

冷凍食品（グラタン）への硝酸アンモニウム混入事例について

林 幸子* 小林 直子 赤松 成基 三橋 隆夫

Analysis of Frozen Gratin Contaminated with Ammonium Nitrate

Sachiko HAYASHI*, Naoko KOBAYASHI, Shigeki AKAMATSU, Takao MITSUHASHI

Life Science Division, Public Health Science Research Center, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Consumer Sciences, 2-1-29, Arata-cho, Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan

The complaint product of frozen gratin was tested. The sample was burning with application of microwave oven. The numbness of tongue was caused by eating the gratin. It turned out that ammonium nitrate is contained in high concentration by capillary electrophoresis analysis. The concentration of nitrate ion and ammonium ion was 72mg/g and 21mg/g, respectively. In the burning experiment for the spiked with ammonium nitrate, the carbonization was observed at 5% or more of concentration. In this case, it was thought that the frozen gratin was contaminated with ammonium nitrate contained in the instantaneous cooling pack.

I はじめに

2013年は、食品偽装や冷凍食品へのマラチオン混入等の事件が起こり、食品の表示や汚染に対する関心が一段と高くなった。当研究センターにおいても、従来から県内の食の安全・安心を確保し、健康被害の発生を防止するため、県庁生活衛生課や健康福祉事務所と連携した監視体制を整えており、健康被害の原因となるような食品が検出された場合は、協力して原因物質の究明等を行っている。

2012年に、冷凍食品の摂取により軽い健康被害を生じたとして、県内住民から健康福祉事務所に届出があり、健康福祉事務所検査室及び当研究センターで原因を調査した。その結果、硝酸アンモニウムの混入が原因であることが判明したので、検査内容等について報告する。

II 材料と方法

健康科学部

*別刷請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町 2-1-29
兵庫県立健康生活科学研究所 健康科学研究センター
健康科学部 林 幸子

1. 経緯

2012年4月に県内住民が冷凍ミニグラタン(4個入り)を開封し、1個を調理して喫食した。冷凍庫に2~3週間保管した後、残品のうち1個を電子レンジで1分間調理したところ、紙カップの縁が焦げた。調理後のグラタンを口に入れると、異味がして舌が痺れた。さらに残り2個を同様に調理したところ、程度は異なるものの紙カップとグラタンの一部に焦げが生じた。

2. 試料及び試薬

2.1 試料

届出者が提出した冷凍ミニグラタン。A社製の4カップ入りで総内容量は116g。加熱調理後の残品3カップのうち内容量が少ないNo.3を除いたNo.1とNo.2の2個を試料とした(Fig.1)。なお、焦げの程度は、No.2に比べてNo.1が激しかった。

本事例では、当研究センターへの搬入前に、所轄の加古川健康福祉事務所検査室でスクリーニング検査が実施され、硝酸塩の項目が陽性であった。

2.2 試薬

硝酸イオン標準液：硝酸カリウム（和光純薬工業製、特級品）を精製水に溶かし、標準原液を調製した。

アンモニウムイオン標準液：酢酸アンモニウム（和光

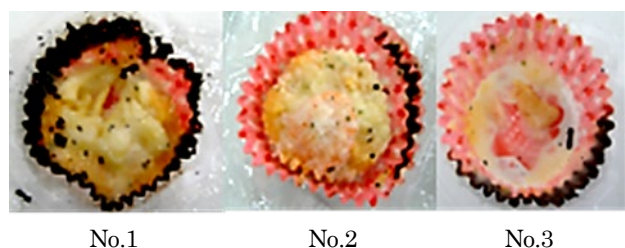


Fig.1 Samples of cooked gratin
The surrounding was burning, and the grade of burn in No.1 was the most intense.

純薬工業製，特級品)を精製水に溶かし，標準原液を調製した。

アセトニトリル，ヘキサン及びアセトンは残留農薬分析用を，その他の試薬は特級品を用いた。精製水はミリポア水を用いた。

メンブランフィルターは日本ポール社製イオンクロマトグラフ用を用いた。

3. 装置

3.1 ガクソロマトグラフ質量分析計 (GC/MS)

Agilent 社製 GC6890N-MS5973inert 型を用い，測定条件は当研究センターでの残留農薬試験¹⁾と同様であった。

3.2 キャピラリー電気泳動装置

(Capillary Electrophoresis: 以下 CE と略す)

