

食品の苦情事例-平成13年度-

大石 充 男*, 小川 仁 志*, 石川 ふさ子*, 木村 圭 介*, 安井 明 子*,
田端 節 子*, 鈴木 仁*, 貞升 友 紀*, 下井 俊 子*, 嶋村 保 洋*,
中島 和 雄*, 鈴木 敬 子*, 宮川 弘 之*, 田口 信 夫*, 小林 千 種*,
小沢 秀 樹*, 山嶋 裕 季子*, 牛山 博 文*, 新藤 哲 也*, 観 公 子*,
井部 明 広*, 斉藤 和 夫*

Case Studies on Complaints against Food -Apr.2001 - Mar.2002-

Mitsuo OISHI*, Hitoshi OGAWA*, Husako ISHIKAWA*, Keisuke KIMURA*, Akiko YASUI*,
Setsuko TABATA*, Jin SUZUKI*, Yuki SADAMASU*, Toshiko SHIMOI*, Yasuhiro SHIMAMURA*,
Kazuo NAKAJIMA*, Keiko SUZUKI*, Hiroyuki MIYAKAWA*, Nobuo TAGUCHI*, Chigusa KOBAYASHI*,
Hideki OZAWA*, Yukiko YAMAJIMA*, Hirofumi USHIYAMA*, Tetsuya SHINDO*, Kimiko KAN*,
Akihiro IBE* and Kazuo SAITO*

Keywords: 食品food, 苦情complaint, 異物foreign substance, 牛丼beef bowl, クッキーcookie, 毛髪hair, ポテトチップspotato chips, 揚げ菓子friedcake, プリンpudding

緒 言

平成13年度において食品研究科で検査した食品の苦情に関する検体数は平成12年度の282件に比較し、半数余りまで減少したものの11年度の2.4倍である162件と依然として多かった。内訳をみると異物混入が39%, 異臭が12%, その他が49%であり、平成12年度と同様異物混入が約40%を占めていた。

本報では前報¹⁻³⁾に引き続き、平成13年度の苦情事例の中から今後の業務の参考となる代表的な事例について報告する。

1. 牛丼にゴキブリ様異物

試料 ゴキブリ様異物及び牛丼の残品

苦情の概要 牛丼を購入し、帰宅後、喫食しようとしたところ、ゴキブリ様異物を発見し保健所に届けられた。

検査方法及び結果 苦情品は茶褐色であり、長さは6~7 mmで幅は3~4 mmであった(写真1a)。

苦情品に水を加えて柔らかくし、その一部をスライドガラス上にとり、実体顕微鏡で観察すると写真1bに示したように細い糸状の繊維の束を認めた。さらに、この繊維を顕微鏡で観察すると無数の横紋を認めた(写真2a)。そこで、牛肉を購入し、しょう油と砂糖で煮詰めた後、顕微鏡で観察すると異物と同様に無数の横紋を認めた(写真2b)。

苦情品及びしょう油と砂糖で煮詰めた牛肉を乾燥後、臭化カリウム(KBr)錠剤を作成しフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)により測定した結果を図1に示した。両者とも

1,620及び1,570 cm^{-1} にアミド⁴⁾の吸収帯、3,300 cm^{-1} にN-H伸縮振動による吸収⁴⁾が認められ、ライブラリ検索でタンパク質と一致した。

