

(2) 調査・事例

- 1) ICP-MSを用いた河川水中におけるヒ素、セレン及びアンチモンに係る測定方法の検討 85
- 2) LC-MS/MSを用いた自然毒（キノコ毒）分析法の検討 89
- 3) 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事例 93

ICP-MSを用いた河川水中における ヒ素、セレン及びアンチモンに係る測定方法の検討

山村 知紗、阿部 奈望、松田 貴志

A Study for the Measuring Method of Arsenic, Selenium, and Antimony in the River Water Using ICP-MS

Chisa Yamamura, Nami Abe, Takashi Matsuda

Key Words : 誘導結合プラズマ質量分析法Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS),
水素化物発生原子吸光法Hydride generation atomic absorption spectrometry, ヒ素Arsenic

要 旨

これまで、大分県衛生環境研究センターでは、ヒ素、セレン及びアンチモンについて、水素化物発生原子吸光法（HGAAS）を用いて別個に測定を行ってきた。今回、業務の効率化を目的に、これら3元素について、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）による一斉分析の検討を行った。ヒ素について、河川及び地下水の実検体（91検体）を用いて両分析法の測定値を比較したところ、決定係数は0.959であった。セレン、アンチモンについては、標準試薬4 µg/Lを添加した模擬河川試料について、ICP-MSで測定したところ、添加回収率はそれぞれ80~91%, 87~102%であった。

はじめに

誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）は、誘導結合プラズマを利用してイオン化した試料中元素を、質量分析計で分離・検出する元素分析のための手法であり、高感度に多元素を一斉分析することができる。分析に影響を与える因子として、マトリックスによるイオン化干渉及びスペクトル干渉などがあるが、内標準法やコリジョンリアクションモードを使用することでこれらを低減できる。

水素化物発生原子吸光法（HGAAS）は試料溶液中のヒ素、セレン、アンチモン等を還元して揮発性水素化物に変換後、加熱して原子化し、その吸光度を検出する。スペクトル干渉が少なく高感度な測定が可能だが、前処理に時間と手間を要し、同時に多元素を測定することはできない。

これまで当センターでは、ヒ素、セレン、アンチモンの3元素について、HGAASを用いてそれぞれ別個に測定を行ってきた。今回、業務の効率化を目的として、河川、湖沼及び地下水の検体について、ICP-MSによる一斉分析の検討を行った。

方 法

1 試料

試料含有量が定量下限値以上であることが多いヒ素については、実試料131検体（河川84検体、湖沼

2検体、地下水45検体）を用いて両分析法の測定値を比較した。

セレン、アンチモンについては、河川試料を混合し、それぞれの標準品を1Lあたり4 µg加えた模擬水質試料を作成し（表1）、両分析法の添加回収率を求めた。

各試料には1Lあたり4 mlの硝酸を添加した。

表1 セレン、アンチモンの添加回収試験のための
模擬河川試料の調製内容

実施回	採水日時	地点名	重量%	マトリックス濃度 合計値 (mg/L)
1	2022年2月2日	潜石橋	22.8	289.1
	2022年2月2日	錦江橋	23.4	
	2022年2月2日	藤助橋	22.4	
	2022年2月2日	東河内橋	22.9	
	2022年2月2日	永世橋下流	21.7	
2	2022年4月13日	大左右橋	18.5	2469.5
	2022年4月13日	永世橋下流	20.8	
	2022年4月13日	錦江橋	21.1	
	2022年4月13日	潜石橋	20.9	
	2022年4月13日	藤助橋	18.7	
3	2022年6月8日	藤助橋	18.5	5132.5
	2022年7月27日	白杵川河口	19.6	
	2022年7月27日	新常盤橋	20.9	
	2022年7月27日	長島橋	20.8	
	2022年7月27日	栢江橋	20.2	

2 試薬及び装置

2.1 共通

ヒ素標準液（1000mg-As/L）、セレン標準液（1000mg-Se/L）、アンチモン標準液（1000mg-Sb/L）は富士フィルム和光純薬（株）製を使用した。硝酸は

