

# 沖縄県における化学物質及び自然毒による食中毒及び苦情事例 - 平成13年度 -

玉那覇康二・新垣和代・照屋菜津子・古謝あゆ子・与儀和夫

## Food Poisoning and Consumer Dissatisfaction Cases Caused by Chemicals and Natural Toxins in Okinawa -2001-

Koji TAMANAHA, Kazuyo ARAKAKI, Natsuko TERUYA, Ayuko KOJA and Kazuo YOGI

**Abstract:** Food poisoning and consumer dissatisfaction cases caused by chemicals and natural toxins in Okinawa prefecture in 2001 were summarized as follows: 1. In the death cases of dog and cat fatal intoxication, the insecticide methomil was detected from the contents of dead animal's stomach. 2. In food poisoning of bitter tasted fruits of luffa, from bitter taste of the luffa and patient's symptoms cucurbitacins were suspected as causative agents, but no substance was detected. 3. Ciguatera poisoning by eating snapper occurred. The leftovers of the patients meal showed the toxicity of more than 0.2 MU/g. 4. An unusual odor of cake was pointed out by a consumer. The cake contained ethylacetate at a level of 250 µg/g.

**Key words:** 食中毒 food poisoning, 苦情食品 consumer dissatisfied food, 自然毒 natural toxin, メソミル methomyl, 殺虫剤 insecticide, ククルピタシン cucurbitacin, シガテラ ciguatera, 酢酸エチル ethylacetate

### はじめに

平成13年度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、メソミルによる動物の毒殺、苦いヘチマによる中毒、魚のあら煮によるシガテラ中毒、酢酸エチルによる菓子の異臭について概要を報告する。

### メソミルによる動物の中毒死

#### 1. 概要

##### (1) 事例1

平成13年4月28日、具志川市内で、飼い犬が自宅前にてソーセージのようなものを食べたところ、数分で嘔吐、痙攣し泡を吹いて倒れ、死亡した。また、その付近では飼い主不明の猫が同様に死亡していた。

##### (2) 事例2

平成13年5月2日、具志川市内の別の場所で、飼い猫が外から帰ってきた後、急に四肢をばたつかせて5分間程度経過後、死亡した。翌3日も同一場所で同様に飼い猫が死亡した。

#### 2. 検体

(1) 事例1の死亡犬胃内容物(5月1日採取, 4.1g)

(2) 事例1の死亡猫胃内容物(5月1日採取, 6.8g)

(3) 事例2の死亡猫胃内容物(5月7日採取, 5.5g)

#### 3. 原因物質の検索

胃内容物が青色を呈しており、オキシムカーバメイト系殺虫剤メソミルによる中毒死が疑われたため、メソミルの分析を行った。

#### 4. 分析方法

メソミル(商品名ランネート)の分析については、GC-FPD法<sup>1)</sup>(公定法)、HPLCポストカラム誘導体法<sup>2)</sup>(以下-HPLC蛍光法)がある。この二つの方法にLC-MS法を加え、標準品を用いて比較検討したところ、HPLC法及びLC-MS法の分離がよく、定量が可能であったので、両法で試験を実施し、測定値の比較を行った。

##### (1) 検体の処理<sup>1)</sup>

検体の全量に水50mlを加え超音波抽出し、さらにアセトン(100ml, 50ml)を加え、30分間超音波振とうで抽出した。抽出物をろ過後、50mlまで濃縮し、飽和食塩水200ml、ジクロロメタン100mlを加えて5分間振とうし、ジクロロメタン層を得た(2回繰り返した)。ジクロロメタン層は脱水、濃縮乾固後、ヘキサン30mlに溶解させた。これにアセトニトリル30mlを加え5分間振とう後、アセトニトリル層を得た(3回繰り返した)。アセトニトリル層を合わせ、これにヘキサン50mlを加えた後、5分間振とう後、アセトニトリル層を得た。ア

セトニトリル層を濃縮乾固後、メタノール1mlに溶解させ、ミニカラム(Sep-Pak C18)でクリーンアップ(メタノールで溶出)し、メタノールで2mlに定容した。

(2) HPLC-蛍光法<sup>2)</sup>

カーバメートをアルカリで加水分解し、メチルアミンを生成させ、それをオルトフタルアルデヒド(OPA)で誘導化を行い、蛍光検出器で測定する方法を用いた。

[注入量] 20 µl

[カラム] ODS 4.6 mm × 15cm 5 µm

[移動相] 水 / アセトニトリル(4 : 6)

[反応液] 加水分解液(0.05M NaOH液)  
誘導化試液(OPA試液)  
(OPA 1gをエタノール20mlに溶解したものを, NaOH4g, ホウ酸 18.4gを水1,000mlに溶解したものにええ, 2-メルカプトエタノール0.5mlを添加し混合したもの)

[流量] 移動相: 1.0 ml / min

反応液: 0.2 ml / min

[検出器] 蛍光(励起: 340 nm, 検出: 450 nm)

