

短 報

自然毒による食中毒事例（2016年）

長岡 由香, 佐田 厚史

Food Poisoning by Natural Toxins in Yamagata Prefecture (2016)

By Yuka NAGAOKA and Atsushi SADA

2016年に山形県内で発生した自然毒による食中毒事例は10件であった。これらは、すべて植物性自然毒であり、原因としては、スイセンによる食中毒2件、ヨウシュヤマゴボウによる食中毒1件、ツキヨタケによる食中毒7件であった。

そのうち当所に調査依頼のあった事例は2件であった。この2件は、いずれもキノコの調理品を喫食し、嘔吐の症状を呈した事例である。残品について、高速液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計(LC-MS/MS)により分析した結果、いずれもツキヨタケの誤食による食中毒と判明した。

その他の8件については、残品の形態的特徴等で判定可能であったため、調査依頼がなかった。

Key Word : 食中毒, 自然毒, 植物性自然毒, ツキヨタケ, illudin S

I はじめに

自然毒による食中毒事例において、理化学的検査による究明が必要な場合は、食品安全衛生課又は管轄保健所から依頼を受け、当所で原因物質の調査を行っている。

2016年に、自然毒による食中毒は10件発生した(表1)。そのうち、植物性自然毒のツキヨタケによる食中毒2件について依頼があり、調査を実施した。これらの概要について報告する。

事例の概要は、食品安全衛生課及び保健所による調査報告からまとめた。当所で調査を行った分析条件や結果については、当所の調査報告書からまとめた。

II 事例の概要

事例1：ツキヨタケの油炒めによる食中毒

10月21日、医療機関から保健所に、キノコによる食中毒を疑う患者4人が受診した旨の連絡があった。保健所の調査によると、10月21日に山林で採

取したキノコを、同日午後5時30分頃、自宅で油炒めにして食べた後、喫食者4人全員が午後7時30分頃から嘔吐の症状を呈し、医療機関を受診した。喫食者4人、発症者4人で、そのうち入院患者は1人であった。

事例2：ツキヨタケの鍋物による食中毒

10月22日、医療機関から保健所に、キノコによる食中毒を疑う患者2人が受診した旨の連絡があった。保健所の調査によると、10月22日に山林で採取したキノコを、同日午後7時頃、自宅で鍋物にして食べた後、喫食者3人全員が午後8時頃から嘔吐の症状を呈し、そのうちの2人が医療機関を受診した。喫食者3人、発症者3人で、そのうち入院患者は2人であった。

III 材料及び方法

1 試料

事例1及び事例2は、どちらも調理済み残品1検体を均質化して試料とした。

2 標準品

ツキヨタケからメタノールエキスを作成し、これを各種クロマトグラフィーで分離精製し、illudin S を単離した¹⁾。

Illudin S を秤量し、メタノールに溶解したものを適宜希釈して標準溶液とした。

3 抽出及び精製

試料 5.0 g を量り、メタノール 50 mL を加えてホモジナイズした。これをろ過後減圧濃縮して、10%メタノール 20 mL に溶解し、メタノール 5 mL、水 5 mL でコンディショニングを行った Oasis HLB に負荷した。20%メタノール 5 mL で洗浄後、メタノール 5 mL で溶出した。これを減圧濃縮し、メタノール 1 mL に溶解して試料溶液とした。

4 分析条件

装置は、高速液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計 (LC-MS/MS) (高速液体クロマトグラフ: Agilent 社製 Agilent 1100 シリーズ、質量分析計: AB Sciex 社製 API 2000) を用いた。

LC-MS/MS 条件は既報²⁾に従った。すなわち、分析カラムは Inertsil ODS-3 (2.1 mm i.d. × 150 mm, 5 μm) を用い、カラム温度は 40°C、移動相は 5 mM ギ酸アンモニウム:メタノール (7:3)、移動相流速は 0.2 mL/min とした。イオン化法は ESI (Positive)、ターボガス温度は 450°C、試料注入量は 5 μL とした。定量用モニタリングイオンは(m/z): 265→217、確認用モニタリングイオンは(m/z): 265→201 とした。

