

資料

食品中の異物に対する理化学検査事例 について(2024年度)

垣田雅史, 熊坂謙一

Physical and chemical analyses for foreign matter found in food (April, 2024 – March, 2025)

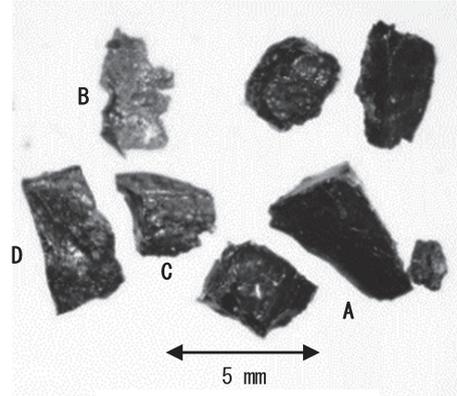
Masashi KAKITA and Kenichi KUMASAKA

衛生研究所では食の安心・安全を守るため、苦情品の検査を実施している。このうち、理化学部では金属、プラスチック、骨などの混入異物等に対して、主に機器分析等の理化学検査を担当している¹⁾。

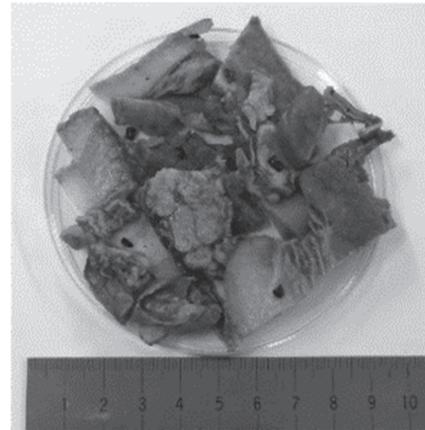
2024年度に理化学部が担当した異物検査の件数は3件であり、異物の種類としては、ガラス、プラスチック、タンパク質等に由来する物質が推定された(表1)。今回、これらの3事例について報告する。

異物に対する試験方法として、形態観察、赤外吸収スペクトル分析及び蛍光X線分析を実施した。形態観察には実体顕微鏡(SZX16, オリンパス(株))を使用し、赤外吸収スペクトル分析にはフーリエ変換赤外分光光度計(FT/IR-4700, 日本分光(株), 以下、FT-IR)によるATR法を用いた。蛍光X線分析にはエネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX-8000, (株)島津製作所, 以下、蛍光X線)を使用し、測定範囲はNa-Uとした。なお、必要に応じてタンパク質の定性試験等も実施した。

事例1では、焼豚切り落としのパックから出てきた黒色の異物について検査を実施した。異物は複数個



(ア) 異物



(イ) 対照品 a
(異物が混入していた焼豚)

図1 異物及び対照品

発見され、大きさは約3×3mm程度であり、実体顕微鏡による形態観察を行ったところ、カビあるいは昆虫等が推定されるような特徴は確認されなかった(図1(ア))。そこで、黒色の異物が焼豚の焦げである可能性を考慮し、異物が混入していた「焼豚の赤身の肉」を対照品a(図1(イ))、「焼豚の赤身の肉を焦がしたもの」を対照品bとし、併せて検査を行った。蛍光X線による含有元素の分析では、異物の任意の3箇所蛍光X線による含有元素の分析では、異物の任意の3箇所(A~C)(図1(ア))及び対照品

表1 異物混入事例に対する理化学検査実施状況(2024年度)

事例No.	異物混入食品	異物の形態	推定結果
1	焼豚	黒色異物	タンパク質及び油脂等で構成された原材料に由来する物質
2	ワッフル	プラスチック片様異物	ポリプロピレン製のプラスチック片
3	ケチャップライス	ガラス片様異物	ガラス

aからは、Na, K, Ca, P及びSが共通して検出された(表2)。異物からは石やガラスの主な成分であるSi等が検出されなかったことから、異物は石やガラスではないと考えられた。FT-IRによる分析では、異物の任意の2か所(A及びD)(図1(ア))と対照品(a及びb)との赤外吸収スペクトルを比較した。異物及び対照品では、明確な一致とは言えないものの、タンパク質由来と考えられる3300 cm⁻¹付近のN-H伸縮振動, 1600 ~ 1650 cm⁻¹のC=O伸縮振動, 1510 ~

