食品の苦情事例(平成24年度)

田口 信夫",下井 俊子",観 公子",大石 充男"

平成 24 年度に実施した一般食品苦情に関わる検査の中から顕著な事例 4 件を選び報告する. (1)市場で購入したハマチを自宅で水煮にして食べたら,薬品臭がした. ガスクロマトグラフ質量分析計で分析した結果,p-ジクロロベンゼンが検出された. 異臭の原因は,苦情品の近くに置かれた防虫剤又は衣料品などから気化した p-ジクロロベンゼンが苦情品に吸着した可能性が推察された. (2)輸入品のポリ袋入りオートミールを購入し,自宅で喫食したら,ミント臭を感じ口の中や喉がしびれた. ガスクロマトグラフ質量分析計で分析した結果,メタクリル酸メチル,ヘキサナール, α -ピネン, β -ピネン,d-リモネン及び 1,8-シネオールが検出された. 異臭の原因は,気化しやすい物質がオートミールの袋のそばに置かれたため,気化した異臭物質が包装のポリ袋を通過してオートミールに吸着した可能性が考えられた. (3)精肉店で購入した豚肉を自宅で調理し喫食したら,中からガラス様異物が出てきた. 顕微鏡観察及び蛍光 X 線分析を行った結果,異物は水晶の破片であると推察された. この水晶の破片の混入原因は不明であった. (4)コンビニエンスストアーで購入したキャベツ千切りパックを自宅で喫食したら,木片のような異物が出てきた. 顕微鏡観察及び赤外分光光度計による検査を行った結果,異物はキャベツの芯の維管束(木部)であると推察された.

キーワード: 食品苦情, 異物混入, 異臭, p-ジクロロベンゼン, メタクリル酸メチル, 精油成分, ガラス, 水晶, 木 片様異物

はじめに

平成24年度に食品苦情に関して当研究室に送付された検体は84件であった. 苦情原因の内訳は, 異物混入が最も多く60件(71%), 異味異臭が24件(29%)であった. 異物混入事例ではガラス片, 金属片などの鉱物性異物が27件, 植物片などの植物性異物が18件あった. 動物性異物は15件で, うち虫が4件, 虫以外の動物性異物が11件であった.

本報では前報¹⁾に引き続き、平成24年度に検査依頼された苦情事例の中から、今後の異物・異臭解明の参考資料となると考えられる4件を選び報告する.

実 験 方 法

当センターで通常行っている異物検査方法²⁾,衛生試験法³⁾,食品衛生検査指針⁴⁾を参考に試験を行い,必要に応じて各種試験方法を併用して試験を行った.

苦 情 事 例

1.魚(ハマチ)の薬品臭

1) 苦情概要

都内市場でハマチを「丸」で一匹購入し、自宅でぶつ切りにし、水煮にして食べたところ、ナフタリン様の薬品臭がした. なお、他の魚を同様に調理して食べてみても異臭はしなかった.

2) 試料

 $10\sim14~{\rm cm}$ の大きさに切ったハマチを水煮にし、冷凍保存されていた残品 (写真1).

3) 検査方法及び結果



写真1. 苦情品の調理済みぶつ切りハマチ

苦情者はナフタリン様の薬品臭がしたと述べていることから、ナフタリン(以下ナフタレンとする)の分析を行うことにした。またナフタレンと同様に防虫剤として用いられる、p-ジクロロベンゼン及びしょうのう(以下カンファーとする)についても同時に分析を行った。

なお試料を解凍して室温に戻し官能試験(臭)の検査を 行ったが、特に薬品臭などの異臭は感じられなかった.

苦情品約5 gを20 mL容へッドスペース分析用ガラスバイアルに採取し、テフロンシート、ゴムシート、アルミキャップで密閉し、2~3時間室温で放置した。その後40℃で30分間加温し、バイアル内のヘッドスペースガス1 mLをガスクロマトグラフ質量分析(以下GC/MSと略す)装置で分析した。また、標準品としてp-ジクロロベンゼン、カンファー及びナフタレンの各1,000 μg/mL混合メタノール溶

車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

液1 μLについて苦情品試料と同様に分析した.

