

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

事件の概要

【事件の端緒】

- 令和2年7月6日（月）14時30分頃、管内の福祉施設から保健所に

**「当施設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」**

旨の届出があり、調査を開始した。

※イオンドリンクとは、水分や電解質を補給するための酸性飲料です。

事件の概要

1 原因施設：高齢者福祉施設（A施設）

2 患者等の状況

(1) 摂食年月日：令和2年7月6日（月） 午前10時20分頃

(2) 初発日時：令和2年7月6日（月） 午前11時30分頃

(3) 摂食者数：13名

(4) 患者数：1グループ 13名（77歳～96歳）

	～30 歳代	40 歳代	50 歳代	60 歳代	70 歳代	80 歳代	90 歳代	合計
男	0	0	0	0	1	1	0	2
女	0	0	0	0	1	7	3	11
計	0	0	0	0	2	8	3	13

※13名が施設医師の手当てを受け、重症・入院者なし

(5) 主な症状：吐き気、嘔吐、下痢

3

事件の概要

3 原因食品：当日にA施設で調製したイオンドリンク

4 病因物質：銅

（ドリンク（残品）から200 mg/L の銅を検出、
使用したやかんからも微量検出）

**調査の結果、A施設が調製した自家製
イオンドリンクから銅が検出**



銅による食中毒と断定

4

食中毒事件の調査結果

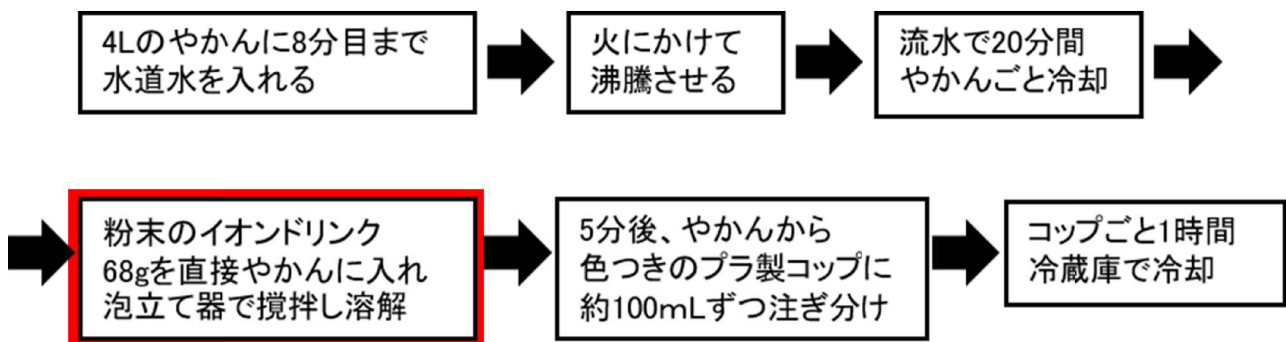
【使用したやかん】

- 購入時期：約10年前
- 使用方法：1日2回、湯沸かし程度（1時間20分程度入れたまま放置）、ごくまれに玄米茶を調製



5

イオンドリンクの調製方法



事件当日のみ、やかんで直接調製

（通常はプラスチック容器で調製）

6

やかん及び粉末イオンドリンクの調査結果

イオンドリンク調製に用いたやかん

- 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

粉末イオンドリンク

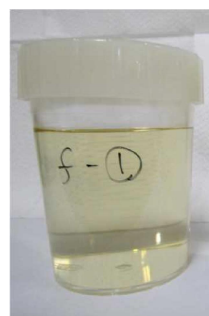
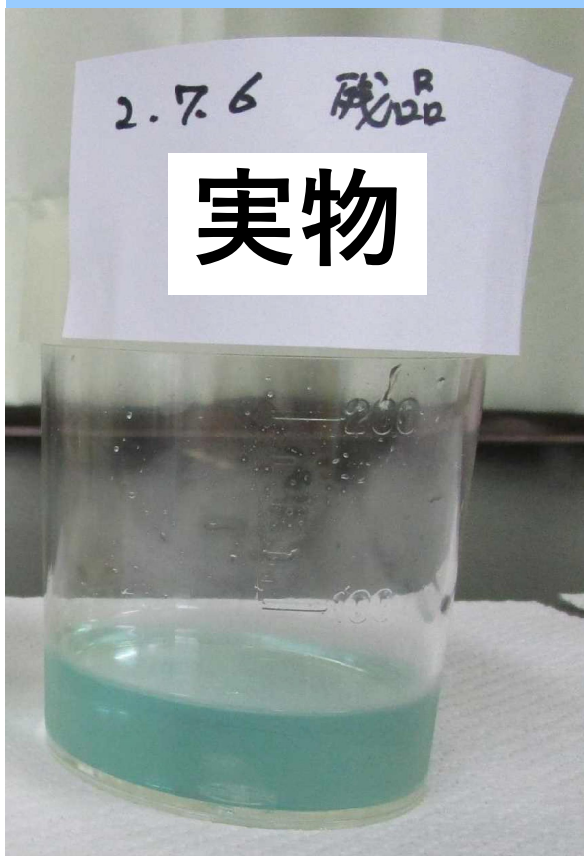
- イオン濃度(mEq/L)

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

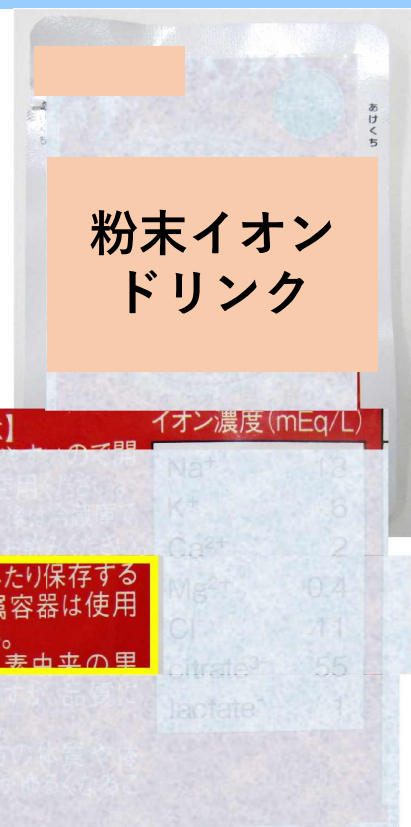
いずれも銅を含まず

7

イオンドリンク



(本来の色)



8

銅の摂取と毒性について

急性銅中毒

- 約10mgの2価銅イオンを摂取した場合に発生。
- 金属味、上部腹痛、嘔気、嘔吐、下痢などを主徴とする。

出典：糸川嘉典（編集者）、ミネラルの事典

本県事例

- 銅及びその化合物の推定摂取量：約20mg
- 13名中13名が嘔吐・嘔気等の症状

参考

- 水道法で規定する銅の水質基準：1mg/L以下

9

過去の金属の溶出による食中毒の比較

	大分県	岡山県	東京都
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

銅の由来を分析

- やかんの素材に銅は含まれていない
- イオンドリンク中の銅濃度→<0.01mg/L（定量下限値以下）
- 施設内水道水中の銅濃度→0.06mg/L（水質基準値以内）
- 水道水で調製した玄米茶中の銅濃度→0.016mg/L（参考）

銅混入の仮説

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



酸性のイオンドリンクによって銅が溶出

過去の銅による食中毒事例の中で、岡山県で発生した事例（※）を参考に検証及び再現実験を行った。

※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¹¹（抄録）

置換反応とは

イオン化傾向：鉄 > 銅

カリウム	～	アルミニウム	亜鉛	鉄	～	(水素)	銅	～	金
------	---	--------	----	---	---	------	---	---	---

イオン化傾向の大きい金属をイオン化傾向の小さな金属イオンを含む水溶液に浸せきしたとき、イオン化傾向の小さい金属が析出する現象を、置換反応という。

検証及び再現実験

- **【実験①】 やかん内側の付着物の分析**
目的：やかんの内面に銅やその他の金属が付着しているか確認する。
- **【実験②】 古いやかんによる再現実験**
目的：A施設と同じ手順でイオンドリンクを調製した時に銅が溶出するかを確認する。
- **【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**
目的：ステンレス鋼に銅が付着するか検証する。

13

検証及び再現実験に使用した検体

- ・管内2つの高齢者福祉施設から長年使用していたやかんの提供を受けた。
- ・A施設からは検証及び再現実験に使用できるやかんが得られなかった。

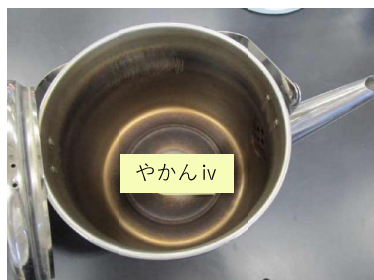
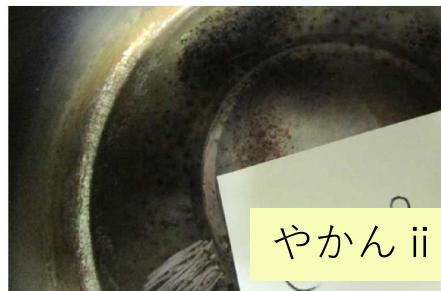
検体名	施設名	購入時期	使用頻度・使用方法	ステンレスの材質	水道水中の銅濃度 (各施設蛇口採取)
当該やかん (参考)	A施設	約10年前	1日2回、湯沸かし程度	SUS304	0.06mg/L
やかん i	C施設	約15年前	1日1回以上、湯冷まし (水道水)を作り 最長で4時間保管	不明	0.14mg/L
やかん ii					
やかん iii	M施設	5～6年前	1日1回以上、湯冷まし (水道水)を作り 15時間保管	SUS304	0.03mg/L
やかん iv					
新品やかん	対照	R2.12.1	未使用	SUS304	—

－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。
- ・新品やかんはA施設のやかんと同じメーカーで同材質のもの。
- ・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。

14

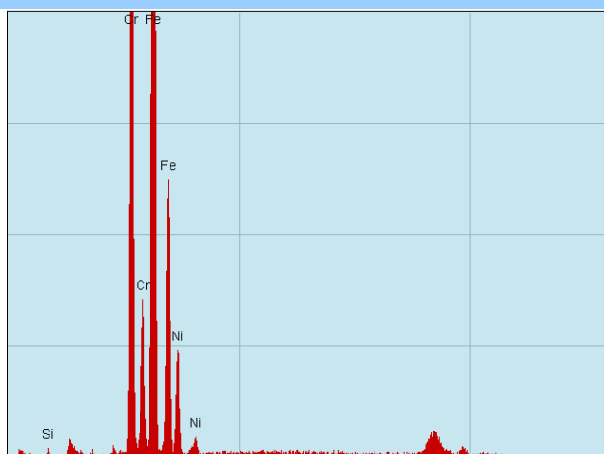
実験① やかん内側の付着物の分析



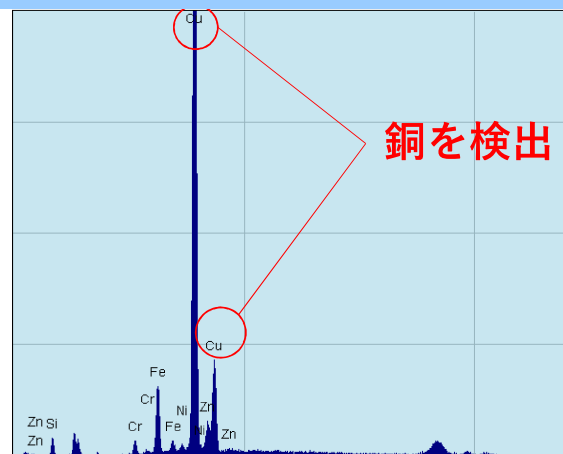
X線分析顕微鏡で各検体の内部の付着物の元素組成を分析することにより、ステンレス製のやかんの内面に銅やその他の金属が付着しているかを確認した。

15

実験① やかん内側の付着物の分析



対照やかん結果



やかん iv 結果



対照はやかん本体を削ったもの



16

実験① やかん内側の付着物の分析

付着物の分析結果

(単位：重量%)

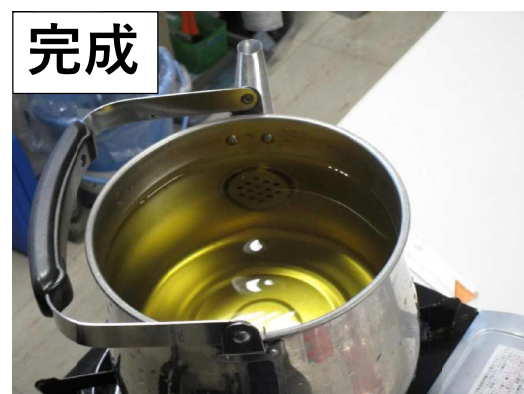
検体名	使用施設名	銅	鉄	クロム	ニッケル	備考
やかん i	C施設	2.46	68.03	18.66	8.35	内部の付着物だけを削ることができないため結果に差がある。
やかん ii		55.82	9.66	3.58	0.89	
やかん iii	M施設	57.97	9.33	3.23	1.12	
やかん iv		65.09	4.25	1.12	0.41	
新品やかん	対照	-	71.87	18.16	7.66	

(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)

2施設ともにやかん付着物から銅を検出

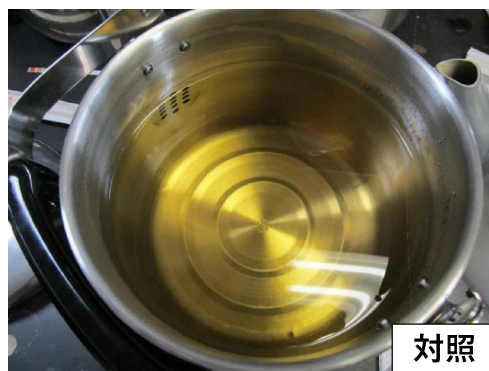
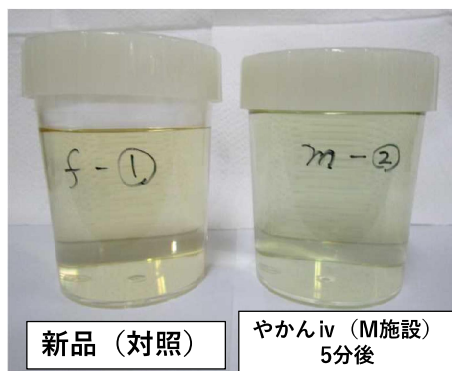
17

実験② 古いやかんによる再現実験



18

実験② 古いやかんによる再現実験



M施設 (やかん iv)



投入直後

20分後

2時間後

19

実験② 古いやかんによる再現実験

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

4.1～21mg/Lの銅が検出

【参考】 やかん iii 60分後→**44mg/L**
 やかん iv 90分後→**51mg/L**

※調製に使用した水道水は保健所内の蛇口から採取し、銅の濃度は0.04mg/L

(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

●実験概要

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。



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。



●実験手法

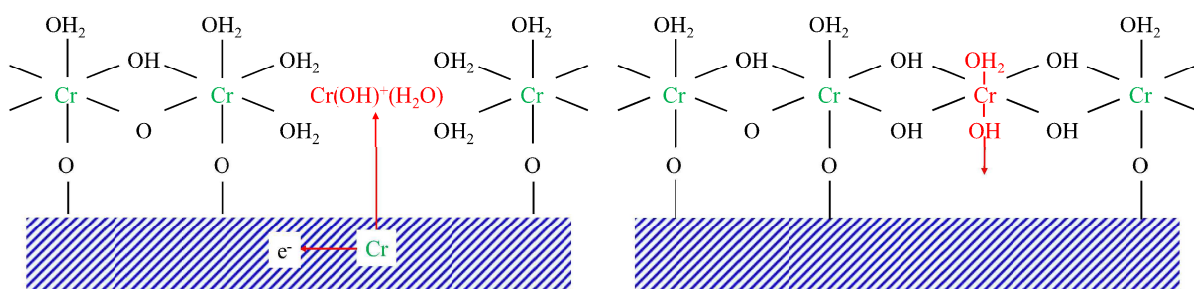
当該やかん本体の材質と同じステンレス板（SUS304 5cm×10cm）に塩化ナトリウム（塩化物イオン600mg/L）を加えた、銅標準液（濃度 約10mg/L）及び蒸留水中で約8時間×10日煮沸し、その後の変化をX線顕微鏡等で観察した。