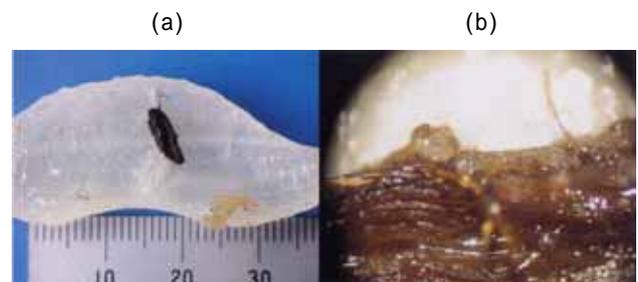


写真1. 牛丼中のゴキブリ様異物

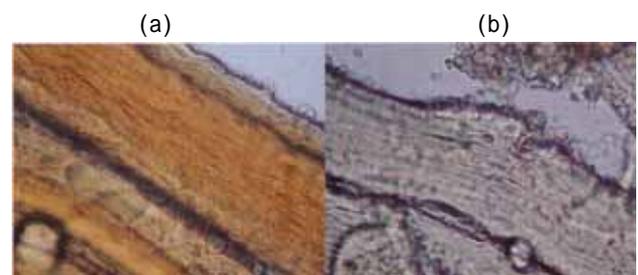


写真2. 牛丼中のゴキブリ様異物
(a) 苦情品, (b) 牛肉を砂糖及びしょう油で煮詰めたもの

* 東京都立衛生研究所生活科学部食品研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

考察 脊椎動物の骨格筋は独特の横紋と呼ばれる明暗の縞パターンを呈する横紋筋からなっている。本品は繊維状物質が束になっており、この繊維状物質に横紋が認められ、また、FT-IR測定の結果からタンパク質であったことから、横紋筋と推測された。苦情者は牛丼中の牛肉片が焦げて黒ずんだ異物の色及び形状からゴキブリと誤認したものと思われる。

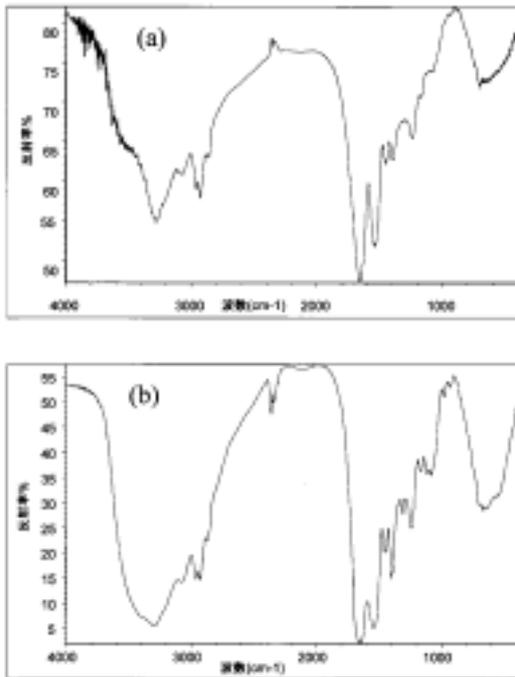


図1. 赤外吸収スペクトル

(a)苦情品, (b)牛肉を砂糖及びしょう油で煮詰めたもの

2. クッキー中に毛髪様異物

試料 毛髪様異物が付着したクッキー

苦情の概要 クッキーを購入し、食べようとしたところ毛髪または刷毛様の異物が認められたので保健所に届けられた。

検査方法及び結果 異物は直径が毛根部と見られる部分で約0.06mm、中間部で約0.04 mm、先端部で0.03 mmであった。色は茶色であった。

顕微鏡で観察したところ毛の小皮紋理が明確には確認できなかった。そこで毛の表面の鑄型を作成し、観察するスンプ法⁵⁾を用いることとした。すなわち、図2に示したようにセルロイド膜上にスンプ液(ケニス[®]製)を塗り柔らかくしたところに毛を載せ、乾燥後、毛をセルロイド膜から外した。セルロイド膜を裏返しにして転写された毛の表面

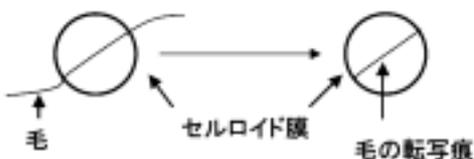


図2. スンプ法

を顕微鏡により観察したところ、明瞭な小皮紋理が認められた(写真3)。

毛の中間部を剃刀の刃で輪切りにした後、横断面を顕微鏡で観察したところ、中央部に不明瞭な毛髄質及びメラニン色素を含んだ厚い毛皮質部及び外側に毛小皮が認められた(写真4)。以上の結果から本異物はヒトの毛髪と判断した。

