

東京都多摩地域における食品の苦情事例（第3報*）

粕谷 陽子¹，松本 ひろ子²，松田 敏晴³，中里 光男⁴
松下 秀⁵，和宇 慶朝昭⁶，藤川 浩⁷，安田 和男⁸

Some Consumer Complaints Related to Food Products in Tama Area, Tokyo()

Yoko KASUYA¹，Hiroko MATSUMOTO²，Toshiharu MATSUDA³，Mitsuo NAKAZATO⁴，
Shigeru MATSUSHITA⁵，Tomoaki WAUKE⁶，Hiroshi FUJIKAWA⁷
and Kazuo YASUDA⁸

Keywords : 食品の苦情 food-related complaint , 異物 foreign substance , 食品の変色 discoloration of food ,
食品の変質 degeneration of food プルトップ缶 pull-top can , デキストラン dextran , 乳酸菌
lactic acid bacteria , 糸状菌 filamentous fungus , アミノカルボニル反応 amino-carbonyl reaction ,
トマチン tomatine

はじめに

東京都健康安全研究センター多摩支所には多摩地域の保健所から食品に関する苦情検体が多数送られてくる。苦情の原因を解明するには分析経験もさることながら文献や事例集が参考になることはいうまでもない。そこで著者ら¹⁻³⁾はこれまで手がけた苦情食品のうち、原因解明にまで至った事例について報告してきた。

今回、簡単に開口できることから、ピンホール等の事故が起こる可能性のあるプルトップ缶における異物の事例、化学的な裏付けが困難なアミノカルボニル反応による褐変事例及び天然由来成分の含有量の変動が味に影響を及ぼした事例を紹介し、参考に供することとした。

1. コーン水煮缶中のゼリー状異物

苦情の概要：コーン水煮のプルトップ缶（3缶1パック）をスーパーマーケットで購入し、開缶したところ、その内の1缶の上面に透明なゼリー状の塊があるのを発見した（写真1）。本缶詰は製造より約40日後に開缶されたものであった。

試料の形状：ゼリー状異物は多水性のゼラチン状の物質であり、シャーレに取り出すと時間の経過と共に水分を失い、寒天状に固化した。この異物が発見されたコーン缶には特に酸敗臭などの異臭は認められず、正常品と比べ、粘ちよう性が認められた。

試験結果：本異物について、実体顕微鏡による外観の観察、生物顕微鏡による内部の観察、各種定性試験、FTIRによるスペクトルの測定、さらに、検出分離した菌の培養実験



写真1. コーン水煮缶中のゼリー状異物

及び代謝産物の確認を行った。

この異物を実体顕微鏡で観察したところ、表面に特に特徴はなく、澱粉糊のような均質な物質であった。また、生物顕微鏡（×400倍）で観察したところ、多数の球菌様の微生物が認められた。この球菌様の微生物は水煮コーンの煮汁中にも認められた。

次いで本異物についてヨウ素澱粉反応及びキサントプロテイン反応を行ったが、いずれも陰性であった。また、一部をとり、アセトンにより脱水乾燥した後、FTIRによって赤外吸収スペクトルを測定したところ、デキストランである可能性が示唆された。デキストランは乳酸菌の一種である *Leuconostoc* 属の菌によってショ糖を基質として生成されることが良く知られており⁴⁾、本異物中から検出された菌もこの乳酸菌であることが推定された。

* 第2報 東京健安研七年報，54，231-234，2003

** 東京都健康安全研究センター多摩支所理化学研究科 190-0023 東京都立川市柴崎町 3-16-25

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

*** 東京都健康安全研究センター微生物部食品微生物研究科

そこで、菌を分離し、本菌がデキストランを生成するかどうか検討することにした。本菌を市販の水煮コーンを加えた普通寒天培地に接種し、25℃で培養した後、菌を分離した。この分離菌をショ糖濃度が10%になるように調整したデキストラン産生用液体培地⁴⁾に接種し、25℃で観察したところ、10日ほどで培地に粘ちょう性が現れた(写真2)。

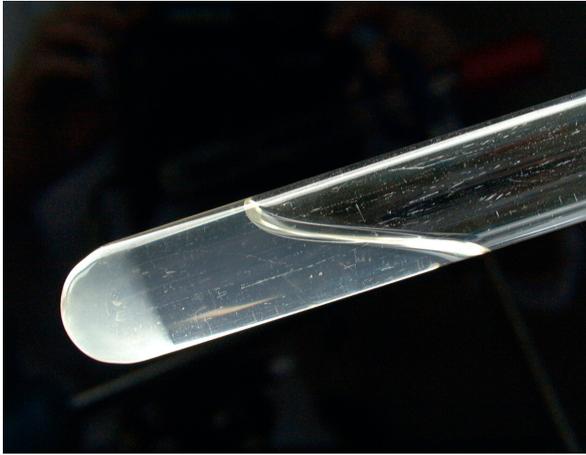


写真2. 粘張性が生じた分離菌の培養液

引き続き20日間培養した後、培養液にメタノールを加え、白色の沈殿物を得た(写真3)。これをメタノールで精製後、FTIRで分析したところ、デキストランのスペクトルと一