1540 cm⁻¹のN-H変角振動, C-N伸縮振動(混成振動)及び1210 ~ 1240 cm⁻¹のC-N伸縮振動, N-H変角振動(混成振動)^{2,4)}並びに脂肪酸エステル(油脂)由来と考えられる2920 cm⁻¹及び2850 cm⁻¹付近のCH₂伸縮振動^{3,4)}が認められた(図2(ア),(イ))。また、異物D及び対照品bでは、脂肪酸エステル(油脂)由来と考えられる1740 cm⁻¹付近のC=O伸縮振動^{3,4)}が認められた(図2(イ))。異物及び対照品では、上記のタンパク質由来と考えられる吸収に数十cm⁻¹程度の変動があったが、主要な吸収帯は類似していた。また、異物及び対照品(a及びb)について、キサントプロテイン反応定性試験を実施した結果、すべて陽性であった。これらのことから、異物はタンパク質及び油脂等で構成された原材料に由来する物質と推定された。異物は製品の加工工程中に原材料が変性することで生成された物質である可能性が考えられた。

表2 蛍光X線分析結果

含有元素	割合 (%)					
	Na	K	Ca	P	S	
異物	A	20	22	28	15	12
	B	54	21	7	10	6
	C	35	27	8	14	8
対照品	a	38	31	14	10	7

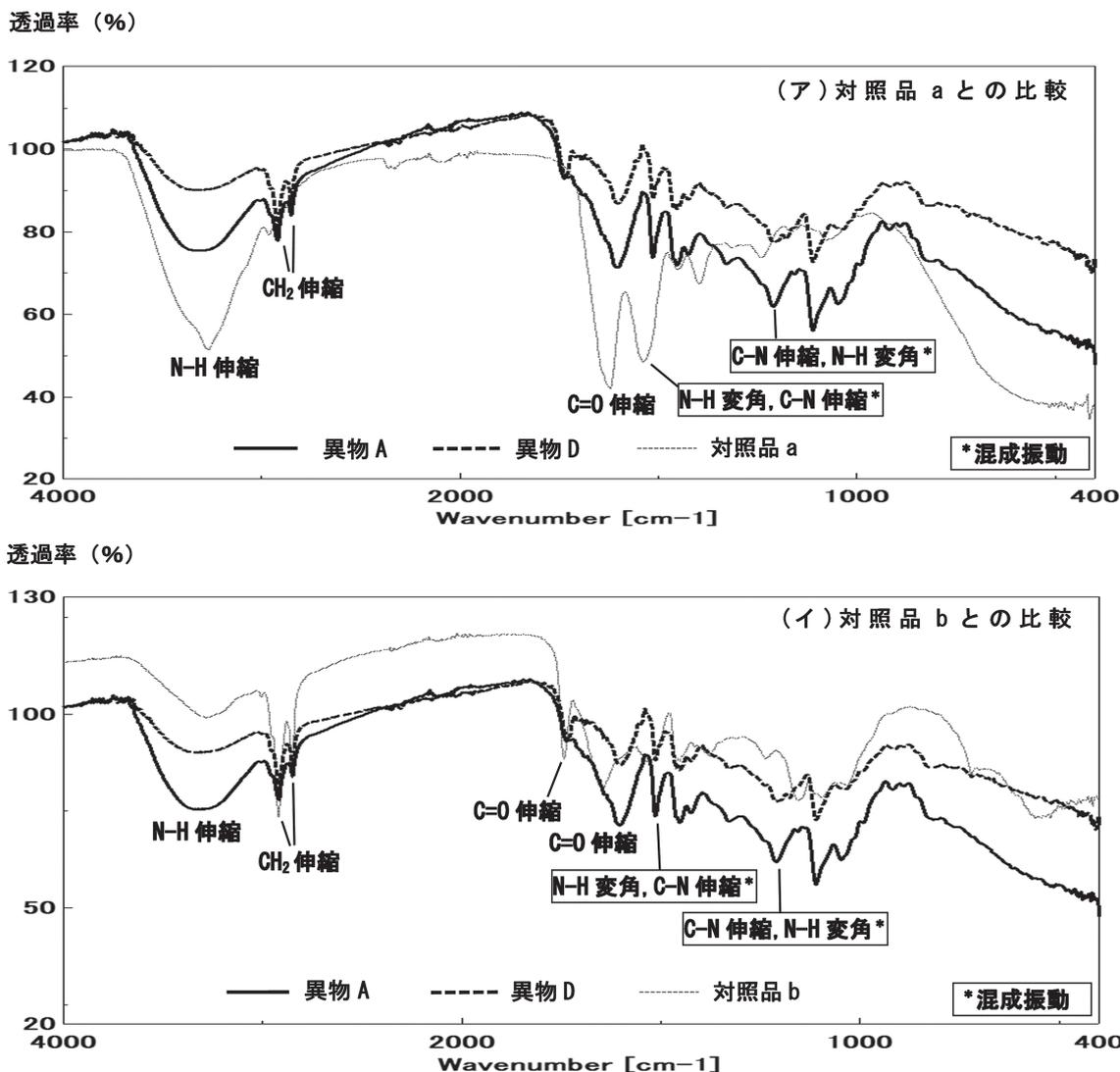


図2 異物(A及びD)と対照品(a及びb)の赤外吸収スペクトル

事例2では、冷凍ワッフルから出てきたプラスチック片様の異物について検査を実施した。異物 (A 及び B) はワッフルの中に練りこまれた状態で2個発見され、大きさは、異物 A が約 25mm×12 mm、厚さ 2mm 程度、異物 B が約 30mm×8 mm、厚さ 2mm 程度であった。形状は半透明なプラスチック片様で、実体顕微鏡による形態観察を行ったところ、表面にひび割れや鋭角な断面が見られ、一部、折れ曲がった箇所があった (図 3)。超純水で洗浄した異物につ

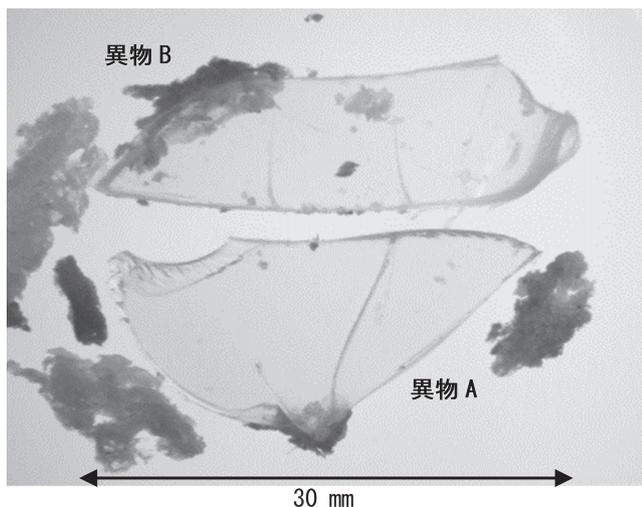


図 3 異物 A 及び異物 B

いて、FT-IR による分析を行ったところ、炭化水素 (C-H) 由来と考えられる 2950 cm^{-1} 及び 2870 cm^{-1} 付近の CH_3 伸縮振動、 2920 cm^{-1} 及び 2840 cm^{-1} 付近の CH_2 伸縮振動、 1450 cm^{-1} 付近の CH_2 はさみ振動、 CH_3 変角振動並びに 1380 cm^{-1} 付近の CH_3 変角

振動^{3,5)}が認められた (図 4)。当該スペクトルパターンはポリプロピレンに類似していたことから、対照品としてポリプロピレン製容器について測定し、双方の赤外吸収スペクトルを比較した結果、スペクトルパターンは酷似しており、高い相関を示した (図 4)。従って、上記の吸収はいずれもポリプロピレンの CH_2 又は CH_3 に由来するものであると考えられた。一方、対照品のスペクトルには見られなかった異物の 1750 cm^{-1} 付近の吸収は、過去の報告によると加熱や光の影響によって生じた変性の影響を示すものと考えられ⁶⁾、製造工程にて加熱の影響を受けている可能性が考えられた。以上の結果より、異物の材質はポリプロピレンと推定された。

事例3では、ケチャプライスから出てきたガラス片様の異物について検査を実施した。異物の大きさは、約 $14\text{ mm} \times 11\text{ mm}$ 、厚さ 5 mm 程度であった。形状は無色透明なガラス片様であり、実体顕微鏡による形態観察を行ったところ、表面の一部には平らな面、辺縁には割れ落ちたような不規則な断面があった (図 5)。また、異物には生物的な形態は見られず、人

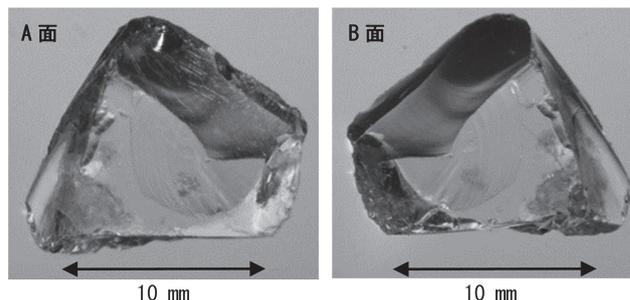


図 5 異物 (A 面及び B 面)

