食品の苦情事例(平成18年度)

木 村 圭 介, 田 端 節 子, 岩 崎 由美子, 飯 田 憲 司 嶋 村 保 洋, 中 里 光 男, 井 部 明 広

Case Studies on Complaints against Foods, Apr. 2006 - Mar. 2007

Keisuke KIMURA, Setsuko TABATA, Yumiko IWASAKI, Kenji IIDA Yasuhiro SHIMAMURA, Mitsuo NAKAZATO, and Akihiro IBE

食品の苦情事例 (平成18年度)

木 村 圭 介*, 田 端 節 子*, 岩 崎 由美子*, 飯 田 憲 司* 嶋 村 保 洋*, 中 里 光 男**, 井 部 明 広*

Case Studies on Complaints against Foods, Apr. 2006 - Mar. 2007

Keisuke KIMURA*, Setsuko TABATA*, Yumiko IWASAKI*, Kenji IIDA* Yasuhiro SHIMAMURA*, Mitsuo NAKAZATO**, and Akihiro IBE*

Keywords: 食品 food, 苦情 complaint, 異物 foreign substance, ミネラルウォーター Mineral water, タンニン tannin, 粉ミルク powdered milk, クレヨン crayon, 熱分解ガスクロマトグラフ pyrolysis gas chromatograph, カップ麺 cup-type noodles, 横紋筋 striated muscle, アミノ酸分析計 amino acid analyzer, タチウオ cutlass fish, カプセル capsule

緒 言

平成18年度に当科に搬入された苦情検体の件数は61件であった。

苦情の内容は例年同様、異物の混入が最も多く、約7割を占め、続いて異臭に関するものが12件であった。異物の原因物質は様々で、樹脂やガラス片の混入の他、虫や毛髪の混入が数例見られた。また、牛乳の苦情が5件発生しているが、いずれも異臭や異味の苦情で、学校給食からの届けであった。各種試験を行ったが異常は認められなかった。

食品の安全性に疑問が持たれるような報道事例も多いことから、消費者の関心も高くなっている。そのため過剰に反応してしまい、食品の焦げたものや苦情者自身の勘違いによる苦情も少なくない。このようなことから、消費者への普及啓発の意味も含め、昨年度取り扱った苦情事例の中から、今後の参考となりうる5事例を紹介する。

- 1. ミネラルウォーターと緑茶を混ぜたら油状物が発生
- 1) 試料 ミネラルウォーターと緑茶の混合物
- 2) 苦情の概要 4,5日前に購入したミネラルウォーターに緑茶(いずれも市販品でPETボトル入り未開封品)を混ぜて飲んでいた.翌日,残りを飲もうと混ぜた緑茶を見たところ,表面にギラギラとした油状のものが浮いていた.きれいなコップにミネラルウォーターと緑茶を入れて再現させてみたところ,混合直後には変化は見られなかったが,時間が経つと緑茶の色が濃くなり,コップの底に茶褐色の沈殿ができた.5~6時間経つと表面にギラギラとした油状のものが浮いてきた.緑茶飲料の製造元に苦情として持ち込んだところ,カルシウムなどの結晶ではないかといわれたが納得できない.この物が何であるのか調べてほしい.
- 3) 検査方法及び結果 苦情品はミネラルウォーターと 緑茶の混合物で、赤褐色をしていた、その表面には光の反 射により油膜様の細かい結晶であることが分かった. 容器 の底には多数の褐色沈殿物を認めた. 褐色沈殿物の大きさ は微細なものから 1×2 mm 程度の薄膜状のものまで様々で あった(写真 1a).この褐色沈殿物を取りだし洗浄後各種 試験を行った. また, 苦情品と同一銘柄のミネラルウォー ターと緑茶を新たに購入し1:1の割合で混合して再現実験 を行ったところ、苦情品と同様の褐色沈殿物が生成したの でこの沈殿物を参考品とした. 苦情品中の褐色沈殿物につ いて顕微鏡観察を行ったところ, 無色透明の結晶の他, 不 定形褐色物を認めた(写真 1b). 燃焼試験の結果, 白色の 灰が残った. 溶解試験を行ったところ, 水, 希塩酸, エタ ノール,50%アセトニトリル,アセトンに不溶であり,希 水酸化ナトリウム溶液にわずかに溶けた. フェノール性水 酸基の定性試験として褐色沈殿物に塩化第二鉄溶液を滴下 したところ, 沈殿物の色は褐色から黒褐色に変化した. ま た, 蛍光 X 線分析装置を用い元素分析を行った. その結果, 苦情品の沈殿物からは主としてカルシウム, ケイ素, マグ ネシウムを,参考品の沈殿物からは主としてカルシウム, ケイ素を検出した. フーリエ変換型赤外吸収スペクトル測 定装置(以下 FT-IR と略す)による赤外吸収スペクトルは, 茶の濃縮乾固物のスペクトルとやや類似していた(図1).
- 4) 考察 各種試験の結果、緑茶由来のタンニン等のカテキン類にミネラルウォーター由来のカルシウム等が付着してできたものであると推察された.この結果は製造元での調査結果と同様であった.また、再現実験でも同様の沈殿や微小結晶の生成が確認できた.苦情品のミネラルウォーターは特にミネラル含有量の高いもので、その硬度は
- * 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1
- * Tokyo Metropolitan Institute of Public Health 3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan
- ** 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科



