原出版, 東京.
- 9) 登田美桜, 山本 都, 畝山智香子他, 国立衛研報, **127**, 31-38, 2009.
- 10) 東京都福祉保健局: 報道発表資料 [2023年6月掲載] 食中毒の発生について, <https://www.metro.tokyo.lg.jp/tosei/hodohappyo/press/2023/06/08/03.html> (2024年8月16日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性ある)
- 11) 南谷臣昭, 植物性自然毒による食中毒対策の基盤整備のための研究, [https://mhlw-grants.niph.go.jp/system/files/report\\_pdf/202024017A-buntan1.pdf](https://mhlw-grants.niph.go.jp/system/files/report_pdf/202024017A-buntan1.pdf) (2024年8月16日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性ある)
- 12) 下井俊子, 牛山博文, 観 公子他: 食衛誌, **48**, 77-82, 2007.
- 13) 松井久二子, 赤城浩一, 西田政司他, 食品衛生研究, **51**, 99-107, 2001.
- 14) 寺島 渉, 食中毒事件例 (令和5年度前期), 食衛生誌, **65**, J-34-J-35, 2024.
- 15) 界面活性剤評価・試験法編集委員会編, 界面活性剤評価・試験法 (第2版), 332-333, 2017, 東京.
- 16) 谷村顕雄, 藤井正美, 義平邦利他, 食品中の食品添加物分析法解説書, 913-919, 1992, 東京.
- 17) 下山徳重: 東京都消費者センター研究要報1, 27-37, 1983.
- 18) 田中佳代子, 秋谷正人, 渡邊和彦他: 杉並区衛生試験所年報, **34**, 40-42, 2017.
- 19) 東京都福祉保健局健康安全部食品監視課編, 平成21年東京都の食中毒概要, 124-125, 2012.
- 20) 東京都保健医療局: 報道発表資料 [2023年9月掲載] 食中毒の発生について, <https://www.metro.tokyo.lg.jp/tosei/hodohappyo/press/2023/06/08/03.html> (2024年8月16日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性ある)
- 21) 前川二太郎編, スタンダード版新分類キノコ図鑑, 2021, 北隆館, 東京.
- 22) 野田拓史, 福井県衛生環境研究センター年報, **19**, 36-42, 福井市.
- 23) 東京都健康安全研究センター企画調整部健康危機管理情報課食品医薬品情報担当, 「知っておきたい毒キノコ~食中毒を防ぐために~」, <https://www.hokeniryo.metro.tokyo.lg.jp/shokuhin/pamphlet2/files/dokukinoko24.pdf> (2024年8月16日現在. なお本URLは変更または抹消の可能性ある)
- 24) 下井俊子, 田口信夫, 観 公子他: 東京研安研セ年報, **63**, 189-192, 2012.



## Outbreaks of Poisoning by Chemical and Naturally Occurring Toxicants in Tokyo, 2021–2023

Kenji IIDA<sup>a</sup>, Tomoya TANAKA<sup>a</sup>, Kimiko KAN<sup>a</sup>, Satoko OKOCHI<sup>a</sup>, and Yuki SADAMASU<sup>a</sup>

This report describes five incidents of food-borne poisoning caused by chemicals or naturally occurring toxicants in Tokyo in 2021–2023, which can be considered as a reference for the prevention and rapid analysis of food poisoning cases. Case 1: 17 out of 43 people showed allergic symptoms 30 minutes after eating grilled Pacific saury (*Cololabis saira*) with ume miso. Histamine was detected in the grilled saury with ume miso by TLC and HPLC. Case 2 and 3: These two cases complained of abdominal pain, vomiting, headache, and fever 30 minutes to 6 hours after eating potatoes, and  $\alpha$ -solanine and  $\alpha$ -chaconine were detected in potatoes by LC-MS/MS. Case 4: This patients ingested coffee contaminated with bleach for cleaning, and surfactant was detected as a result of qualitative testing. Case 5: Three patients presented with gastrointestinal symptoms such as diarrhea and abdominal pain from immediately to several hours after eating fried edible gourd and clams. Cucurbitacin B, cucurbitacin D, and cucurbitacin E were detected in the fried edible gourd and clams by LC-MS/MS. Case 6: Four patients who ate mushrooms found in a park developed neurological symptoms such as confusion, consciousness loss, and vomiting. The mushroom remnants were examined and *Amanita pantherina* was found.

**Keywords:** chemical food poisoning, histamine, pacific saury (*Cololabis saira*),  $\alpha$ -solanine,  $\alpha$ -chaconine, potato, surfactant, cucurbitacins, cucurbitaceae plant, *Amanita pantherina*.

---

<sup>a</sup> Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,  
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan