

(2) 調査・事例

- 1) 化学物質による食中毒及び苦情等の事例（2005～2010年） 33
- 2) 食品中に含まれるアレルギー物質（特定原材料）の検査結果について（第1報） 39
- 3) 大分県における高濃度光化学オキシダント発生メカニズムの検討 43

化学物質による食中毒及び苦情等の事例(2005~2010年)

安井玉樹, 幸 花苗, 武田 亮, 森崎澄江

Food Poisoning and Consumer Complaint Cases Caused by Chemical Compounds in Oita(2005~2010)

Tamaki Yasui, Kanae Yuki, Ryou Takeda, Sumie Morisaki

Key words : 食中毒 food poisoning, 苦情食品 consumer complaint food, 自然毒 natural toxin, 化学物質 chemical compound

要 旨

2005年4月~2010年7月にかけて, 当センターに持ち込まれた化学物質及び自然毒による有症事例及び苦情事例について検討した。

原因物質が同定できた主な有症事例は, 不揮発性アミン類によるもの1件, フグ中毒によるもの1件, 変敗油脂によるもの1件で, うち2件は食中毒と断定された。

苦情事例は, 乳酸菌飲料(異臭)においてヨードフェノールを原因物質と推定した事例, うどん(異物混入)において鉄, クロムを検出した事例, ミネラルウォーター(異物混入)にケイ酸関連化合物が析出していた事例等があった。

一方で, 検査検体自体が入手できなかったため, 原因物質を同定できなかった事例も何例もあった。

は じ め に

食品における消費者からの苦情には, 異味異臭, 異物混入及び有症苦情等があるが, これらの原因物質究明に際して必要な事項は, 苦情検体そのものが残っているか, 関連する情報が入手できているかといった点であり, いわゆる初動調査に関わるところが大きい。

さらに, 検査をする側には, 検査試料の確保及び原因物質の検討に適した測定器や測定技術を備えているかなどの要件がある。

今回, 過去に発生した化学物質に関わる食中毒等の事例を報告することで, 今後の食中毒防止, あるいは食中毒や苦情に関わる原因物質の究明に資することとした。

その内訳は, 食中毒関連6件(うち食中毒と断定されたのは2件), 異物混入3件, 異臭4件, 他都道府県での有症苦情等に関連するもの6件, その他3件であった。

以下に, 主な事例について報告する。

有症事例及び苦情事例の概要

表1に2005年4月~2010年7月までに当センターが受け付け, 検査を行った化学物質及び自然毒による有症事例及び苦情事例を示した。

表1 化学物質及び自然毒による有症事例及び苦情事例(2005~2010.7)

No	検体受付日	原因食品等	検体数	検査項目	概要
1	平成17年6月4日	サンマの南蛮漬等	5	不揮発性アミン類	摂食者9名全員が発症、症状は顔面の紅潮、頭痛、吐き気などで、最も早い人は摂食後15分で発症した。サンマの南蛮漬からヒスタミン331mg%検出された。その他のメニュー3品目及び吐物からは検出されなかった。
2	平成17年10月13日	フグ	3	フグ毒(テトロドトキシン)	医師から、来院した患者1名がフグによる食中毒の疑いがある旨を保健所に連絡を受ける。患者はホテルにてフグ刺し、皮を摂食していたが、他の宿泊者からの有症苦情は一切なかった。マウス試験においても毒力は検出されなかった。
3	平成18年10月31日	油菓子(黒糖駄菓子)	1	酸価、過酸化価	黒糖駄菓子を某販売店で購入後、異臭(油臭)がしたが、そのまま摂食。二日後に腹部に違和感を感じ、その後、嘔吐、下痢を呈した。酸価及び過酸化価を測定したところ、それぞれ6,710となり指導要領を超えていたことが判明した。
4	平成20年2月1日~2月18日	餃子	79	メタミドホス・ジクロルボス	千葉県を発端とした中国産冷凍餃子に関する緊急検査で、すべての検体において、メタミドホス及びジクロルボスは検出されなかった。
5	平成20年2月21日	ぶどう缶詰	1	クレゾール	中国産のブドウ缶詰を食べ、クレゾールのような薬品臭があったのですぐに吐き出して、残りは捨てたが、同じ日に購入したものがもう一缶あったので、後者を検査したが、クレゾールは検出されなかった。
6	平成20年2月27日	塩数の子	1	亜塩素酸ナトリウム	スーパーで塩数の子を購入したところ、紙容器および現品から薬品臭がするとの通報。ちなみに購入先では30個販売されており同様の苦情は無かった。また、亜塩素酸ナトリウムは検出されなかった。
7	平成20年9月24日	加工食品(卵)	3	メタミドホス・アセタミプリド・アフラトキシン	事故米転用にとまなう、緊急検査。メタミドホス、アセタミプリド、アフラトキシンは検出されなかった。
8	平成20年10月16日	冷凍食品(いんげん)	1	メタミドホス・ジクロルボス	スーパーで中国産冷凍いんげん1袋を女性1名が購入し、調理および摂食したところ口のしびれ、後頭部のしびれ、左の手足の違和感を感じた。同時期に中国産冷凍食品「いんげん」からの農薬検出のニュースもあいまって、開封済みの袋について、メタミドホス、ジクロルボスの残留農薬検査を実施したが、検出されなかった。
9	平成20年10月27日	インスタントラーメン	5	パラジクロロベンゼン・ナフタレン・クレゾール	他県で某食品会社の即席麺からパラジクロロベンゼンが検出された事例をうけて、同製品および類似製品の検査を行った。パラジクロロベンゼン、ナフタレン、クレゾール等の殺虫剤成分は検出されなかった。
10	平成20年10月30日~11月4日	海底砂・海水・海洋生物	16	マラカイトグリーン	のり漁場に蛍光色の物質がまかれたとのこと。検体内訳は海水10検体、海底砂1検体、生物5検体であり、生物のオゴノリからマラカイトグリーン0.0008ppm検出された。
11	平成20年12月22日	乳酸菌飲料	2	異臭原因調査	家族3人が1人1本ずつ飲んだところ全員3人ともいっつもと違う、注射液のような消毒剤の異臭がした。製造の際に使用されるプレート殺菌機のパッキンを煮だした水を分析したところヨードフェノールが検出され、官能試験においても原因物質はヨードフェノールの疑いが強いことが示唆された。
12	平成21年2月9日	フグの卵巣	10	フグ毒(テトロドトキシン)	スーパーでマフグのマコ(卵巣)が販売され、自宅で調理後摂食した男性2名が医療機関へ搬送された。調理済み残品および患者の吐物からフグ毒が検出された(詳細は表2参照)。
13	平成21年2月15日	ギョウザ	1	残留農薬	男性1名がスーパーで購入したギョウザを食べたところ、胸に差し込みがあり、口が少ししびれたような症状を発症。苦情品の製造所に問い合わせたが、他からの苦情は無かった。残留農薬194成分について検査を実施したが、いずれの農薬も検出されなかった。

