

食品の苦情事例 一平成18-20年度 多摩一

青柳 陽子, 平田 恵子, 川本 厚子, 天川 映子, 山田 洋子,  
都田 路子, 粕谷 陽子, 有賀 孝成, 高野 伊知郎

**Case Studies on Food-related Complaints, Apr. 2006~Mar. 2009, Tama**

Yoko AOYAGI, Keiko HIRATA, Atsuko KAWAMOTO, Eiko AMAKAWA, Yoko YAMADA,  
Michiko MIYAKODA, Yoko KASUYA, Takanari ARIGA and Ichiro TAKANO

## 食品の苦情事例 —平成18-20年度 多摩—

青柳 陽子\*, 平田 恵子\*, 川本 厚子\*, 天川 映子\*, 山田 洋子\*,  
都田 路子\*, 粕谷 陽子\*, 有賀 孝成\*, 高野 伊知郎\*

平成18~20年度に発生した苦情事例の中から異臭2例及び異物3例について調査, 検証(分析)した結果をまとめた. 異臭事例では団子から*p*-ジクロロベンゼンが2.4~3.4 µg/g, 干しエビから揮発性塩基窒素が403 Nmg%検出された. 落花生中からの異物は参考品の脱酸素剤, パン中からの異物はポリエチレンの袋, 合成樹脂製手袋と一致した. それぞれの分析はガスクロマトグラフィー質量分析, 蛍光X線分析, フーリエ変換赤外吸収スペクトル分析などを組み合わせて行った.

**キーワード:** 食品, 苦情, 異臭, 異物, *p*-ジクロロベンゼン, ガスクロマトグラフィー質量分析 (GC/MS), 揮発性塩基窒素, 脱酸素剤, 蛍光X線分析, フーリエ変換赤外吸収スペクトル分析 (FTIR), 可視部吸収スペクトル測定

## 緒言

多摩地域における食品の苦情検体は都の保健所及び広域監視課を経由し, 試験検査部門に搬入されるが, 昨今のギョウザへの農薬混入事件以来増加の一途である. 食品の安全への関心が高まるにつれ, 食品への不信感も増大しているためと考えられ, 官能の臭気や, 異物混入に対し人々の反応が敏感になっている.

一方, 苦情検体を分析し, 問題を解決するには迅速性が必要とされるため, 様々な事例における情報が不可欠である.

そこで, 当研究科で平成18~20年度に行った苦情検体事例の臭気及び異物検査の中で明らかに異臭を認めた2例とパンなどの食品に混入していた異物判定の3例について試験方法, 試験結果等を中心に報告する.

## 1. 異臭事例

## 1) ナフタリン様の異臭がした「みたらし団子」

## (1) 試料 みたらしだんご3串と原料米粉

(2) 苦情の概要 保育園の園児及び保育士がおやつに食べたみたらしだんごが薬品様(ナフタリン様)の異臭がして, 苦い味がしたので原因を調べて欲しいと保健所へ届けられた.

(3) 検査方法及び結果 当該品に, 薬品様の異臭を認められた. 臭いの原因を検証するため, みたらし団子3串のたれを軽く除き, ハサミで細切したものについてそれぞれ10 gを量りとり, *n*-ヘキサン20 mL及び無水硫酸ナトリウム10 gを加えて20秒間超音波抽出し, 密栓して一夜放置した後, 再度20秒間超音波抽出した. 上澄液を無水硫酸ナトリウムで脱水した後フィルター(0.45 µm)でろ過し, ろ液を試験溶液としてGC/ECD及びGC/MSで測定した. 原料粉については5 gを量りとり, 10 mLの*n*-ヘキサンを加えて, だんごと同様に抽出した試験溶液を用いた. それぞれの測定条件を表1に示した.