GC/MS条件

装置:島津製作所製GC-2010/QP-2010 Ultra, カラム: J&W Scientific社製 DB-5MS (0.25 mm i.d.×30 m×膜厚 0.25 μ m), カラム温度:50 $^{\circ}$ C(2分) -15° C/分 -250° C(5分), 気化室温度:250 $^{\circ}$ C, インターフェース温度:280 $^{\circ}$ C, キャリアガス流量:ヘリウム1.2 μ Cの μ Cの

その結果、図1に示したように苦情品からp-ジクロロベンゼンが検出された。そこでSIMモードにより定量分析を試みた結果、苦情品のハマチから $0.2~\mu g/g O p$ -ジクロロベンゼンが検出された。なお、苦情者が述べていたナフタレンは検出されなかった。

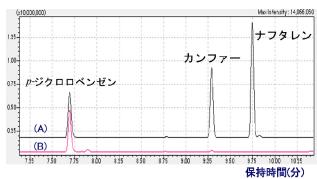


図1. 苦情品のハマチのGC/MSクロマトグラム(TIC) (A):標準品(p-ジクロロベンゼン,カンファー,ナフタレン,各1 μ g/バイアル),(B): 苦情品のハマチ

4) 考察

苦情品のハマチは、常温では異臭(薬品臭)は感じられなかったが、苦情者は加熱したハマチを食べた時に異臭を感じている。通常、食品に含まれる異臭物質が極微量であると、室温で外からは臭わない場合でも、食品を加熱し、口の中に入れてそしゃく・えん下することにより、のどの奥から鼻に抜けて感じられる口中香は、感度が高いため異臭を感じる場合が多い。

今回検出されたp-ジクロロベンゼンは衣類の防虫剤として多くの家庭で汎用されている。包装された食品の近くにp-ジクロロベンゼンを吸着した衣料品などがあった場合、気化したp-ジクロロベンゼンは食品包装材を通過して内部の食品に混入する。しかし、この異臭物質がどこでハマチに混入したのかは不明である。

2. オートミールの異臭及び口腔内刺激

1) 苦情概要

輸入品を扱う店で英国 (スコットランド) から輸入されたポリ袋入りのオートミール (750g入り) を購入し,自



写真2. 苦情品のポリ袋入りオートミール

宅で開封して別容器(缶)に移して常温保存し、毎朝(三日間)牛乳をかけて食べた。三日間共、一緒に食べた配偶者共にミント臭を感じ、口の中がピリピリ、喉がヒリヒリするしびれを感じた。しびれは食べた直後から5時間位継続した。前回購入したときには異常は感じなかった。

なお、同ロットの当該品に関する苦情が輸入業者に複数 寄せられており、その一つ前に輸入した別ロット品でも石 油臭の苦情があり、いずれも自主回収となった.

2) 試料

ポリ袋入りオートミールの残品(写真2)

3) 検査方法及び結果

苦情品のオートミールは、室温で臭いを嗅ぐと微にミント臭を認めたことから、ヘッドスペース法によるGC/MS分析を試みた.

苦情品約4 gを事例1と同様に20 mL容ヘッドスペース用ガラスバイアルに採取し、密閉後2~3時間室温で放置した。その後50℃で30分間加熱後バイアル内のヘッドスペースガス1 mLをGC/MS装置で分析した。

GC/MS条件

装置:島津製作所製GC17A/QP5000,カラム:J&W Scientific社製 DB-WAX (0.25 mm i.d.×30 m×膜厚0.25 μ m),カラム温度:40°C(2分)-8°C/分-310°C(4分),気化室温度:300°C,インターフェース温度:300°C,キャリアガス流量:ヘリウム1.2 mL/分,ヘッドスペースガス注入量:1 mL,注入モード:スプリットレス,イオン化法:EI,イオン化電圧:70 eV,定性測定モード:SCAN (操作質量範囲:m/z 33~300)

その結果,図2に示したように苦情品のオートミールからはメタクリル酸メチル,ヘキサナール, α -ピネン, β -ピネン, dl-リモネン及び1,8-シネオールが検出された.

なお、検出された6物質については、それぞれ標準物質を 分析し、クロマトグラムの保持時間及びマススペクトルが 一致することを確認した.

なお、苦情品のオートミールが入っていた袋を赤外分光 光度計で材質鑑別すると、外面はポリプロピレン、内面は ポリエチレンでウレタン系接着剤によって張り合わされた 複合シートであった.

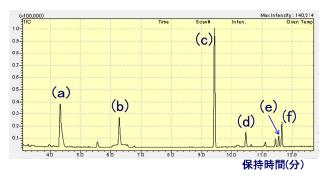


図2. 異臭が認められたオートミールのGC/MSクロマトグラム (TIC)

(a):メタクリル酸メチル, (b): ヘキサナール, (c): α -ピネン, (d): β -ピネン, (e): dl-リモネン, (f): 1,8-シネオール

4) 考察

メタクリル酸メチルはメタクリル酸メチル樹脂の合成原料として用いられているが、塗料、接着剤及び歯科材料としても使用されている。ビネンは多くの針葉樹に含まれるモノテルペンの一種であり、香料や医薬品の原料として使用されている。ヘキサナールは大豆や草などの青臭さの原因物質で有り、食品用香料や建材の防腐剤などとして使用されている。シネオールはユーカリ族の植物やローリエ、ヨモギ、バジリコ、ニガヨモギ、ローズマリー、セージなどに含まれているモノテルペンであり、食品添加物、香料及び化粧品などにも使用されている。リモネンは柑橘類の果皮などに多く含まれるモノテルペンであり、溶剤、接着剤及び香料などとして使用されている。

オートミールから検出された化学物質のうちメタクリル酸メチル以外の物質は植物由来の香料として使われており、これらの物質もしくはこれらの物質を含む植物が苦情品と近接する場所に置かれていたか、輸送時のコンテナなどの密閉空間に一緒に置かれていたかなどにより、香気成分がオートミールの包装を通過し、オートミールに吸着した可能性も考えられる.

食品の包装材料として使用される袋の材質は多種多様であるが、汎用されているポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の材質はガス透過性が高く、流通販売過程や家庭の冷蔵庫内で臭い移りが問題となることがある。この問題を防止するためにナイロン、ポリビニルアルコール、アルミ箔他ガスを透過しにくい膜を重ね合わせた様々な多層膜が開発されている50. 苦情品のオートミールが入って

いた袋の材質はポリプロピレンとポリエチレンをウレタン 系接着剤によって張り合わせた複合シートであり、今回オートミールから検出された揮発性ガス類はこの袋を通過したものと思われる.

3. 肉屋で購入した豚肉から出てきたガラス様異物

1) 苦情概要

都内の精肉店で豚肉(国産ロース切身)を購入し、自宅でラップを開け、フライパンで焼き、塩こしょうをして皿に盛り付けた、娘がロースの脂肪のようなところを食べたときにガリッと硬い物をかんだ感じがした。最初は軟骨かと思いかんでみたがアサリの貝をかんでいるようなガリガリ感で吐き出した。保健所に持参した異物の小片は吐き出した肉等の中に一緒に混じっていた細かい小片中の一片であった。苦情者はこの小片が何であるのかを明らかにすることを希望し、また、異物の混入原因がお店にあるならば、改善の指導を希望するとのことであった。

2) 試料

無色透明なガラス様異物 (写真3,4)

3) 検査方法及び結果

顕微鏡で観察すると、試料の形状は写真3(a)に示したように、長径約3 mmで凹凸の激しい不定形塊状で無色透明な硬いガラス様物質であった.また、偏光観察では写真3(b)に示したように、クロスニコルで偏光性(虹色の干渉色)が認められた.

また,電子顕微鏡及び実体顕微鏡(透過光)で観察すると,試料の表面(写真4(a))及び内部(写真4(b))には多数の内包物が散在し、表面に露出した穴の中には写真5に示した様な内包物が確認できた.

さらに異物を蛍光 X 線分析装置で元素周期律表のフッ素からウラン迄の元素を対象に分析すると、主たる成分はケイ素であった.



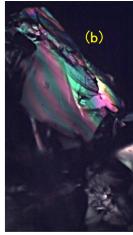


写真3. 豚肉から出てきたガラス様異物(上面)の顕微鏡 観察

(a): 落射光観察, (b): 偏光観察 (クロスニコル)

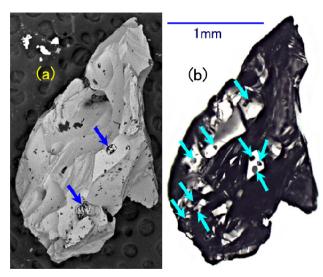


写真4. 豚肉から出てきたガラス様異物 (側面) の顕微鏡 観察

(a):電子顕微鏡観察(SEM), (b): 実体顕微鏡観察(透過光), 矢印:内包物

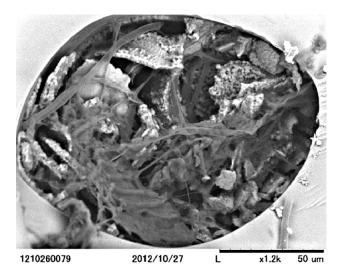


写真5. 豚肉から出てきたガラス様異物表面に露出した内 包物の電子顕微鏡観察 (SEM)

以上の結果から,異物は天然水晶の破片であることが推察された.

4) 考察

今回の事例の様に食品から無色透明なガラス様異物が出てくる苦情は多い. ガラス様異物の原因となる物は,大きく分けて,人工的に作られたガラス,天然石,乾燥剤などに汎用されているシリカゲル粒,硬質プラスチック,塩類の結晶等が考えられる.このうち人工的に作られるガラスは種類が多く,軟質ガラス,硬質ガラス,耐熱ガラス,クリスタルガラス他多種類のガラスがある.天然石としては,水晶,石英他多数の石がある.シリカゲル粒には,含水量に応じて青一赤と変化するインジケーターを含む物と含まない物がある.硬質プラスチックも多種類あり,アクリル樹脂等外見ではガラスと区別がつきにくい物もある.

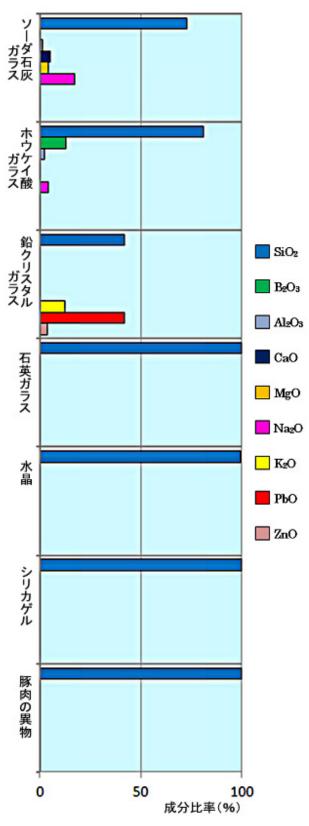


図3. 各種ガラス, ガラス類似物質及び豚肉から出てきた 異物の蛍光X線分析結果

これらの鑑別は、実体顕微鏡により低倍率で観察しながら、形状、枝付き針などでさわったときの感触(硬い、柔らかい、傷が付く他)を確認し、水に浮くか否か(塩類は水に溶ける物が多いので注意)、加熱により溶解・燃焼の

有無,偏光観察で偏光性の有無,赤外吸収スペクトルの測定,蛍光X線分析による元素分析などの分析方法を駆使して行う.

赤外吸収スペクトルの測定では、ガラス、天然石(水晶、石英等)及びシリカゲルは、主成分のケイ酸以外の吸収が弱いため、これらの鑑別は難しいが、プラスチック類⁶は、その多くが鑑別可能である.

蛍光 X 線分析では、ケイ酸の含有率が高く、ケイ酸以外の金属酸化物がほとんど検出されなければ、石英ガラス、 天然石(水晶、石英等)及びシリカゲルの可能性が高い. またケイ酸以外に金属酸化物も検出されれば、その成分比率によってガラスの種類が鑑別可能となる(図3).