IV 結果及び考察

本法における illudin S の定量限界は 0.28 μg/g である¹⁾。調査依頼は、illudin S が検出されるかどうかの定性試験であり、定量限界を超えた検体について、検出と判定した。

事例 1 及び事例 2 の検体について、いずれも illudin S が検出され (参考定量値 事例 1: 128.8 μg/g, 事例 2: 7.5 μg/g)、ツキヨタケの誤食による食中毒と判明した。

山形県内において、ツキヨタケによる食中毒は頻

繁に発生している。ムキタケ、ヒラタケ等の食用キノコと形態が似ていることが誤食の原因と考えられる。

2016年に、ツキヨタケによる食中毒は7件発生し、そのうちの2件について理化学的検査による調査を行った。5件は残品の形態的特徴等で判定可能であったため、調査依頼がなかった。

ツキヨタケに関しては中毒症状とそれを引き起こす illudin S の量の正確な知見は無いが、illudin S として 1 mg 以上の摂食により中毒が起こると推定されている¹⁾。

調理品の場合 illudin S は煮汁にも移行している²⁾。事例 1 の検体は油炒めであり、汁がなかったため、illudin S は具材に多く残存していたと考えられる

(参考定量値 : 128.8 μg/g)。事例 2 は鍋物であり、検体は具材のみで煮汁は入っていなかった。illudin S が検出されたが、事例 1 に比べて少ない量であった (参考定量値 : 7.5 μg/g)。これは、毒成分の一部が煮汁に移行し、具材中には少なくなったためと推定される。

食中毒原因物質究明のための理化学的検査において、検体が調理品の場合、可能であれば煮汁も共に回収することが必要と考えられる。

自然毒の食中毒は、採取者が家庭内で調理し摂食することで発生するケースが多い。しかし、2016年の自然毒食中毒事例において、販売店で購入したキノコによる食中毒が1件発生した。調理残品及び販売残品の形態的特徴からツキヨタケと判明したが、流通品の食用キノコに有毒キノコが混入した場合、被害が拡大する危険性がある。今回の事例では、販売されたのが1袋のみであったため、発症者は1家族3人であった。被害を最小限にするためにも、迅速な原因物質の究明を行うことが必要である。また、食中毒を未然に防ぐために、採取場所や市場等でツキヨタケの判別を行うことのできる簡易な方法の開発が待たれる。

V 文献

1) 笠原義正ら：LC/MS/MSによるツキヨタケおよび食中毒原因食品中の illudin S の分析，食品衛生学雑誌，50，167-172，(2009)

2) 和田章伸，笠原義正：ツキヨタケの中毒成分 illudin S の LC/MS/MS による分析，山形県衛生研究所報，43，1-5，(2010)

表 1 2016 年に発生した自然毒による食中毒事例の概要

発生	発症時間	発症者数	喫食者数	死亡者数	原因食品	症状	原因物質
3月	40分後	1	1	0	スイセンの卵とじ	吐き気，嘔吐	スイセン
4月	30分後	2	2	0	スイセンの生及びおひたし	嘔吐	スイセン
10月	2時間後	1	1	0	ヨウシュヤマゴボウの酢漬け	吐き気，嘔吐，下痢	ヨウシュヤマゴボウ
10月	1時間後	2	2	0	ツキヨタケのバター炒め	吐き気，嘔吐，下痢，腹痛	ツキヨタケ
10月	1時間後	2	2	0	ツキヨタケの味噌汁	吐き気，嘔吐	ツキヨタケ
10月	1時間後	1	1	0	ツキヨタケの煮物	吐き気，嘔吐，下痢，腹痛	ツキヨタケ
10月	1時間後	3	4	0	ツキヨタケの煮物	吐き気，嘔吐	ツキヨタケ
10月	2時間後	4	4	0	ツキヨタケの油炒め	嘔吐	ツキヨタケ ※
10月	1時間後	3	3	0	ツキヨタケの鍋物	嘔吐	ツキヨタケ ※
10月	2時間後	3	3	0	ツキヨタケの煮物	吐き気，嘔吐，下痢，腹痛	ツキヨタケ