表1. GC/ECD及びGC/MS条件

GC/ECD条件	
装置	HP製 5890シリーズII
カラム	Agilent社製 DB-1 (0.25 mm i.d.×15 m, 膜厚 0.1 µm)
キャリアガス	He
カラム流量	1 mL/min
カラム温度	40°C (5min)→10°C/min→280°C (3min)
注入口温度	250°C
注入方法	スプリットレス
注入量	1 µL
検出器温度	300°C
GC/MS条件	
装置	日本電子製 JMS-K9
カラム	Agilent社製 HP-5MS (0.25 mm i.d.×30 m, 膜厚 0.1 µm)
キャリアガス	He
カラム流量	1 mL/min
カラム温度	38°C (5min)→3°C/min→80°C (1min)→20°C/min→290°C (2min)
注入口温度	250°C
注入方法	スプリットレス
注入量	2 µL
インターフェイス温度	260°C
イオン源温度	250°C
検出器温度	300°C
イオン化モード	EI
イオン化エネルギー	70 eV
イオン化電流	200 µA
測定モード	スキャン ( <i>m/z</i> 40-200)

GC/ECD測定の結果, 苦情品から1 gあたり2.4~3.4 µg, 原料粉から4.3 µgの*p*-ジクロロベンゼンが検出された. 検出限界は0.1 µg/gであった. GC/MSはスキャンモード(*m/z* 40-200)において*p*-ジクロロベンゼンに特異的な分子イオン(*m/z* 146)及びフラグメントイオン(*m/z* 75, 111)

\* 東京都健康安全研究センター多摩支所食品衛生研究科 190-0023 東京都立川市柴崎町 3-16-25

が観測され、ライブラリー検索においても標準品のスペクトルと一致したことから、*p*-ジクロロベンゼンと同定した。原料粉も同様であった(図1)。

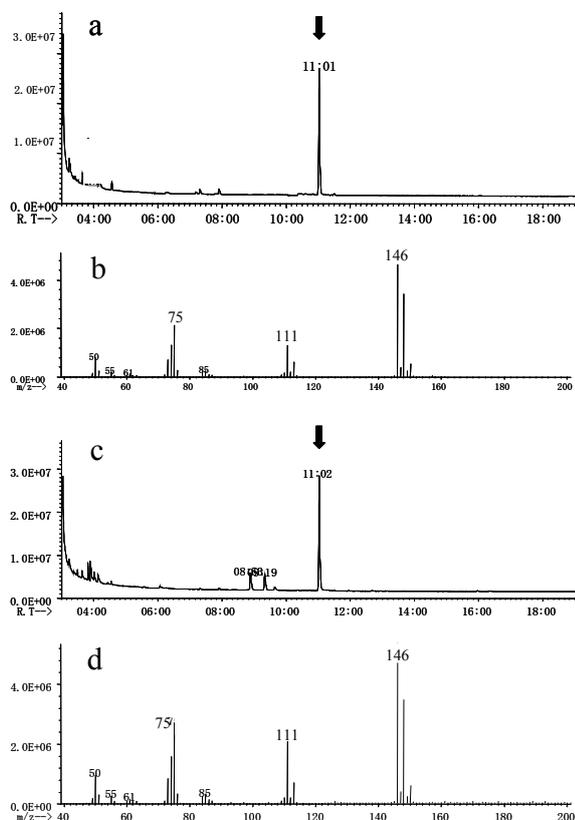


図1. ナフタリン様異臭がした「みたらし団子」のマスクロマトグラム及びマススペクトル

- a: *p*-ジクロロベンゼン標準品(1 ppm)のマスクロマトグラム  
 b: *p*-ジクロロベンゼンのマススペクトル  
 c: 苦情品だんごのマスクロマトグラム  
 d: 苦情品だんごから検出されたピークのマススペクトル

(4) 考察 原因を調査したところ原料粉からも*p*-ジクロロベンゼンが検出されたことから、だんごを製造する和菓子製造所で何らかの曝露があったと考えられた。保健所で調査を行った結果、和菓子製造所では防虫剤をすのこの下に置き、すのこの上に原料粉を入れた袋を保管していたことがわかり、その防虫剤の臭いが粉に移行し、異臭及び異味が生じたと判明した。*p*-ジクロロベンゼンによる異臭事例は近年ではカップ入りインスタントラーメンへの移行<sup>1)</sup>もあり、食品と接触しないような注意が必要であると考えられる。なお、今回の検出量はマウスの経口投与におけるLD<sub>50</sub>の約100万分の1であり、ヒトの健康に何らかの影響を及ぼす量とは考えられなかった。

## 2) アンモニア臭がした「干しエビ」

(1) 試料 みやげもの屋で購入した袋入り「干しエビ」

(2) 苦情の概要 苦情者が他県のみやげもの屋で購入した袋入り干しエビがアンモニア臭がするので、腐敗状況等を調べてほしいという保健所からの依頼であった。

(3) 検査方法及び結果 苦情品のビニール袋中のエビは

異臭が認められた。異臭はアンモニア臭が強く感じられたことから、揮発性塩基窒素(VBN)の測定を行った。試験方法は食品衛生検査指針1991理化学編<sup>2,3)</sup>に準じ、細切した試料10 gに水30 mL及び20%トリクロロ酢酸10 mLを加えて3分間ホモジナイズ後、全量を水で200 mLとした。更に、適宜希釈し10分間放置後フィルター(5 µm→0.45 µm)ろ過し試験溶液とした。コンウェイ拡散器の内室にホウ酸吸収液を、外室に試験溶液及び炭酸カリウム飽和溶液それぞれ1 mL入れ、室温で2時間放置後指示薬を加え0.02 mol/L硫酸で内室の溶液を水平ビュレットを用いて滴定した。

VBNの測定結果は403 Nmg%と高い値を示した。魚介類等タンパク質含有食品は、食品の腐敗に従ってアンモニア、トリメチルアミン等の揮発性塩基窒素を生成するので苦情品の干しエビは腐敗していると判断された。なお、この事例については幸い苦情者に健康影響は見られなかった。

(4) 考察 通常VBN値は鮮魚介類で50 Nmg%以下とされているが、本品では約8倍であり、腐敗が進んでいたものと考えられた。表示には「高温多湿を避け冷暗所保存」となっていたが、賞味期限内であった。2袋購入した内、他1袋に問題がなかったという保健所の情報から製造、販売所での保存方法等に問題があったのではないかと推測された。

試験方法については、試験溶液調製時にタンパク質沈殿後のろ過をろ紙ろ過から5 µm及び0.45 µmのフィルターろ過に変更したところ、迅速にろ過が進み、ろ液の濁りがなく、指示薬の呈色の変化が明瞭で、微量滴定が容易であった。

## 2. 異物事例

### 1) 黒色異物が混入した「塩ゆでの落花生」

(1) 試料 袋の中に黒色の微小異物が混入している「塩ゆでの落花生」。また、参考品として別ロットの「塩ゆでの落花生」が提供された。

(2) 苦情の概要 苦情者は購入した「塩ゆでの落花生」を開封当時は特に異常を認めずに食し、翌日食べようとしたところ、中に不定形の黒色の微小異物が多数落花生に絡まるようにあるのを発見した(写真1)。ゴキブリの糞の様にも見え、心配なので鑑別して欲しいという保健所を通じての依頼であった。

(3) 検査方法及び結果 実体顕微鏡により観察すると、異物の形状は縦1~4 mm、横0.5~2 mmの多数の黒色の硬い粒状の塊であった。黒色異物は硬く鉍物の可能性があったが、磁性はなく、水に沈み押しつぶれた。次に、砕いて生物顕微鏡により観察すると、偏光性が認められた。炎症反応によるオレンジ色の炎及び赤外吸収スペクトル

(FTIR)分析の結果からカルシウム塩の可能性があったため、蛍光X線分析装置による測定を試みた。参考品2製品の包装の中には脱酸素剤と見られる袋が入っており、その中の黒色顆粒が異物に近似していたことから蛍光X線分析を行い、異物と比較しその結果を表2に示した。苦情異物及び参考品2製品中の脱酸素剤は共に金属等無機成分の構成比

率はカルシウムが96%以上、マンガンが1.4~1.6%、その他は塩素が0.4~0.7%であった。苦情異物及び参考品2製品中の脱酸素剤の成分組成が一致したことから苦情品の異物は「塩ゆでの落花生」の袋に入っていた脱酸素剤であると推定した。ただし、苦情品の袋の中には脱酸素剤が入っていた袋は残っていなかった。

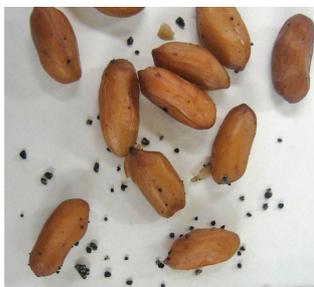


写真 1. 塩ゆで落花生中の黒色異物

表 2. 蛍光X線による苦情異物及び参考品中の脱酸素剤のカルシウム、マンガン、塩素等無機化合物の含有比率 (%)

	異物	脱酸素剤 1	脱酸素剤 2
Ca	96.2	97.3	96.3
Mn	1.4	1.4	1.6
Cl	0.7	0.4	0.5
その他	1.7	0.9	1.6
n=2			

(4) 考察 脱酸素剤の成分組成は製品によって異なるが「塩ゆでの落花生」の包装中に使用していた製品は、保健所の調査による製造者提供の情報で消石灰（水酸化カルシウム）約70%及びグリセリン約20%であることが分かり、脱酸素剤であることが確定した。苦情品に脱酸素剤の袋がなかった理由は明確ではないが、包装を開ける時にハサミ等で脱酸素剤の袋が切断されて脱酸素剤が食品の包装中に散乱したが気付かず、その袋が捨てられていたのではないかと推測した。脱酸素剤は食品に紛れて包装中にあることが多いので、外から見て入っていることが分かるように表示がなされたりしていると良いのではと考えられる。

2) 青いビニール様シート状異物が混入していた「レーズンパン」

(1) 試料 苦情品として「レーズンパン」中から発見されたビニール様シートの破片及び参考品としてパン製造所で用いている原料用袋で青いビニール様のもの計6品が提供された。

(2) 苦情の概要 「レーズンパン」を食したところ、青いビニール様シートがパンの中から出てきた（写真2）。付近には、このようなビニール様シートは見当たらないことから、パン製造所を所管する食品機動監視班から異物鑑別の依頼があった。

(3) 検査方法及び結果 苦情品は約4.5 mm×1.2 cmの透明な青色の薄い合成樹脂様異物であった。実体顕微鏡によりそれぞれ観察したが、表面はいずれも滑らかな単一のシートで特徴は認められなかった。次に、FTIR分析による材質鑑別を行ったところ、苦情品はポリエチレンであり、参考品のうち5種類のシートも同様であった。その他の参考品はナイロンであった。



写真 2. レーズンパン中のビニール様異物

苦情品と材質が同一のポリエチレンの参考品5品について判別をするため、シートの色に着目し、可視部吸収スペクトルを測定し、比較した。それぞれの試料は厚さが近似し、また透過が可能な薄いシートであることからシートをセルに貼り付けて吸収スペクトルの波形及び吸光度を測定した（図2）。可視部吸収スペクトル波形が苦情品と明らかに異った参考品が3試料あった。その一例として参考品4のスペクトルを示した（図2④）。スペクトル形状及び極大吸収波長が苦情品（図2②）と参考品1,3（図2①, ③）は一致した。さらに青色の濃度について吸光度で比較したところ、参考品1（原料のレーズンを入れていた袋）（図2①）が苦情品とほぼ一致したことから、これがパンを焼成する前に何らかの理由から混入したものと判断した。

(4) 考察 原料用の袋はどれも似通っていて材質もポリエチレン製がほとんどであったため、FTIR分析のみでの判別は困難であったが、可視部吸収スペクトル測定と組み合わせることにより判定が可能となった。食品製造所では袋等の混入が見分けやすいように鮮やかな青色の袋を用いているということであるが、今回の事例のように最終製品への混入が防げなかった場合もあり得る。作業中での混入には細心の注意が必要であり、工程の管理徹底が望まれる。

3) 袋状合成樹脂様異物（ゴム手袋の切れ端）が混入していた「菓子パン」

(1) 試料 菓子パンの中から発見された青い合成樹脂様の袋状異物と参考品として青色の原料用袋5品、作業用手袋1品が提供された。

(2) 苦情の概要 苦情者が菓子パンを食べていたところ、噛み切れない青い2 cm四方の合成樹脂様異物が口中から出てきた。口中にある可能性のない色、形状の異物であることからパン製造所を所管する食品機動監視班から異物鑑別の依頼があった。

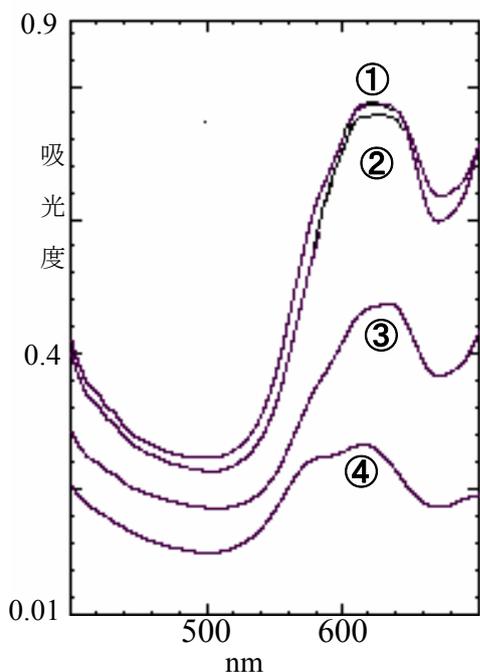


図2. 苦情品及び参考品の可視部吸収スペクトルの比較  
①:参考品1 (原料用袋), ②:苦情品  
③:参考品3 (原料用袋), ④:参考品4 (原料用袋)