写真3. 培養液からのメタノール分離物

致した(図1)。デキストランは旋光度が $[\alpha]_D^{+20} \sim +220^\circ$ と右旋性が強いという特徴があることから⁴⁾、この

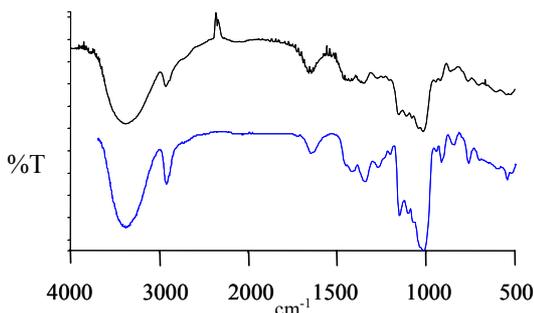


図1. 菌産生物とデキストランのIRスペクトル
上：菌産生物 下：デキストラン (M.W. 20~30万)

沈殿物の旋光度を測定したところ、デキストランの旋光度とほぼ一致した。また、本操作で分離培養した菌のグラム染色を行い、1,000倍で観察したところ、連鎖性のグラム陽性球菌が観察された。

これらの結果から本異物は乳酸菌の一種の *Leuconostoc* 属と推定される菌により、コーン中に10%ほど含有されるショ糖を基質として産生されたデキストランであると判定した。この事例が発生した原因として、缶タブのスコア切れによるピンホールが疑われたが、その確認はできなかった。缶詰では巻締不良による事故が多く見られるが、その可能性も考えられた。

2. 缶入り炭酸飲料中の紐状異物

苦情の概要：アルミのプルトップ缶入り炭酸飲料をスーパーマーケットで購入し、後日開缶してストローで飲んだところ、口中に異物感を感じた。吐き出したところ、「ふわふわした緑がかったひものようなもの」を見つけた。缶の中身を流しにあげるとさらに同様のものが出てきた。これらは乾燥により茶色に変色したとのことであった(写真4)。なお、苦情品は製造より2ヶ月後に開缶されたものであった。

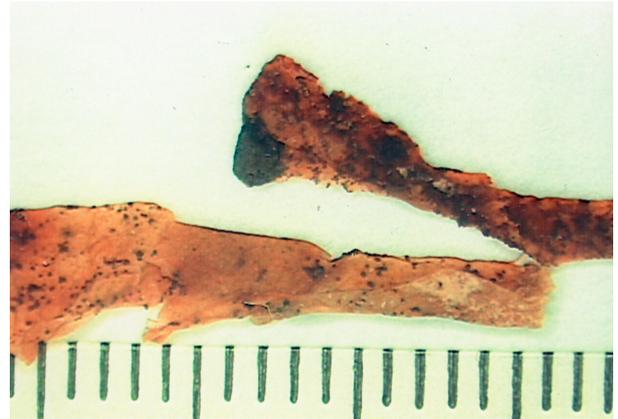


写真4. 缶入り炭酸飲料中の紐状異物

試料の形状：本異物の表面には多数の黒褐色の斑紋があった。また、当該缶を観察したところ、上蓋の開口片の内側に異物の一部と思われる微細な付着物が観察された。

試験結果：本異物について、実体顕微鏡による外観の観察、生物顕微鏡による内部の観察、さらに、分離した糸状菌の確認を行った。

本異物はジャガイモの皮様形状をしていたことから、植物性異物の可能性がまず疑われた。本品を実体顕微鏡で観察したところ、表面に点在する黒褐色の斑紋はいずれも小さな突起を形成しており、植物の表皮とは全く異なるものであった。実体顕微鏡下で湿潤させ、ほぐしてプレパラートを作製し、生物顕微鏡(×400倍)で観察したところ、突起の中央はいずれも開口しており、その中には白色の微少な粒子が詰まっているのが認められた。また、開口部の周囲はモザイク様の模様が観察された(写真5)。さらに、ほぐした試料の辺縁を観察したところ、菌糸が認められた(写真6)。これらの観察結果から異物はカビであると推定

