

資料

食品中の鉱物性異物 及び金属片異物の検査事例

藤巻照久¹, 佐藤久美子¹,
萬年一剛², 岸 美智子¹

The Inspected Examples of Foreign Mineral and Metal Substance in Food

Teruhisa FUJIMAKI, Kumiko SATO,
Kazutaka MANNEN and Michiko KISHI

最近、行政から依頼された鉱物性異物及び金属片異物の3事例について報告する。

事例 1

「直巻きおにぎり 鮭わかめ」(平成13年11月製造)を届出者(埼玉県在住)が食べたところ、素焼き様片の異物が歯にあたり、製造所所在地を管轄する津久井保健所に届け出たものである。

試料は、おにぎり中の素焼き様異物である。使用した機器は、実体顕微鏡オリンパス社製 SZX9, 偏光顕微鏡ニコン社製 OPTIPHOTO 2-POL, X線回折装置(以下, XRD) 理学電機工業社製 Miniflex である。

異物は長径約6mmで長軸の両端が錘形をなす三角柱状で一面は平面をなす。硬質緻密で淡黄橙色を呈する陶器状ないし岩片状の物質である。やや淡色の四角形の物質を含み(以下, 包有物), これがあるため火山岩に一

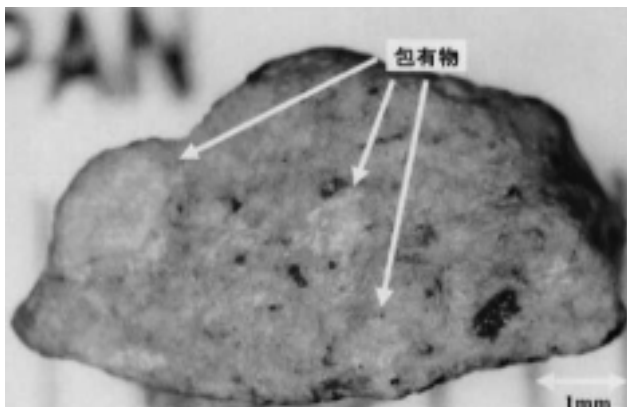


図1 おにぎり中の素焼き様異物

1 神奈川県衛生研究所 理化学部
〒253-0087 茅ヶ崎市下町屋1-3-1
2 神奈川県温泉地学研究所 研究部

般的な斑晶組織を呈するようにも見える(図1)。異物の薄片を作成し、偏光顕微鏡下で観察した結果、異物中に大きさ約0.25~0.5mmの石英結晶が顕微鏡視野の15~20%散在する。気泡などなく緻密である(図2)。包有

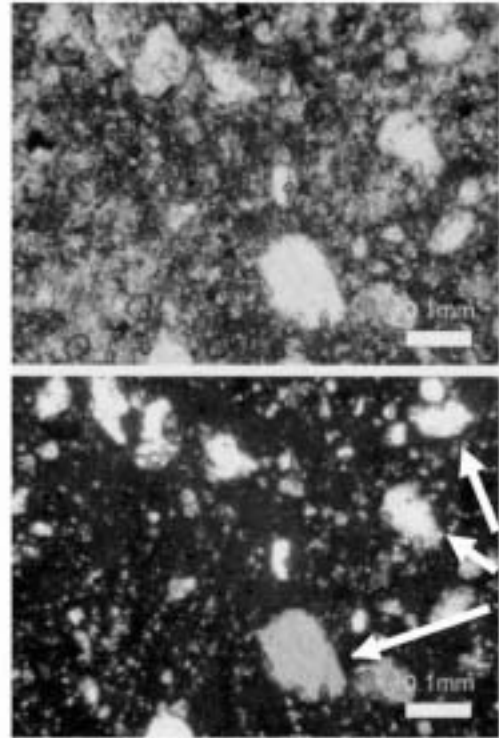


図2 異物の偏光顕微鏡写真
(上:開放ニコル, 下:直行ニコル)

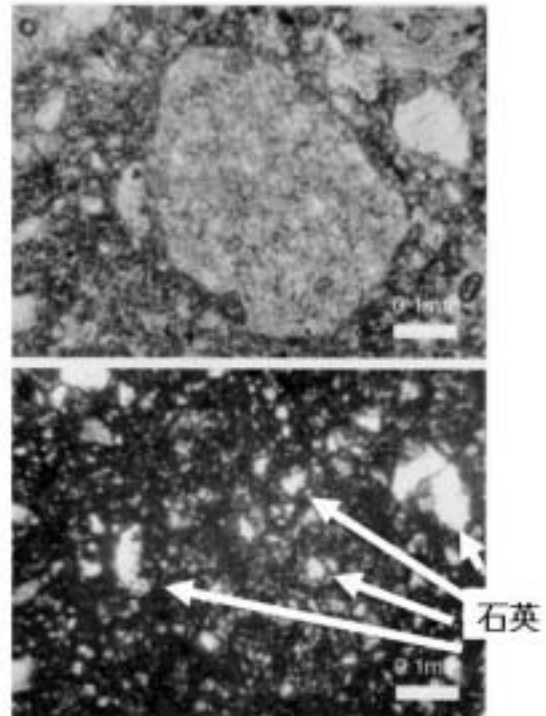


図3 含有物の偏光顕微鏡写真
(上:開放ニコル, 下:直行ニコル)

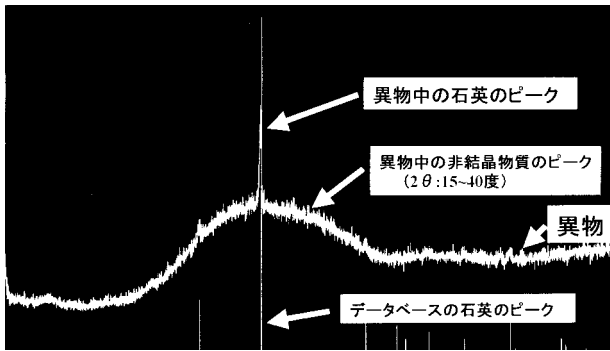


図4 異物のX線回折プロファイル

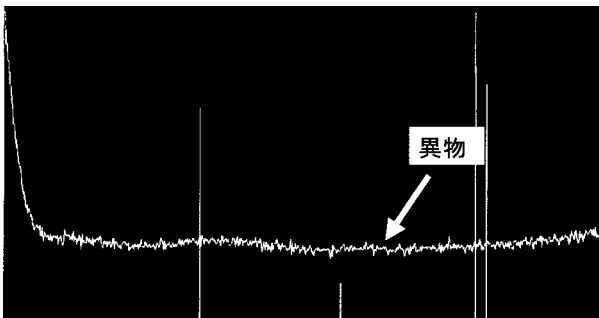


図5 低角度領域における異物のX線回折プロファイル

物は異物全体と同質である(図3)。異物をすりつぶし、水に懸濁させてスライドガラス上に塗布し、乾燥させたものをXRDで分析を行った。その結果、石英のピークが認められたほか、測定角度(2θ)において15~40度になだらかな高まりが認められる(図4)。このなだらかな高まりは大量の非結晶物質(アモルファス、ガラス状物質)の存在を示している。一方、粘土鉱物の特徴的なピークが出現する0~15度(2θ)付近のスキャンのピークは不明瞭であった(図5)。従って粘土鉱物はほとんど入っていないものと判断される。

鉱物は高温(1000以上)で焼成すると一般的にアモルファス化して、粘土鉱物が検出されなくなる。天然物でアモルファス化した岩石は凝灰岩に見られるはずの斜長石の存在がないため天然の岩石ではない可能性が高い。形状的なことから一面がほぼ水平な面であることやこの面では包有物が露出せず、それ以外の破断したような形状を呈する面にのみ包有物が見られることも本異物が何らかの人為的操作によって形成されたものと思われる。高温で焼成された人為的なものから仮にセラミックであるとする磁器ないしストーンウェアが考えられる。磁器はFeを除去し白色である。本異物は白くないが磁器と同じように緻密な素地をしている点や原料に長石を用いていない点からストーンウェアである可能性が高い。ストーンウェアは耐熱性、耐酸性を要求されるパイプや反応管、電解槽、歩道煉瓦に用いられる。また、伝統的

な焼物のうち常滑焼や備前焼などもストーンウェアに分類される。

以上のことから本異物は天然物ではなくストーンウェアに代表される高温(1000以上)で焼成された人工的な物質である可能性が高いものと思われる。

事例2

ゆで麺(平成15年4月製造)に金属片が付着しているとの苦情があり、製麺所所在地を管轄する鎌倉保健所から破損したシャワー(ゆで麺洗浄用)の金属片組成と異物金属片組成の同一性について依頼があった。試料は製麺中の金属片異物、ホース接続部とシャワーヘッド接続部分及びシャワーヘッド根本部分である。使用した機器は、光学反射顕微鏡ニコン社製OPTIPHOTO-100、電子線微小領域分析装置日本電子社製JXA-8900Rである。

