

資料

食品中の異物に対する理化学検査事例
について(2019年度~2022年度)

垣田雅史, 内山陽介, 萩尾真人, 福光徹,
林孝子*, 桑原千雅子, 熊坂謙一

Physical and chemical analysis for
foreign matter found in food
(April, 2019 - March, 2023)

Masashi KAKITA, Yosuke UCHIYAMA,
Masahito HAGIO, Toru FUKUMITSU,
Takako HAYASHI*, Chikako KUWAHARA
and Kenichi KUMASAKA

はじめに

衛生研究所では県内所管の各保健福祉事務所等から相談のあった食品の苦情に対して、微生物部あるいは理化学部が詳細な苦情品の検査を実施している。このうち、理化学部ではプラスチックや金属等の混入異物に対して、主に機器分析等の理化学検査を担当している。

2019年度から2022年度までの4年間に、理化学部が担当した異物検査の件数は12件であり、年3件程度で推移している。異物の種類としては、金属、プラスチック、ヒトの歯及び歯科材料である詰め物、原材料由来と考えられる筋繊維やピーナッツなど、様々な物質が推定された(表)。これらの事例の中から、事例8及び事例9の2事例について報告する。

方法

1. 形態観察

異物及び対照品は、実体顕微鏡(SZX16, オリンパス)により観察した。また、検体の厚さはマイクロメータ(M110-25, (株)ミットヨ)により測定した。

2. フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による分析

装置はFT/IR-4700(日本分光(株))を使用した。測定方法はATR法とした。

3. エネルギー分散型蛍光X線分析装置(蛍光X線)による分析

装置はEDX-8000((株)島津製作所製)を使用した。測定範囲はNa-Uとした。

野菜スープ中のビニール様異物(事例8)

野菜スープのレトルトパウチから出てきたビニール様異物について検査を実施した。異物は「く」の字型に折れ曲がった状態で発見されており、広げたところ長径約6cm、短径約3cmの半楕円形であり、半透明黄褐色であった(図1a, b)。ラップフィルムより

表 異物混入事例に対する理化学検査実施状況(2019年度~2022年度)

事例No.	年度	異物混入食品	異物の形態	推定結果
1	2019	ピーナッツ	乳白色~茶褐色の硬い異物	ピーナッツ
2	2019	タピオカドリンク	プラスチック片様の異物	プラスチック
3	2019	乳飲料	ボタン様の異物	プラスチック
4	2019	チキンナゲット	白色のゴム様異物	鶏もも肉の筋繊維
5	2020	ピーナッツ	乳白色の硬質な異物	ヒトの歯
6	2020	キャンデー	破片状の異物	節足動物、金属、石及びガラスではない
7	2020	肉団子	針金様の異物	鉄、マンガン及びクロムを主成分
8	2021	野菜スープ	半楕円形様の異物	ポリエチレン
9	2021	大つぶ貝握り寿司	多角形様の異物	コンポジットレジン
10	2021	豚タン炒め	円柱様の異物	歯の一部
11	2022	クロワッサン	棒状の異物	脊椎動物の骨
12	2022	松前漬	釘様の異物	非磁性の合金(ステンレス)

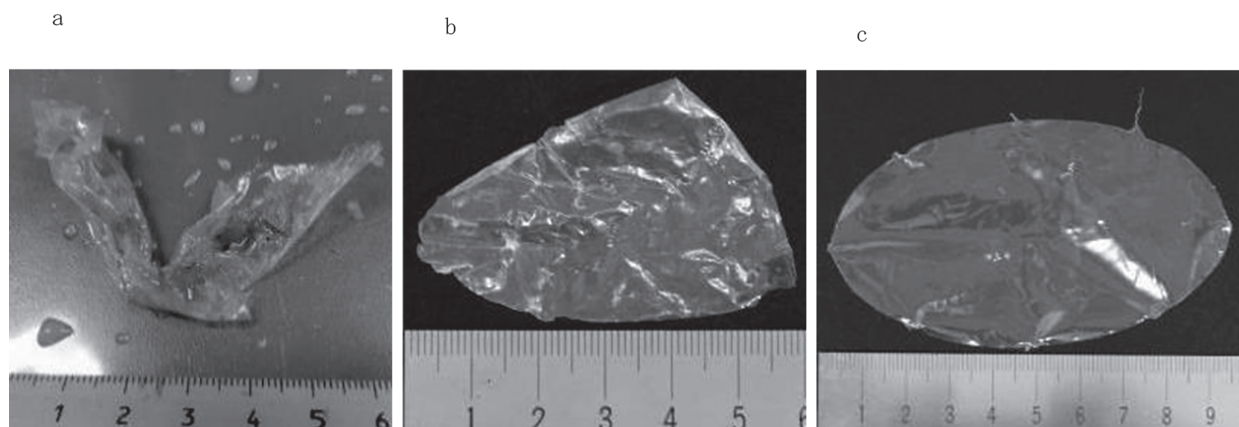


図1 異物及び対照品

a 異物, b 異物の一部(洗浄後), c 対照品

厚く硬い質感があり、一部に折れ曲がった部分があった。保健福祉事務所による調査では、異物の発見場所の周囲には類似したものはなく、当該異物が野菜スープに混入していた可能性を否定できなかった。また、製造所内にある各種資材等の調査において、ポリ袋を外装するビニール袋の一部が異物に類似していたことから、対照品として併せて検査を行うこととした(図1c)。

異物及び対照品の厚みをそれぞれ任意の3点について測定したところ、異物は平均0.039 mm、対照品は平均0.027 mmであった。FT-IRによる分析において、異物及び対照品の赤外吸収スペクトルでは2920及び2850 cm^{-1} 付近に鋭く大きいC-H伸縮振動と1470、1460、730及び720 cm^{-1} 付近に鋭いC-H変角振動が認められた。これらはいずれも CH_2 に由来する吸収であり¹⁾、ポリエチレン製品のスペクトルと高い相関を示した(図2)。このことから異物及び対照品はポリエチレン製のフィルムと推定された。

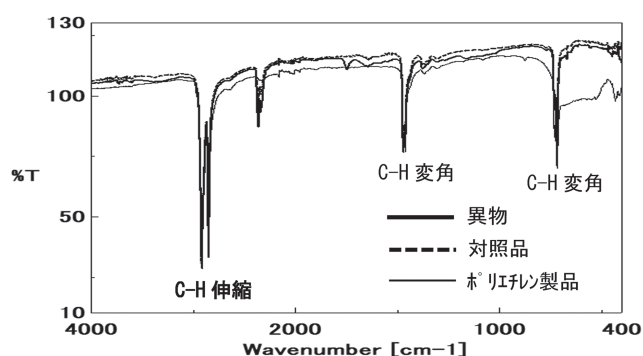


図2 異物、対照品及びポリエチレン製品の赤外吸収スペクトル

大つぶ貝握り寿司中の異物(事例9)

大つぶ貝握り寿司を喫食中に発見された異物2個(異物1及び異物2)について検査を実施した。異物1及び異物2は長径×短径がそれぞれ約7 mm×6 mm及び約5 mm×4 mm、厚さが共に2 mm程度で多角形状であり、色調はやや黄色味を帯びた白色であった。一方の面は平滑、他方の面は凹凸が観察された(図3a～d)。また、異物の外観は歯科用の詰め物であるコンポジットレジンに類似していると考えられた。そこで、2種類のコンポジットレジンに対照品とした。併せて、つぶ貝の一種であるエゾボラの貝殻も対照品とした。

蛍光X線による分析結果では、異物1、異物2及び2種類のコンポジットレジン主要検出元素は測定範囲においてBa及びSiであり、他にAlが検出され、検出元素の構成が類似していた。その他に異物1及び異物2ではS、P及びCaなどが検出された。一方、貝殻の主要検出元素はCaであり、異物の主要検出元素とは異なっていた。そのため、異物はつぶ貝などの貝殻とは異なる物質であると推定された。FT-IR分析にて、異物1及び異物2の赤外吸収スペクトルでは1000 cm^{-1} 付近にケイ酸塩のSi-O伸縮振動に由来すると考えられる吸収及び2800～3000 cm^{-1} 付近に炭化水素のC-H伸縮振動に由来すると考えられる吸収が認められた(図4a, b)。2種類のコンポジットレジン赤外吸収スペクトルについても、異物1及び異物2の持つ上記2つの特徴的な吸収が認められており、高い相関を示した。

以上の異物1及び異物2に関する測定結果は、茅島らの報告²⁾でコンポジットレジンと同定した歯様小片の構成元素や赤外吸収スペクトルの特徴と似ていた。コンポジットレジン構成するフィラーはケイ酸塩ガ