有害金属測定用を用いた。水は、メルク（株）製MilliQ Integral 10EDSで精製した超純水を使用した。

2.2 HGAAS

塩酸は有害金属測定用を、硫酸は金属分析用を使用した。5 w/v%過マンガン酸カリウム溶液は排水試験用を用いた。ヨウ化カリウム及びチオ尿素は試薬特級を使用し、水素化ホウ素ナトリウムは原子吸光分析用を使用した。

加熱処理にはアサヒ理化製作所のホットプレートATF-500を、測定はサーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製の原子吸光光度計iCE3300及び水素化物発生装置HYD-100を用いた。

2.3 ICP-MS

ICP-MSの内部標準物質は、ジーエルサイエンス（株）製ICPカスタム試薬（Y, Inそれぞれ10mg/Lを含有）を使用した。前処理に用いる硝酸は微量金属測定用を使用した。加熱処理にはジーエルサイエンス（株）製の酸分解システムDigiPREP MSを、測定はサーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製のiCAP RQを使用した。測定にはコリジョン・リアクションセルを利用し、ヒ素、アンチモンはヘリウムガスを、セレンは水素ガスを使用した。スペクトル干渉の補正式は利用しなかった。マトリックス濃度の算出には、サーベイスキャンモードで測定した各元素濃度の合計値を用いた。

3 前処理

前処理は以下の方法で行った。また、水50mLに対して同様の操作を行い、得られる液を空試験液とした。

3.1 HGAAS

3.1.1 ヒ素

試料水50mLをとり、硫酸（1 + 1）1 mL及び硝酸2 mLを加え、過マンガン酸カリウム溶液を溶液が着色するまで適加後、220°Cのホットプレート上で乾固直前まで加熱した。室温まで放冷後、水10 mL、塩酸3 mL、ヨウ化カリウム溶液（200g/L）2 mL及びアスコルビン酸溶液（100g/L）0.4 mLを加え、約60分静置後、20mLまで水でメスアップし、これを測定した。

3.1.2 セレン

試料水50mLをとり、硫酸（1 + 1）1 mL及び硝酸2 mLを加え、220°Cのホットプレート上で乾固直前まで加熱した。室温まで放冷後、塩酸（1 + 1）20mLを加え、95°Cのホットプレート上で10分間加

熱した。室温まで放冷後、25mLまで水でメスアップし、これを測定した。

3.1.3 アンチモン

試料水50mLをとり、硫酸（1 + 1）1 mL及び硝酸2 mLを加え、220°Cのホットプレート上で乾固直前まで加熱した。室温まで放冷後、塩酸5 mL、0.1 mol/Lチオ尿素溶液3 mLを加え、25mLまで水でメスアップし、これを測定した。

3.2 ICP-MS

試料水50mLをとり、硝酸2.5mLを加え、110°Cで15mL未満になるまで加熱した。室温まで放冷後、50mLまで水でメスアップし、これを測定した。汽水域などのマトリックス濃度が高い試料については、10倍希釈した試料を分析に用いた。

4 方法検出限界(MDL)及び方法定量限界(MQL)の算出

MDL及びMQLは、環境省の要調査項目等調査マニュアルを参考に、下記の方法で算出した¹⁾。

MDLの算出にはヒ素、セレン、アンチモンをそれぞれ0.5µg/L含む標準液を調製後、7検体の併行試験を実施し、以下の式からMDLを求めた。

$$MDL = 2 \times s \times t(n-1, 0.05)$$

s: 繰り返し測定値の標準偏差

t(n-1, 0.05): 危険率5%、自由度n-1のt値(片側)