ホース接続部とシャワーヘッド接続部分の地金は、いずれも黄色い金属光沢があり、真鍮と推定された。一方、製麺中の金属片異物は、白色の金属光沢があり、ざらざらとした表面であった。シャワーヘッドの部品にも地金をつなぎ合わせる部分に同様の金属が用いられていた。これら白色の金属光沢を持つ物質ははんだの類であることがわかった。はんだは必ずしも均質ではなく、直径0.1~0.4mmの暗灰色の金属粒子(以下、はんだ包有物)を含んでいた。はんだは、Snを主成分とし、他の元素は明瞭には検出できなかった。はんだ中の包有物は、Sn以外の元素を含んでおり、製麺中の金属片異物(図6)とシャワーヘッド根本部分(図7)はSn以外の元素がPb及びPで、Siを含まず、ピーク強度も一致しておりほぼ同一物質と判断される。ホース接続部とシャワーヘッド接続部分(図8)のはんだ包有物は前述の2試料と同様にPb、Pを含むが、ピーク強度が異なる上にSiを含むことがわかった。従って異物金属片及びシャワーヘッド根本の地金をつなぎあわせる部分は、いずれもSnを主成分とするはんだであり、また包有物の特徴も一致することから同一物質と考えられる。

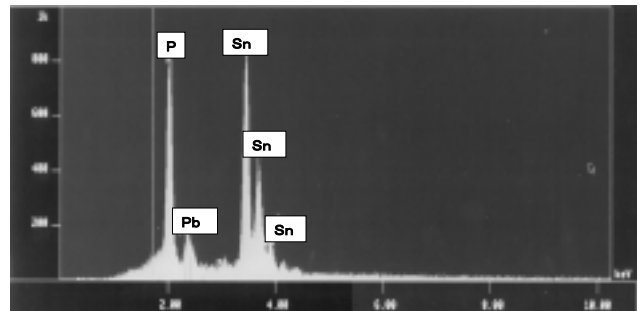


図6 製麺中の金属片異物(はんだ含有物)のスペクトル

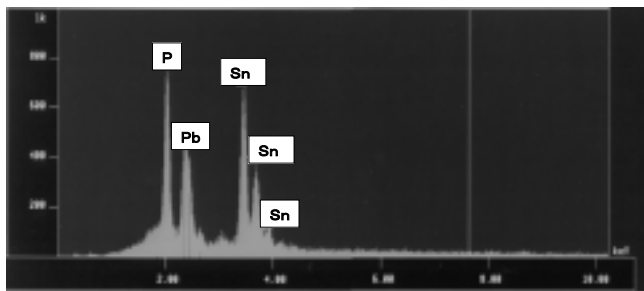


図7 シャワーヘッド根本部分（はんだ含有物）のスペクトル

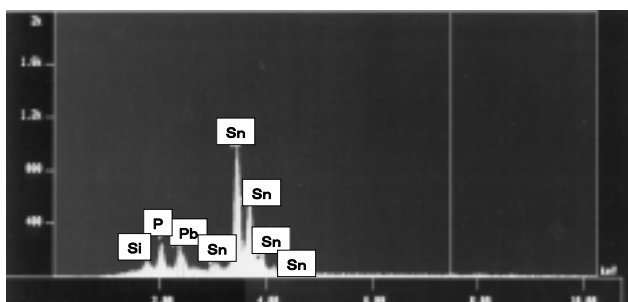


図8 ホース接続部とシャワーヘッド接続部分（はんだ含有物）のスペクトル

事例3

おにぎりを食べたところ金属様異物が発見されたので、購入者は秦野保健所に届け出た（平成16年3月）。製造所所在地を管轄する厚木保健所から苦情品及び製造所内で使用中の対照品が搬入された。試料は、おむすび中の

金属様異物と対照品である片面紙のアルミ箔，表裏光沢のアルミ箔及び片面のみ光沢のアルミ箔である。使用した機器は，エネルギー分散型蛍光X線分析計セイコーインスツルメント社製 SEA-5120である。

おむすび中の金属様異物の蛍光X線スペクトルにおいて管電圧15kVでは，AlのK線（1.487keV付近）¹⁾が強く観察され，ほかにPdのL線（2.839keV付近）¹⁾が観察された。また，管電圧50kVでは，ZrのK線（15.7keV付近）¹⁾及びFeのK線（6.4keV付近）¹⁾が観察された。一方，片面紙のアルミ箔，表裏光沢のアルミ箔及び片面のみ光沢のアルミ箔（光沢面）では管電圧15kVにおいてPdが検出されなかったが，片面のみ光沢のアルミ箔（非光沢面）では検出された。管電圧50kVにおいて苦情品と対照品に大きな相違はなかった。

以上の結果からおむすび中の金属様異物は，Alが主成分の金属片であることと，管電圧15kV及び50kVにおける定性試験において，片面のみ光沢のアルミ箔（非光沢面）のスペクトルパターンに近いことが確認された。従って，蛍光X線分析において苦情品は弁当製造所内で使用していたアルミ箔（片面のみ光沢ホイル）にきわめて類似した金属片であると推察された。

（平成16年7月28日受理）

参考文献

- 1) 日本アイソトープ協会編：改訂10版アイソトープ手帳，pp.86-87，丸善，東京（2001）