さらに、石英ガラス、天然石(水晶、石英等)及びシリカゲルの鑑別は、偏光観察(クロスニコル)により、偏光性(光を透過し、虹色に光る)があるものは天然石(水晶、石英等)、偏光性が無ければ石英ガラスかシリカゲルの可能性が高くなる。シリカゲルの鑑別は、2 mol/L水酸化ナトリウム溶液に浸漬した場合、数分~数十分の観察で割れたり徐々に溶解すればシリカゲルである。なお、シリカゲル粒子は水に浸漬しただけで割れる場合も多い。また、乾燥剤として使用されるシリカゲルのうち青~赤色の物には、以前は塩化コバルトがインジケーターとして添加されていた。このシリカゲルは蛍光X線分析により塩素とコバルトが検出され、シリカゲルである決め手の一つであった。しかし、最近はコバルトの有害性が懸念され、代わりに有機系青色素を使用した物が主流である。

今回のガラス様異物は、蛍光 X 線分析で主成分はほとんどケイ酸であり、偏光性も認められたことから、天然石であることが分かり、写真4、5に示した様に水晶に多く見られる、固形物が封入された内包物が確認されたため、水晶の破片と推察した。しかしこの異物がどこで混入したかは不明である.

4. コンビニエンスストアーで購入したキャベツ千切り パックから出てきた木片様異物

1) 苦情概要

コンビニエンスストアでキャベツ千切りパックを購入し、 自宅で袋を開け袋のままドレッシングをかけて喫食し、木 片の様な異物に気がついた。一つぐらいと思い取り除いて さらに食べたところ、他にも硬い物があることに気がつい たが食べてしまった。店やメーカーにも連絡したが、異物 は何か、なぜ混入したのか、きちんと調べて欲しいと考え、 保健所に届け出た。保健所の販売店での調査では、当該商 品は6袋配送され、全て販売済みであるが他に苦情は寄せ られていないとのことであった。

2) 試料

木片様異物 (写真6)

3) 検査方法及び結果

異物は写真6に示した様に長さ約33 mm, 太さ2~4 mm の木片様の象牙色棒状物質であり, 縦に数カ所割れていた.



写真6. キャベツ千切りパックに混入していた木片様異物

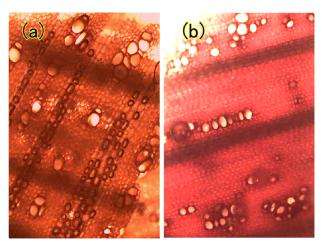


写真7.フロログリシン塩酸染色試料の顕微鏡観察 (×100)

(a): 異物, (b): キャベツ芯木質化部

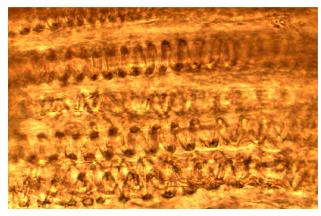


写真8. 異物切片の顕微鏡観察 (×400)

異物を顕微鏡で観察すると、植物維管束の構造が認められ、フロログリシン塩酸溶液で赤色に染色された(写真7(a)).この構造はキャベツの芯の構造(写真7(b))と類似していた。また、らせん状の導管も観察された(写真8). さらに、異物の赤外吸収スペクトル(図4(a))はキャベツの芯木部のスペクトル(図4(b))と類似していた.