写真1. a:混合物中の褐色沈殿物(膜状である) b:褐色沈殿物の顕微鏡写真(無色透明結晶と褐色不定形物)

約1500 mg/L と市販ミネラルウォーターの中でも非常に硬度の高いものである. そのため,通常の保存でもミネラル分の析出が起きやすく,過去に数回苦情として持ち込まれたことがある. また,緑茶もカテキン類の含有量の高いものであるため,ラベルにも沈殿ができることがあることが注意事項として記載されていた. ミネラル含有量の高い水とカテキン類含量の高い緑茶を混ぜたために起きた事例であった.

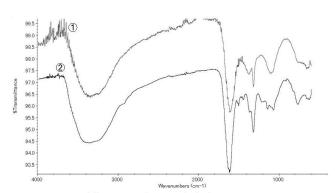


図1. 苦情品及び参考品中の褐色沈殿物のIRスペクトル ①苦情品中の褐色沈殿物,②参考品中の褐色沈殿物

2. 粉ミルク中の青色固形物

- 1) 試料 乳児用缶入り粉ミルク
- 2) 苦情の概要 ミルクを作ろうと使いかけの缶入り粉 ミルクの蓋を開けたところ,中に青い固形物が入っているのに気が付いた.この固形物が何であるのか調べてほしい.

- 3) 検査方法及び結果 粉ミルクの中に長さ約0.5~5mm,幅0.2~3mm の青色固形物を複数個認めた(写真2a). この青色固形物を取りだし,各種試験を行った. 実体顕微鏡で観察したところ,幅約0.2mm の青色薄膜状物が重なり合ったものであった(写真2b). 溶解試験の結果,水,アセトン,ヘキサンに不溶であった. FT-IRを用いて赤外吸収スペクトルを測定したところ,ポリエチレン系樹脂の吸収スペクトル¹⁾とよく類似していた. 熱分解ガスクロマトグラフ(以下熱分解GCと略す)を用いて分析したところ,ポリエチレン系樹脂のパイログラム²⁾とよく類似していた(図2). 蛍光X線分析装置による元素分析の結果,主として,チタンとカルシウムを検出した. また,燃焼試験では,ロウのような臭いを発し,白色の灰が残った. 以上の結果から,ポリエチレン系樹脂と推察された.
- 4) 考察 FT-IR及び熱分解GCの結果から、ポリエチレン系化合物であること、青に着色されていたことから塗料ではないかとも思われたが、缶には該当する色は使われていなかった。その後、粉ミルクメーカーの調査からペンシル型クレヨンではないかとの情報が寄せられた。そこで、ペンシル型クレヨンを参考品として入手した。ペンシル型クレヨンは鉛筆削りで削って使用できるもので、付属の鉛筆削りで削れるものある。削りカスを作成し比較試験を行ったところ、削りカスは薄膜状物が重なった層状物であり、苦情品中の青色固形物と良く類似していた。また、FT-IRの吸収スペクトル(図3)や熱分解GCのパイログラムも青色固形物のものと良く類似していた。これらの結果から、





写真2. a: 苦情品中の青色固形物 b: 青色固形物の拡大写真(層状構造をしている)

粉ミルク中の青色固形物は、苦情者宅で使用されていたと 思われるペンシル型クレヨンの削りカスが混入したもので はないかと推察された.この事例のように、開封後長期間 にわたって使用するものについては、家庭内での異物混入 と考えられるケースも見受けられる.