No	検体受付日	原因食品等	検体数	検査項目	概要
14	平成21年10月16日	斃死魚・水路水	2	残留農薬・シアン	某保健所管内における水路で魚の斃死事故があった。当センターにて、斃死魚及び水路内の水に関して残留農薬検査及びシアン（水のみ）を実施したが残留農薬及びシアンは検出されなかった。
15	平成21年11月12日	斃死魚	4	残留農薬	某保健所管内における河川で魚の斃死事故があった。当センターにて、斃死魚に関して残留農薬検査を実施したが残留農薬は検出されなかった。
16	平成21年12月1日	揚げ油	1	酸価	飲食店で12名が食事をしたところ、内10名が体調不良を訴える。メニューに揚げ物が多かったことから油脂検査を実施した。ただし調理残品は残ってなかったためフライヤーから採取した揚げ油を測定したところ酸価2.5以下となり原因物質の同定にはいたらなかった。
17	平成21年12月11日	あん入り菓子	2	シアン	某保健所管内において菓子製造業者へシアン化合物を含む豆が販売され、使用された疑いがもたれたため、緊急検査を実施したがシアンは検出されなかった。
18	平成22年3月11日	サバ刺身	1	不揮発性アミン類	スーパーで購入したサバ刺身を2名が摂食したところ、アレルギー様症状を呈した。当日、同一ロットの刺身12パックが販売されているが他の苦情はなかった。当センターでは残品が残っていなかったため同一ロットについて不揮発性アミン類の検査を実施したが、検出されなかった。
19	平成22年5月14日	うどん	1	無機元素定性分析	学校給食にて、うどんにカビのような異物の存在を生徒が確認。異物を分析したところ、Fe, Crであった。
20	平成22年5月20日	ミネラルウォーター	1	揮発性有機化合物	ミネラルウォーターに異臭がするとの苦情。飲みかけのもの1本、未開封のもの1本を検査に供した。VOC17成分の検査を実施したが、いずれの成分も検出されなかった。
21	平成22年6月15日	ミネラルウォーター	1	無機元素定性分析	ミネラルウォーターに白色浮遊物・沈殿物があるとの苦情。分析した結果、これらを構成する主元素はSi, Oであったことから、ケイ酸関連化合物であることが示唆された。
22	平成22年7月12日	チャンポン麺	1	無機元素定性分析	うどんにカビのような異物の存在を確認したとの苦情。異物部を分析した結果、Cu, Znを主成分とした異物であることが確認された。

有 症 事 例

1 フグ毒による有症事例

フグ中毒は、全国的にみても発症例が多く、死亡率も高いことが知られており、本県でもほぼ毎年発生しているものの、1989年から死者は出ていない¹⁾。

当センターにおいては、2005年10月（表1中のNo.2）及び2009年2月（同No.12）の2件について、検体がそれぞれ搬入され、検査を行った。

2005年10月搬入分では、調理残品（トラフグ身、トラフグ皮）及び患者の胃内容物について公定法²⁾のマウス毒性試験法を用いて毒力検査を行った。その結果、いずれの検体についても5 MU/g未満となり、フグ毒が原因と判断することはできなかった。さらに、本事例については、同じ食事の摂食からの

有症苦情は一切無かったため、別の要因も考えられた。

2009年2月搬入分では、調理残品及び患者の吐物、尿等について、マウス毒性試験法及び既報³⁾のLC/MS/MS法によりそれぞれ毒力検査を行った。その結果、中毒を起こすのに十分なテトロドトキシン量が検出され食中毒と断定された。また、マウス毒性試験法では検出できなかった患者尿中のテトロドトキシンをLC/MS/MS法で検出することができ、今後は原因食品が無い場合でも尿を用いて原因物質の究明ができることが示された（表2）。

表2 食中毒試料 フグ毒分析結果

検体情報		マウス毒性試験	LC/MS/MS 試験	
種別	採取場所等	MU/ g	TTX 濃度 $\mu\text{g} / \text{g}$ (*1)	換算 MU/ g (*2)
卵巣 調理残品	患者 O 方	305	62.5	284
	患者 Y 方	101	22.0	100
吐物	患者 O	14.9	3.16	14.4
	患者 Y	2.1	1.04	4.7
尿	患者 O	—	0.040	0.18
	患者 Y	—	0.056	0.25

*1 : 尿は $\mu\text{g}/\text{mL}$

*2 : 1MU/g=0.22ug/g とした

2 不揮発性アミン類による有症事例

ヒスタミンに代表される不揮発性アミン類による食中毒は、死亡例等の重篤な症状を引き起こすことはないが、毎年全国各地で起きており、化学物質による食中毒患者数では常に上位を占めている⁴⁾。

当センターでは、2005年6月(表1中のNo.1)及び2010年3月(同No.18)に、不揮発性アミン類による中毒と推察される原因食品の検査を行った⁵⁾。

2005年6月の事例では、摂食残品サンマの南蛮漬から331mg%のヒスタミンが検出され、食中毒と断定された。また、その他の不揮発性アミン類、ガダベリン、チラミン、プトレシン、スペルミジンがそれぞれ22, 16, 10, 1 mg% 検出されたことから、食中毒の原因物質はヒスタミンを主とする不揮発性アミン類であると判定した。

一方で、2010年3月の事例については、摂食残品が残っていなかったため、市販されていた同一ロットのサバ刺身を試験に供したが、不揮発性アミン類は検出されず、他の原因である可能性も考えられた。

3 変敗油脂による有症事例

油脂の変敗による中毒と推察される事例2件について、2006年10月(表1中のNo.3)及び2009年12月(同No.16)に検査を行った。

2006年10月の事例では、原因食品と考えられる黒糖駄菓子の酸価及び過酸化物価を検査したところ、油揚げ菓子(油脂分が10%以上のもの)の指導要領⁶⁾「酸価が3を超え、かつ、過酸化物価が30を超えるものであってはならない。」を大幅に超過しており、酸価6, 過酸化物価710であった。このことから、油脂変敗が原因の有症事例と考えられた。

2009年12月の事例では、飲食店で揚げ物の多いメニューを摂食した客が体調不良を訴えたことから、油脂の変敗による中毒を疑った。しかし、この事例では、摂食残品が残っておらず、飲食店のフライヤーの揚げ油を検査した。簡易油脂測定キットによる検査結果は、酸価2.5以下で原因物質の究明には至らなかった。

苦情事例

1 乳酸菌飲料の異臭苦情事例

2008年12月(表1中のNo.11)に、保健所が管内で製造された乳酸菌飲料の異臭苦情を受け、当センターに相談があった⁷⁾。すでに苦情残品及び同一ロットの製品は無かったが、製造者より、製造時に使用するプレート殺菌器のゴムパッキンから異臭がしたとの聴き取り調査をもとに、ゴムパッキンの検査を行った。

蒸留水でパッキンを煮出した水をn-ヘキサンで抽出後、ヘキサン層をヘッドスペース・GC/MSで分析した結果、フェノール、クレゾール、2-ヨードフェノールを検出した。

このうち、2-ヨードフェノールは臭気活性が非常に強い物質であり、気相における検知閾濃度が2.51ppt(v/v)程度との文献報告⁸⁾があることから、ゴムパッキンの異臭は2-ヨードフェノールによる可能性が考えられた。