4) 考察

キャベツには写真9,10の様な円錐状の芯があり、芯の外周付近に維管束類が認められる.維管束部はフロログリシン塩酸染色やサフラニンO染色等で赤色に染まり(写真

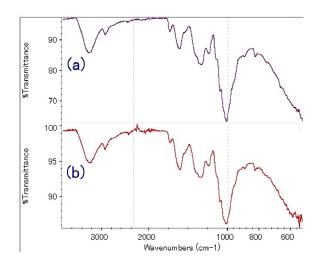


図4. 木片様異物及びキャベツ芯木部の赤外吸収スペクトル

(a): 木片様異物, (b): キャベツ芯木部



写真9. 縦割りにしたキャベツの芯

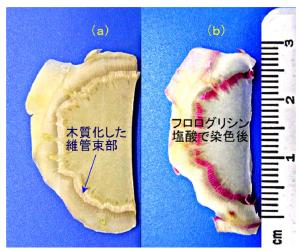


写真10.キャベツの芯の底部横断面

(a): 染色無し, (b): フロログリシン塩酸染色

10(b)), また木質化しているためキャベツの他の部分に比べてやや硬くなっている. 今回の異物は, キャベツ千切り製造時に, キャベツの芯を含めて千切りにし, また繊維の縦方向に切った為, 硬い棒状の木質部が異物と認識されたものと思われる.

まとめ

(1)市場で購入したハマチを喫食したら薬品臭がした. このハマチからは、p-ジクロロベンゼンが検出された.薬品臭の原因は、苦情品の近くに置かれた防虫剤から気化したp-ジクロロベンゼンが混入した可能性が推察された.

(2)輸入品のポリ袋入りオートミールを購入し、自宅で 喫食したらミント臭を感じ、口の中や喉がしびれた.この オートミールからは、メタクリル酸メチル、ヘキサナール、 α -ピネン、 β -ピネン、dl-リモネン及び 1,8-シネオールが 検出された. 気化しやすい異臭物質が包装のポリ袋を通過してオートミールに吸着した可能性が推察された.

(3)精肉店で購入した豚肉からガラス様異物が出てきた.この異物は水晶の破片であると推察されたが,混入経路は不明であった.

(4)コンビニエンスストアーで購入したキャベツ千切り パックから木片のような異物が出てきた.この異物はキャ ベツの芯の維管束(木部)部分であると推察された.

文 献

- 1) 田口信夫,下井俊子,観公子,他:東京健安研セ年報,**62**,209-215,2011.
- 2) 田口信夫, 井部明広, 田端節子, 他:東京都衛生研究 所年報, **52**, 138-143, 2001.
- 3) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解 2005,510-542, 金 原出版, 東京.
- 4) 厚生労働省監修 食品衛生検査指針 理化学編 2005, 777-818, 2005, 日本食品衛生協会, 東京.
- 5) 葛良忠彦:機能性包装の基礎と実践, 2011, 日刊工業 新聞社, 東京.
- 6) 厚生労働省監修 食品衛生検査指針 理化学編 2005, 862-867, 2005, 日本食品衛生協会, 東京.

Investigation of Four Food Complaints from April 2012 to March 2013

Nobuo TAGUCHI^a, Toshiko SHIMOI^a, Kimiko KAN^a and Mitsuo OISHI^a

We investigated the cause of four food complaints from April 2012 to March 2013. (1) A boiled, young yellowtail that was bought in the market smelled of chemicals. The compound p-dichlorobenzene was detected on a gas chromatograph mass spectrometer. The possibility that p-dichlorobenzene that had vaporized from insect repellent or clothing near the food, which then adsorbed the off-flavor substances was considered. (2) Imported oatmeal in a plastic bag smelled like mint. After ingestion, the throat and mouth became numb. Methyl methacrylate, hexanal, α -pinene, β -pinene, β -pinene and 1,8-cineole were detected by a gas chromatograph mass spectrometer. The possibility that easily vaporized compounds were put near the bag of oatmeal, which then adsorbed the evaporated gas passing through the bag, was considered. (3) A glass-like substance was found in pork bought at a meat shop. It was suggested that the foreign matter was fragments of crystal glass based on results obtained by X-ray fluorescence analysis and microscopy. The cause of this crystal contamination was unknown. (4) A foreign substance similar to a wood chip was found in the Julienne cabbage bought at a convenience store. The results obtained by the infrared spectrophotometer and microscopy suggested that it was a vascular bundle from the core of the cabbage.

Keywords: food complaints, foreign matter, off-flavors, *p*-dichlorobenzene, methyl methacrylate, volatile oil, glass, crystal, wood chips

Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan