

キノコに起因する中毒事例

矢崎 廣久, 加瀬 信明, 福島 悦子, 高橋 治男
海保 郁男, 竹田 雅一¹⁾, 吹春 俊光²⁾

Incidents of Mushroom Poisoning in Chiba Prefecture

Hirohisa YAZAKI, Nobuaki KASE, Etsuko FUKUSHIMA,
Haruo TAKAHASHI, Ikuo KAIHO, Masaichi TAKEDA¹⁾
and Toshimitsu FUKIHARU²⁾

Summary

For determining the causes of mushroom poisoning incidents in Chiba prefecture, classification of the mushroom species and chemical examination were investigated. These poisonous mushrooms were mistaken for edible types by beginner mushroom hunters and were caused by gastrointestinal irritation symptoms.

Thin layer chromatography (TLC), high performance liquid chromatography (HPLC) and microscopic observation were applied to the determination for the cooked samples or food stuffs of patients. The resulting causes were putrefactive *Tricholoma matsutake*(Matsutake) formed allergic amines from decomposed amino acid, *Lampteromyces japonicus* (Tsukiyotake) contained illudin S (lampterol), and *Pholiota squarrosa* (Sugitake) also unknown Toxic substance.

I はじめに

きわめて豊かな山野に囲まれている我が国では、古来よりキノコを経験的に食用と有毒タイプとに分類し、季節の重要な味覚として楽しんできた。また、最近は自然食指向の増加に伴い、野草・キノコなどの採取ブームも加わった為か、毒キノコによる中毒事故は変わらず後を断たない。国内で毒性が確認されているものは30種前後といわれてきたが、文献によっては150種もの記載³⁾が見られる。事故の発生は長年にわたり、件数、患者数ともに甲信越以北域が大方の部分²⁾を占めている。

従来、千葉県におけるキノコ食中毒は例が稀少とされていたが、いずれも10月にキノコに起因した中毒が発生し、患者らが緊急入院する事例を経験した。いずれの事例も他府県にて入手又は採取して自宅で調理し、喫食後に中毒症状を呈しているところが共通した点である。その際、県内の管轄保健所が入手した患者の調理残品あるいは食材について、形態的及び理化学的な調査を進め、原因物質の究明を行ったので、以下その概要について報告する。

II 松茸による中毒事例及び原因調査

1. 患者の発生状況

平成8年10月、三重県に単身赴任の父親が地元農家から松茸を5本入手、次の日に野田保健所管内に在住の家族へ2本発送する。翌日の夕方、妻が荷を開封してみると、1本は正常だが他の1本は基部に白カビ様物質が着生していた。同夜、正常な方を息子と二人で焼いて食べたが、問題はなかった。

その翌日夜、残る1本の表面を削いでカビ様物を除き、茶碗蒸し、吸い物及び松茸ご飯のメニューを調理し、まず妻が吸い物を食べた後、若干具合が悪くなり嘔吐した。約4時間後、帰宅した息子と2人で30分程かけて再度これらを喫食したところ、その直後に主婦はひどい嘔吐、下痢を、また息子は嘔吐主体の症状が起きたので救急病院で手当てを受けた。病院はキノコが共通食と見て、経口腸管洗浄剤を使用し治療した。翌日に2人は回復したが、保健所に調査依頼がなされたため、衛生研究所が原因調査に加わった。

2. 調査方法

1) 供試試料

残っていた調理済み検査は茶碗蒸し、吸い物、松茸ご飯の3点で、この一部が搬入されたので、これらを用いて原因食の鑑定と原因物質に関する種々の調査を行うこととした。

2) 試験方法

① 形態学的な鑑定及び官能試験：各調理試料からキノコ切片を取出し、また偶然に残されていた父親の撮影したキノコの写真から形態学的な鑑定と、さらに臭い等、官能試験による識別も試みた。

② カエルによる生理活性試験：アフリカツメガエルは2種類の試料抽出液にそれぞれ2匹づつ、ポジティブコントロール(1%硫酸銅溶液)に1匹、そしてコントロール用の水溶液に1匹の計6匹を絶食状態とした後、試料抽出溶液を与え原因物質の生理活性試験³⁾を行った。すなわち、松茸ご飯は既に入手の時点で腐敗臭がしたため、これを除く2種類の調理品のみを対象とした。抽出法は理化学試験の試料溶液と同じ方法を用いたが、抽出溶媒の影響を取り除くため、最終行程はエバポレーターにより臭いが無くなるまで減圧濃縮を行った。そして、ビニール製注入管を付けたカテーテルを用いて経口投与後、嘔吐作用等を調べる目的で比較観察を行った。

③ 理化学的試験：各試料をキノコ切片と他のものとに分別し、細切片とした後、アルコール・水を加えホモジナイザー抽出、遠沈、

1) 柏保健所

2) 千葉県中央博物館

(2000年11月10日受理)

精製・濾過し、アルコール分を減圧除去したものから動物試験用の溶液を一部除き、残った分を少量のメタノールに溶解して分析用試験溶液とした。この液を用いて、薄層クロマトグラフィー(TLC)及び高速液体クロマトグラフィー(HPLC)によりアミノ酸分解アミン類をチェックした。なお、この場合の分析は「衛生試験法注解」のヒスタミン及び不揮発性腐敗アミンの項⁹⁾に記載の条件に準じて行った。

3. 結果及び考察

官能試験、肉眼及び組織学的観察で、各検食ともキノコ臭はするが松茸の香りは既に無かった。切片の観察、細部の特徴、調理前の写真像から、このキノコは松茸 [*Tricholoma matsutake* (S. Ito & Imai)Sing.] と決定された。なお、後日に関西赴任の父親が保存していた残りのキノコも入手して確認した。

カエルに調理品キノコの断片から取出した抽出液を経口投与した結果、短時間内にもがき始め、約2時間程度で腹部が膨満し、その後嘔吐様の症状を示す個体も現れ、3~6時間後には刺激を加えても、コントロール群以外の個体はほとんど動けない状態であった。これらの内容から、キノコ中には何らかの原因物質が存在することが示唆された。また、嘔吐を示さない動物として知られるネズミ類ではなく、カエルを用いたことで中毒患者の主要な症状を再現することができた。

理化学試験では、従来、問題を起こしたことのあるアミノ酸分解アミン(不揮発性腐敗アミン)の主なものとして、ヒスタミン(His)、チラミン(Tyr)、カダベリン(Cad)、スベルミジン(Spd)、プトレシン(Put)などを取り上げ、各試料ごとに展開溶媒を変えた3種類のTLCで展開し、呈色試薬で発色させて標準品と比較を行った。その結果、図1のようにCadをはじめ5種類以上の不揮発性アミン類似物質が検出された。井上らは松茸による中毒はHisとフェネチルアミンの相乗作用により生じ、さらに、毒性の松茸から分離した*Citrobacter ballerup*の菌株と同様な毒性を再現したと報告^{5,7)}しているが、今回の試料からHisは全く検出されなかった。これはODS系、移動相アセトニトリル・水、蛍光検出器付HPLC⁹⁾においても同様な結果が得られている。

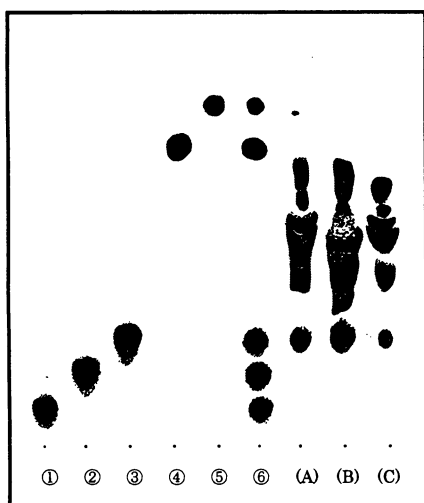


Fig.1 TLC chromatogram of putrefied amines and cooked *Tricholoma matsutake*

Plate : Merck silicagel 60, Color reagent : Ninhydrin sol.
Developing solvent : $\text{CHCl}_3\text{-MeOH-NH}_4\text{OH}$ (2+4+3)
Standard ①Spd, ②Put, ③Cad, ④His, ⑤Tyr, ⑥Mixture
Sample (A)Tyawan-mushi, (B)Suimono-soup, (C)Matsutake boil rice

しかしながら、患者は食後わずか数分で急性症状の発現があり、またキノコに微生物様物質の着生が見られていることから、原因は毒キノコによるものではなく、キノコの味の素となっている多量のアミノ酸に何らかの微生物的変敗作用が働いて松茸中のアミノ酸分解⁹⁾が起こり、生成したCadをはじめ数種の不揮発性腐敗アミン類が喫食者にアレルギー様の中毒症状を生じたものと推察される。この場合、アレルギー様症状の重さは個人の体質的な特異性がかなり影響するといわれ、診察医師の情報によると今回の患者はアレルギー体質だったことも判明している。

III ツキヨタケによる食中毒事例

1. 患者の発生状況

習志野保健所管内で平成9年10月、キノコを食べた家族3名に中毒症状が発生した。群馬県へ登山に出掛けた夫婦が山小屋に宿泊した帰りの山中で、倒木に群生しているキノコをシタケと間違えて9本ほど採取、持ち帰って家族で夕食時に焼いて食べたところ、1時間くらい経って吐き気、嘔吐の症状があり、4~5時間後の深夜になっても治まらないため、救急車で救急医療センターに運ばれ、胃洗浄などの手当てを受けた。診察した医師から通報を受けた保健所は調理残品の破片を採取し、品種鑑定を県中央博物館へ、また有毒成分を特定するため衛生研究所に分析調査の依頼を行った。

2. 調査方法

1) 供試試料

調理残品として入手した試料は、生のキノコのツボ部分1個(根元から約2cm, 3g)、並びに吐物を拭った物と称するテッシュ紙が2塊あり、冷凍されていた。したがって、この根元部分は品種鑑定を済ませた後に分析用として搬送されてきた。

2) 試験方法

① 形態学的な鑑定：中央博物館で実施し、品名を判定した。
② キノコ呈色反応を利用した鑑別：根元ツボ部分の断面切片を作成し、かなり濃い硫酸にバニリンを溶解した硫酸バニリン試液、並びにグアヤク脂をエタノール溶液に溶かしたグアヤクチキを数滴塗布して、前者は塗布直後に、後者は反応5分後に呈色を観察して判定⁹⁾する。

③ 理化学的試験：キノコのツボ部分を細切、温メタノールを加え乳鉢で良くすりつぶしペースト状とした後、メタノールによる抽出を数回繰返し、合わせた抽出液を濾過、脱色精製、脱水及び減圧濃縮し、少量のメタノールを加えて試料溶液とした。これを逆相系ODSカラムによるHPLC分析にかけ、山形県衛生研究所より入手したツキヨタケのメタノール標準エキスと、以下の条件⁹⁾で比較確認を行った。

(HPLC測定条件)

カラム : Wakosil-II 5C18RS(4.6φ×15)

移動相 : メタノール-水 (3+7)

検出波長 : 235 nm

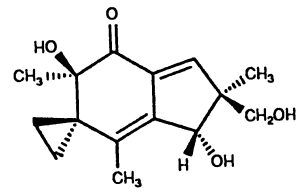
3. 結果及び考察

本品は鑑定の結果、ツキヨタケ [*Lampteromyces japonicus* (Kawam.)Sing.] とされたが、官能試験による臭いは余り無くて、中毒の潜伏時間は1~数時間と短く、吐き気、嘔吐を主体とする

キノコに起因する中毒事例

症状などの臨床項目は本菌の記述と良く符合¹⁰⁾する。文献の記載¹¹⁾によれば、本品は柄の表面が茶褐色で内部の肉は白っぽい、根元付近の中心は暗紫～黒紫色のシミを有するので、ヒラタケ、シイタケ、ムキタケなどの類似キノコと鑑定判別を行う際のポイントとなる。しかし、大きな特徴とされる紫外線照射下のランプトフラビンにペントフラシル基が付いた発光体に基づく発光¹²⁾は、この成分がヒダ部のみに限られるため、残念ながら今回の根元部分からは認められなかった。

キノコの呈色反応による鑑別は、目視による形態法のみでは判別が困難な類似菌について、主として専門家以外の者が簡便迅速に判断する手法として用いられてきた。反応の結果、試料切片は硫酸バニリン及びグアヤクチンキともに反応性は無く、これは本菌を鑑別する際の化学的特徴となっている。



$C_{15}H_{20}O_4$

Mol. wt 264.33

Illudin S; Lampterol

Fig.2 Structure of Illudin S (Lampterol)

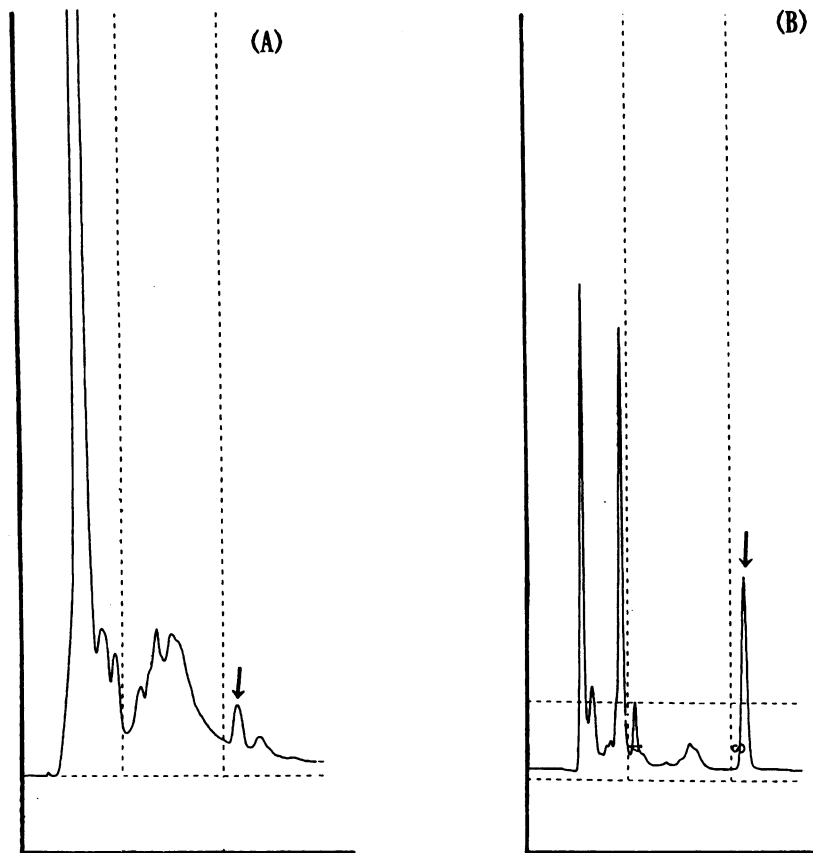


Fig.3 HPLC chromatogram of *Lampteromyces japonicus*
 Column : Wakosil- II 5C₁₈RS
 Mobile Phase : MeOH-H₂O (3+7), W.L : 235nm
 (A) Extract of Yamagata prefecture
 (B) Sample extract of Chiba prefecture
 ↓ Peak of illudin S

理化学試験として、試料溶液をHPLC分析したところ、図2及び3のようにツキヨタケの有毒成分である illudin S(ランペテロール) が認められ^{3,13)}、別途入手した本菌の標準抽出エキスと比較測定した結果、ピーク及びUVスペクトルとも一致した。なお、吐物と称するティッシュ紙は胃酸の臭いはするものの、成分は含まれておらず、参考になる知見は得られなかった。