また、ゴムパッキンはフェノールを含有する接着剤でプレート殺菌器に接着後、ヨウ素系殺菌剤に3日間浸漬されており、この時点で接着剤中のフェノールと殺菌剤中のヨウ素が反応して2-ヨー

ドフェノールを生成したものと推察された。

さらに、関係者に対して行った官能試験からも、異臭の原因物質は2-ヨードフェノールであることが示唆された。

2 苦情事例を含む輸入食品の検査

2007年12月～2008年1月にかけて、中国河北省の天洋食品が製造した冷凍ギョウザの摂食により、千葉県、兵庫県の3家族計10名が中毒症状を呈したことは記憶に新しい。その原因物質は、有機リン系農薬のメタミドホスであり、その後、ジクロロボスについても残留基準を大きく超える冷凍ギョウザが確認された。

当センターでは、2008年1月～2月（表1中のNo.4）にかけて中国産冷凍ギョウザ等79検体について、メタミドホス及びジクロロボスを対象とした検査⁹⁾を行ったが、全ての検体において、検出下限値（0.1ppm）未満であった。

3 異物混入の苦情事例

食品中の異物苦情については、2010年5月（表1中のNo.19）にうどん中にカビと思われるものが点在している、2010年6月（同No.21）にはミネラルウォーターに白色浮遊・沈殿物が見られる、さらに2010年7月（同No.22）にチャンポン麺の一部に暗黒色の異物が見られるとの事例が合計3件あった。

うどん及びチャンポン麺の異物苦情については、光学顕微鏡観察により、カビ類では無いことを確認した後、エネルギー分散型X線分光分析装置（以下EDX）にて無機物質の元素分析を実施した。その結果、うどんの異物部分からはクロム及び鉄が、チャンポン麺の異物部分からは銅及び亜鉛が、それぞれ主成分として検出された（図1、図2）。

ミネラルウォーター苦情品については、適量採取した試料をろ過後、ろ紙吸着物について走査電子顕微鏡観察を実施した。吸着物がカビ類では無く、層状の構造をした化学物質であることを確認した後、EDXにて無機物質の元素分析を行った。その結果、吸着物からケイ素及び酸素が主成分として検出された。したがって、ミネラルウォーター中の異物はケイ酸関連化合物であることが示唆された（図3、図4）。



図1 チャンポン麺異物部周辺拡大図

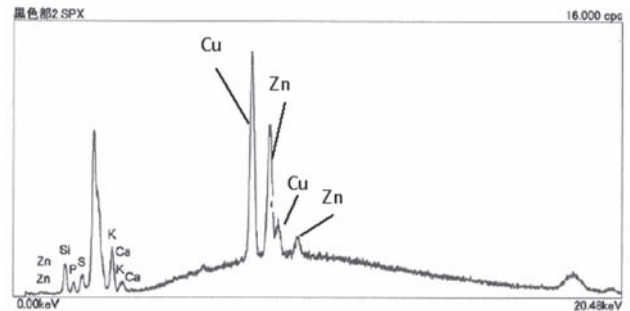


図2 チャンポン麺異物部の蛍光X線プロファイル

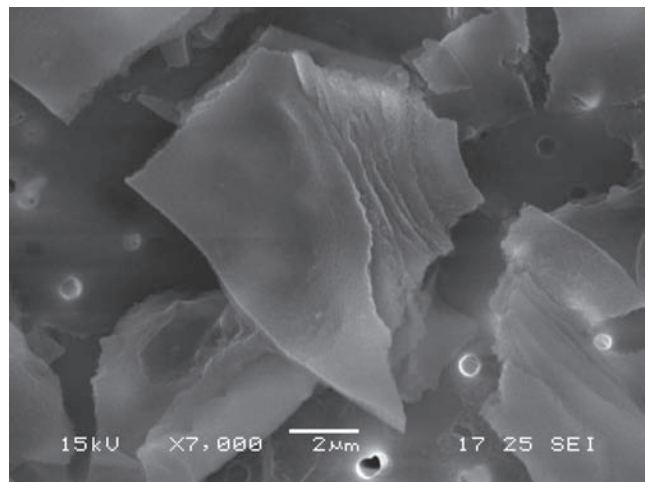


図3 ミネラルウォーター白色浮遊物・沈殿物の走査型電子顕微鏡画像

* ミネラルウォーターをろ過し、ろ過膜に吸着されたものをサンプルとした。

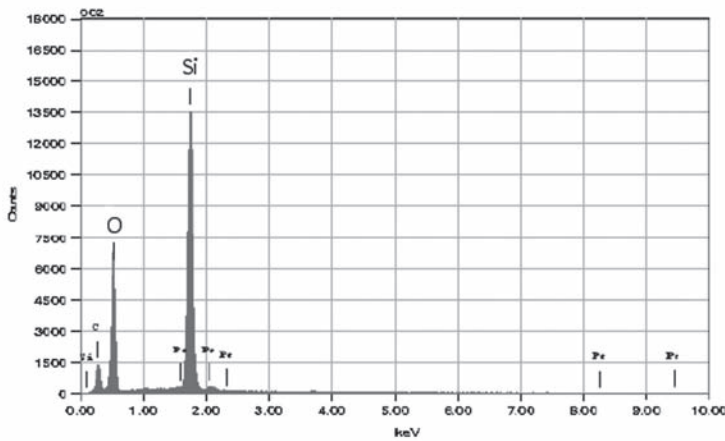


図4 ミネラルウォーター白色浮遊物・沈殿物の蛍光X線プロファイル
 * 元素 C 及び一部の O は吸着膜由来による。
 * 元素 Pt は測定に供する前に、Pt スパッターリングを施したことに起因する。

ま と め

2005年～2010年7月までの約5年間に、当センターで検査を行った化学物質による有症事例及び苦情事例について検討した。

原因物質を検出した事例は、不揮発性アミン類、フグ毒及び変敗油脂によるものがそれぞれ1件ずつで、このうち変敗油脂によるもの以外の2件は食中毒と断定された。

異味、異臭及び異物苦情について原因物質を検出した事例は、乳酸菌飲料からの2-ヨードフェノール、うどんからの鉄及びクロム、ミネラルウォーターからのケイ酸関連化合物、チャンポン麺からの銅及び亜鉛であった。

原因物質の同定が行えない事例もいくつか生じた。これらの原因としては、検査検体そのものが入手できなかった場合や、検査に供する際に、疫学情報等の不足により原因物質の絞り込みができなかった場合があった。

また、検査をする側の問題点としては、原因物質の測定に適した検査機器や検査技術を備えていない事等が挙げられる。

今後の課題としては、検査担当者のスキルアップ、そのための研修制度の充実や、所内の体制づくり、関係機関間の的確な情報交換及び分析機器の相互利用等を積極的に進めていくことが必要であると考えらる。

謝 辞

検体情報の提供等にご尽力いただいた関係保健所の皆様、並びに異物分析の同定にあたり、分析に協力していただいた大分県産業科学技術センターの工業化学担当の皆様へ深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 大分県生活環境部食品安全・衛生課編：「平成21年大分県食中毒事件録」, 12 (2010, 3)
- 2) 厚生労働省監修, 「食品衛生検査指針・理化学編」 日本食品衛生協会 (2005)
- 3) 森崎澄江, 溝腰利男他：フグ食中毒におけるTTX分析について, 大分県衛生環境研究センター年報, 39-42 (2008)
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視安全課：平成17年 全国食中毒事件録
- 5) 日本薬学会編：「衛生試験法・注解」, 180-182 (2005), 金原出版
- 6) 厚生省環境衛生局長通達：菓子の製造・取扱いに関する衛生上の指導について, 昭和52年11月16日, 環食第248号
- 7) 溝腰朗人, 兼田弘之, 柚木正孝他：乳酸菌飲料における苦情事例について, 平成21年度 全国食品衛生監視員研修会研究発表等抄録, 80-83 (2009)
- 8) 西田耕之助, 北川雅之, 樋口能士他：臭気の研究 (抄訳), 26, 1, 27-47, 1995
- 9) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課 事務連絡：食品中に残留する農薬メタミドホスに係る試験法について, 平成20年2月4日
- 10) 東京都衛生局生活環境部食品保健課：食品の苦情 Q&A—苦情処理の手引き— (追補版), 1999
- 11) 食品苦情事例集, 1992, 中央法規出版

食品中に含まれるアレルギー物質(特定原材料)の検査結果について(第1報)

幸 花苗, 安井 玉樹, 武田 亮, 森崎 澄江

The Survey of Allergic Substances in Foods(I)

Kanae Yuki, Tamaki Yasui, Ryou Takeda, Sumie Morisaki

Key words : 食物アレルギー food allergy, 特定原材料 allergic substance, 酵素免疫測定法 ELISA method

要 旨

2003年度から2009年度に収去検査で搬入された加工食品150検体において、表示が適正に行われているか確認する目的で、ELISA法により特定原材料のスクリーニング検査を行った。その結果、30検体で陽性となり、そのうち23検体は使用及び注意喚起表示がなかった。

はじめに

食物アレルギーは、摂取した食物抗原に対する免疫学的反応であり、我が国では全人口の1~2%が何らかの食物アレルギーを持っており、特に乳児では約10%と高い傾向にある。食物アレルギーの予防法は原因食品の除去であることから健康危害を未然に防止するため、2002年4月より発症例数や重篤度の高い特定原材料の表示が義務化され、過去に一定の頻度で健康被害がみられた特定原材料に準ずる品目の表示が推奨された¹⁾。2008年には、「えび」及び「かに」が特定原材料に追加され、2010年6月より表示制度が本格的に実施されたことから、現在、特定原材料として7品目(小麦, 乳, 卵, 落花生, そば, えび, かに), 特定原材料に準ずるものとし

て18品目(あわび, いか, いくら, オレンジ, キウイフルーツ, 牛肉等)が選定されている²⁾。

また、2002年11月に厚生労働省よりアレルギー物質を含む検査法の通達が出されたことから³⁾、大分県では2003年度より食品衛生監視指導計画に基づき、検査を行ってきた。今回、2003年度から2009年度までの7年間の検査結果をまとめ、解析・評価を行ったので報告する。

材料及び方法

1. 材料

1.1 試料

2003年度から2009年度に大分県内で収去された加工食品150検体について検査した(表1)。

表1 特定原材料スクリーニング検査の検体(2003年度~2009年度)

検査項目	検体数	食品の種類						
		粉類	めん類	パン類	菓子類	もち類	そうざい・調味料	その他
小麦	50	11(10)	0	0	21(20)	15(15)	3(3)	0
乳	36	0	0	8(8)	25(22)	2(1)	0	1(1)
卵	24	0	0	14(9)	8(8)	1(0)	0	1(1)
落花生	0	0	0	0	0	0	0	0
そば	30	0	27(19)	0	3(2)	0	0	0
えび・かに	10	0	0	1(0)	2(1)	0	7(5)	0

* ()内の数値は使用及び注意喚起表示がなかった検体数

1.2 試薬

小麦・乳・卵・そばについては、日本ハム(株)製FASTKIT™・エライザVer.Ⅱ(以後、FASTKIT)及び(株)森永生科学研究所製モリナガFASPEK 特定原材料測定キット(以後、FASPEK)のELISAキットを用いた。

また、甲殻類については、(株)マルハニチロ食品製甲殻類キット「マルハ」(以後、マルハ)及び日水製薬(株)製FAテスト EIA-甲殻類「ニッスイ」(以後、ニッスイ)のELISAキットを用いた。

1.3 装置

粉砕器：National MK-K75，振とう機：KM shaker，遠心機：(株)コクサン製冷却卓上遠心機H-103NR，マイクロプレートリーダー：BIO-RAD Model 680

2. 方法

2.1 試料の調整及び測定方法

厚生労働省通知試験法³⁾に準じた大分県衛生環境研究センター検査実施標準作業書(検査-化学-026)

の方法を用いて分析した。

すなわち、粉砕した試料1gに抽出液19mLを加え一晩振とう後、遠心分離・ろ過し、試料溶液を調整した。測定用液及び各キット付属標準溶液を96ウェルのプレートに1試料につき3ウェル、各100μL添加し、サンドイッチELISA法により発色させマイクロプレートリーダーで測定した。

2.2 定量方法

8段階濃度の標準液の測定値に4係数logistic曲線を適用して得られた検量線から、各ウェルの特定原材料等由来のタンパク質濃度を算出し、希釈倍率を乗じて、食品採取重量あたりの特定原材料等由来のタンパク質量を算出した。

結 果

特定原材料別の結果を表2に、食品別の結果を表3に示す。

表2 特定原材料別検査結果

検品目	検査検体数	測定結果					
		全体		FASTKIT		FASPEK	
		検出数	表示無しの検体	検出数	表示無しの検体	検出数	表示無しの検体
小麦	50	9 (18%)	9 (18%)	6 (12%)	6 (12%)	9 (18%)	9 (18%)
乳	36	11 (31%)	9 (25%)	7 (19%)	6 (17%)	11 (31%)	9 (25%)
卵	24	5 (21%)	1 (4%)	4 (17%)	1 (4%)	5 (21%)	1 (4%)
そば	30	4 (13%)	4 (13%)	4 (13%)	4 (13%)	3 (10%)	3 (10%)

品目	検査検体数	全体		ニッスイ		マルハ	
		検出数	表示無しの検体	検出数	表示無しの検体	検出数	表示無しの検体
えび・かに	10	1 (10%)	0	1 (10%)	0	1 (10%)	0

品目	検査検体数	全体	
		検出数	表示無しの検体
合計	150	30 (20%)	23 (15%)

* ()は検査検体数に占める検体の割合

表3 食品別検査結果

品目	粉類			めん類			パン類		
	検査検体数	検出数	表示無しの検体	検査検体数	検出数	表示無しの検体	検査検体数	検出数	表示無しの検体
小麦	11	2 (18%)	2 (18%)	—	—	—	—	—	—
乳	—	—	—	—	—	—	8	3 (38%)	3 (38%)
卵	—	—	—	—	—	—	14	4 (29%)	1 (7%)
そば	—	—	—	27	3 (11%)	3 (11%)	—	—	—
えび・かに	—	—	—	—	—	—	1	0	0