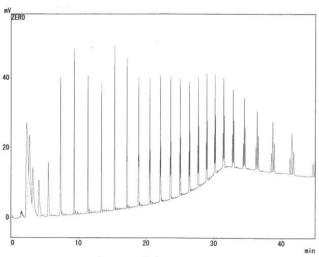


図2. 苦情品中の青色固形物のパイログラム

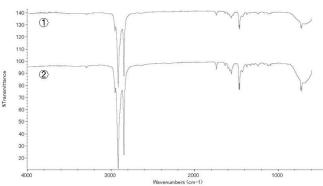


図3. 苦情品と参考品の青色固形物のIRスペクトル ①苦情品中の青色固形物,②ペンシル型クレヨン

3. カップ麺の中に堅いものが入っている

- 1) 試料 カップ麺
- 2) 苦情の概要 カップ麺を調理して喫食していたところ, 堅くて噛み切れない物が入っていた. この物が何であるのか調べてほしい.
- 3) 検査方法及び結果 長さ約12mm,幅約5mmの褐色固形物であった(写真3a).実体顕微鏡で観察したところ,表面には凹凸があり,一部白色部も認めた(写真3b).この褐色固形物を蒸留水に浸しておいたところ,吸水し,弾力性のある固形物になった.これを生物顕微鏡で観察したところ,横紋を認めた.また,ヘマトキシリン・エオシン染色(HE染色)により細胞核を認めた(写真3c).FT-IRを用いた赤外吸収スペクトルの測定結果は、タンパク質の吸収スペクトルと類似していた.塩酸で加水分解した後、アミノ酸分析を行ったところ,主としてグリシン,プロリン,ヒドロキシプロリン,グルタミン酸、アラニンを検出した(図4).これらの結果より総合的に判断すると,本品は肉片と推察された.
- 4) 考察 固形物は褐色で乾燥していた. 一見,段ボールのようであったが,水で膨潤させると弾力のあるものになった. 顕微鏡観察で細胞と細胞核が認められ,横紋も観察されたこと,FT-IRのスペクトルなどから肉片と思われた. また,アミノ酸分析により,グリシンやプロリン,ヒドロキシプロリン等の含有量が高いことから,すじ肉ではないかと思われた. 保健所によるメーカーへの聞き取り調査によると,カップ麺中の肉はミンチ肉に大豆タンパクを加え,四角く固めて成型されたものであった.ミンチ肉は製造過程で目視により異物混入の有無を確認しているが,まれに肉の断片が入ることがあり,このような大きな肉片が混入した場合には熱湯による3分間の加熱では堅いままであるとのことであった. 今回の事例はミンチにならなかった大きなすじ肉が混入したため,

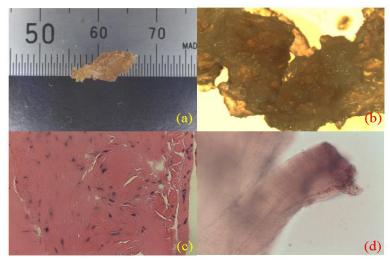


写真3. a: 苦情品の褐色固形物, b: 褐色固形物の拡大写真 c: 顕微鏡写真(核を認める), d: 顕微鏡写真(横紋を認める)

熱湯を注ぐだけという調理では軟らかくならなかったことで気が付いたものと思われた事例であった.

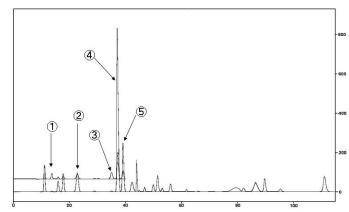


図4 苦情品中の褐色固形物のHPLCクロマトグラム ①ヒドロキシプロリン,② グルタミン酸, ③プロリン,④グリシン,⑤アラニン

- 4. 弁当中の魚のフライに歯のようなものが入っている
- 1) 試料 タチウオの塩焼き
- 2) 苦情の概要 おかずのタチウオの塩焼きを食べていたところ、歯を半分に切ったようなものが入っていた.この物が何であるのか調べてほしい.
- 3) 検査方法及び結果 大きさ約12×9×6mmの白色固形物であった. 実体顕微鏡で観察したところ, 片面は中央に 黄褐色の空洞を有する平面で, 刃物で切断されたものの様であった(写真4a). また, 実体顕微鏡での観察により, わずかに色の異なる層を挟んだ層状構造をしていることが分かった(写真4b). この平面と反対の面にはなだらかな凹凸が見られ, その表面は細かい穴のある多孔質構造をしていた(写真4c). 蛍光X線分析装置を用い元素分析を行ったところ, 主としてカルシウム, リン, ナトリウムを検出した. なお,参考品として用いたタチウオの骨からは, 主としてカルシウム, リンを検出した. 以上の結果より, 白色固形物は骨腫と推察された.
- 4) 考察 白色固形物の形態は歯を半分に切断したような形状であったが、歯に特有のエナメル質や象牙質と言っ

たものはなく、いわゆる根の部分の形状も歯とは異なっていた.これらの特徴から、苦情品は歯ではないと思われた. 蛍光X線分析の結果、カルシウムやリンなど骨と同様の成分が検出され、その比率も骨と類似していた. しかし、その形態はタチウオの背骨とはまったく異なっていた (写真4d). タチウオやタイのように成魚になるまでに数年かかる魚では、魚肉内にカルシウムの塊 (骨腫)ができることがある.これまでにも同様の報告が数例ある³・4). 骨腫が形成される原因は不明であるが、背骨などから分離した微小骨にカルシウムが沈着してできるとも言われている. 今回の苦情は魚肉部分に混入していた骨腫

5. 黄色に変色したボトルドウォーター

によるものであった.