以上のことから、今回の中毒はツキヨタケを原因食とし、原因物質は illudin S 及びその他の有毒成分によるものと判明した。

本菌の潜伏時間は30分～3時間、平均1時間半といわれ、発症時間から見ても典型的な事例に該当する。また、この毒は油性の特性があり、調理の際に汁物メニューであれば軽度で済むが、脂質を含む肉類との組合せや油炒めなどを行うと毒吸収が促進され重症になるケースが多いこと、また、加熱及び乾燥にも強い¹⁰⁾ので、本中毒例に見られるように、焼いて喫食しても減毒化はなされていない。

IV スギタケによる食中毒事例

1. 患者の発生状況

平成11年10月、大手旅行会社のツアーで栃木県の奥日光湖畔を歩いていた市川保健所管内に在住の男性が、柳の古木にキノコを見つけた。本人もかなりの知識を持ち、また、ツアーコンダクターの助言もあったため、家に持ち帰って1週間後の朝食時に家族3人で豚肉、キャベツ、ナスと共にキノコ炒めにして、10個づつ程食べた。数時間後に、全員が寒気、吐き気、嘔吐を数回繰り返す症状となったので、まず近隣の病院に掛かり、さらに救急入院可能な別の病院に転院し、点滴等の治療を受け、翌日退院した。

2. 調査方法

1) 供試試料

入手した試料は、4cm前後の油炒めにしたキノコ6片で、患者として手当を受けた妻と娘が原因食ではないかと担当医師のところに持ち込んだものである。

2) 試験方法

① 形態学的な鑑定：中央博物館で実施し、品名を判定した。

② 文献等による調査及び化学試験：キノコに関する図鑑や成書について調査し、今回の中毒の原因を検索する参考とした。また、油炒めのキノコから油分を石油エーテルで抽出し、溶媒留去して油分だけ分離する操作を行うとともに、本菌の成分分析の可能性も探ることとした。

3. 結果及び考察

本試料の官能試験では炒め調理による油臭があり、きのこ全体が油で覆われていた。分離した油分については品名を特定しなかったが、植物性の食用半乾性油で問題は見られなかった。

本品は形態学的にはスギタケ属であり、切片の検鏡観察で傘にはささくれ状鱗片があり、上表皮層にゼラチン化は見られないので粘性は無く、胞子は6~7 μ mで表面が平滑、楕円形~円錐形であった。水酸化カリウム液により黄金色に染まる不定形の内容物(クリソシスチジア)が多数観察されるなどの特徴¹³⁾から、このキノコは「スギタケ *Pholiota squarrosa* (Müll.:Fr.)Kummer」と決定した。これを採取した本人は、図鑑等の知識及び経験からスギタケモドキと確信していた様だが、本菌はそれより毒性を持つタイプで、さらに腹痛、下痢等を起こし易いものであった。現在のところ本菌の有毒物質は不明¹⁾とされており、化学分析による特定は困難であった。

スギタケ属の仲間にはチャナメツムタケ、ナメコなどの典型的な食用菌が知られる一方、本菌のような胃腸障害を起こす有毒キノコも存在する。今回の患者のように、キノコに対するある程度の知識を有し、スギタケモドキと鑑定した上で食材に用い中毒した例も珍しいが、スギタケ属には類似する菌が多く、その区別にはかなりの専門性も不可欠であり、また、不確実な過信が事故を招く。

最近の書物ではスギタケ及びスギタケモドキは毒きのこに分類されているが、一昔前の成書や図鑑ではスギタケ及びスギタケモドキは食用キノコになっていて、「人によっては腹痛、下痢等の中毒を起こすことがあり、注意が必要」などの付記がある^{11,12)}程度であった。ところが、本菌は西欧では古くから毒キノコと位置づ