品目	菓子類			もち類			そうざい・調味料		
	検査検体数	検出数	表示無しの検体	検査検体数	検出数	表示無しの検体	検査検体数	検出数	表示無しの検体
小麦	21	3 (14%)	3 (14%)	15	4 (27%)	4 (27%)	3	0	0
乳	25	8 (32%)	2 (24%)	2	0	0	—	—	—
卵	8	0	0	1	1 (100%)	0	—	—	—
そば	3	1 (33%)	1 (33%)	—	—	—	—	—	—
えび・かに	2	0	0	—	—	—	7	1 (14%)	0

品目	その他		
	検査検体数	検出数	表示無しの検体
小麦	—	—	—
乳	1	0	0
卵	1	0	0
そば	—	—	—
えび・かに	—	—	—

* ()は検査検体数に占める検体の割合

1.小麦

特定原材料別では、50検体中9検体(18%)から10 μ g/gを超える小麦由来のタンパク質が検出され、陽性となった。キット別では、FASTKITで6検体(12%)、FASPEKで9検体(18%)が陽性であった。

また、食品別では、表3のとおり、米粉やそば粉等の粉類で11検体中2検体(18%)、菓子類で21検体中3検体(14%)、もち類で15検体中4検体(27%)が陽性となった。一方、そうざい・調味料では3検体すべてが陰性であった。

陽性となったこれらすべての検体において、使用及び注意喚起表示が記載されていないかった。

2.乳

36検体中11検体(31%)から10 μ g/gを超える乳由来のタンパク質が検出され、陽性となった。キット別では、FASTKITで7検体(19%)、FASPEKで11検体(31%)が陽性であった。

また、食品別では、パン類で8検体中3検体(38%)、菓子類で25検体中8検体(32%)が陽性となった。一方、もち類2検体、その他1検体は、すべて陰性であった。

陽性となった検体のうち、菓子2検体ではバター使用の代替表示が記載してあったが、その他は使用及び注意喚起表示が記載されていないかった。

3.卵

24検体中5検体(21%)から10 μ g/gを超える卵由来のタンパク質が検出され、陽性となった。キット別では、FASTKITで4検体(17%)、FASPEKで5検体(21%)が陽性であった。

また、食品別では、パン類で14検体中4検体(29%)、もち類で1検体中1検体(100%)が陽性となった。一方、菓子類8検体、その他1検体は、すべて陰性であった。

陽性となった検体のうち、パン3検体、もち1検体では使用表示が記載してあったが、パン1検体で

は使用及び注意喚起表示が記載されていなかった。

4. そば

30検体中4検体(13%)から10 μ g/gを超えるそば由来のタンパク質が検出され、陽性となった。キット別では、FASTKITで4検体(13%)、FAS-PEKで3検体(10%)が陽性であった。

また、食品別では、めん類で27検体中3検体(11%)、菓子類で3検体中1検体(33%)が陽性となった。

陽性となったこれらすべての検体は使用及び注意喚起表示が記載されていなかった。

5. えび・かに

10検体中1検体(10%)から10 μ g/gを超える甲殻類由来のタンパク質が検出され、両キットで陽性であった。

また、食品別では、そうざい・調味料7検体中1検体(14%)が陽性となった。陽性となった検体はそうざいで、えびの使用表示もあった。一方、パン類1検体、菓子類2検体はすべて陰性であった。

考察及びまとめ

1. 小麦・乳・そばにおいては、陽性検体中で表示の無かった割合が10~25%と高くなっていることが判明した。

「使用及び注意喚起」表示はアレルギー患者にとって重要な情報源であり健康被害を防止するためには、適正に表示がなされているかを監視指導していく必要がある。

2. 食品別でみると、菓子類においては、陽性検体中で表示の無かった割合が14~33%(卵及びえび・かにを除く)と高くなっていることが判明した。

菓子類等のように粉を使用する加工食品では、製造段階以前での混入や⁴⁾、製造工程がそば粉や小麦粉を使用した製品と同一であるため、そば粉や小麦粉の混入が危惧されるとの報告がある⁵⁾。これらは、粉体が飛散しやすい性質を有するためにコンタミネーションを起こすと推察され、微量混入による食物アレルギーを回避するためにも、製造ラインの分離や洗浄に十分な注意を払うよう指導することが必要であると考えられる。

3. 「えび」及び「かに」については、甲殻類を補食する魚介類の消化管内容物が混入した結果、陽性となる事例が報告されている⁶⁾。すり身などの魚介類を原材料とする場合は、この点についても注意が必要であると考えられる。

4. 食物アレルギーが発症する摂取量は個人差が大きいこと、健康被害を防止するためには適正な表示が必要なことから、今後も収去検査を継続する必要があるとともに、PCR法等の確認検査を実施して、「えび」と「かに」の分別等を行うことにより、食の安心・安全及び水産加工食品の品質管理に寄与できるものと考えられる。

参考文献

- 1) 厚生労働省医薬局食品保健部長:食品衛生法施行規則および乳および乳製品の成分規格等に関する省令の施行について,食発第79号(2001)
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長:食品衛生法施行規則の一部を改正する省令の施行について,食安発第0603001号(2008)
- 3) 厚生労働省医薬局食品保健部長:アレルギー物質を含む食品の検査方法について,食発1106001号(2002)
- 4) 肥前昌一郎, 林原亜樹, 福崎睦美:食品中の特定原材料小麦実態調査およびPCR法における小麦の検出限界, 福岡市保健環境研究所所報, 32,81-84(2007)
- 5) 扇谷陽子, 坪井弘, 大川一美, 藤田晃三:市販乾麺における非意図的そばタンパク混入について(ELISAによる測定), 第42回全国衛生化学技術協議会年会講演集, 126-27(2005)
- 6) 酒井信夫, 安達玲子, 柴原裕亮, 岡道弘, 阿部晃久, 清木興介, 織田浩司, 吉岡久史, 塩見一雄, 宇理須厚雄, 穂山浩, 手島玲子:食品原材料中に含まれる「えび」, 「かに」等の甲殻類タンパク質の実態調査, 日本食品化学学会誌, 15巻(1), 12-17(2008)

大分県における高濃度光化学オキシダント発生メカニズムの検討

伊東 達也, 中田 高史, 上田 精一郎

Investigation of One Mechanism for Generation of Photochemical Oxidants in Oita Prefecture

Tatsuya Ito, Takashi Nakata, Seiichiro Ueda

Key words : 光化学オキシダント photochemical oxidants,
 中国大陸からの移流 advection of air pollution from Asian continent,
 広域性 wide area

要旨

近年, 光化学オキシダント (以下, オキシダントという。) 濃度は全国的に増加傾向¹⁾で, 大分県においても同様の傾向にある。そこで, オキシダント濃度が上昇する原因を解明することを目的として, 過去に光化学スモッグ注意報 (以下, 注意報という。) 又は光化学スモッグ予報 (以下, 予報という。) が発令された事例のうち, 2007年度及び2009年度の県内事例について, 長崎県の離島におけるオキシダント濃度, 高濃度オキシダント地域の広域性, 天気図による高気圧の移動状況, 後方流跡線による気塊の移動状況, 及び硫酸イオン濃度のデータを用いて検討した結果, 一部の事例において高濃度のオキシダントが中国大陸から移流した可能性が高いことが認められた。

