

古いステンレス製やかんで調製した酸性飲料による銅の食中毒について

大分県中部保健所 ○小中 智晶、岡本 英子、甲斐 岳彦、荒金 真理子
大分県衛生環境研究センター化学担当 廣田 梓、松原 輝博
大分県南部保健所 奈須 直子

1 はじめに

令和2年7月、臼杵市内の高齢者福祉施設（以下、「A施設」という。）から当保健所に「当該施設で調製したスポーツドリンクを喫食した施設利用者が嘔吐・嘔気症状を呈している」旨の届け出があった。調査の結果、施設が古いステンレス製のやかんを用いて調製したイオンドリンクの残品から 200mg/L の銅が検出された。利用者全員の共通食はこれ以外になかったため、イオンドリンク中の銅による食中毒と断定した。当保健所では食中毒を起こす原因となった銅の由来について、検証及び再現実験を行ったのでその概要を報告する。

2 事件の調査結果

(1) 事件の概要

イオンドリンクの調製に使用したやかんは約10年前に購入したものであり、1日2回、毎日お湯を沸かし、1時間20分程度湯冷ましを入れたままにしていた。また、ごく稀にはあるが、当該やかん内で玄米茶を調製することもあった。通常、イオンドリンクを調製する際には、プラスチック容器を用いていたが、事件当日のみ、当該やかん内で直接イオンドリンクを調製した（図1）。今回イオンドリンクの調製に使用されたやかんを確認したところ、内部の側面に一部薄い黒ずみが見られたが、イオンドリンクを調製したであろう液面の高さまでは黒ずみがなくなっており、内部の黒ずみが洗浄されたような状態となっていた。また、イオンドリンクの残品が pH4 程度であったため、pH3.5 に調製したクエン酸溶液を用いて当該品のやかんで溶出試験を行ったところ、クエン酸溶液から微量の銅が検出された。

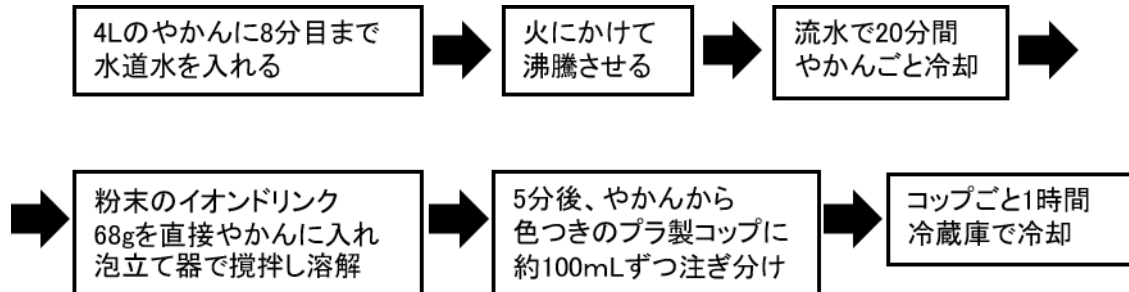


図1 A施設でのイオンドリンク調製方法

(2) イオンドリンク調製に用いたやかんについて

- 規格

材質	本体:18-8 ステンレス SUS304(鉄 69~71% クロム 18~20% ニッケル 8~10%)
	蓋:18-0 ステンレス SUS430(鉄 80% クロム 16~18%)
- 手入れ方法：洗剤等は使わず、たまにスポンジのみで内部を洗浄

(3) 粉末イオンドリンクについて

イオン濃度(mEq/L)	ナトリウムイオン 18、カリウムイオン 6、カルシウムイオン 2、 マグネシウムイオン 0.4、塩化物イオン 11、クエン酸 55、乳酸 1
--------------	---

(4) 銅の摂取と毒性について

- 急性銅中毒は約 10mg の 2 価銅イオンを摂取した場合に発生し、金属味、上部腹痛、嘔気、嘔吐、下痢などを主徴とするという報告がある。今回の事件では一人あたり約 20mg の銅イオンを摂取し、13 名中 13 名が嘔吐・嘔気等の症状を呈した。
- 水道法で規定する銅の水質基準（以下、「水質基準」という）は、1mg/L 以下である。