※：検査依頼のあった事例（依頼のなかった事例は残品の形態鑑定により判定した）

短 報

**山形県に流通する農産物中の残留農薬検査結果
(平成 18 年度～平成 28 年度)**

萬年美穂子, 佐田厚史

**Survey of Pesticide Residues in Agricultural Products
in Yamagata Prefecture from April 2006 to March 2017**

By Mihoko MANNEN and Atsushi SADA

山形県内に流通する農産物等の安全性確保を目的として、当所では農産物中の残留農薬検査を実施している。今回、ポジティブリスト制度が施行された平成 18 年度から平成 28 年度までの 11 年間における残留農薬検査の実施状況及び農薬の検出状況をまとめた。総数 1,030 検体中 277 検体から延べ 472 農薬が検出された。このうち、食用ぎく、ばれいしょ、ほうれんそう、こまつなの計 4 検体から食品衛生法の残留基準値を超過する農薬が検出された。延べ農薬数からみた超過検出率は 0.003%であった。最も多く検出された農薬は殺菌剤のクレソキシムメチルで、62 検体から検出された。

Key Words : 残留農薬 pesticide residues, 農産物 agricultural products

I はじめに

当所では、県内に流通する農産物等の安全性確保を目的として、毎年度策定される山形県食品衛生監視指導計画及び県内流通農産物等残留農薬検査事業実施要領に基づき残留農薬の検査を実施している。今回、ポジティブリスト制度が施行された平成 18 年度から今年度までの 11 年間における農産物の残留農薬検査の実施状況及び農薬の検出状況をまとめたので報告する。

II 材料と方法**1 検査対象農産物**

平成 18 年度から平成 28 年度までに、県内 4 保健所の食品衛生監視員が管内の小売店舗もしくは市場から収去し当所に搬入された 28 種類の農産物 1,030 検体を検査対象とした。

2 検査対象農薬

検査対象農薬については、年度により検査項目が異なるため、検査回数にかかわらず検査を実施したすべての農薬を対象とした。203 項目の農薬 (表 1)、延べ 143,144 農薬を検査対象とした。

3 試験方法

試験は、「食品、添加物等の規格基準」¹⁾及び厚生労働省通知²⁾「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」に規定する試験法に基づき実施した。

4 装置

検査に使用した分析機器は、以下のとおりである。

- 1) ガスクロマトグラフ質量分析計
GC6890/MSD5975 (Agilent 社製)
- 2) 炎光光度検出器付ガスクロマトグラフ
GC-14A (株島津製作所製)
GC-2010Plus (株島津製作所製)
- 3) 電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ
GC6890N (Agilent 社製)
- 4) 高速液体クロマトグラフ - タンデム質量分析計
Agilent 1100 シリーズ (Agilent 社製)
API2000 (AB SCIEX 社製)

Ⅲ 結果及び考察

1 生産地別検出状況

検査を実施した 1,030 検体中 23 農産物 277 検体 (26.9%) から延べ 472 農薬 (0.33%) が検出された。生産地別の検出状況は、県内産 585 検体中 230 検体 (39.3%)、県外産 408 検体中 46 検体 (11.3%)、輸入品 37 検体中 1 検体 (2.7%) で、県内産の農産物の約 4 割から何らかの農薬が検出された。そのうち、県内産 2 検体 (0.34%)、県外産 2 検体 (0.49%) 計 4 検体から食品衛生法の残留基準値を超過する農薬が検出された (表 2)。