※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

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（※）を参考にした。

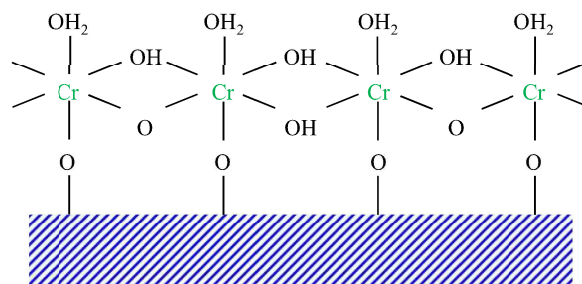
21
※ASM handbook, Vol.13B "Corrosion: Materials", p.65, ASM International, (2005).

ステンレス鋼の保護膜について



① 皮膜が破れると、鋼中のCrと大気中の酸素、水が反応。

② 不動態皮膜を瞬時に形成する。

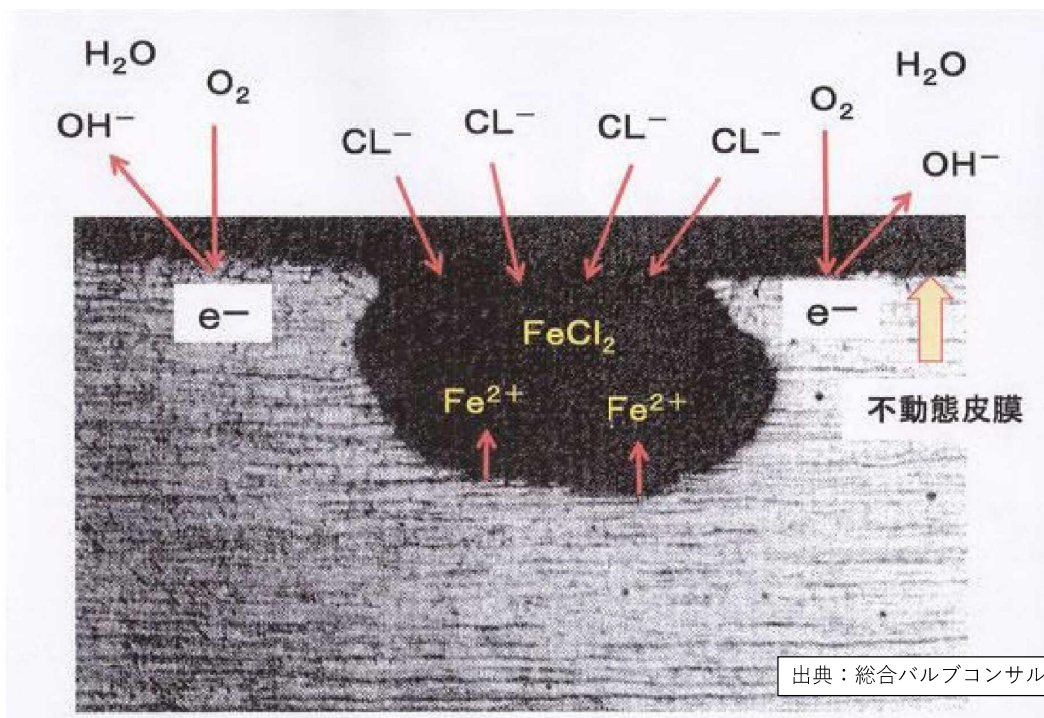


③ 何度でも不動態皮膜は再生するため、錆を発生させない。

出典：腐食の基礎
東北大学金属材料研究所
正橋直哉




塩化物イオンによる腐食について

塩化物イオン溶液中で不動態被膜の酸素原子 (O) と塩化物イオン (Cl⁻) が置換し、金属塩化物 (FeCl₂) となって水に溶解しやすくなり、優先的に溶解し腐食する