MQLは、MDLの算出に用いた標準偏差の10倍値とした。

結 果

1 ICP-MSとHGAASで測定した各河川のヒ素の濃度

ICP-MSとHGAASを用いて河川、湖沼、地下水の131検体についてヒ素の濃度を測定した。定量下限値の1µg/L以上であった91検体について、それぞれの分析法による結果をプロットし、1次回帰式を求めたところ、傾きは0.994、決定係数は0.959であった(図1)。91検体のうち、分析結果が1µg/L以上かつHGAASによる測定結果との差が30%以上であったものは1検体(3/2川西橋)であり、ICP-MSによる測定結果はHGAASの結果の2倍程度であった。本検体のマトリックス濃度は82.4mg/Lであった(表2)。

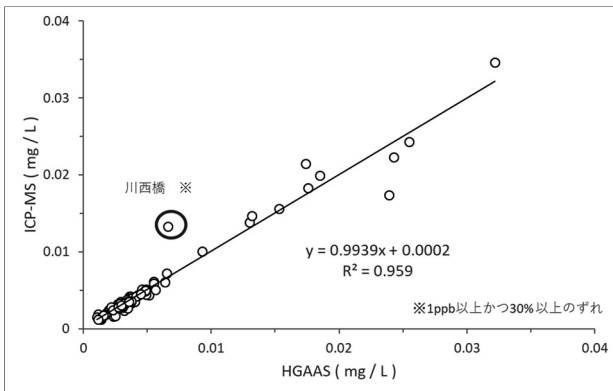


図1 HGAASとICP-MSで測定した各河川のヒ素の濃度 (mg/L) (定量下限値未満は除外)

表2 3/2川西橋における測定結果とマトリックス濃度

検体名	測定値 (mg/L)		測定値の差 (mg/L)	マトリックス濃度 (mg/L)
	HGAAS	ICP-MS (m/z:75)		
3/2 川西橋	0.0066	0.0133	0.0067	82.4

2 ICP-MSとHGAASで測定したセレン、アンチモンの添加回収率

セレン、アンチモンについて、計3回の添加回収試験を実施し、各回の平均の回収率はそれぞれICP-MSで80~91%と87~102%、HGAASで89~99%と86~103%であった(表3, 4)。

表3 ICP-MSで測定したセレン、アンチモンの添加回収率(%)

実施回	1	2	3	平均値
Se 平均回収率(%)	89	80	91	86.7
n	7	7	7	
Sb 平均回収率(%)	99	102	87	96.0
n	7	7	7	
マトリックス合計値 (mg/L)	289.1	2470	5132	

表4 HGAASで測定したセレン、アンチモンの添加回収率(%)

実施回	1	2	3	平均値
Se 平均回収率(%)	93	89	99	93.7
n	3	7	7	
Sb 平均回収率(%)	102	86	103	97.0
n	3	7	7	
マトリックス合計値 (mg/L)	289.1	2470	5132	

3 MDL及びMQLの算出

ICP-MSによるMDLはヒ素、セレン、アンチモンについてそれぞれ、0.049 μ g/L, 0.048 μ g/L, 0.043 μ g/L、MQLはヒ素、セレン、アンチモンについてそれぞれ、0.126 μ g/L, 0.123 μ g/L, 0.110 μ g/Lとなり、当センターで設定している定量下限の1 μ g/Lと比較して低い値となった(表5)。

表5 ICP-MSの方法検出限界(MDL)及び方法定量限界(MQL)

元素名	⁷⁵ As	⁷⁸ Se	¹²¹ Sb
MDL (μ g/L)	0.049	0.048	0.043
MQL (μ g/L)	0.126	0.123	0.110

考 察

河川、湖沼、地下水中のヒ素濃度について、両分析法の測定値を比較したところ、1次回帰式の傾きが0.994であり、測定値はおおむね合致する結果となった。3/2川西橋では、ICP-MSによる測定結果がHGAASの結果の2倍程度であった。本検体のマトリックス濃度は82.4mg/Lと高くなく、コリジョンリアクションモードで除去しづらい妨害元素の¹⁵⁰Nd²⁺や¹⁵⁰Sm²⁺については²⁾、それぞれ0.1 μ g/L未満であり、今回の検討では原因を特定することはできなかった。