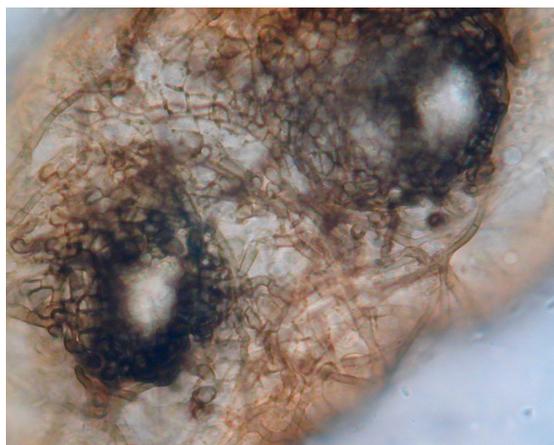


写真 5. 紐状異物 縁がモザイク模様の開口部
(*Phoma* の分生子殻の孔口)

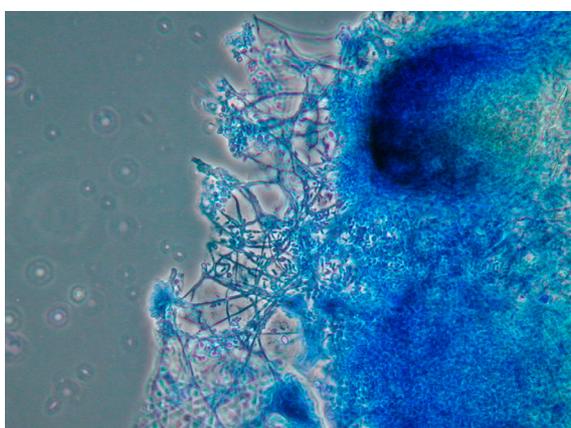


写真6 紐状異物にみられた菌糸

し調べたところ、*Phoma* に属する糸状菌の菌体の性状とよく一致していることが分かった。観察された開口部は本カビの特徴である分生子殻の孔口であった。培養試験の結果からも本菌は *Phoma* sp. であることが確認された。また、容器の上蓋の付着物を顕微鏡観察したところ菌糸を確認することができた。

したがって、本異物は炭酸飲料の液面に繁殖した *Phoma* sp. の菌体と判定した。なお、カビの侵入ルート等を特定することはできなかった。

Phoma 属のカビは一般に好湿性の中温菌であるが、比較的耐冷性があり、冷蔵庫中での増殖が可能である。そのため、本カビは比較的低温で保管される清涼飲料水やミネラルウォーター中に異物として混入する事例も少なくない⁵⁾。

3. スポーツ飲料の褐変

苦情の概要：ドラッグストアでペットボトル入りのスポーツ飲料を 6 本購入したところ、そのうちの数本が黄褐色に着色していたので届け出た（写真 7）。

試料の外観：6 本のうちの 4 本は透明であったが、黄褐色に着色しており、かつ甘いカラメル様の臭気を認めた。残りのうち 1 本はわずかに黄色に着色していたが、臭には異常は認めなかった。他の 1 本は無色透明であり、対照品の



写真 7. スポーツ飲料の褐変事例

正常品と比べて特に差異は認められなかった。これらの品質保持期限はいずれも期限内であったが、店頭で直射日光下で山積みで販売されていたものであった。

試験結果及び考察：本製品はノンカロリーをうたった無果汁飲料であり、原材料はトレハロース、食塩、香料、17 種のアミノ酸、酸味料、クエン酸カルシウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、甘味料（スクラロース、ステビア）であった。はじめに、カラメル様の臭気を発していたことから、着色の原因としてアミノカルボニル反応によるメラノイジンの生成が疑われた。しかし原料成分の表示にはアミノ酸はあったが還元糖は無く、他にも褐変の原因となるようなものは見当たらなかった。そこで、成分分析を行って対照品と比較することにした。分析対象は原料成分のアミノ酸、スクラロース、ステビア、トレハロースを、さらに、ショ糖、グルコース、フルクトース、アスコルビン酸について存在の確認を行った。その結果、スクラロース、ステビア、トレハロースの含有量は対照品と特に差は認められなかったが、アミノ酸組成の一部に差が認められた。なおショ糖、グルコース、フルクトースおよびアスコルビン酸は検出限界以下であった。アミノ酸についての試験結果を表 1 に示した。

試料番号 1~4 の黄褐色に変色したものは、いずれも対照品と比べ、特にメチオニンとトリプトファン含有量が少なかった。そして色の濃さに比例してこれらアミノ酸含有量も少ないことが判明した。このことはメチオニン及びトリプトファンが褐変に関与していることを示唆しているものと思われた。