23

塩化物イオンによる腐食の確認

	<p>銅標準液にステンレス板を浸す</p>  <p>11日間煮沸後</p>	<p>銅標準液へ塩化物イオンを加えた溶液にステンレス板を浸す</p>  <p>10日間煮沸後</p>
<p>条件</p>	<ul style="list-style-type: none"> 水温：約90°C 約8時間×11日間煮沸 溶液：銅標準液 (約10mg/L) 	<ul style="list-style-type: none"> 水温：約90°C 約8時間×10日間煮沸 溶液：銅標準液 (約10mg/L) 塩化物イオン600mg/L
<p>腐食</p>	<p>×</p>	<p>○</p>

銅標準液に塩化物イオンを加えることでステンレス板に腐食が発生するかどうか比較を行ったところ、銅標準液のみの場合では腐食は見られず、塩化物イオンを加えた銅標準液では腐食が見られた。

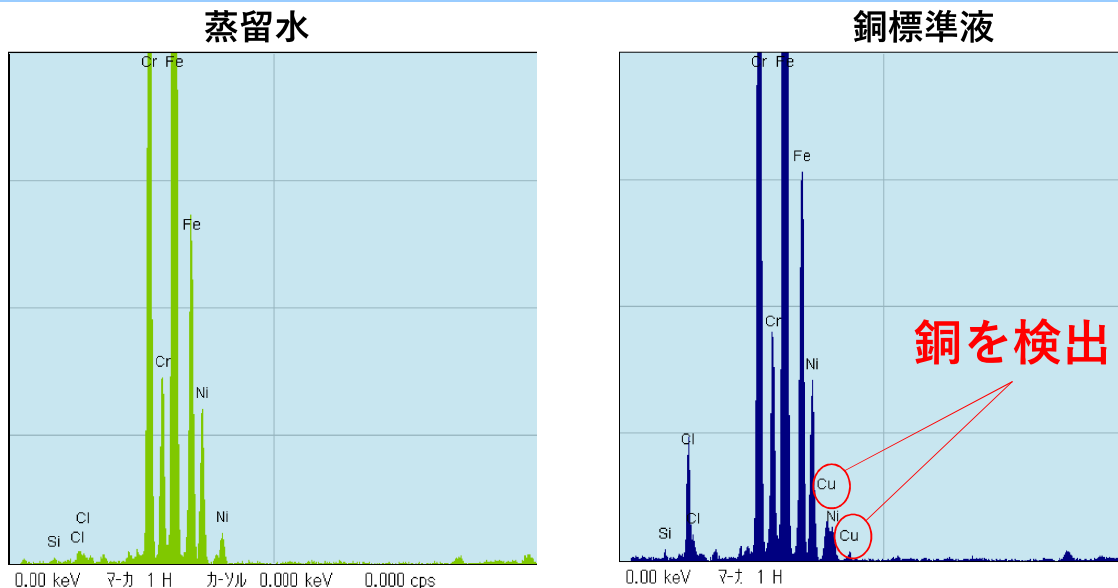
24

腐食後の銅標準液ステンレス板（拡大）

無数の穴が確認でき、孔食の発生が推察された。



実験③ 腐食による銅の付着実験結果



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
銅標準液 (Cl-600mg/L添加)	1.60	65.79	18.26	7.91
蒸留水 (Cl-600mg/L添加)	-	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)

考察

- 実験①及び②の結果から、A施設以外のステンレス製の古いやかん内にも銅が付着しており、酸性飲料中に溶け出して食中毒が起こる危険性が確認された。
- 実験③により、塩化物イオンの存在下では、ステンレス（鉄）でも置換反応による銅の付着が確認されたため、仮説が正しいことが推察された。
- A施設と他施設のイオンドリンク中の銅濃度は約10倍差があったため、さらなる検証が必要と考えている。

27

まとめ

今回の検証を通じて、同様の食中毒が他の施設でも起こり得ることがわかった。

今後、マスコミ等を通じての広報のほかに、関係機関と連携を取りながら定期的に注意喚起に努める所存である。

28

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 handbook,Vol.13B”Corrosion:Materials”,p.65,ASM International,(2005).