表 1 検査項目

1 BHC	42 キノクラミン	83 チオベンカルブ	124 ビリプロキシフェン	165 プロピコナゾール
2 γ-BHC(リンデン)	43 キャブタン	84 チフルザミド	125 ビリミノバックメチル	166 プロピザミド
3 DDT	44 キントゼン	85 テトラクロルピホス	126 ビリミホスメチル	167 プロヒドロジャスモン
4 EPN	45 クレソキシムメチル	86 テトラコナゾール	127 ビリメタニル	168 プロフェノホス
5 XMC	46 クロチアニジン	87 テトラジホン	128 ビレトリン	169 プロボキスル
6 アクリナトリン	47 クロルタールジメチル	88 テニルクロール	129 ビロキロン	170 プロマシル
7 アジンホスメチル	48 クロルピリホス	89 テブコナゾール	130 ピンクロゾリン	171 プロメトリン
8 アセトクロール	49 クロルピリホスメチル	90 テブフェンジド	131 フェナミホス	172 プロモブチド
9 アセフェート	50 クロルフェナビル	91 テブフェンピラド	132 フェナリモル	173 プロモプロピレート
10 アジクロチン及びシヘキサチン	51 クロルフェンピホス	92 テフルトリン	133 フェントロチオン	174 プロモホス
11 アトラジン	52 クロルフルアズロン	93 テフルベンズロン	134 フェノチオカルブ	175 ヘキサコナゾール
12 アニロホス	53 クロルプロファミ	94 デルタメトリン及びトラロメトリン	135 フェトリン	176 ヘキサフルムロン
13 アメトリン	54 クロルベンジレート	95 テルフトリン	136 フェノプロカルブ	177 ペナラキシル
14 アラクロール	55 クロラタロニル	96 テルブホス	137 フェンスルホチオン	178 ベノキサコール
15 アルドリリン及びディルドリン	56 酸化フェンブタスズ	97 トリアジメノール	138 フェンチオン	179 ベルメトリン
16 イソキサチオン	57 シアナジン	98 トリアジメホン	139 フェントエート	180 ベンコナゾール
17 イソプロカルブ	58 シアノホス	99 トリアソホス	140 フェンバレーレート	181 ベンシクロロン
18 イソプロチオラン	59 ジエトフェンカルブ	100 トリアレート	141 フェンコナゾール	182 ベンディメタリン
19 イプロベンホス	60 ジクロシメット	101 トリクロルホン	142 フェンプロバトリン	183 ベンフルラリン
20 イマザリル	61 ジクロフェンチオン	102 トリシクラゾール	143 フェンプロビモルフ	184 ベンフレセート
21 イミダクロプリド	62 ジクロホップメチル	103 トリブホス	144 フサライド	185 ホサロン
22 インドキサカルブ	63 ジクロラン	104 トリフルラリン	145 プタクロール	186 ホスチアゼート
23 エスプロカルブ	64 シハロトリン	105 トリプロキシストロピン	146 プタミホス	187 ホスファミドン
24 エタルフルラリン	65 シハロホップチル	106 トルクロホスメチル	147 プピリメート	188 ホスメット
25 エチオン	66 ジフェナミド	107 トルフェンピラド	148 ププロフェジン	189 ホルベット
26 エディフェンホス	67 ジフェコナゾール	108 ナプロバミド	149 フラムプロップメチル	190 マラチオン
27 エトキサゾール	68 シフルトリン	109 ニトロタールイソプロピル	150 フルアクリピリム	191 ミクロフタニル
28 エトフェンブックス	69 ジフルベンズロン	110 ノルフルラジン	151 フルキンコナゾール	192 メタミドホス
29 エトプロホス	70 シプロコナゾール	111 バクプロトラゾール	152 フルシトリネート	193 メタラキシル及びメフェノキサム
30 エンドスルファン	71 シベルメトリン	112 パラチオン	153 フルトラニル	194 メチダチオン
31 エンドリン	72 シマジン	113 パラチオンメチル	154 フルバリネート	195 メトキシクロール
32 オキサジアゾン	73 ジメタメトリン	114 ハルフェンブックス	155 フルフェノクスロン	196 メトラクロール
33 オキサジキシル	74 ジメチナミド	115 ビフェックス	156 フルミオキサジン	197 メフェナセット
34 オキシフルオルフェン	75 ジメトエート	116 ビフェトリン	157 フルリドン	198 メフェンビルジエチル
35 オトエート	76 シメトリン	117 ビベロホス	158 プレチラクロール	199 メプロニル
36 カズサホス	77 ジメビレート	118 ピラクロホス	159 プロシミドン	200 モノクロトホス
37 カフェンストロール	78 スピロキサミン	119 ピラゾホス	160 プロチオホス	201 リニユロン
38 カブタホール	79 ソキサミド	120 ピラフルフェンエチル	161 プロバクロー	202 ルフェスロン
39 カルバリル	80 ダイアジン	121 ピリダフェンチオン	162 プロバジン	203 レナシル
40 キナルホス	81 チアベンダゾール	122 ピリダベン	163 プロバニル	
41 キノキシフェン	82 チアムキサム	123 ビリブチカルブ	164 プロバルギット	