- 1) 試料 PETボトル入りボトルドウォーター
- 2) 苦情概要 前日開封したボトルドウォーター

(500mLペットボトル入り)の残りを冷蔵庫から出したところ、液体部分が初めピンク色になりやがて黄色に変色した. 臭いもおかしく沈殿物があった. 前日飲んだ時には気がつかなかったが、自分で入れた覚えもないので、初めから入っていたのではないか. 下痢をしているが、前日飲んでしまったからなのか. 身体に影響はないのか. これらが何であるのか調べてほしい.

3) 試験方法及び結果 苦情品のボトルを観察したところ, 黄色ゲル状物が容器壁面に多数付着し, 白色固形物が沈殿していた(写真5a). また, 液体部分は黄色に変色していた(写真5b). この黄色液はビタミン剤様の臭いを有していた. そこで, この黄色ゲル状物, 白色固形物及び黄色液について各種試験を行った. 黄色ゲル状物を蒸留水に浸漬しておいたところ, 水は黄色になり, ゲル状物は無色透明になった(写真5c). この無色透明ゲル状物を乾燥したものについて, FT-IRを用いて赤外吸収スペクトルを測定した結果, ゼラチン製カプセルのスペクトルと類似していた¹). このことから,何らかのカプセル剤が混入したのではないかと推察された. 苦情者宅にカプセル入りビタミンB製剤があり,服用していることが判明した. このビタ

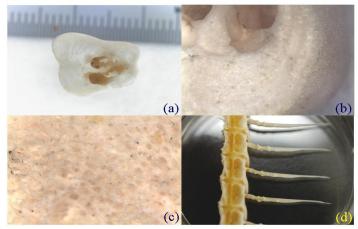


写真4. a: 苦情品の白色固形物, b: 白色固形物の拡大写真(層状構造を有する) c: 白色固形物の拡大写真(多孔質構造である), d: 参考品のタチウオの背骨

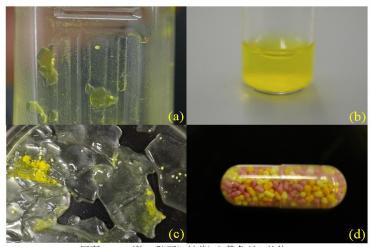


写真5. a:ボトル壁面に付着した黄色ゲル状物, b:苦情品のボトルドウォーター(黄色に変色) c:洗浄後のゲル状物(無色透明) d:参考品のビタミン製剤(無色透明のカプセル剤)

ミンB製剤は透明な硬カプセル剤で、中には赤紫色、橙色、黄色及び白色の顆粒が入っていた(写真5d). 製剤名からビタミン B_1 、 B_2 、 B_6 、 B_{12} の4種類が含まれていることがわかった。そこで、参考品として同一ビタミン剤を用い比較試験を行った。参考品のビタミン剤を蒸留水に浸漬したと

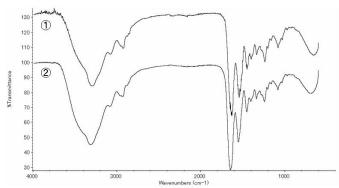
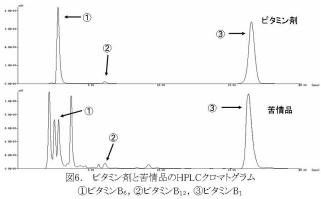


図5. ビタミン剤のカプセル部とゲル状物のIRスペクトル ①参考品のビタミン剤のカプセル部、②苦情品中のゲル状物

ころ,約30分でカプセルが膨潤し始めた.しばらく放置後,容器を揺らすと膨潤したカプセルが崩壊し内容物が水に溶解した.水溶液は始め紫色を呈し、徐々に黄色に変色していった.このとき、白色の顆粒のみ溶解せず、沈殿した.FT-IRを用いてビタミン剤のカプセル部の赤外吸収スペクトルを測定したところ、苦情品のゲル状物とよく類似したスペクトルが得られた(図5).次に苦情品中の白色固形物及び参考品中の白色顆粒について試験を行った.いずれも水、希塩酸に不溶で、希水酸化ナトリウム溶液に可溶であった.水洗、乾燥後、蛍光X線分析装置を用い、元素分析を行ったところ、白色固形物及び白色顆粒から主として、リン、カルシウム及び、ケイ素が検出され、その組成比は両者ともほぼ同じであった.