けられ、腹痛、下痢、嘔吐、消化不良を起こし、特にアルコール類と一緒に飲食すると症状が重くなる例¹⁾も知られている。

今回、患者3名とも、10個程度を喫食したようであるが、本菌については体調や個人差が大きく影響すると言われ、症状の程度が各人で異なっているのはその為と考えられる。

V 結語

秋の味覚として親しまれているキノコもひとつ誤ると、生命又は身体に関わる事故となりかねない。この種の中毒は厚生省の食中毒統計を基にした調査¹⁵⁾によると、1989-1998年までの最近10年間の平均値で、年間の届出事件数は47~48件、患者数200名、死者1.6名と一向に減る気配もない。これまで当所が扱った本県における事例の特徴は、他府県で入手したいわゆる「持ち込み事故」によるものであり、山岳地帯を抱える地域¹⁶⁾とは趣を異にする。

事故原因としては、相変わらずキノコに対する知識、経験の無さが挙げられ、形態学的に食用キノコに類似した毒キノコの鑑別誤認が特に問題となっている。類似菌の鑑別は細部に及ぶ詳細な知見をふまえた専門的な手法が必要であり、専門家のアドバイスが必須であるが、自信の持てないものは口にしないことが何よりも肝要である。さらに、本調査でも明らかのように、やや古い松茸やシイタケの変敗事故についても住民への啓発が欠かせないが、スギタケに見られるような書籍類の不適切な記述による中毒は、かなり道義的な問題をも含んでいるように思われる。

近年では、マジックマッシュルームに見られる合法ドラッグ、キノコと共に摂取される薬品や食品との薬害事故の可能性など、現代社会が抱える悩みも懸念されるところである。

謝辞

本稿を終えるにあたり、貴重な御助言を頂きました長野県衛生公害研究所 山浦由郎部長、貴重なサンプルエキスをご提供くださいました山形県衛生研究所 笠原義正氏、並びに現場調査及び試料採取に御尽力された各保健所の食品衛生担当の各位に深謝いたします。

VI 文献

- 1) 小山昇平：日本の毒キノコ150種，32，92，ほおずき書籍，長野，1992。
- 2) 内藤裕史：中毒百科，293-294，南江堂，東京，1991。
- 3) 笠原義正，板垣昭浩，久間木國男，片桐進：ツキヨタケの胃腸管毒性及び塩蔵による減毒，食衛誌，37(1)，1-7，1996。
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，287-292，金原出版，東京，1990。
- 5) 井上伊造：松茸に関する生化学的研究(第10報)，栄養と食糧，17(3)，4-12，1963。
- 6) 同上(第12報)，20(3)，234-238，1967。
- 7) 同上(第13報)，23(8)，20-24，1970。
- 8) 大木正行，吉川進，三浦則夫，山浦由郎：キノコの呈色反

キノコに起因する中毒事例

- 応による毒キノコの理化学的鑑別法について, 食品衛生研究, 36(1), 95-98, 1986.
- 9) 水野 卓, 川合正充:キノコの化学・生化学, 134-137, 学会出版センター, 東京, 1992.
- 10) 大木正行, 山浦由郎:カキシメジ, クサウラベニタケ, ツキヨタケによるきのこ中毒の特徴と相違, 食品衛生研究, 43(8), 20-24, 1970.
- 11) 今関六也, 本郷次雄:原色日本新菌類図鑑(1), 64及び203-206, 保育社, 大阪, 1987.
- 12) Isobe M.,Uyakui D.,Goto T.:*Lampteromyces* Bioluminescence -2 Lampteroflavin, A Light Emitter in the Luminous Mus-Hroom, *L. japonicus*, Tetrahedron, 29(10), 1169-1172, 1988.
- 13) Nakanisi K., Ohashi M., Tada M., Yamada I.: IlludinS (Lampterol), Tetrahedron, 21, 1231-1246, 1965.
- 14) 今関六也, 大谷吉雄, 本郷次雄:山溪カラー名鑑「日本のきのこ」, 230, 山と溪谷社, 東京, 1988.
- 15) 一戸正勝:キノコ中毒および有毒植物による食中毒について, カビ毒研究連絡会講演要旨, 神奈川, 2000.
- 16) 山浦由郎, 中村和夫, 石原祐治:長野県で発生したきのこ中毒の記述統計, 食衛誌, 38(2), 110-115, 1997.