(3) 検査方法及び結果 苦情品の概観は3.5 cm×2 cmの不透明の青色で、先端がやや袋状をしていて、表面はわずかに凹凸があった(写真3)。次に、苦情品及び参考品それぞれの厚さをノギスを用いて計測し、さらに、FTIR分析による材質鑑別を行った結果を表3に示した。また、異物と参考品6の手袋のFTIRスペクトルを比較した結果を図3に示した。これらの結果から明らかなように厚さ及び材質が参考品6と苦情品はほぼ一致し、異物は参考品6の作業用手袋と同一のものと判断した。

(4) 考察 異物は手袋がちぎれてパン生地に入し、そのまま練り込まれた後、焼成されて製品検査をってしまったものと考えられる。2.2)と同様にパン生地に異物が混ぜ込まれた製品は検査をってしまう例が多いことが分かった。製造時に作業者が厳重に注意することも当然であるが、何らかの検査で発見できるような方法が必要と考える。



写真 3. パン中の合成樹脂様異物

表3. 苦情品及び参考品の厚さ測定値及び材質鑑別結果

試料	厚さ (mm)	材質
苦情品	0.13 *	合成ゴム
参考品 1 (原料用袋)	0.06	ポリエチレン
参考品 2 (原料用袋)	0.06	ポリエチレン
参考品 3 (原料用袋)	0.05	ポリエチレン
参考品 4 (原料用袋)	0.06	アクリル樹脂
参考品 5 (原料用袋)	0.03	ポリエチレン
参考品 6 (ゴム手袋)	0.12 *	合成ゴム

\*:2ヶ所平均

#### まとめ

当研究科において平成18~20年度に扱った苦情検体事例の中で、食品衛生の観点から問題であったり、苦情検査の試験方法として参考となると考えられる事例として、異臭の2事例及び異物検査の3事例を取り上げた。

1. ナフタリン様異臭を認めたみたらしだんごからGC/ECD及びGC/MSにより測定し、*p*-ジクロロベンゼンが2.4~3.4 µg/g検出され、また原料の粉からも4.3 µg/g検出された。この異臭は、粉の保存中に下に置かれていた防虫剤から原料粉に*p*-ジクロロベンゼンが移行したものであることがわかった。

2. みやげもの屋で購入した袋入「干しエビ」がアンモニア臭がしたという事例で、揮発性塩基窒素 (VBN) を測定したところ、403 Nmg%と高い数値が得られ、腐敗が進ん

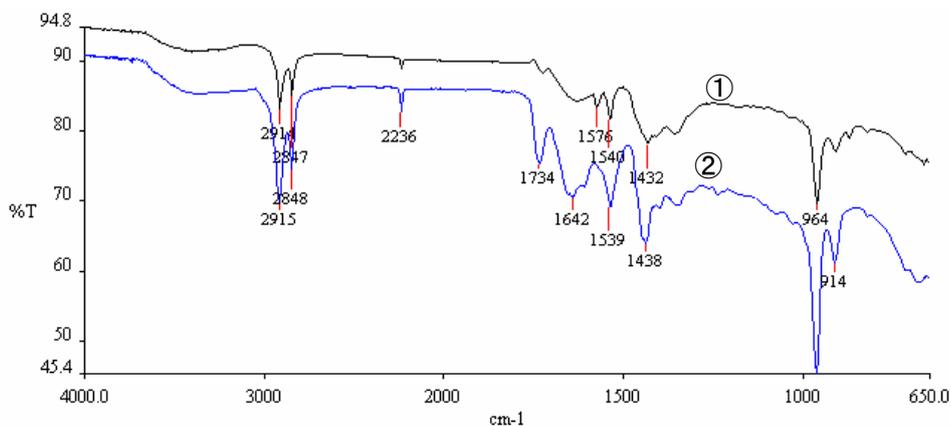


図 3. 苦情品及び参考品 (ゴム手袋) のIRスペクトル  
①:参考品6 (ゴム手袋), ②:苦情品

でいたことがわかった。他の同一製品は問題がなかったことから製造、販売元での保存方法等の不備が考えられた。

3. 「塩ゆでの落花生」に黒色異物が混入していた事例では、異物はカルシウムを含有することが炎色反応、蛍光X線分析で判明した。このことから、包装中にあった脱酸素剤が何らかの事情で袋から出て、食品に混入したものと推定された。

