

## 大阪市における食品の異物・苦情事例 —平成24年度—

尾崎麻子、仲谷 正、角谷直哉、大島 詔、清水 充

## Case Studies on Complaints against Food in Osaka City Apr.2012 – Mar.2013

Asako OZAKI, Tadashi NAKATANI, Naoya KAKUTANI, Akira OSHIMA and Mitsuru SHIMIZU

## Abstract

Case studies on complaints against food in Osaka-city in 2012 were summarized as follows: 1. Foreign substance found in millet-cake turned out to be an artificial tooth. 2. Foreign substance found in brown sugar turned out to be soda-lime glass. 3. Foreign substance found in delicatessen turned out to be seaweed. 4. Tetrodotoxin was detected in urine from addict who ate puffer fish using LC-MS/MS.

**Key words:** complaint, foreign substance, artificial tooth, soda-lime glass, X-ray diffraction, FT-IR, optical microscope, tetrodotoxin, LC-MS/MS

## I 緒言

大阪市における食品への異物混入や苦情相談は大阪市保健所および24区各区の保健福祉センターに届けられ、その内容により検査が必要と認められた場合は、当研究所に搬入され原因究明のための検査が行われる。これらの原因を究明することは、今後の事故防止対策を行ううえで非常に重要である。著者らの所属する食品保健グループでは、細菌、カビ、虫などを除く理化学検査を行っている。

平成24年度に当グループが検査した食品の異物・苦情の総検体数は13件であり、食中毒の原因調査が46%を占め最も多く、異物混入が38%、法令違反の疑いに関する調査が15%であった。本報ではこれまでに引き続き[1-5]、今後の参考資料になるであろうと考えられる事例を報告する。

## II 事例報告

## 1) 粟おこしの異物

## (1) 事件の概要

粟おこしを食べている際に口の中から歯のような異物が発見された。異物を切断して観察したところ、中心

部分は白色であるのに対して表面は透明であり、2層で構成されていた。

## (2) 試料

苦情品の異物(写真1)。

## (3) 方法および結果

エネルギー分散型蛍光X線装置(JSX-3000、日本電子)を用いて、異物の元素分析を行った。その結果、異物表面から多量のケイ素(Si)及び微量の硫黄(S)が検出された(図1)。

さらに、ダイヤモンド全反射測定(ATR)法によるフーリエ変換式赤外分光分析(FT-IR)(Nicolet iS10、サーモサイエンティフィック)により、異物の表面及び中心部分の材質判別を行った。得られたスペクトルをライブラリと照合した結果、異物の中心部分のスペクトルはメタクリル酸メチルのスペクトルと一致した(一致率95%)(図2)。それに対して、異物の表面部分のスペクトルはポリウレタンのスペクトルとやや似ていたものの、1300~900 cm<sup>-1</sup>の範囲のスペクトルが一部異なっており(一致率75%)(図3)、材質の判別には到らなかった。

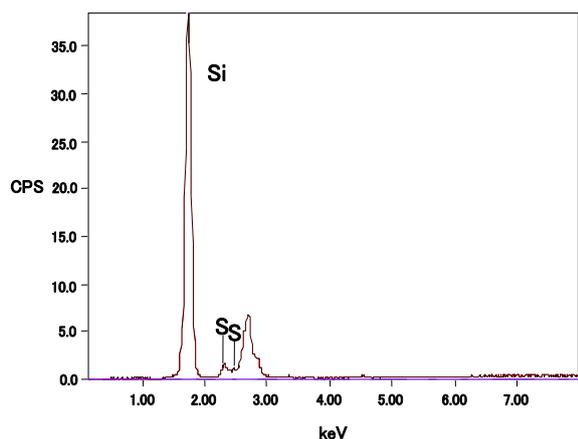


図1 栗おこしの異物の蛍光 X 線図

(4) 考察

蛍光 X 線分析より、プラスチックに添加剤として用いられること多いケイ素が検出されたことや、FT-IR により異物の中心部分が義歯材料として用いられるプラスチックの一種であるメタクリル酸メチルであったことから、異物は義歯であると考えられる。なお、異物の発見者の歯には異常がなく、異物が混入した原因を特定することはできなかった。

2) 黒糖の異物

(1) 事件の概要

黒糖を食していた際にガラス様の異物が発見された。

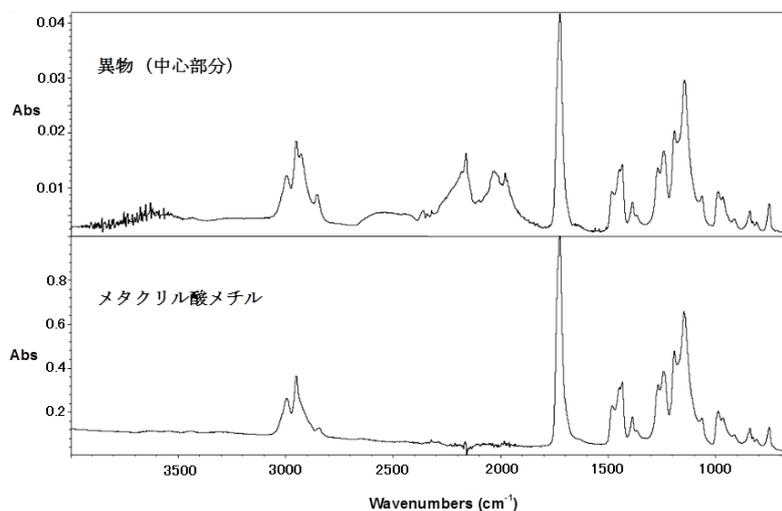


図2 栗おこしの異物の中心部分(上)およびメタクリル酸メチル(下)の赤外吸収スペクトル  
(2500~2000cm<sup>-1</sup>に見られるピークはブランク由来)

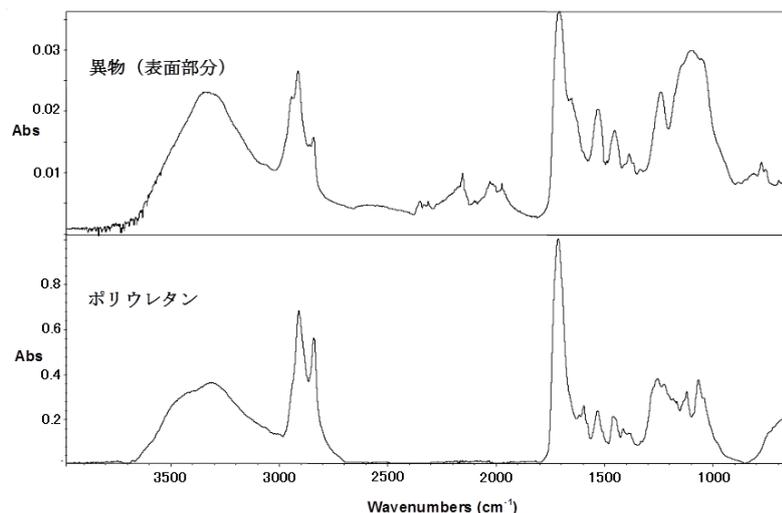


図3 栗おこしの異物の表面部分(上)およびポリウレタン(下)の赤外吸収スペクトル  
(2500~2000cm<sup>-1</sup>に見られるピークはブランク由来)

## (2) 試料

苦情品の異物(写真2)。一般的な飲料用のガラスコップを対照品とした。異物の大きさは7×5mm、厚さ1～2mmであった。

## (3) 方法および結果

エネルギー分散型蛍光X線装置により異物の元素分析を行った結果、多量のケイ素(Si)及びカルシウム(Ca)、微量のナトリウム(Na)、アルミニウム(Al)及びカリウム(K)が検出された(図4)。また、対照品のガラスコップからも同様の元素が同等の強度で検出された。

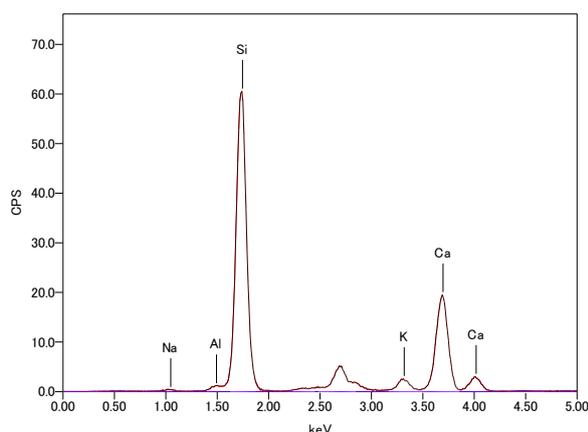


図4 黒糖の異物の蛍光X線図

## (4) 考察

蛍光X線分析より、ソーダ石灰ガラスに特徴的なケイ素、カルシウム、ナトリウム等が検出されたことから、異物はソーダ石灰ガラスであると考えられる。なお、ガラスには組成の異なった様々な種類があり、耐熱性を持たせたホウケイ酸塩ガラスや光ファイバーなどに使用される石英ガラスなどがあるが、ソーダ石灰ガラスは、食器ガラス、窓ガラス、瓶ガラスなど身の回りにあるガラスの大部分を占めており、異物の由来の特定は困難であった。

## 3) 惣菜の異物

### (1) 事件の概要

スーパーで購入した惣菜のなす田楽に黒色の異物が混入していた。

### (2) 試料

苦情品の異物(写真3:上)。惣菜の製造施設内で別の惣菜の材料として使用されている乾燥ワカメを対照品とした。なす田楽の調理工程では、なすを揚げた後に田楽用の味噌調味料と和えていることから、乾燥ワカメについても揚げたものを用いた(写真3:下)。

### (3) 方法および結果

異物の表面及び断面を生物顕微鏡(ECLIPSE 80i、Nikon)を用いて暗視野観察を行ったところ、表面に植物細胞が認められた(写真4:上)。また、維管束は観察されず、海藻類に特徴的な粘液腺と思われる組織が観察された(写真4:下、矢印先)。異物表面に見られた植物細胞の直径を対照品と比較したところ、異物が4～6μmであるのに対して、対照品では7～9μmであり、大きさが異なっていた。

### (4) 考察

顕微鏡観察より、異物はワカメや昆布などの海藻類であった。なお、対照品とは細胞の大きさが異なっていたが、異物を田楽用の味噌調味料とあえた際に細胞が委縮した可能性もあり、異物と対照品が同一であるかは判別できなかった。

## 4) フグ喫食による食中毒事例

### (1) 事件の概要

フグ喫食が原因と疑われる中毒事件が発生した。

### (2) 試料

中毒症状を有した患者から採取した尿。

### (3) 方法

#### ①マウス単位法によるフグ毒試験[6]

患者尿1mLをddY系マウスに腹腔投与し、その毒力を調べた。

#### ②LC-MS/MS テトロドトキシン(TTX)の測定

試験溶液の調製は、赤木ら[7]の方法を改良し行った。尿1mLに2%酢酸を加え10mLとし、これをC18カートリッジカラム(Varian)に負荷し、初流1mLを廃棄後、次の9mLを採取した。さらに2%酢酸2mLをC18カートリッジカラムに通液させ、先の採取溶液と合わせた。うち2mLを採取し、メタノール20mLを加え、HILICカートリッジカラム(Merck Millipore)に負荷した。HILICカートリッジカラムを80%メタノール、蒸留水各20mLで洗浄後、2%酢酸5mLで溶出した。これを70℃で減圧濃縮し、完全に乾固させた後、表1に示すB液1mLに溶解させ、試験溶液とした。試験溶液のLC-MS/MSによる測定は、表1の条件に従い行った。