(3) LC-MS法

標準品をSCANモード測定し、定量条件を決定した。メソミル(MW 162)をpositiveイオンモードで測定すると[M+H]<sup>+</sup>のピークが見られた(m/z 163)。移動相を酢酸で酸性にしてイオン化を高め、SIMモードで選択イオンを定量した。

[注入量] 10 µl

[カラム] ODS 2.1 mm × 15cm 5 µm

[移動相] 移動相A / 移動相B(4 : 6)

移動相A : 2%酢酸 アセトニトリル / 水(4:6)

移動相B : アセトニトリル

[流量] 0.2 ml/min

[イオンモード] positive

[選択イオン] m/z 163, 185

[Fragmentor電圧] 80 V

[Mass range] m/z 50 ~ 350

5. 結果

(1) HPLC-蛍光法 (検出限界値 0.03 µg/g)

1) 死亡犬胃内容物 34.8 µg/g

2) 死亡猫胃内容物 検出されず

3) 死亡猫胃内容物 検出されず

(2) LC-MS法 (検出限界値 0.005 µg/g, 回収率91.4%)

1) 死亡犬胃内容物 40.7 µg/g

2) 死亡猫胃内容物 検出されず

3) 死亡猫胃内容物 0.019 µg/g

5. 考察

LC-MS法はHPLC-蛍光法に比較して感度が高かった。胃内容物よりメソミルが検出されたため、メソミルによる中毒死と判断した。

## 苦いヘチマによる食中毒

1. 概要

平成13年7月14日昼頃、自家栽培しているヘチマを味噌煮にし喫食したところ、強い苦味を感じた。30分後に嘔吐、その後一晩中下痢が続いた。自家栽培のヘチマはそれまで何度か喫食していたが、特に異常は感じられなかった。

2. 検体

(1) ヘチマの味噌煮(167.3g)

(2) ヘチマの皮及びへた(87.7g)

3. 原因物質の検索

中毒の症状及び喫食したヘチマが強い苦味を呈している点がユウガオ中毒と類似していたため、ククルピタシンを疑い分析を行った<sup>3-4)</sup>。

(1) 検査方法

当所標準作業書にもとづき実施した。まず、検体をメタノールで抽出、濃縮後クロロホルムで抽出した。抽出物を蛍光剤添加シリカゲル(Wakogel C-200 蛍光体添加)を充填した石英ガラスカラムにのせ、紫外線照射下でバンドを確認しながら分画し、クロロホルム溶出画分を得た。

クロロホルム溶出画分をTween20生理食塩水で100ppmに調製し、その1mlをマウスに腹腔投与し、経過を観察した。

(2) 結果

ククルピタシンは強い苦味を呈しているため、ヘチマの皮及びへたについて官能試験を実施したが、わずかに苦味を感じる程度であった。

紫外線照射下の石英ガラスカラムクロマトでは2検体とも紫外線吸収帯は確認できなかった。

マウス毒性試験はいずれのマウスも投与3日後も生存し、異常は確認されなかった。

4. 考察

今回、検査に供した検体からはいずれも、ククルピタシンは確認されなかった。また、いずれの検体もマウスに対する毒性は認められなかった。

通常、ククルピタシンを含有するウリ類の場合、強い苦味を呈するのが特徴である。今回、官能試験でわずかに苦味を呈する程度であったことから、検体中のククル

ビタミン含量が低かったと思われる。

## 魚のあら煮によるシガテラ中毒

### 1. 概要

平成13年8月26日、渡嘉敷村前島沖で息子が釣ってきたヤマトウビー(ニセクロホシフエダイ)を30日の夜に息子と両親3人が煮付けて喫食した。31日午前1時半頃から両親とも気分不良になり、2時50分ごろ医療機関を受診した。症状は下痢(3/3)、嘔吐(3/3)、唇の冷感(1/3:父親)であった。潜伏時間は2~5時間、初発症状は嘔吐であった。

### 2. 検体

魚のあら煮(患者食べ残し)

### 3. 原因物質の検索

中毒の症状及び3人の共通食品が魚のあら煮であることからシガテラ中毒を疑い、検査を実施した。

#### (1) 分析方法

食品衛生検査指針<sup>9)</sup>に従い、マウス毒性試験法を実施した。

#### (2) 結果

あら煮の肉部分(160g)を検査したところ、検体の毒力は0.2MU/g以上であった。

### 4. 考察

本事例は個人が釣ってきた魚による中毒であった。このように、釣った魚や友人などからもらいうけた魚による中毒事例が多々見られる。シガテラ魚の毒性は採取場所等による個体差が大きく、外見からは毒の有無の判別は不可能である。また、不慣れな場合、可食魚種とシガテラ魚種との判別が困難であるため注意が必要である。

## 酢酸エチルによる菓子の異臭

### 1. 概要

平成14年1月10日、コンビニエンスストアで購入した洋菓子(製造者:県外)2個を摂食しようとしたところ、うち1個がシンナー様の異臭を発するのに気づいた。

### 2. 検体

- (1) 洋菓子(苦情品, シンナー臭, 開封済み, 25g)
- (2) 洋菓子(対照品, 異常臭なし, 開封済み, 16.7g)
- (3) 洋菓子(収去品, 未開封, 72.3g)
- (4) 洋菓子(収去品, 未開封, 70g)
- (5) 洋菓子(収去品, 未開封, 70g)
- (6) 洋菓子(収去品, 未開封, 70g)

### 3. 原因物質の検索

苦情品のシンナー臭から酢酸エチルを疑い、検査を

実施した。

#### (1) 検査方法

##### 1) 定性試験(GC-MS法)

試料が入っている袋に試料捕集管の針を差し込み、袋中の気体を10ml×10回採集し、捕集管内の充填剤に吸着させた。試料注入は加熱脱着方式で行った。

[試料注入量] 10ml×10

[試料注入モード] 加熱脱着方式(充填剤:ポラスポリマービーズ Tenax GC)

[カラム] DB-1301(0.25mm×60m×1μm)

[キャリアーガス] He: コンスタントプレッシャー(14.5psi)

[MS] Finnigan MAT GCQ

SCANモード(m/z=35~170)

ターゲットイオン:m/z=43(CH<sub>3</sub>CO)

[カラム昇温設定] ( )内はホールド時間

40 (10min) - 3 /min 140 (0min)-

5 /min 200 (25min)

##### 2) 定量試験(GC-FID法)

試料をエーテルで抽出後、クリーンアップ処理(Sep-Pak C18)し注入試料とした。

[試料注入量] 1μl

[試料注入モード] スプリット(1:9.5)

[カラム] CBP-1(0.22mm×50m×0.25μm)

[キャリアーガス] N<sub>2</sub>: コンスタントプレッシャー(25.0psi)

[FID] H<sub>2</sub>流量: 30.0ml/min

Air流量: 400.0ml/min

[カラム昇温設定] ( )内はホールド時間

30 (1min)- 10 /min 80 (3min)-

20 /min 250 (13min)

#### (2) 結果

##### 1) 定性試験(GC-MS法)

苦情品では、ターゲットイオン(m/z 43)がはっきりと確認された。その他の検体では同一のピークが見られたが、微量であった。

##### 2) 定量試験(GC-FID法)

苦情品 250.4 μg/g

対照品 149.3 μg/g

収去品 158.4 μg/g

収去品 150.0 μg/g

収去品 152.6 μg/g

収去品 157.4 μg/g

本試験の回収率は87.0%であった。

#### 4. 考 察

本事例の苦情品は開封後、時間が経過しており、酢酸エチルが揮発した可能性が高い。そのため、開封直後の検体内の酢酸エチル含量及び、検体を包装している袋内の気体中の酢酸エチル濃度は検査時点よりも高いと推測される。

酢酸エチルは香料として食品への添加が認められているが、使用量の基準値は設定されていない<sup>6)</sup>。一般的な食品への添加量はアイスクリーム：80～100ppm，キャンデー：150～200ppm，パン類：150～200ppm，チューインガム：1000～1500ppm，ゼラチンプリン：200ppmである<sup>7)</sup>。

#### まとめ

1. 具志川市内で発生した犬及び猫の死亡事例は殺虫剤メソミルによる中毒死であった。
2. 苦いヘチマによる食中毒事例の原因物質はククルピタシンが強く疑われたが、検出されなかった。
3. 個人が釣ってきた魚のあら煮による食中毒事例の原因物質として0.2MU/g以上のシガテラ毒が検出された。
4. 洋菓子の異臭による苦情事例では酢酸エチルが検出された。

#### 謝 辞

洋菓子からの酢酸エチル検出法について御助言をいただいた、横浜市衛生研究所の桐ヶ谷忠司博士に深謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 農薬残留分析法研究班(1995) Methomyl(メソミル)。農薬残留分析法研究班編。最新農薬の残留分析法。中央法規出版株式会社、東京、pp.416-419。
- 2) 農薬残留分析法研究班(1995) Aldicarb(アルジカルブ)。農薬残留分析法研究班編。最新農薬の残留分析法。中央法規出版株式会社、東京、pp.34-37。
- 3) 大城善昇・池間次郎・仲宗根民男・金城毅・金城永三・大城隆(1987) 苦い味のユウガオによる食中毒事例。沖縄県公害衛生研究所報、20、113-115。
- 4) 玉那覇康二・大城善昇・山城興博・城間博正・玉城宏幸(1996) ユウガオの苦味物質ククルピタシンの同定。沖縄県衛生環境研究所報、30、53-56。
- 5) 安元健(1991) シガテラ。厚生省生活衛生局監修。食品衛生検査指針理化学編、社団法人日本食品衛生協会、pp. 309-312。
- 6) 社団法人日本食品衛生学会編(2002) 食品・食品添加物等規格基準(抄)。食品衛生学雑誌、43(1)、J-24-155。
- 7) 第5版食品添加物公定書解説書編集委員(1987) 酢酸エチル。石館守三・谷村顕雄監修、第5版食品添加物公定書解説書、pp.D-336-339。