3 銅がイオンドリンクに混入した仮説

銅の由来を特定するため、過去に発生した金属の溶出による食中毒と比較した（表 1）。

イオンドリンクを調製したやかんの製造業者に本体の素材を確認したところ、2（2）に示したように銅は含まれていなかったため、素材由来の混入は否定された。また、新品のやかんで調製したイオンドリンク及び玄米茶中の銅を測定したが、イオンドリンクは 0.01mg/L 未満、玄米茶は 0.016mg/L でこれらが原因であることも否定された。さらにイオンドリンクを調製した際に使用した A 施設内の蛇口から水道水を採取し、それに含まれている銅の濃度も測定したが、0.06mg/L と水質基準以内だった。

表 1 過去の金属の溶出による食中毒の比較

	大分県	岡山県 ²⁾	東京都 ³⁾
容器の素材	ステンレス(SUS304)	アルミニウム	ステンレス (保温部に銅を含む)
容器 入れた飲料	やかん イオンドリンク	やかん 乳酸菌飲料	水筒 スポーツ飲料
飲料 pH	約 4(簡易測定)	約 3.5(再現実験)	3.4(再現実験)
容器に銅が含まれていたか	×	×	○
銅の由来	?	水道水由来	容器由来

東京都の事例では、容器の素材に銅が含まれていたが、アルミニウム製のやかんで調製した乳酸菌飲料中の銅が原因とされた岡山県の事例では、やかん内壁のアルミニウムと水道水中の微量の銅が置換反応を起こし、その結果、内壁に蓄積した銅が有機酸（乳酸、クエン酸等）によって溶出したと推定されていた。²⁾そこで本事例においても、水道水中の微量な銅が、やかん内壁のステンレスに含まれる鉄と置換反応を起こして、内壁に蓄積し、酸性のイオンドリンクによって銅が溶出したとの仮説を立てた。この仮説を証明するため下記のような実験を行った。

4 検証及び再現実験

【実験①】やかん内側の付着物の分析

(1) 方法

管内の 2 つの高齢者福祉施設（C 施設、M 施設）から、各々の施設で長期間使用していたステンレス製やかんを提供していただいた。また、A 施設のやかんと同じメーカーで同材質の新品やかんを対照実験に用いた。X 線分析顕微鏡で各検体の内部の付着物の元素組成を分析することにより、ステンレス製のやかんの内面に銅やその他の金属が付着しているかを確認した（表 2）。

表 2 各施設のやかんデータ一覧

検体名	施設名	購入時期	使用頻度・使用方法	ステンレスの 材質	水道水中の銅濃度 (各施設蛇口採取)
当該やかん(参考)	A施設	約 10 年前	1 日 2 回、湯沸かし程度	SUS304	0.06mg/L
やかん i	C 施設	約 15 年前	1 日 1 回以上、湯冷まし(水道水)を最長で 4 時間保管	不明	0.14mg/L
やかん ii					
やかん iii	M 施設	5~6 年前	1 日 1 回以上、湯冷まし(水道水)を作り 15 時間保管	SUS304	0.03 mg/L
やかん iv					
新品やかん	対照	R2.12.1	未使用	SUS304	—

備考・購入時期、使用頻度・使用方法は施設からの聞き取りによるもの

- ・ステンレスの材質は、やかん本体にあった刻印から確認。やかん i 及び ii は刻印がなかったため不明。
- ・各施設で使用している水道水を ICP 発光分光分析法（大分県衛生環境研究センター）で分析

(2) 結果

表 3 やかん内側の付着物の分析結果 (単位：重量%)

検体名	使用施設名	銅	鉄	クロム	ニッケル	備考
やかん i	C 施設	2.46	68.03	18.66	8.35	内部の付着物だけを削ることができないため結果に差がある。
やかん ii		55.82	9.66	3.58	0.89	
やかん iii	M 施設	57.97	9.33	3.23	1.12	
やかん iv		65.09	4.25	1.12	0.41	
新品やかん	対照	-	71.87	18.16	7.66	

(分析方法：X線分析顕微鏡（簡易定量）、分析場所：大分県産業科学技術センター)

【実験②】古いやかんによる再現実験

(1) 方法

各々の施設で通常そのやかんに入れていた液量と同じ量の水道水でやかんを満らし、A 施設と同じ方法でイオンドリンクを調製した。その後各イオンドリンクにどのくらいの濃度の銅が溶出しているかを測定した（表 4）。

調製に使用した水道水は中部保健所内の蛇口から採取し、銅の濃度は 0.04mg/L であった。

(2) 結果

表 4 再現実験の銅濃度 (mg/L)

	やかん i	やかん ii	やかん iii	やかん iv	新品やかん(対照)
イオンドリンク	4.1	21	19	12	0.041

(分析方法：JIS K 0102 5.2 硝酸による分解、JIS K 0102 52.4 ICP 発光分光分析法)