### (4) 結果

マウス単位法によるフグ毒試験ではマウスの死亡は見られず、尿の毒力は1MU/mL未満であった。

LC-MS/MSによるTTXの分析により患者尿から

表1 TTX の LC-MS/MS 測定条件

装置	LC: HP1100 Series (Agilent) – MS: API2000 (AB Sciex)							
カラム	ZIC-HILIC (150mm × 2.1mm I.D., 5µm) (Merck Millipore)							
移動相	A: 10 mM ギ酸アンモニウムおよび 10mM ギ酸含有緩衝溶液 B: 5 mM ギ酸アンモニウムおよび 2mM ギ酸含有 80%アセトニトリル							
グラジエント条件	Time (min)	0	7	10	10.01	18	18.01	28
	B (%)	100	55	55	35	35	100	100
カラム温度	40°C							
流速	0.25 mL/min							
イオン化モード	ESI positive							
注入量	5 µL							
プレカーサーイオン	<i>m/z</i> 320							
プロダクトイオン	<i>m/z</i> 162 (302)* *( )は定性用イオン							

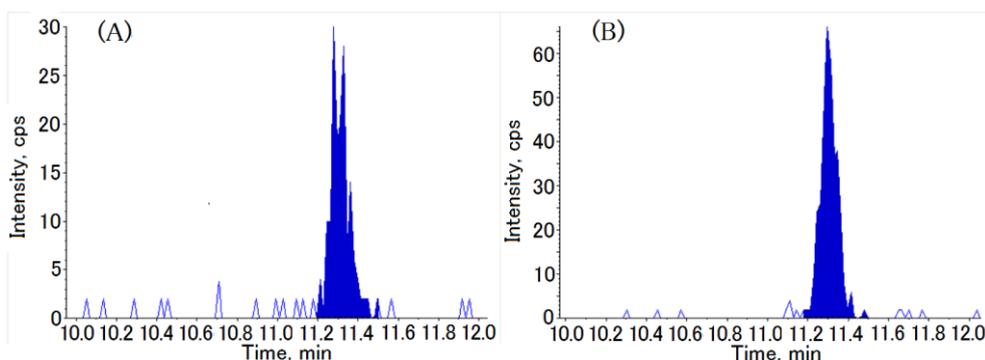


図5 TTX の MRM クロマトグラム (*m/z* 320→162)

(A) 患者尿, (B) 患者尿+標準物質 (50ng/mL)

TTX が検出された。定量について、健常者の尿を用いたマトリックス検量線による定量では患者尿の TTX 濃度は 29 ng/mL であった。さらに、標準添加法による定量では患者尿中 TTX は 39 ng/mL であった(図5)。

### (5) 考察

マウス単位法では尿からフグ毒は検出されなかった。一方、LC-MS/MS による TTX の分析法により尿から TTX が検出された。患者尿中の TTX 濃度 (39 ng/mL) を、マウス単位と毒量との変換係数 0.22 µg/MU [7] で算出した尿 1 mL あたりの毒力は 0.18 MU/mL であった。LC-MS/MS による TTX の測定は、マウス単位法に比べ感度の面で優れており、尿などの特殊な試料に対し有効であると考えられた。

## III まとめ

平成 24 年度に検査した異物・苦情品の中から 4 事例について報告した。

1. 栗おこしの異物は義歯であると推定された。
2. 黒糖の異物はソーダ石灰ガラスであると推定さ

れた。

3. 惣菜の異物は海藻類であると推定された。
4. LC-MS/MS を用いた分析法によりフグ食中毒患者の尿中から TTX が検出された。

本年度は異物混入事例を 3 件、食中毒の原因調査事例を 1 件紹介した。「惣菜の異物」では生物顕微鏡を用いた暗視野観察により異物の同定を行った。生物顕微鏡は試料をそのまま、もしくは、染色や切開など簡単な加工を行うことにより食品中の異物を迅速に観察することができ、形態学的特徴を判断する上で有効である。さらに、「フグ喫食による食中毒事例」において患者尿から LC-MS/MS を用いる分析法により TTX が検出でき、健康危機事象対応に有用であることが明らかになった。今後も種々の分析手法を用いて異物の同定や食中毒の原因調査等を行い、参考になるであろう事例を報告していく予定である。

謝辞 本調査にあたりご協力いただきました食品保健グループの皆様へ心から感謝の意を表します。

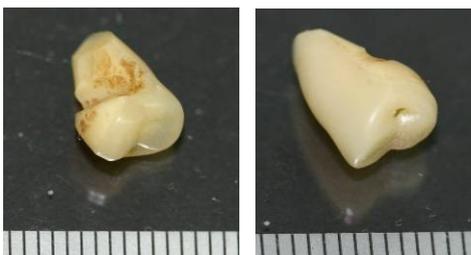


写真 1 栗おこしの異物(一目盛 1 mm)



写真 2 黒糖の異物(一目盛 1 mm)



写真 3 惣菜の異物(上:異物、下:対照品)  
(一目盛 1 mm)

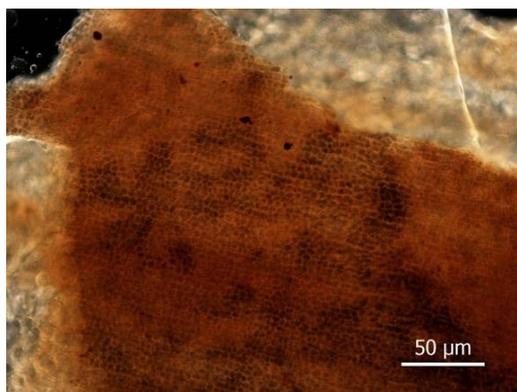


写真 4 惣菜の異物の生物顕微鏡写真  
(上:表面、下:断面)

(本調査は、健康局健康推進部生活衛生課より依頼を受けた異物・苦情についてその一例を抜粋しまとめたものである。)

### 参考文献

- 1) 尾崎麻子, 大垣寿美子, 森義明. 大阪市における食品の異物・苦情事例—平成 19 年度—. 大阪市立環境科学研究所報告調査・研究年報 2008; 70: 15-20.
- 2) 尾崎麻子, 仲谷正, 角谷直哉, 大垣寿美子. 大阪市における食品の異物・苦情事例—平成 20 年度—. 大阪市立環境科学研究所報告調査・研究年報 2009; 71: 27-33.
- 3) 角谷直哉, 尾崎麻子, 仲谷正, 清水充. 大阪市における食品の異物・苦情事例—平成 21 年度—. 大

阪市立環境科学研究所報告調査・研究年報 2010;72:49-50.

- 4) 仲谷正, 村上太郎, 大島詔, 角谷直哉, 尾崎麻子, 清水充. 大阪市における食品の異物・苦情事例—平成 22 年度—. 大阪市立環境科学研究所報告調査・研究年報 2011; 73: 89-90.
- 5) 尾崎麻子, 角谷直哉, 仲谷正, 清水充. 大阪市における食品の異物・苦情事例—平成 23 年度—. 大阪市立環境科学研究所報告調査・研究年報 2012; 74: 37-41.
- 6) 厚生労働省監修. 食品衛生検査指針・理化学編. 社団法人日本食品衛生協会; 2005. 661-666 頁.
- 7) 赤木浩一, 畑野和広. 親水性相互作用クロマトグラフィーを用いた LC/MS/MS によるテロドトキシンの分析. 福岡市保健環境研年報 2007; 32: 98-100.