はじめに

オキシダントによる大気汚染は, 1970年代から光化学スモッグとして全国的に大きな問題となっている。大分県における2000年度から2009年度までの過去10年間の大気汚染物質濃度の経年変化は図1に示すとおりで, 二酸化硫黄 (SO₂), 一酸化窒素

(NO), 二酸化窒素 (NO₂), 窒素酸化物 (NO_x), 浮遊粒子状物質 (SPM) は, 自動車排ガス規制等の発生源対策が進んだことにより減少傾向にあるが, オキシダント (O_x) は漸増傾向にある。

そこで, 過去10年間のうち, 注意報又は予報が発令された2007年度及び2009年度の事例について検討し, 中国大陸からの移流の影響に関して若干の知見を得たので報告する。

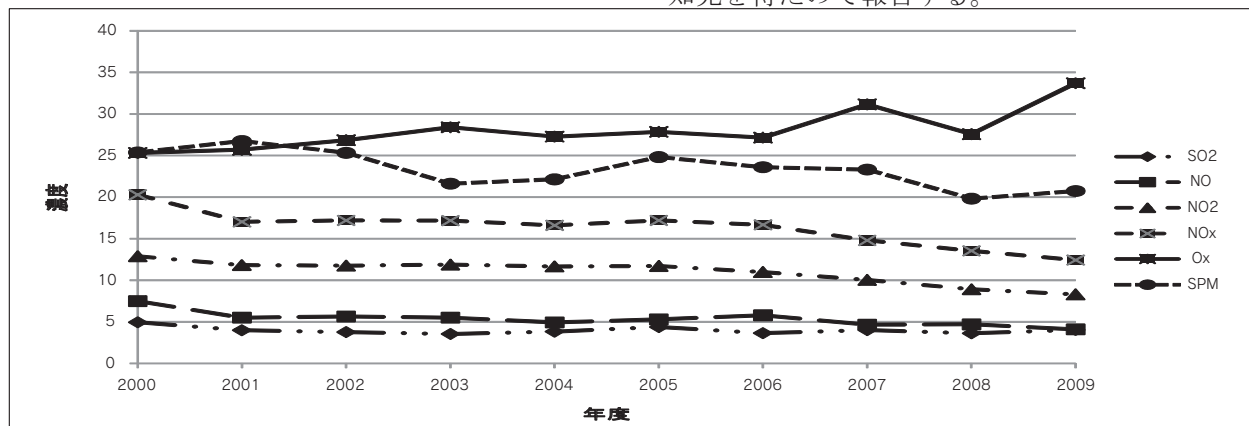


図1 大気汚染物質濃度の経年変化 (濃度単位はppb, SPMは $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

検 討 内 容

1. 検討した事例

本県では、「大分県大気汚染緊急時等対策実施要綱」²⁾に基づき、オキシダント濃度が概ね13時までに100ppbを超え、かつ、気象条件等からみて、さらにその状態の一段の悪化が予測されるときに予報を発令し、同濃度が120ppb以上になり、気象条件等からみて、その状態が継続すると認められるときに注意報を発令することとしている。県内の2010年度の発令地域は図2に示し、2007年度及び2009年度の注意報又は予報の発令日は表1に示すとおりである。そこで今回、次の事例についてそれぞれ検討した。

①2007年5月9日に、本県で史上初となる注意報が津久見地域で発令された。なお、この日は本県だけでなく、北部九州を始めとする日本各地で120ppbを超えるオキシダント濃度が観測された³⁾。

②2009年5月10日には別府地域で予報が発令された。

③5月20日には大分市中部地域に予報及び注意報が、南部地域には注意報が、6月25日には別府地域に予報が、日出地域には予報及び注意報が、6月26日には大分市中部地域に注意報が発令された。

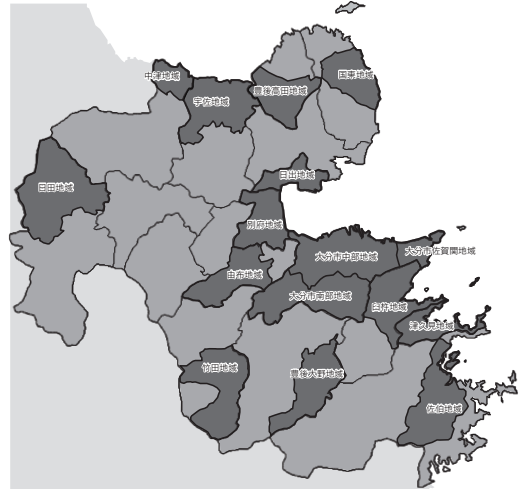


図2 発令地域図 (2010年度)

表1 最近の注意報又は予報発令日

年度	発令月日	発令時間	解除時間	発令地域	発令呼称	測定局名	Ox最高濃度
2007	5月9日	13:35	17:15	津久見	注意報	津久見市役所	134
		13:35	16:35	大在・坂ノ市	予報	丹生小学校	116
	5月27日	15:15	17:15	日田	予報	日田振興局	115
2009	5月10日	14:40	17:05	別府	予報	青山中学校	117
	5月20日	11:40	12:15	大分市中部	予報	坂ノ市中学校	132
		12:15	15:35		注意報	東大分小学校	132
		13:15	15:35	大分市南部	注意報	敷戸小学校	151
	6月25日	12:50	15:20	別府	予報	青山中学校	117
		12:50	13:20	日出	予報	日出町鷹匠	123
		13:20	15:20		注意報		
6月26日	13:40	15:20	大分市中部	注意報	王子中学校	128	

(濃度単位 ppb)

2. 移流に関する検討方法

オキシダント濃度と中国大陸からの移流の影響に関する評価については、長崎県の離島におけるオキシダント濃度、高濃度オキシダント地域の広域性、天気図による高気圧の移動状況、後方流跡線による気塊の移動状況及び硫酸イオン濃度により検討した。

長崎県の離島におけるオキシダント濃度は、当該離島が中国大陸と九州の間に位置し、周辺での排出量も少ないことから移流の影響をみるのに最適であ

る。

高濃度オキシダント地域の広域性は環境省大気汚染物質広域監視システムデータ(そらまめ君)⁴⁾を、高気圧の移動状況は天気図(気象庁)⁵⁾を、気塊の移動状況は米国海洋大気庁の提供する後方流跡線⁶⁾のデータを、硫酸イオン濃度は、福岡県が太宰府市においてローボリュームサンプラー(20L/min)を用いて24時間捕集し、イオンクロマトグラフ法で分析したデータ⁷⁾を、それぞれ用い

た。

検 討 結 果

①2007年5月9日に津久見地域で発令された注意報の事例では、前日に長崎県の離島で120ppbを超えるオキシダント濃度を観測し、北部九州、中国、四国地方で120ppb以上を観測している⁷⁾。