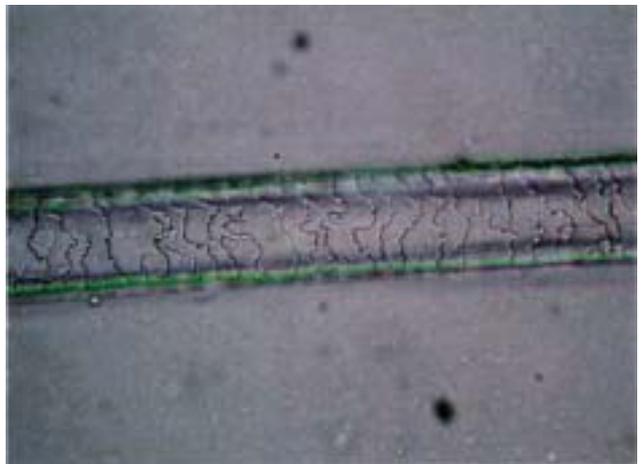


写真3. 毛髪様異物の小皮紋理

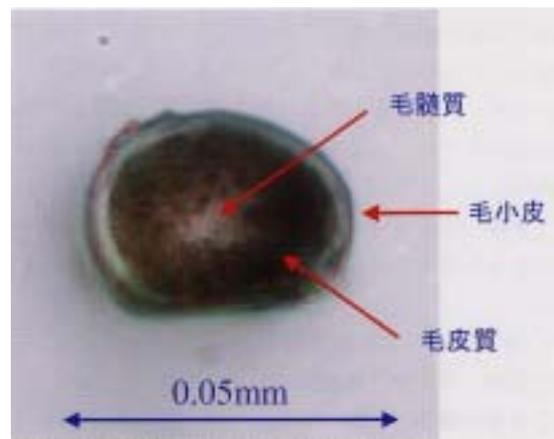


写真4. 毛髪様異物の中間部断面

考察 本事例では1本の毛髪がクッキーの2箇所にも明らかに入り込んでおり、クッキーを破壊しないと取り出せない状態であった。したがってクッキーが製造された後に混入したものではなく、製造段階の途中で混入したものと判断した。通常、菓子製造工場では製品に毛髪等が混入しないように帽子の着用等の異物混入対策が励行されているが、本事例ような毛髪の混入を防止するためには一層の対策を講じる必要がある。

3. ポテトチップス中にカビ様物質

試料 カビ様物質が付着したポテトチップス

苦情の概要 ポテトチップスを購入し、自宅で開封後、何枚か食べてから黒いカビ様のものが付着していることに気が付き、保健所に届けられた(写真5)。

検査方法及び結果 黒色部分は長径約5 mm、短径約1.4mm

で肉眼では黒いシミのように観察された。黒い部分の一部をとり、*n*-ヘキサンを滴下し溶解性をみたところ、一部は溶解したが、黒色部分は不溶であった。この不溶残渣に10%硝酸を加えて加熱後、5%フェロシアン化カリウム溶液を加え、一夜放置した時、青く呈色し鉄の定性反応は陽性であった。黒色部分及びポテトチップスの対照部分を蛍光X線分析装置で元素分析した結果、図3に示したように黒色部分からカルシウム、カリウム、塩素、硫黄、リン及び鉄が検出された。対照部分は鉄が不検出であった以外は同様の結果であった。以上の結果から黒色部分に鉄が含有されていることが判明した。

黒色部分に*n*-ヘキサンを加えて油脂を抽出し、*n*-ヘキサンをドライヤーで風乾後、残さにKBrを加えて錠剤を作成しFT-IRで測定した。吸収スペクトルをライブラリー検索するとトリオレインと一致した。ポテトチップスの対照部分についても同様に処理し、測定した結果、両者に差は見られなかった。

考察 東京都健康局食品医薬品安全部食品監視課からの情報によると横浜市及び神戸市においても同様の事例が報告されていた。すなわち、横浜市の事例ではポテトチップスを揚げる油がフライヤーの出入り口で蒸気となり外に排出される時に空気中の水分と混合し、濃縮され水滴状となって、出入り口付近に付着する。この液体がポテトチップス上に落ち、その後フライヤーで揚げられた結果、黒変し、黒色異物になったと考えられた。鉄が検出された原因としては、製造機械に使用されているステンレススチール等の金属の一部が高温、摩耗等によって微量がはがれ、油の蒸

気中に混入し、上記過程によりポテトチップスに付着したものと考えられた。一方、神戸市の事例では、ポテトチップスの生地が鞍型の金型で成型される際に挟まれたままとなり、揚げられた後にはがれずに一部が金型に付着したまま繰り返しフライヤーで揚げられた。その結果、その部分が炭化してポテトチップスに付着し、黒色異物となったものと考えられた。ポテトチップスを揚げる工程において金型に付着した生地を吹き落とす装置の機能が十分に作動しなかったためと思われる。