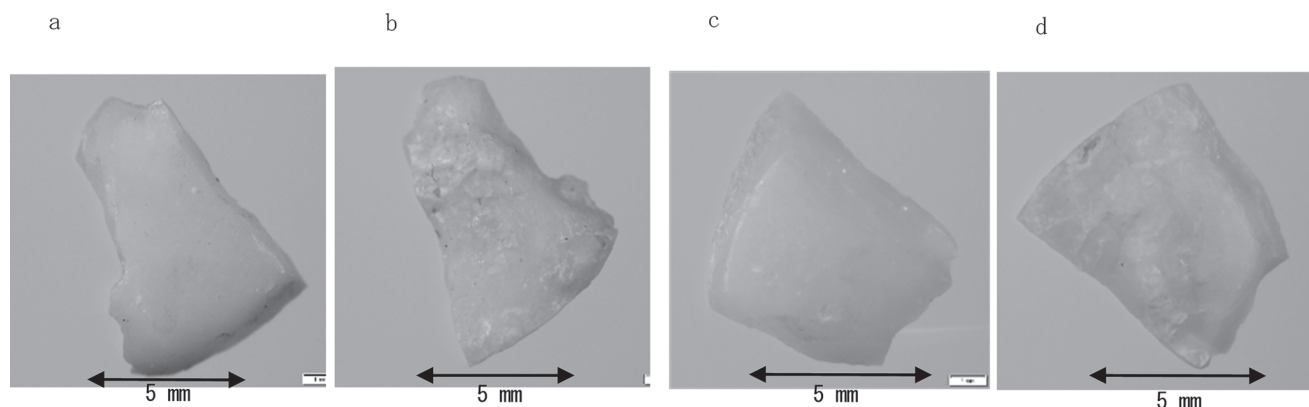


図3 異物1及び異物2

a 異物1の平滑面, b 異物1の凹凸面, c 異物2の平滑面, d 異物2の凹凸面

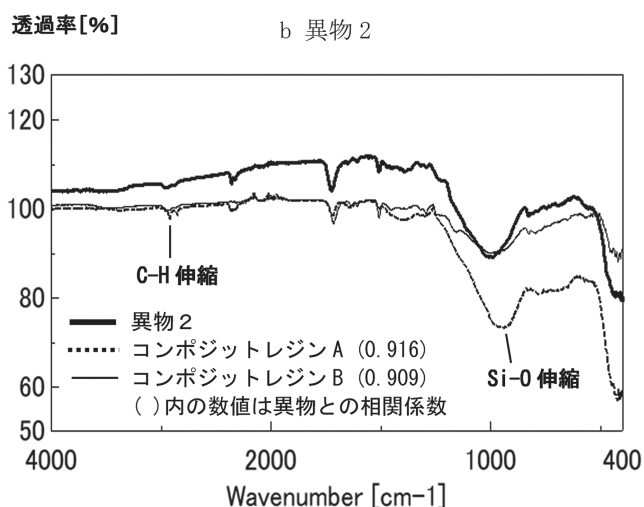
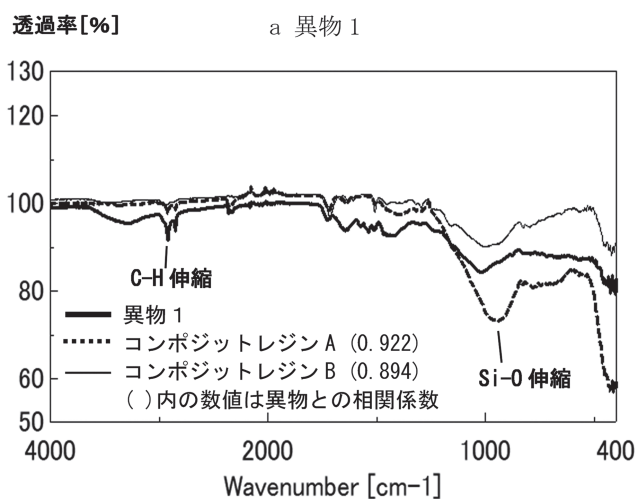


図4 異物1及び異物2とコンポジットレジンA, Bとの比較

ラスで構成され、X線造影性を付与するためにBaなどの酸化物を配合している³⁾。蛍光X線分析で異物から検出されたBa, Si及びAlは、フィラーの構成元素と類似していた。また、FT-IR分析でケイ酸塩及び炭化水素に由来すると考えられる吸収は、ケイ酸塩ガラス及び合成樹脂の複合材料であるコンポジットレジンの特徴を反映していた。これらのことから、異物はコンポジットレジンと推定された。

おわりに

食品中の異物の理化学検査では、常に限られた検体情報の中で、異物の外観や形態などを手掛かりに機器分析や定性分析等を選択し、検査を実施している。そのため、平時から検査事例を蓄積、共有していくことにより、より迅速かつ信頼性の高い異物検査を実施したいと考えている。

(令和5年9月1日受理)

参考文献

- 1) 高山森：食品衛生検査指針 理化学編 追補 2019 第10章異物, pp.200-204, 公益社団法人日本食品衛生学会, 東京 (2019)
- 2) 茅島正資, 観公子, 下井俊子, 井部明広：食品苦情事例 (平成19年度), 東京都健康安全研究センター研究年報, 59, 245-251(2008)
- 3) 中畠裕, 西山典宏, 宮崎隆, 米山隆之, 石川邦夫, 今井弘一ほか：スタンダード歯科理工学 一生物材料と歯科材料— 第6版, pp.73, 学建書院, 東京 (2016)