図4に示すとおり、後方流跡線で、津久見上空1500mの気塊が3日前どこにあったかをたどると、当日の混合層の高さは640mであり、中国大陸から気塊が流入してきたことが分かる。また図5に示すとおり、天気図では中国大陸方向から移動性高気圧が進んできたことが分かる。したがって、中国大陸の気塊が日本に流れ込んだことが推察できた。また、石炭など化石燃料を燃やした時に発生する硫酸イオンは、石炭を大量に使用している中国大陸からの気塊の移流を示す指標の一つであるが、この時期、福岡県が太宰府市で測定している硫酸イオン濃度が $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上を記録しており、国内における通常の二酸化硫黄濃度からは考えられないほど高濃度⁷⁾であったことから、中国大陸からの移流が原因であると推定された。

②2009年5月10日に別府地域で発令された予報の事

例では、前日及び前々日の5月8日と9日に、長崎県の離島で120ppb以上のオキシダント濃度を観測し⁷⁾、前日の5月9日に太宰府市の硫酸イオン濃度⁷⁾も $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上を観測し広域性があったこと、天気図及び後方流跡線が大陸から気塊の流入を示したことから、中国大陸の移流の影響を受けていた可能性があると考えられた。

③2009年5月20日に大分市南部地域で発令された注意報の事例、2009年6月25日に別府地域で発令された予報、日出地域で発令された予報と注意報の事例及び6月26日に大分市中部地域で発令された注意報の事例では、九州のオキシダント濃度図を図3に示すとおり、円が濃いほど濃度が高いが、当日は長崎県の離島におけるオキシダント濃度⁷⁾が低く、図4の後方流跡線及び図5の天気図に示すとおり中国大陸からの気塊の流入の可能性はあるが、広域性はないと認められた。この事例では、中国大陸からの移流の影響はなく、地元発生源によるオキシダント濃度の上昇と考えられた。

以上すべての事例の検討結果を要因別にまとめると表2に示すとおりである。表中、○は中国大陸からの移流の可能性が高いことを示し、×はその可能性が低いことを示す。

表2 検討結果

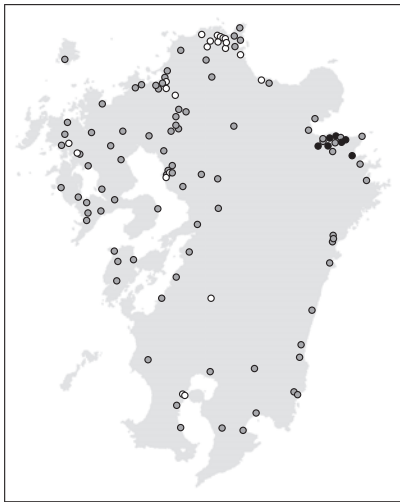
年度	月日	離島	広域	天気図	後方流跡線	硫酸塩の観測
2007	5月 9日	○	○	○	○	○
2009	5月10日	○	○	○	○	○
	5月20日	×	×	○	○	×
	6月25日	×	×	×	×	×
	6月26日	×	×	×	×	×

考 察

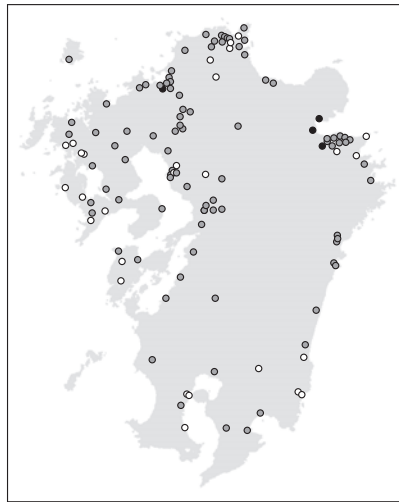
今回、本県において2007年度と2009年度に注意報又は予報が発令された事例について検討したところ、2007年5月9日に津久見地域で発令された注意報の事例、及び2009年5月10日に別府地域で発令された予報の事例においては、オキシダントが中国大陸から移流した可能性が高いことが認められた。なお、オキシダント濃度の昼間値の年平均値の推移は、図6に示すとおり増加傾向にあり、注意報又は予報

が発令されなかった2008年度も昼間値の年平均値が高いことから、日によっては中国大陸から移流があった可能性も示唆される。しかしながら、中国大陸からの移流の影響も一様ではなく、地元発生源によるものや成層圏オゾンの下降など様々な要因⁷⁾が考えられる。

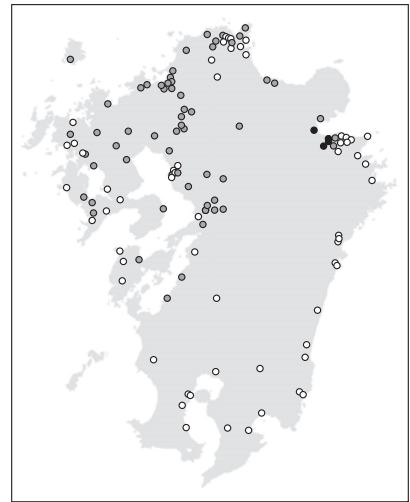
このため、今後は観測データの精査、及び米国海洋大気庁の提供する後方流跡線等のシミュレーションを活用し、さらに事例を積み上げ検討を深める必要がある。