黒色部分の付着状況及び鉄が検出されたことから、本事例の場合は前述した横浜市の事例と同様の原因で生じたものと推定された。



写真5. ポテトチップスのカビ様異物

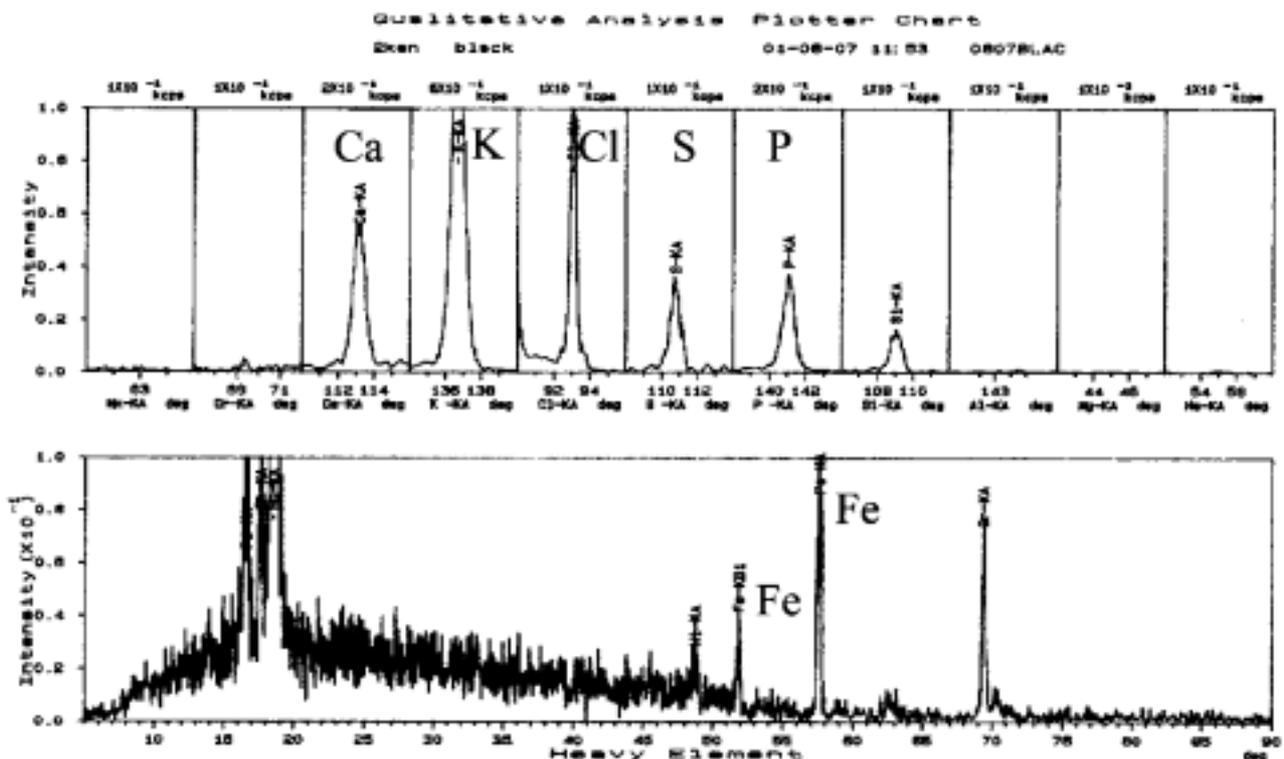


図3. ポテトチップスのカビ様異物の蛍光X線スペクトル

4. サーターアンドギーの緑変

試料 一部が緑変したサーターアンドギー

苦情の概要 沖縄県那覇空港の売店でばら売りの紫芋入りサーターアンドギーを購入し、飛行機内で半分ほど喫食した。帰宅後室内に残品を放置し、翌日の朝、残品の一部が緑変していたので保健所に届けられた。