苦情品中の黄色液についてHPLC分析を行ったところ、クロマトグラムは参考品のビタミンB製剤のものと類似し、塩酸フルスルチアミン(ビタミン B_1 誘導体)、リン酸ピリドキサール(ビタミン B_6 誘導体)、酢酸ヒドロキソコバラ

ミン(ビタミン \mathbf{B}_{12} 誘導体)の溶出時間,UV吸収スペクトルと一致するピークを認めた(図 $\mathbf{6}$). なお,リボフラビン(ビタミン \mathbf{B}_{2})は分析条件を変え,蛍光検出器を用いてピークの確認をした. 以上の結果より,苦情品中のゲル状物,白色固形物及び黄色液は,カプセル入りビタミン \mathbf{B} 製剤が



移動相:メタノール:水:酢酸 450:550:5.5(mL)ミニオクタンスルホン酸ナトリウム2.4gを加えたものカラム:コスモシール5C18-ARⅡ Φ4.6×250mm, 温度:40℃, 注入量:10μL, 測定波長 UV:264nm

混入したものと推察された.

4) 考察 直接口を付けて飲んだためうまく飲み込めな かった薬がボトル内に流れ込み, 膨潤したカプセルが崩壊, 内容物が溶解した事例であった. このような事例は時々見 られ、これまでにも、肝油カプセルや胃腸薬、カプセル入 り健康食品が清涼飲料水から検出された事例があった. い ずれの事例でも、苦情者は薬の服用のためペットボトル入 り清涼飲料水のボトルに直接口を付けて飲んでいた. この 際に口からボトル内に製剤が流れ込み、その後、製剤が溶 解して飲料が変色して気がつくのであるが、苦情者自身は 飲み込んだものと思っているため, 異物と誤認してしまう ようである. また、ボトル内に食品の食べ残りや口内細菌 も入ることから、容器内で菌が増殖して腐敗や発酵がおき る. その結果、ガスが充満し容器の破裂を引き起こすこと もある. このように、PETボトル入りの飲料の場合、直接 口をつけて飲んだらできる限り早く飲みきる、やむを得ず 飲み残す場合には冷蔵庫で保管するなどの注意喚起が必要 である.

結 語

平成 18 年度に当研究科が保健所から依頼された食品に関わる苦情のうち、異物について検査した中から、今後の参考資料になると考えられる5事例について報告した。毎年数例を参考資料として紹介しているが5,60、それは取り扱った苦情事例のうち一部である。また、実際に検体として搬入されてくるものは、食品苦情の窓口となっている保健所での相談件数のほんのわずかである。

食品苦情では多種多様な物質が食品中から見つかったとして持ち込まれてくるが、同じものと言うことはあまりない。そのため、物質の同定のためには様々な試験を組み合わせて検査を行っている。同じ物質の事例はなくとも、参考となる試験法や応用できるものもあるため、このような事例を集積していくことは重要であると考える。現在、消費者は食品の偽装や輸入食品の安全性等、食品に関する様々な疑問を持っている。そのため、安全な食品の流通を求める消費者の関心は高く、わずかな疑問があれば食品苦情として保健所等に持ち込まれる。その中には誤認や家庭で混入したもの等、消費者側に問題があるものもある。これ

らの事例を活用することも消費者への普及啓発の一助となることから、今後も情報発信を行っていきたいと考える.

文 献

- 1) 堀口博:赤外吸光図説総覧,縮刷版第8刷,2001,三共出版,東京.
- 2) 柘植新:高分子の熱文化ガスクロマトグラフィー基礎 およびデータ集,第2版,1991,テクノシステム,東京.
- 3) http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp/itiba/soudan/tachiuo.html (2007年9月21日現在, なお, 本URLは変更または抹消の可能性がある).
- 4) http://www.city.yokohama.jp/me/kenkou/kensajo/report/ Saishin/news18_03.pdf (2007年9月21日現在, なお, 本URL は変更または抹消の可能性がある).
- 5) 木村圭介, 田端節子, 岩崎由美子, 他: 東京都健康安全 研究センター研究年報, **57**, 293-297, 2006.
- 6) 木村圭介,田端節子,鈴木仁,他:東京都健康安全研究 センター研究年報,**56**,247-252,2005.