(分析場所：大分県衛生環境研究センター)

【実験③】やかんの材質（ステンレス鋼）の腐食による銅の付着実験

(1) 方法

未使用のステンレス鋼の表面には保護膜（不動態皮膜）が形成されるため、金属の置換反応が起きにくいことがわかった。そこで、意図的にステンレスを短期間で腐食させ、ステンレスに銅の付着が起こるかを検証した。手法は、ステンレス鋼を高温（約 85℃以上）かつ塩化物イオン（100mg/L 以上）の存在下において孔食（表面が局部的に点、または孔状に深く浸食される現象）が発生する報告⁴⁾を参考にした。

当該やかん本体の材質と同じステンレス板（SUS304 5cm×10cm）に塩化ナトリウム（塩化物イオン 600mg/L）を加えた、銅標準液（濃度 約 10mg/L）及び蒸留水中で約 8 時間×10 日煮沸し、その後の変化を X 線顕微鏡等で観察した。

(2) 結果

表 5 ステンレス板銅付着実験分析結果 (単位：重量%)

	銅	鉄	クロム	ニッケル	腐食(孔食)の発生
銅標準液	1.60	65.79	18.26	7.91	○
蒸留水	-	71.10	18.30	8.62	×
新品ステンレス板(対照)	-	72.75	18.12	9.03	×

(分析方法：X線分析顕微鏡（簡易定量）、分析場所：大分県産業科学技術センター)

備考 ※塩化物イオンの水質基準は 200mg/L 以下

※市内水道水中の塩化物イオン濃度は約 6mg/L

5 考察

ステンレスは一般に「さびない」とされているが、実験③の結果から、塩化物イオンを加えた溶液を用いて意図的に短期間でステンレス板を腐食させることで、ステンレス板に銅が置換反応を起こして付着することが確認できた。したがって、ステンレス製のやかんであっても、やかん内面は、水道水や塩分等に含まれる塩化物イオンによって、長い時間をかけてステンレスの保護膜が破壊され、銅が置換反応を起こしやすい状況になり、銅が内部に蓄積していくと推察された。

また、実験①及び実験②において、いずれの施設の水道水も銅は水質基準内だったにもかかわらず、各施設のやかん内部の付着物から銅が検出された。つまり、本食中毒の発生要因は、A施設特有のものではないと考えられた。さらにA施設以外の古いやかんからも、イオンドリンク中に銅が約20mg/L溶出したものがあったことから、長年使用しているやかんに有機酸（乳酸、クエン酸等）を含む飲料を入れることで銅が溶出し、食中毒が発生する危険性が高まると今回の実験から確認できた。ただし、今回の事件でイオンドリンクから検出された銅は200mg/Lであり、実験で検出された銅より約10倍高かったことについては、今後さらなる検証が必要であると推察された。

通常ほとんどの施設は、ウイルスや細菌等の食中毒に注意を払った予防法を行っているが、本事例のような化学物質による食中毒は、調理工程での思わぬ見落としによっておこりうることを知り、施設への警鐘となったとうかがえた。

6 まとめ

本事例は、銅を含まない素材のやかんから高濃度の銅が溶出したため、当初は非常に特殊な事件と捉えていた。しかし、今回の検証を通じて、どこの施設においても起こりえることがわかった。

本事例については、施設職員がイオンドリンクの袋に記載されていた「金属製の容器に保管しないように」という表示を見落とししたことが、この食中毒を起こす一端となった。今後、マスコミ等による広報も活用し、古い金属製容器を使用している可能性のある施設に対し、施設を所管する部署と連携を取りながら、通知や監視指導を通じて定期的に注意喚起を行っていきたい。

最後に、本報告にあたりご協力及びご助言をいただきました、東北大学参与 原 信義教授、大分県衛生環境研究センター化学担当の皆様、大分県産業科学技術センター 江田主幹研究員を始め関係者の方々に深謝いたします。

参考文献

- 1 糸川嘉典（編集者）、ミネラルの事典、248-262(2003)
- 2 平成22年度全国食品衛生監視員研修会研究発表会、有機酸を含む飲料の金属製容器での取扱いについて 岡山県美作保健所 岡野光利（抄録）
- 3 下井 俊子 他：東京都健康安全研究センター研究年報,60,205-211 (2009)
- 4 ASM handbook,Vol.13B"Corrosion:Materials",p.65,ASM International,(2005).