セレン、アンチモンについて、添加回収試験を実施したところ、ICP-MSで80~91%と87~102%、HGAASで89~99%と86~103%であった。ICP-MSによるセレンの添加回収試験・第2回目については、水素ガス流量が安定していなかったことが、回収率の低下の原因として考えられた。その他の添加回収試験では、JIS K0102 52.5に記載の添加回収率の目安90~110%を概ね満たしており³⁾、ICP-MSを用いた河川水中のセレン、アンチモンの測定は問題ないと考えられた。

MDL及びMQLの算出結果と公定法で示される定量下限値の比較から、ICP-MSによるヒ素、セレン、アンチモンの測定は、要求される定量下限値を満たしていることを確認した。

試料中共存元素や結果の解釈に注意する必要があるが、本県において測定している河川、湖沼及び地下水中のヒ素、セレン、アンチモンについて、HGAASからICP-MSによる一斉分析方法へ変更が可能であり、業務の効率化に寄与するものと考えられる。

謝 辞

本調査の実施にあたり、西部保健所の安藤佐和乃主任には、データの提供やご助言とご指導を賜り、大変お世話になりました。お礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 環境省水・大気環境局水環境課, 要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)(2008)
- 2) 藤森 栄治, ICP-MSを用いる土壌試料中ヒ素及びセレンの定量分析-陽イオン交換分離による希土類元素の二価イオン干渉の除去-, BUNSEKI KAGAKU, Vol.67, No.7, pp.423-429 (2018)
- 3) JIS K0102 52.5, ICP質量分析法 (2023)

LC-MS/MSを用いた自然毒（キノコ毒）分析法の検討

廣田 梓、末永 稜典、菊本 弘樹、鷺野 美希^{*1}、長田 綾美、武田 亮^{*2}

Development of analysis method for poisons contained in poisonous mushroom by LC-MS/MS

Azusa Hirota, Ryosuke Suenaga, Hiroki Kikumoto, Miki Washino, Ayami Nagata, Ryo Takeda

Key word : 毒キノコpoisonous mushroom、ツキヨタケOmphalotus guepiniformis、イルジンS illudin S、LC-MS/MS

はじめに

毒キノコの誤食による食中毒は、全国的に毎年発生している。大分県でも過去10年で4件の食中毒事例が確認されているが、いずれも原因はツキヨタケであった。ツキヨタケはシイタケ、ヒラタケなどの食用きのここと間違えやすく、全国的にみても事件数、患者数共に1位となっている。食中毒事例発生時は、専門家によるキノコ残品の形態学的観察により原因を推定しているが、専門家不足により鑑別が難しくなっているうえ、キノコそのものが残っていない事例では原因の推定も出来ないという問題がある。このため、キノコそのものに加えて調理残品等からも化学的な手法で迅速に定性及び定量分析できる体制を整備しておく必要があると考え、本研究に取り組んだ。

材料及び方法

1 材料

1.1 試料及び試薬・標準品等

ツキヨタケは、西部保健所から搬入されたもの（祖母山及び男池で採取されたもの）を用いた。添加回収用試料は、市販のシイタケを用いた。ツキヨタケ以外の毒キノコ（ドクツルタケ、テングタケ、クサウラベニタケ、カキシメジ）は、大分きのこ協会会長村上康明氏（理学博士）の協力のもと採取したもの及び同氏より提供を受けたものを用いた。

調理残品用のおでんは、市販のおでんの素を使用した。

イルジンSの標準品は1,000µg/mLイルジンS溶液（林純薬工業株式会社製）を用いた。メタノールは残留農薬分析用、PTFE製メンブランフィルターはDISMICフィルター（13HP020AN）を用いた。ペプシンは、生化学用、ブタ胃粘膜由来（富士フィルム和光純薬株式会社製）を用いた。

1.2 標準溶液及び検量線

イルジンS溶液をメタノールで希釈したものを検量線用標準液とし、1 ng/mL~1,000ng/mLの範囲で10点の検量線を作成した。

1.3 装置及び測定条件

ツキヨタケに対する測定条件は表1のとおり。

表1 測定条件

LC条件	
装置	: Agilent社製 1260Infinity II
分析カラム	: Inertsil ODS-3(5µm, 2.1×150mm)
カラム温度	: 40°C
移動相	: (A液) 10mMギ酸アンモニウム溶液 (B液) メタノール
グラジエント条件	: %B...0(0min.-2min.) → 100(8min.-20min.) → 0(25min.-30min.)
流速	: 0.2mL/min.
注入量	: 5µL
MS条件	
装置	: AB Sciex社製 QTRAP4500
イオン化法	: ESI(+)
測定モード	: MRM
モニターイオン	
イルジンS	: 265.1→216.9(定量),201(定性)

* 1 大分県北部保健所

* 2 大分県西部保健所

2 方法

2.1 ツキヨタケからのイルジンS抽出

ツキヨタケ(祖母山で採取されたもの)について、以下の抽出操作を実施し、得られた試験溶液をLC-MS/MSにて測定した。

検体を包丁またはフードプロセッサーで細切、可能な限り均一化したものを試料とした。

試料1gにメタノール20mLを添加し、ホモジナイザーで粉碎、抽出した(10,000rpm、2分間)。その後、遠心分離(3,000rpm、5分間)し、上澄みを1mL分取し、メタノールで50mLに定容し、孔径0.2μmPTFE製メンブランフィルターでろ過したものを試験溶液とした(図1参照)。

なお、この前処理により試料溶液は、検体から1,000倍に希釈された状態となる。

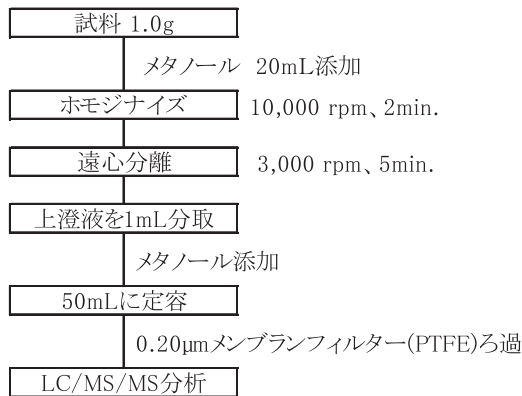


図1 操作フロー

2.2 シイタケを用いた添加回収試験

添加回収用試料としてシイタケにイルジンS溶液を加え、2.1と同様に抽出操作を実施した。

添加回収は、100μg/mL標準溶液を用いて、0.5mL添加したもの(高濃度:検体換算50μg/g)と、0.1mL添加したもの(低濃度:検体換算10μg/g)をそれぞれ、n=5で実施した。

2.3 模擬調理品及び模擬吐物からのイルジンSの抽出

ツキヨタケ(男池で採取されたもの)を用いて、模擬調理品及び模擬吐物を作製した。

ツキヨタケ1個を4等分し、うち3つをおでんに入れ、キノコがしんなりするまで10分加温して模擬調理品を作製した。検体は、調理前のツキヨタケ(4等分した残り1つ)及び調理後のツキヨタケ、調理前後のおでんの汁を用いて、2.1と同様に抽出操作を実施した(それぞれn=3で実施)。

また、模擬調理品(ツキヨタケ及び汁)について、人工胃液(塩化ナトリウム、塩酸にペプシンを加えたもの)中に37°Cで0分、30分、1時間、2時間、3時間浸した後、水酸化ナトリウムで中和した物を模擬吐物とした。2.1と同様に抽出操作を行ったものを測定した。ツキヨタケの模擬吐物は、固形物と人工胃液の上澄をそれぞれ別々に抽出して測定した。

なお、汁及び上澄は検体が液体のため、試料に添加するメタノールを1mL減らして19mLとした。

2.4 その他の毒キノコの毒成分の測定

県内で採取されたツキヨタケ以外の毒キノコについて、2.1同様に抽出操作を実施し、測定した。

その他の毒キノコの毒成分については標準品を用いず、設定した条件においてLC-MS/MSで検出できるかどうかの定性試験を実施した。

対象とした毒キノコ及び毒成分は以下のとおり。

- ・ドクツルタケ…α-アamaniチン、ファロイジン
- ・テングタケ…イボテン酸、ムシモール
- ・クサウラベニタケ…ムスカリン
- ・カキシメジ…ウスタル酸

結 果

1 ツキヨタケからのイルジンS抽出

2.1抽出方法で抽出されたイルジンSは、試料液において395ng/mL(検体換算395μg/g)であった。定量下限値は1ng/g(検体換算で1μg/g)であった。

2 シイタケを用いた添加回収試験

添加回収試験の結果は、表2のとおりであり、高濃度、低濃度ともに回収率は良好であった。

表2 添加回収試験結果

試料名	測定成分	添加量(μg)	検体濃度(μg/g)	真度(回収率)(%)	変動率
シイタケ	イルジンS	50	43.7	87.4	3.91
		10	11.5	115.4	6.60

※検体濃度及び真度はn=5の平均値

3 模擬調理品及び模擬吐物からのイルジンSの抽出

模擬調理品及び模擬吐物の測定結果を表3及び表4に示す。

イルジンSは水溶性であると言われており、調理後のツキヨタケだけでなく、汁からもイルジンSが検出された。模擬吐物においても、ツキヨタケ及び

汁からイルジンSが検出された。また、ツキヨタケの模擬吐物においては、上澄においてもイルジンSが検出されており、固形物の含まれていない吐物であっても検査できる可能性があることが確認された。

表3 調理残品測定結果

	検体濃度(μg/g)	
	ツキヨタケ	汁
調理前	455.3	0.0
調理後	152.6	52.0

※n=3平均値

表4 模擬吐物測定結果

経過時間	検体濃度(μg/g)		
	ツキヨタケ (固形)	ツキヨタケ (上澄)	汁
0分	10.6	8.9	4.1
30分	9.4	8.8	3.9
1時間	9.1	7.9	4.0
2時間	8.9	8.5	3.8
3時間	7.2	7.5	3.4

4 その他の毒キノコの毒成分の測定

カラム等の条件を検討したところ、表5及び表6に示す条件において、それぞれの毒成分と思われるピークが検出できたが、ムスカリンについては、今回検討した条件では検出されなかった。

なお、表6の測定条件においては、イルジンSも同時に検出することができた。

表5 カキシメジ測定条件

LC条件	
分析カラム	: Inertsil ODS-3(5μm, 2.1×150mm)
カラム温度	: 40℃
移動相	: (A液)0.1%ギ酸 (B液)アセトニトリル %B…40%
流速	: 0.2mL/min.
注入量	: 5μL
MS条件	
イオン化法	: ESI(-)
測定モード	: MRM
モニターイオン	
ウスタル酸	: 337.0→218.8,117.0

表6 ドクツルタケ、テングタケ測定条件

LC条件	
分析カラム	: Scherzo SS C-18(3μm, 2.0×150mm)
カラム温度	: 40℃
移動相	: (A液)0.07%酢酸 (B液)15mM酢酸アンモニウム含有メタノール
グラジエント条件	: %B…0(0min.-6min.)→100(20min.)→ 0(20.1min.-30min.)
流速	: 0.3mL/min.
注入量	: 5μL
MS条件	
イオン化法	: ESI(+)
測定モード	: MRM
モニターイオン	
α-アマニチン	: 919.4→259.0,86.0
ファロイジン	: 789.0→753.3,86.0
イボテン酸	: 159.0→113.0,115.0
ムシモール	: 114.9→97.8 115.0→68.0

考 察

ツキヨタケ及び標準品を用いた添加回収試験により、検討した前処理及び測定方法を用いて、イルジンSを迅速に定量できることが確認できた。また、ツキヨタケを用いた模擬調理品や模擬吐物についても、同様にイルジンSを検出・定量できることが確認できた。このことから、実際にツキヨタケによる食中毒事例が発生した場合に、LC-MS/MSを用いて毒成分であるイルジンSを測定することで、原因究明できる体制を構築できたと考える。

ツキヨタケそのものの測定においては、今回の前処理の方法に基づき、検体を1,000倍に希釈した試験溶液を測定し、検量線の範囲を超えるようであれば適宜希釈するのが妥当であると判断した。また、今回の検討では、1~1,000ng/mLの範囲で10点の検量線を作製したが、実際の事例においては、迅速性と定量の正確性を考慮して、検量線の範囲及び数を決定するのが良いと思われる。

ツキヨタケ以外の毒キノコについても、数種類の毒成分と思われるピークが検出されており、これらの毒キノコによる食中毒事例でも、同様に機器分析で原因究明できる可能性がある。クサウラベニタケの毒成分であるムスカリンは、今回の条件では検出できなかったため、前処理方法等も含めて、さらに検討を重ねる必要があると考えている。

謝 辞

検体採取や助言等にご協力いただきました大分

のこ会会長村上康明氏（理学博士）並びに大分県農林水産研究センター林業研究部きのこグループ山下和久主幹研究員（チームリーダー）に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 第十八改正日本薬局方 一般試験法 9. 標準品, 標準液, 試薬・試液, 計量器・用器等, 366
- 2) 福田和弘, 新居住孝, 吉本亮子: 酵素を用いた鶏肉加工品の食感改変とその機能性, 徳島県立工業技術センター研究報告10, 35-39 (2001)
- 3) 野田拓史: 毒キノコによる食中毒の検査体制の構築 (第3報), 福井県衛生環境研究センター年報, 19, 36-41 (2020)
- 4) 渡部淳, 石田恵崇, 中島克則, 長岡由香: カキシメジの毒性成分ウスタル酸の単離精製法の検討, 山形県衛生研究所報, 55, 31 (2022)

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事例

廣田 梓、森永 由加里、松原 輝博*¹

Copper food poisoning caused by an acidic beverage made in an old stainless kettle

Azusa Hirota, Yukari Morinaga, Teruhiro Matsubara

Key word : ステンレス製やかんstainless kettle、銅Copper、食中毒food poisoning

はじめに

2020年7月、大分県中部保健所管内の高齢者福祉施設（A施設）から、施設内で調製したイオン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報告があり調査したところ、唯一の共通食であるイオンドリンクの残品から高濃度の銅が検出されたため、銅による食中毒と断定したので報告する。

事例及び方法

1 事例の概要

2020年7月6日に、A施設で調製したイオンドリンクを喫食した施設利用者13名が、嘔吐、嘔気、下痢症状を発症し、A施設から保健所に連絡があり調査を開始した。

当日のイオンドリンクの調製工程は、まず、4Lのやかんに8分目まで水道水を入れ火にかけて沸騰させた後、流水で20分間やかんと冷却し、市販のイオンドリンク粉末68gを直接やかんに入れて泡立て器で攪拌・溶解、5分後プラスチック製コップに100mlずつ注ぎ分け冷蔵庫にて1時間保管していた。

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、毎日湯冷ましの調製に使用していた。普段はプラスチック容器を用いてイオンドリンクを調製しているが、事件当日のみ、やかんを使用していた。やかん内部の側面に一部薄い黒ずみが見られたが、イオンドリンク液面の高さまで黒ずみがなくなっていた。また、pH試験紙を用いて確認したイオンドリンク残品のpHは4程度であった。

2 検査対象及び方法

当該食中毒事例の原因究明のため、以下のとおり検査を実施した。

2.1 検査対象

イオンドリンクを調製したやかん（本体：SUS304（鉄69～71%、クロム18～20%、ニッケル8～10%）、蓋：SUS430（鉄80%、クロム16～18%））、イオンドリンク（ナトリウムイオン18mEq/L、カリウムイオン618mEq/L、カルシウムイオン218mEq/L、マグネシウムイオン0.418mEq/L、塩化物イオン1118mEq/L、クエン酸5518mEq/L、乳酸118mEq/L）及びA施設の水道水を検査対象とした。

2.2 イオンドリンク残品検査

2.2.1 直接測定

イオンドリンク残品を超純水で100、1,000、10,000倍希釈した試料溶液50mLに硝酸を0.375mL添加し、ICP発光分析装置により測定した。

2.2.2 酸分解（JIS K0102 5.2（塩酸又は硝酸による分解））

2.2.1と同様に超純水で希釈した試料溶液50mLを、100mLテフロンビーカーに採取し、硝酸2.5mL添加後、220°Cで加熱し15mL程度になるまで濃縮した。放冷後、超純水で50mLに定容し、ICP発光分析装置により測定した。

2.3 使用したやかんの溶出試験

食品衛生検査指針理化学編（2015）に基づき、やかん内部の溶出試験を実施した。黒ずみ部分とそれ以外の部分を比較するため、黒ずみ部分を含まない下部と黒ずみ部分を含む上部をそれぞれ検査した。

はじめに、やかん内側下部の溶出を行うため、60°Cに加温した0.5%クエン酸溶液約1Lをやかん内部

* 1 大分県環境保全課

に加え、60℃の水浴で30分静置後の溶液を下部溶出の試験溶液とした。内部の溶液を全て取り出し、再度60℃に加温した0.5%クエン酸溶液をやかん上部の黒ずみ部分が浸るまで注ぎ、60℃の水浴で30分静置後の溶液を上部溶出の試験溶液とした。それぞれの試験溶液50mLに硝酸0.375mLを加え、ICP発光分析装置により測定した。

2.4 A施設の水道水及びイオンドリンク中の銅濃度検査

A施設内水栓の水道水、給湯器の水及びイオンドリンク残品と同製品の粉末イオンドリンクを超純水で調製したものを、2.2.2と同様に処理し、ICP発光分析装置により測定した。

結 果

1 イオンドリンク残品検査

イオンドリンク残品において、200mg/Lの銅を検出した（定量下限値：0.01mg/L）。

なお、検査方法2.2.1及び2.2.2で、検出された銅の濃度に差異は見られなかった。

2 使用したやかんの溶出試験

上部1.6mg/L、下部1.4mg/Lの銅が検出された。また、上部溶出後、黒ずみ部分の色が薄くなっていたことを確認した。

なお、銅のほかに、鉄（上部：0.12mg/L、下部：0.17mg/L）及び亜鉛（上部：0.30mg/L、下部：0.47mg/L）が検出されたが、いずれも水道法で規定する水質基準（以下、「水質基準」）における基準値（鉄：0.3mg/L、亜鉛：1.0mg/L）以下であった。

3 A施設の水道水及びイオンドリンク中の銅濃度検査

水栓の水道水から0.04~0.21mg/L、給湯器の水

から0.85mg/Lの銅が検出された。水質基準における銅の基準値は1.0mg/L以下であり、それを超えるものはなかった。また、超純水で調製したイオンドリンクからは、銅は検出されなかった。

考 察

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。¹⁾

本事例では、イオンドリンク残品から200mg/Lの銅が検出されたことから、銅及びその化合物の一人当たりの推定摂取量は約20mgとなる。このため、喫食者13名全員が嘔吐・嘔気等の症状を呈したものと考えられた。

しかし、イオンドリンクの調製に用いたやかんやイオンドリンクの原材料に銅は含まれておらず、A施設内の水道水の銅濃度も水質基準以内だったことから、これらが原因であることは考えられなかった。

このため、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可能性が考えられた。

お わ り に

本報告は、食品衛生研究第71巻第11号（2021年11月号、公益社団法人日本食品衛生協会）に報告した内容を引用しています。

謝 辞

本調査にあたりご協力いただきました管轄保健所の関係職員の皆様に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 糸川嘉典（編集者）、ミネラルの事典、248-262（2003）