大塚電子社製 CAP I-3300 を用いて，陰イオン及び陽イオンを測定した。両者では，測定条件が異なり，それぞれを Table 1 に示した。

4. 試験溶液の調製及び機器分析

4.1 GC/MS

試料 1.0g を正確に秤り，アセトニトリルを加えた後，当研究センターの残留農薬試験の操作²⁾により試験溶液を調製した。試験溶液を GC/MS に注入し，農薬類を分析した。

Table 1 CE operation parameters^{a)}

	Anion mode	Cation mode
Buffer	Inorganic anion buffer ^{b)}	Cation buffer ^{c)}
Capillary	ID : 75µm, TL : 80.0cm, EL : 67.5cm	ID : 75µm, TL : 72.5cm, EL : 60cm
Voltage	-20kV	25kV
Detection	230nm, IndirectUV(200~300nm)	215nm, IndirectUV(200~300nm)

ID : Internal diameter, TL : Total length, EL : Effective length

a) Injection parameters were same : Temperature ; 25°C, Pressurization ; 5kPa, Time ; 3sec.

b),c) Original buffer manufactured by Otsuka Denshi.

4.2 CE

試料 0.50 g を正確に秤り，精製水 20mL を加えて振とうした後，精製水を加えて全量を 25mL とした。この液をメンブランフィルターに通し，得られたろ液を試験溶液とした。

CE の分析はインダイレクト法で測定し，吸光度の低下を測定することにより各イオンを定量した (チャートでは吸光度を反転しているため，正のピークとして表われる)。なお，試験溶液の分析対象 (硝酸イオンやアンモニウムイオン) 濃度が高いときは，精製水を用いて適度に希釈した。

III 結果

1. GC/MS による農薬分析

当研究センターでは，健康被害が認められたとき，あるいはおそれのあるときには，有害物質のスクリーニングとして農薬分析を実施している。今回も，舌のしびれが認められたため，農薬分析を行った。GC/MS を用いて，農薬及びその代謝物である 267 物質を測定した結果，すべて検出限界値以下であり，農薬類の混入は認められなかった。

2. CE による無機イオン分析

当研究センターでの苦情検査等において，イオン性物質の分析には，CE を利用している。加古川健康福祉事務所での予備検査 (簡易) で硝酸塩が陽性であったことから，硝酸イオンを CE で定量した。試験溶液を CE で測定したところ，硝酸イオンの泳動時間と一致する大きなピークが認められ，硝酸イオンが高濃度に含まれていることが分かった (Fig.2)。標準溶液のピーク面積を基に算出した試験溶液及び試料の硝酸イオン濃度を Table.2 に示した。試料 No.1 及び No.2 のいずれも高濃度であったが，濃度比で約 17 倍違いが見られた。

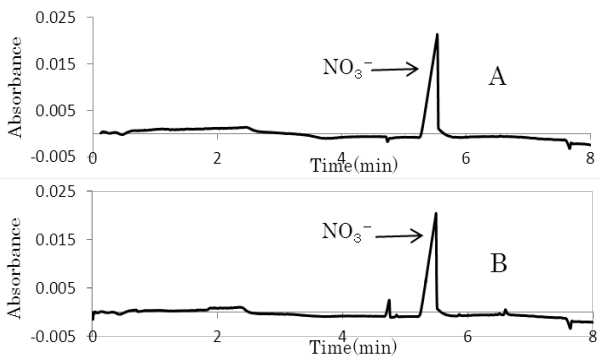


Fig.2 Electropherograms of nitrate standard solution and sample solution
 A : 150 $\mu\text{g}/\text{mL}$ nitrate ion standard solution
 B : Sample solution of No.1 by 500 times diluting (2mg sample/mL)

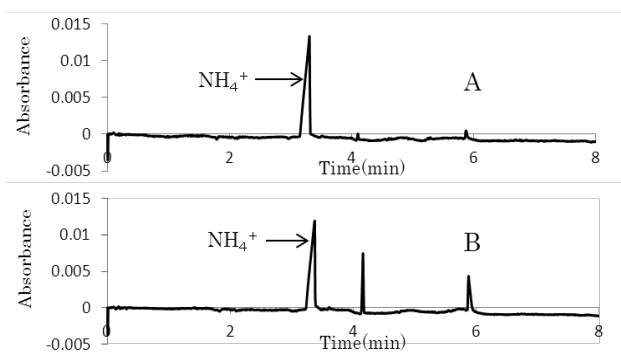


Fig.3 Electropherograms of ammonium standard solution and sample solution
 A : 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ammonium ion standard solution
 B : Sample solution of No.1 by 500 times diluting (2mg sample/mL)

Table.2 The contents of nitrate ion and ammonium ion in samples

Sample	Content (mg/g)	
	NO_3^-	NH_4^+
No.1	72	21
No.2	4.3	1.2

一方、陽イオンを分析したところ、アンモニウムイオンの泳動時間に一致する大きなピークが認められ、陰イオンの硝酸イオンとペアを成す陽イオンはアンモニウムイオンであると推定された (Fig.3)。標準溶液のピーク面積を基に算出した試験溶液及び試料中のアンモニウムイオン濃度を Table.2 に示した。

3. 硝酸アンモニウム混入量

試料 No.1 の硝酸イオン濃度は $72\text{mg}/\text{g}$ 、アンモニウムイオンは $21\text{mg}/\text{g}$ であり、モル濃度で表すと両者は共に約 1.16 と一致した値であった。また、試料 No.2 においてもモル濃度は両者が約 0.07 と一致した。このことから、硝酸イオンとアンモニウムイオンの塩である硝酸アンモニウムが混入していることが確認された。

グラタンへの硝酸アンモニウム混入量を算出すると、No.1 では $93\text{mg}/\text{g}$ 、No.2 では $5.5\text{mg}/\text{g}$ であった。前者の場合、試料中の濃度は 10% 近くであり、かなり高値であった。

4. 炭化の再現実験

CE 分析により高濃度の混入が確認された硝酸アンモニウムは、火薬等の原料にもなる爆発性のある物質であ

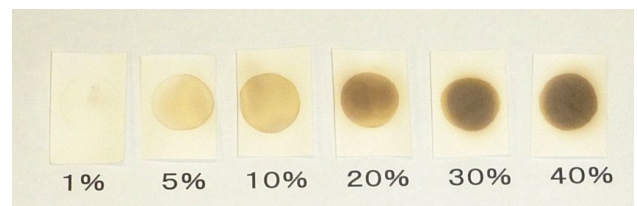


Fig.4 Influence of ammonium nitrate concentration on burning.
 The samples were applied to the microwave oven for 1 min.

る。そこで、硝酸アンモニウムの濃度を変えて炭化の再現実験を行った。ろ紙に 1~40% (w/v) の 6 段階濃度の硝酸アンモニウム水溶液を滴下し、電子レンジ (出力 600W) で 1 分間加熱した結果、5%以上の濃度で褐色の焦げが生じた (Fig.4)。このことから、苦情品の焦げの原因が硝酸アンモニウムであることが確認された。

5. 硝酸アンモニウムの混入原因

今回のケースでは、開封時に喫食した 1 個目は異常が認められなかったため、開封後に硝酸アンモニウムが混入したと考えられる。また、苦情品の硝酸アンモニウム濃度が 10% 程度と高いことから、原末及び高濃度溶液による汚染であると推定される。

硝酸アンモニウムを含有する製品としては、数年前から携帯用の瞬間冷却パックが繁用されているが、この製品は内部に硝酸アンモニウム末と水が入っている。使用時に、叩いて内袋を破裂させ、両者を混合することで吸熱する仕様になっている。このため、使用後のパック内部には高濃度の硝酸アンモニウム水溶液が入っており、この溶液が冷凍庫内で漏れ出し、苦情品に混入した可能性もあると考えられる。

IV 要 旨

冷凍食品の喫食により、健康被害が発生した事例において、原因を究明した結果、高濃度の硝酸アンモニウム混入であることが判明した。CE 分析の結果、苦情品のうち1個は硝酸アンモニウム濃度が約10%であり、この濃度では電子レンジによる調理で焦げが発生することも確認した。

製品安全データシート³⁾によると、硝酸アンモニウムは皮膚の刺激性を有することから、今回の喫食による舌の痺れは、混入が原因と考えられる。なお、冷凍食品への混入経路は明らかではないが、瞬間冷却パックの漏出液の混入も可能性があると考えられる。

謝 辞

本試験品の検査を実施するに当たり、ご協力いただいた明石健康福祉事務所、加古川健康福祉事務所及び県庁生活衛生課の関係各位に深謝致します。

文 献

- 1) 秋山由美：GC/MS, LC/MS を用いた農産物中の残留農薬の一斉分析法. 今月の農業, 1, 50-55 (2007).
- 2) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭：株式会社東京化学同人, 化学事典, 674 (1994).
- 3) 製品安全データシート：硝酸アンモニウム, ナカライテスク株式会社, GHS-02523-2, 改訂 2012/02/15.

[平成 26 年 3 月 28 日受理]