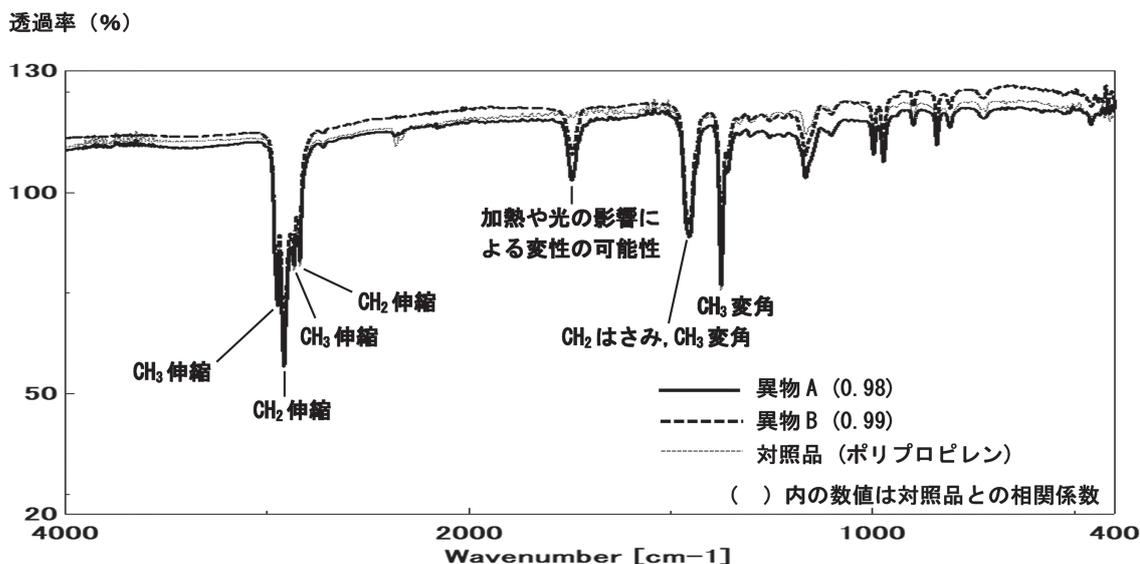


図 4 異物 (A 及び B) と対照品との赤外吸収スペクトルの比較

工物の一部と考えられた。洗浄後の異物を超純水中に入れたところ沈んだため、異物の比重は1より大きいことが判明した。そこで、形態的な類似性を踏まえ、対照品としてガラス製実験器具の破片について併せて検査を行った。洗浄後の異物（A面及びB面）及び対照品について、蛍光X線による含有元素の分析を行ったところ、洗浄後の異物では、Si、Ca、K及びAl、対照品では、Si及びAlが検出された（表3）。

表3 蛍光X線分析結果

含有元素	割合 (%)				
	Si	Ca	K	Al	
洗浄後の異物	A面	72	10	8	6
	B面	74	9	8	5
対照品（ガラス）	97	—	—	2	

洗浄後の異物及び対照品ともに、Siが最も多い割合で検出され、対照品ではSiの割合が95%以上であった。ガラス製品の中にはSiの割合が多い石英ガラスなどがあり、ガラスの種類により構成元素の割合に差があるものの、これらの元素構成はガラスの特徴を示すものと考えられた⁷⁾。なお、洗浄後の異物では、A面及びB面において検出された元素の割合に大きな違いは認められなかった。また、洗浄後の異物についてFT-IRによる分析を行ったところ、プラスチックなどの合成樹脂由来と考えられる吸収は見られなかった。さらに、洗浄後の異物について燃焼試験を実施した結果、異物は加熱によって橙赤色に変化した。燃焼はせず煙やにおいも発生しなかった。そのため、異物の燃焼特性は一般的なガラスの特性と一致していた。これらのことから、異物はプラスチックなどの合成樹脂ではなく、ガラスであると推定された。

食品中の異物検査では、多種多様な物質が対象となるため、迅速に確認するためには専門的な技術や経験が求められる。形態を注意深く観察し、適切な分析方針を決定することが、迅速な原因究明の糸口となる。また、異物と対照品を十分に比較することが、信頼性の高い検査結果を得るためには重要であると考えられた。

(令和7年7月4日受理)

参考文献

- 1) 垣田雅史, 内山陽介, 萩尾真人, 福光徹, 林孝子, 桑原千雅子ほか: 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), 神奈川県衛生研究所研究報告, 53, 44-46 (2023)

- 2) (株) 島津製作所, FTIRによるタンパク質二次構造解析
<<https://www.an.shimadzu.co.jp/industries/small-molecule-pharmaceutical/drugdiscovery/proteome0205005/index.html>> (2025/4/25 アクセス)
- 3) 高山森: 食品衛生検査指針 理化学編 追補 2019 第10章異物, pp.200-247, 公益社団法人日本食品衛生学会, 東京 (2019)
- 4) 榎富賢二郎, 真鍋純一, 松永兼充, 穴井元昭, 江川洋: 異物検査事例集—食品中の異物を中心として—, pp.100-101, サイエンティスト社, 東京 (2013)
- 5) (株) 島津製作所, 赤外スペクトルによるポリエチレンとポリプロピレンの判別<https://www.an.shimadzu.co.jp/sites/an.shimadzu.co.jp/files/pim/pim_document_file/an_jp/applications/application_note/23059/an_01-00710-jp.pdf> (2025/4/25 アクセス)
- 6) 飯塚智則, 大武義人, 田中敬二: 光と熱の相乗効果がポリプロピレンの劣化に与える影響, 「材料」(Journal of the Society of Materials Science, Japan), 66, No.3, 238-243 (2017)
- 7) 菊地淳: 食品衛生検査指針 理化学編 追補 2019 第10章異物, pp.198-199, 公益社団法人日本食品衛生学会, 東京 (2019)