検査方法及び結果 苦情品の紫色の表面に数カ所、2～6mmの大きさの緑色部が観察された(写真6)。過去の事例を見ると蒸したさつまいもに緑変が生じ、この原因としてさつまいも中のクロロゲン酸とアンモニアが反応し、緑変することが報告されている⁶⁻⁹⁾。そこで、苦情品の一部をとり、アンモニアと密閉容器中で放置すると写真7のように緑変した。このアンモニアとの反応物質と考えられるクロロゲン酸について分析を行った。すなわち、試料2gにメタノール40 mLを加えて超音波処理した後、ろ紙ろ過した。ろ液を減圧濃縮したものをHPLCで分析した。HPLC条件はTsaiらの方法⁹⁾を準用した。

HPLC条件 ポンプ: JASCO PU-980, フォトダイオードアレイ検出器: JASCO MD-1515, 分析カラム: Cosmosil 5 C18-AR, 250×4.5 mm i.d., 移動相: メタノール-0.1 mol/L リン酸二水素ナトリウム溶液 (30:70 v/v, リン酸でpH 2.5), カラム温度: 40, 検出波長: 280 nm, 流速: 1.0 mL/min, 注入量: 10 μ L



写真6. サーターアンドギーの緑変

(a) (b)

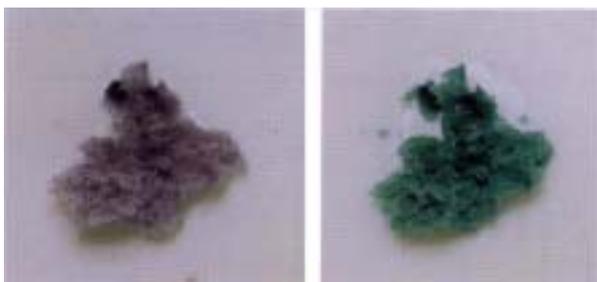


写真7. アンモニアとの反応

(a) 反応前, (b) 反応後

図4に示したように、苦情品から45 μ g/gのクロロゲン酸が検出され、参考に購入した紫芋フレーク中から800 μ g/gのクロロゲン酸を検出した。苦情品は紫芋を原材料に使用しているため、シアニジンアシルグルコシド類及びペオニジンアシルグルコシドを主成分とするアントシアニン系色素であるムラサキイモ色素を含有していた¹⁰⁾。アントシアニン系色素は塩基性で青く変色することから、この色素が塩基性により緑変したことも考えられた。そこで再現実験としてクロロゲン酸及び紫芋フレークをそれぞれ添加したサーターアンドギーを作成し、これらにアンモニア蒸気を密閉容器中で暴露したところ、紫芋フレークを添加したものだけが緑変した。密閉容器から取り出し、室内に一夜放置すると、この緑変は元の色に復帰した。アンモニアの代わりに5%炭酸水素ナトリウム溶液を滴下すると、同様に緑変し、一夜放置後でも変化しなかった。

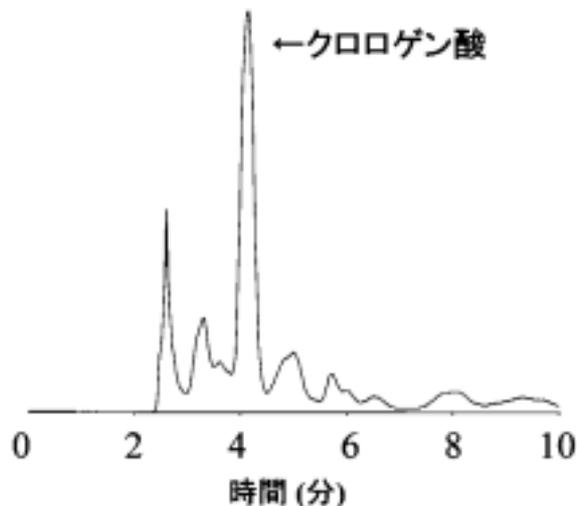


図4. 苦情品中のクロロゲン酸の高速液体クロマトグラム

考察 苦情品であるサーターアンドギーは沖縄名産の揚げ菓子であり、小麦粉、紫芋、ベーキングパウダー、卵、砂糖、油及び塩が原材料である。今回の事例では苦情品を室内で一夜放置しており、周りにはアンモニア等の緑変の原因となる塩基性物質はなかった。過去の事例ではサツマイモ中のクロロゲン酸がアンモニアあるいは炭酸水素ナトリウムと反応することが緑変する原因とされているが、再現実験の結果ではクロロゲン酸が原因ではないと思われた。また、紫芋中のムラサキイモ色素がアンモニアにより緑変したが、時間とともに退色したことからアンモニアによるものではないと考えられる。その他緑変の原因として考えられることは、苦情品中の原材料であるベーキングパウダーが同所的に濃度が高く、その成分である炭酸水素ナトリウムがムラサキイモ色素と反応したものとされた。