表 2 残留基準値を超過した農産物（平成 18 年度～平成 28 年度）

検査年度	検出農産物	生産地	農薬名	検査結果 (ppm)	基準値* ¹ (ppm)	適用* ²
18	食用ぎく	県内	フェンバレレート	5.61	0.50	無
19	ばれいしょ	県外	ホスチアゼート	0.041	0.03	有
23	ほうれんそう	県内	クロルフェナピル	0.14	0.01* ³	無
25	こまつな	県外	イソキサチオン	12.35	0.1	無
			テブフェンピラド	0.045	0.01* ³	無

*1 検査実施時の基準値

*2 検査実施時の農薬適用の有無

*3 一律基準

2 農産物別検出状況

農産物別では、野菜類は 16 農産物 675 検体中 12 農産物 87 検体 (12.9%)、果実類は 12 農産物 355 検体中 11 農産物 190 検体 (53.5%) から検出された。延べ農薬数からみると、野菜類は 94,049 農薬中 110 農薬 (0.12%)、果実類は 49,095 農薬中 362 農薬 (0.74%) であった。ともに果実類のほうが野菜類よりも検出率が高く、果実類は全検体の約半数から農薬が検出された。最も検出率の高かった農産物は西洋なしで、88.0%の検体 (50 検体中 44 検体) から 18 項目 91 農薬が検出された。なかには 1 検体から 5 項目の農薬が検出された検体もあった。次いでおうとうの 86.7%、りんごの 85.0%で各 63 農薬が検出された。いずれも検査部位に果皮を含む果実類から多種類の農薬が検出されており、複数の農薬を使用していることが推察された。

3 農薬別検出状況

検査対象農薬 203 項目中検出された農薬は 48 項目 (23.6%) であった。用途別の内訳は、殺虫剤 32 項目 (66.7%)、殺菌剤 16 項目 (33.3%) であり、除草剤等は検出されなかった。

最も多く検出された農薬はクレソキシムメチル (殺菌剤) の 62 検体で、西洋なし、ぶどう、

日本なし等の果実類から高頻度に検出された (表 3)。しかし、クレソキシムメチルの基準値は西洋なしと日本なしが 5 ppm、ぶどうが 15 ppm と高く、検出濃度は基準値に対して 1/1000 ~1/10 と低い結果であったため、農薬が適正に使用されていることが推測できた。