2009年5月20日 13:00



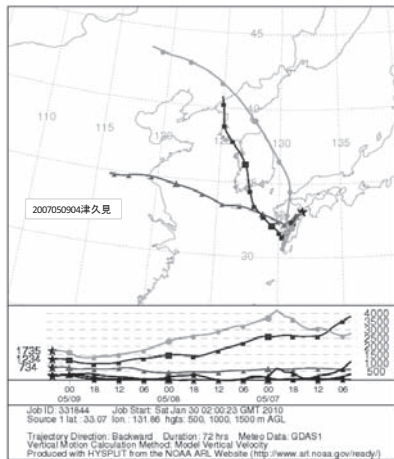
2009年6月25日 13:00



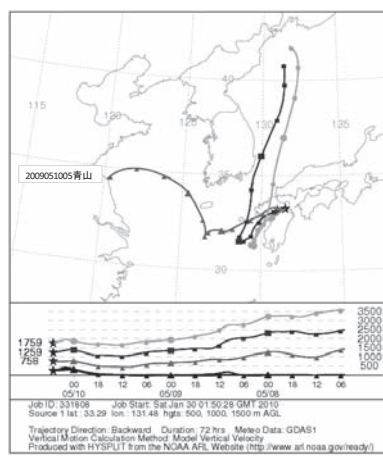
2009年6月26日 14:00

図3 オキシダント高濃度日の九州のオキシダント濃度図群

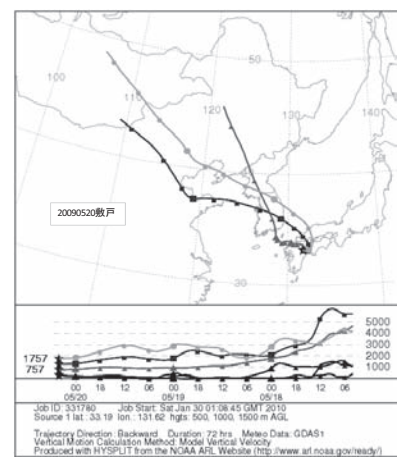
○:濃度 (ppb)
120≦●: 60≦○≦120, ○<60



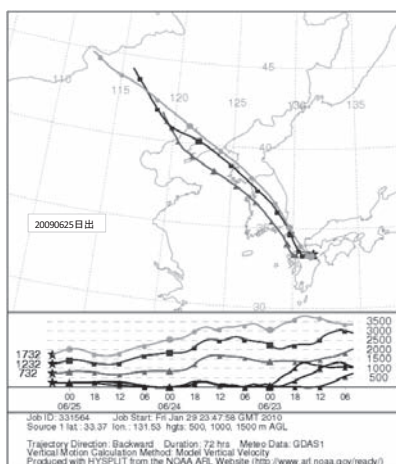
2007年5月9日



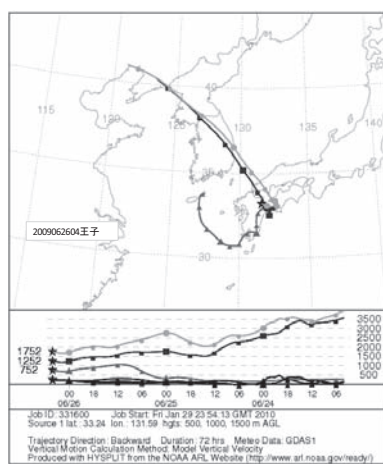
2009年5月10日



2009年5月20日



2009年6月25日



2009年6月26日

図4 オキシダント高濃度日の後方流跡線解析図群

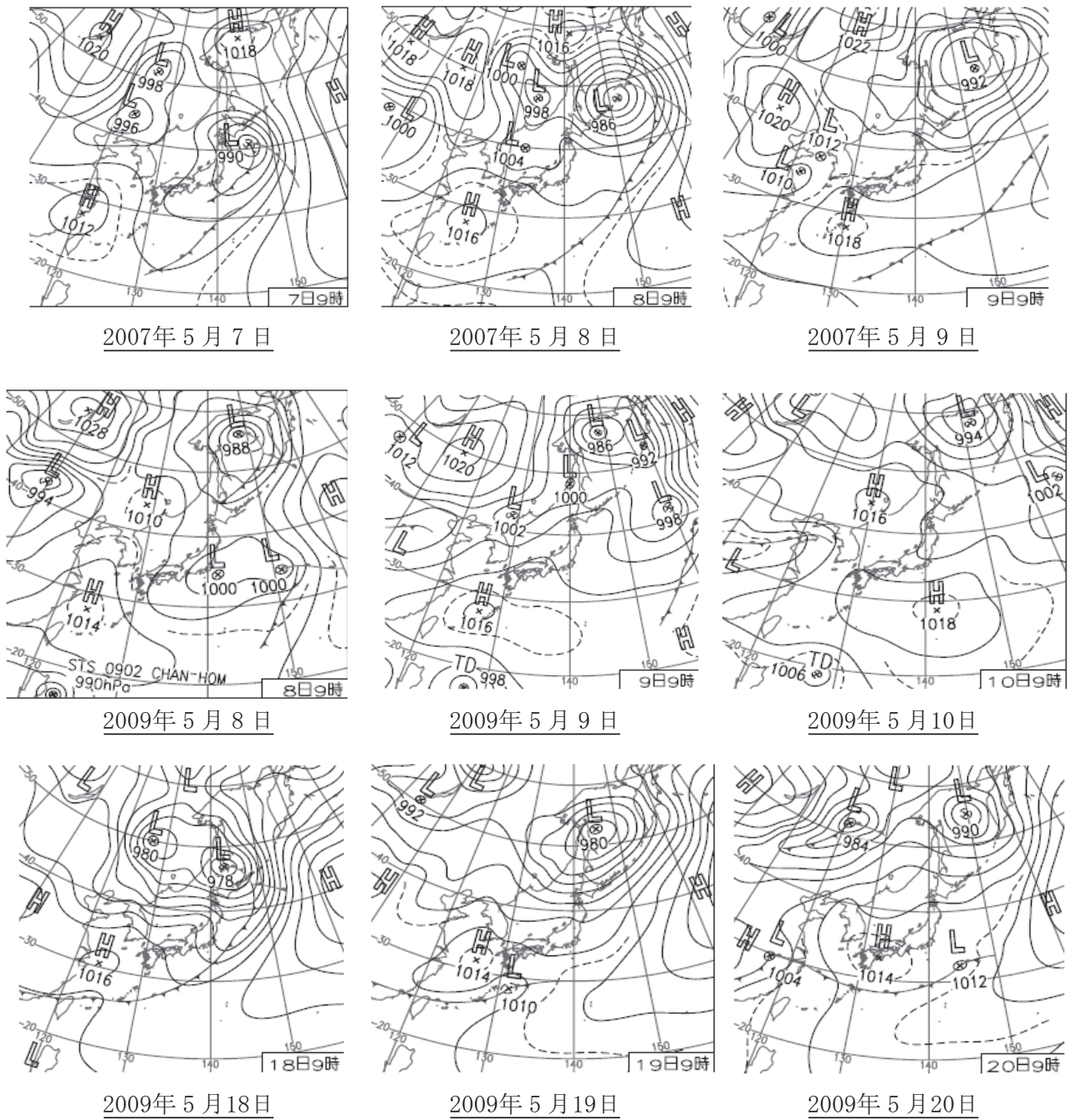


図5 オキシダント高濃度日の天気図群

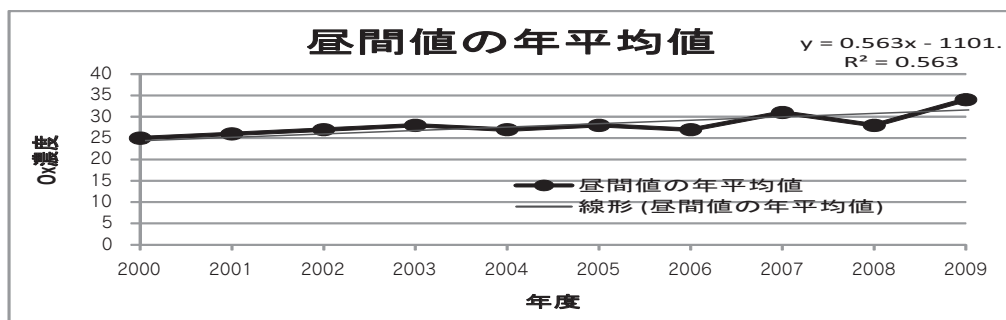


図6 オキシダント濃度昼間値の年平均値 (濃度単位 ppb)

参 考 文 献

- 1) 国立環境研究所：光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究：国立環境研究所・地方環境研究所C型研究（国立環境研究所研究報告 第203号）（2010年1月）
- 2) 大分県生活環境部：大分県大気汚染緊急時等対策実施要綱（平成22年4月）
- 3) 国立環境研究所：光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究：国立環境研究所・地方環境研究所C型研究（国立環境研究所研究報告 第203号）（2010年1月）
- 4) 環境省：大気汚染物質広域監視システムデータ（そらまめ君）
- 5) 月刊気象資料（速報）：財団法人 気象業務支援センター
- 6) 米国海洋大気庁：NOAA (U.S.A) HYSPLIT MODEL
- 7) 国立環境研究所：光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究：国立環境研究所・地方環境研究所C型研究（国立環境研究所研究報告 第203号）（2010年1月）