4. 「レーズンパン」に青いビニール様異物が混入していた事例では、FTIR分析による材質鑑別を行ったところ、苦情品及び参考品の5種類のシートはポリエチレンであった。材質がポリエチレンの参考品5品についてさらに判別をするため、シートの着色に着眼し可視部吸収スペクトルを測定したところ、可視部吸収スペクトル波形及び吸光度において参考品の一つが苦情品と一致した。これは、原料のレーズンを入れていた袋であったことから、パン焼成前に練り込まれていた可能性があった。

5. 菓子パンの中から青い合成樹脂様の袋状異物が出てきた事例では、苦情品及び参考品の厚さ測定、FTIR分析による材質鑑別を行い、苦情品は参考品の作業用手袋と同一のものであると判断した。手袋がちぎれてパン生地練り込まれた後焼成され、製品検査をってしまったものと考えられた。

異臭の苦情の中で本法に取り上げた2事例は明確な結果が得られた参考事例である。臭いに対する人の感度は敏感

であり、危険を感知する有効な手段であるが、人によって感覚が異なる<sup>4,5)</sup>こともあり、臭いの原因を検証することは容易なことではない。2事例においては原因物質の臭いが特徴的で追跡し易い例であった。また、食品を扱う上での対処の仕方によっては、異臭を防ぐことが可能な事例であった。異物3例についてはFTIR、蛍光X線分析及び可視部吸収測定等により判別ができ、また、適切な参考品を入手できたことから原因を探ることができた。本事例については苦情者の健康危害は認められなかったものの、内2例は製造、販売元での注意喚起によって改善できるため、今後、再発を防止するための改善策を望みたい。

#### 文 献

- 1) 東京都福祉保健局健康安全部食品監視課事務連絡, 10月27日, 2008.
- 2) 厚生労働省, 食品衛生検査指針 理化学編, 269-273, 1991, 日本食品衛生協会, 東京.
- 3) 日本薬学会編, 衛生試験法・注解, 179, 2005, 金原出版, 東京.
- 4) 一色賢司, 柿本雅史: 微生物がもたらす食品の劣化, 食品と劣化, 津志田次郎編, 271, 2003, 光琳, 東京.
- 5) 清水澄夫: 香りとは何か, 清水澄夫, 角田一, 牧野正義編, 食品と香り, 1, 2004, 光琳, 東京.

**Case Studies on Food-related Complaints, Apr. 2006~Mar. 2009, Tama**

Yoko AOYAGI\*, Keiko HIRATA\*, Atsuko KAWAMOTO\*, Eiko AMAKAWA\*, Yoko YAMADA\*,  
Michiko MIYAKODA\*, Yoko KASUYA\*, Takanari ARIGA\* and Ichiro TAKANO\*

Between Apr. 2006 and Mar. 2009, two cases of complaints regarding the smell of food and three cases of complaints regarding foreign substances in food were investigated.

With regard to the smell complaints, in the 1st case, *p*-dichlorobenzene was detected in the range of 2.4~3.4 µg/g in Japanese cakes, and in the 2nd case, volatile basic nitrogen was found at a high level of 403 Nmg% in dry shrimp. Regarding the foreign substance complaints, in the 1st case, the grains of an oxygen scavenger were found to have mingled with boiled peanuts. In the 2nd case, a fragment of a bag made from polyethylene resin was found to have mingled with bread. In the 3rd case, a fragment of a glove made from synthetic resin was also found to have mingled with bread.

Identifications were achieved using analysis techniques, including GC/MS, fluorescent x-ray, and FTIR.

**Keywords:** food, complaint, smell, foreign substance, *p*-dichlorobenzene, gas chromatograph mass spectrometry (GC/MS), volatile basic nitrogen, oxygen scavenger, fluorescent x-ray analysis, fourier transform infrared spectrum (FTIR) analysis, visible spectrophotometry

---

\* Tama Branch Institute, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health  
3-16-25, Shibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0023 Japan