4 残留基準値を超過した農産物及び農薬

平成 18 年度から平成 28 年度に食品衛生法の残留基準値を超過して農薬が検出されたのは 4 農産物であり、いずれも野菜類であった (表 2)。食用ぎくや薬物野菜であるほうれんそうやこまつなは、結球野菜等と比較すると重量当たりの表面積が大きいいため、農薬が残留しやすいことも要因の一つと考えられた。しかし、延べ農薬数からみた超過検出率は 0.003%と低く、県内に流通している農産物における残留レベルは十分に低いものと考えられた。なお、平成 23 年度にほうれんそうから検査実施時の残留基準値である 0.01 ppm (一律基準) を超過し 0.14 ppm のクロルフェナピルが検出されたが、平成 25 年 2 月に残留基準値が 3 ppm に改正された。また、当時クロルフェナピルは農薬取締法上ほうれんそうには適用のない農薬であったが、現在はほうれんそうにも適用が拡大されている。

Ⅳ まとめ

今回、ポジティブリスト制度施行以降の当所での残留農薬検査の実施状況及び農薬の検出状況をまとめた結果、果実類のほうが野菜類よりも検出頻度が高いにもかかわらず、基準値を超過する農薬が検出されたのは野菜類のみであることがわかった。

しかし、基準値超過の割合は低く、県内に流通している農産物における残留レベルは十分に低いものと考えられた。

Ⅴ 文献

- 1) 食品，添加物等の規格基準，厚生省告示第370号，昭和34年12月28日
- 2) 食品に残留する農薬，飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について，厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知，食安発第0124001号，平成17年1月24日

表3 検出数の多い農薬（平成18年度～平成28年度）

農薬名	用途	検査検体数	検出検体数	検出された農産物名（検出検体数）
クレソキシムメチル	殺菌剤	1030	62	西洋なし(21)ぶどう(20)日本なし(13)りんご(5)食用ぎく(3)
フェンプロパトリン	殺虫剤	940	54	りんご(27)西洋なし(13)日本なし(10)かき(3)ぶどう(1)
シベルメトリン	殺虫剤	870	42	おうとう(12)西洋なし(9)ほうれんそう(8)こまつな(5)食用ぎく(2)日本なし(2) きゅうり(1)トマト(1)アスパラガス(1)りんご(1)
クロルフェナピル	殺虫剤	1030	40	ぶどう(19)きゅうり(8)こまつな(3)日本なし(3)なす(2)食用ぎく(1)かぶ(1) ほうれんそう(1)西洋なし(1)りんご(1)
プロシミドン	殺菌剤	1030	28	おうとう(10)トマト(4)すいか(4)メロン(4)きゅうり(3)キャベツ(1)なす(1)もも(1)
ピフェントリン	殺虫剤	990	24	おうとう(15)西洋なし(4)ぶどう(4)きゅうり(1)
テブコナゾール	殺菌剤	940	23	おうとう(6)西洋なし(6)ぶどう(6)かき(3)日本なし(1)もも(1)
ジフェコナゾール	殺菌剤	940	20	おうとう(9)西洋なし(6)日本なし(2)りんご(2)いちご(1)
ベルメトリン	殺虫剤	970	19	おうとう(7)こまつな(3)ぶどう(3)西洋なし(2)すもも(2)アスパラガス(1)りんご(1)
トリフロキシストロピン	殺菌剤	870	18	りんご(10)西洋なし(7)日本なし(1)
シフルトリン	殺虫剤	850	15	西洋なし(6)おうとう(3)食用ぎく(2)ぶどう(2)りんご(2)
フェンバレレート	殺虫剤	830	13	西洋なし(5)りんご(4)食用ぎく(1)日本なし(1)ぶどう(1)すもも(1)
ホスチアゼート	殺虫剤	890	12	きゅうり(4)メロン(3)ばれいしょ(2)こまつな(2)だいこん(1)
クロルピリホス	殺虫剤	1030	9	ぶどう(3)日本なし(2)すもも(2)りんご(1)西洋なし(1)
メタラキシル及びメフェノキサム	殺菌剤	1020	8	きゅうり(7)ばれいしょ(1)