5. 抹茶プリン中のカビ様異物

試料 容器の周辺部が黒変した抹茶プリン

苦情の概要 京都で買った抹茶プリンを東京に持ち帰り、冷蔵庫中に保存し、一週間後家族で食べた。それから17日後、残った2個の抹茶プリンを食べようとしてシールを開封

したところ、2個ともカビ様の異物を認めた。

検査方法及び結果 苦情品の容器の周辺部及び表面中央部が黒変していた(写真8)。

誘導結合プラズマ発光分光分析装置で黒変部分及び対象部分の元素を分析した結果、それぞれ11及び6 ppmの鉄を検出した。また、対象部分からFolin-Denis法¹¹⁾により、タンニンを検出した。

考察 過去の事例¹²⁾では紅茶中のタンニンが鉄と反応して黒色のタンニン鉄を生じるとされている。そこで、苦情品のタンニン及び鉄の分析を行った結果、両者とも検出され、これらがキレートを形成し黒変したものと思われた。苦情品の周辺部のシール部分及び泡の残った中央部だけが変色していたことは蓋のシール部が空気を透過しやすいこと、また中央部は空気の泡が残存していたことから時間が経過することにより、プリンの原材料である抹茶中のタンニン及び鉄が空気の存在で反応しタンニン鉄が生成したものと考えられた。本事例の場合、問題のなかった製品に比べ、苦情品の2個だけが長時間経過していた。



写真8. 抹茶プリンのカビ様異物

ま と め

平成13年度の当研究科における食品の苦情事例の中で代表的な5事例について報告した。

1. 牛井中のゴキブリ様異物は横紋筋を確認したことから牛肉の焦げたものと推定した。
2. クッキー中の毛髪様異物はスンプ法で小皮紋理を確認し、ヒトの毛髪と判断した。

3. ポテトチップス中のカビ様物質は鉄を検出し、同様の事例から鉄を含む油滴が付着したものと推察した。

4. サーターアングギーの緑変は苦情品中の原材料である炭酸水素ナトリウムと紫芋中のムラサキイモ色素との反応によるものと推察した。

5. 抹茶プリン中のカビ様異物は抹茶に含まれるタンニンと鉄とのキレート形成により黒変が生じたものと思われた。

食品研究科に搬入された苦情検体の中で最も多いものは異物混入に関するものである。食品中に混入した異物は多種多様なものがあり、想像の出来ない物質が混入された事例もある。今回紹介した以外にも多数の事例があるが、今後も業務の参考となるものについて引き続き報告していく予定である。

文 献

- 1) 田口信夫, 井部明広, 田端節子, 他: 東京都立衛生研究所年報, 52, 138-143, 2002.
- 2) 木村圭介, 井部明広, 田端節子, 他: 東京都立衛生研究所年報, 52, 144-148, 2002.
- 3) 貞升友紀, 井部明広, 田端節子, 他: 東京都立衛生研究所年報, 52, 149-153, 2002.
- 4) 堀口博: 赤外吸光図説総覧, 269, 2001, 三共出版(株), 東京.
- 5) 佐藤元: 混入毛髪鑑別法, 77, 2000, (株)サイエンスフォーラム, 東京.
- 6) 厚生省生活衛生局監修: 食品苦情処理事例集, 124-125, 1992, 中央法規出版, 東京.
- 7) 東京都衛生局環境衛生部食品監視課編集: 食べられますか?, 37, 1984.
- 8) 東京都衛生局生活環境部食品保健課編集: 食品の苦情Q & A, 52-53, 1999.
- 9) Tsai T.H., Chen Y.F., Shum A.Y.C. et al.: *J. Chromatography A*, 870, 443-448, 2000.
- 10) 清水孝重, 中村幹雄: 新版・食用天然色素, 126-128, 2001, (株)光琳, 東京.
- 11) Official Methods of Analysis (2000) 17th Ed., AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD, Method 952.03.
- 12) 東京都衛生局生活環境部食品保健課編集: 食品の苦情Q & A, 234, 1999.