本製品の着色原因としては、室温、直射日光下での放置の中で、糖質甘味料であるトレハロースやスクラロース及び配糖体のステビア中の不純物としての単糖類及びそれらの加水分解によって生じた糖類あるいは香料等に使用されたアルデヒドやケトン類とメチオニンやトリプトファンとが反応してできた褐変物質によるものであろうと推察された。甘いカラメル臭はそれを裏付けるものと思われた。直射日光はこれらの反応を促進したものと思われ、着色の度合いの差は日光の照射時間の違いと考えられた。

表 1. スポーツ飲料の amino 酸

($\mu\text{g/ml}$)

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	試料 6	対照品
アスパラギン酸	6.0	6.5	5.9	5.9	5.8	5.9	6.1
スレオニン	202	200	201	201	202	200	200
セリン	62	61	62	63	61	63	61
グルタミン酸	115	114	117	118	113	115	113
グリシン	344	340	343	348	340	348	346
アラニン	128	126	128	129	125	130	129
バリン	162	161	163	163	160	158	157
メチオニン	1.5	1.1	2.6	16	0	24	24
トリプトファン	44	43	45	53	42	54	53
リジン	292	290	293	293	289	298	293
ヒスチジン	86.9	85.8	89.1	87.2	87.4	89.4	87.3
アルギニン	143	141	141	145	140	144	143
プロリン	428	428	430	434	426	440	432

4. トマトの苦味

苦情の概要: 10 月末スーパーマーケットで購入したトマト (T 県産) を食したところ, 極めて強い苦みを感じた. そこで, 購入店に苦情を申し立てたところ, 販売者も同様の感想を持ち保健所に届け出た. なお, 苦情品は苦情発生日から販売店, 保健所を経て当所に搬入されるまでに冷凍保管されていたものの 7 日を要していた.

試料の概要: 苦情品は食したトマトの残品約半分, 冷凍した状態で搬入された. 中サイズの完熟したトマトで, 外観上特に異常は認められなかった. また, 対照品として, 同一出荷地とされるものと隣接県産のトマトも搬入された. 試験結果及び考察: 官能検査を行ったところ, 対照品と比べ明らかに苦味が認められた. また, 臭いには特に異常は認められなかった.

トマトの苦味成分についてはアルカロイドの一種トマチンの存在が古くから知られていることから⁶⁾, 苦情品と対照品についてトマチンの含有量を測定した.

苦情品及び対照品のトマトをメタノールでホモジナイズした後, 遠心分離し, 上清を減圧乾固した. 得られた残さは 50%メタノールに溶解した後, OASIS HLB カートリッジ (500 mg, Waters 社製) に負荷した. カートリッジは水, 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液, 水, 50%メタノールで順次洗浄し, メタノールで溶出した. 得られた溶出液を HPLC に付し, トマチンの定性, 定量を行った. HPLC による分析は, カラムに Wakosil 5NH₂ (4.6 mm i. d. × 250 mm, 和光純薬工業(株)製), 移動相にアセトニトリル・0.02 mol/L リン酸-カリウム (pH6.1) (40:60) 混液を用い, 検出は UV 205nm で行った. その結果を表 2 に示した.

トマチンの含有量は苦情品では 7.8 $\mu\text{g/g}$, 対照品では 2 ~ 3 $\mu\text{g/g}$ 程度であった. トマト中のトマチン含有量は品種によって異なるが, 米国产トマトでは, 緑色の未熟果には 4 ~ 17 mg/100g 程度含まれていたが, 成熟するに従って減少し, 成熟果では 0.03 ~ 0.6 mg/100g 程度であったという報告がある⁶⁾. 対照品トマトのトマチン含有量は平均的と

表 2. トマトの苦味の有無とトマチン含有量

トマト	苦味	トマチン ($\mu\text{g/g}$)
苦情品	有	7.9
対照品 1	無	2.1
対照品 2	無	2.8

思われるが, 苦情品は対照品の約 3 ~ 4 倍で, 成熟果としてはやや多い含有量であった. そこで苦味の原因はトマチンと推察された. 苦情品は時間の経過とともに苦みが減少し, 甘みが増したことから, 搬入時におけるトマチンの量は苦情発生当初より減少したものと推測された. トマトが苦いという苦情例はすでにいくつか報告されているが⁷⁾, 特に成育中や熟成中に低温その他で, 成長障害が生じるとアルカロイドの分解が抑制され, 残存したトマチンが苦みの原因になるとされている⁷⁾. 本事例は 10 月半ばに収穫されたトマトであり, 成熟過程で低温に遭った可能性も考えられた.

ま と め

平成 14 年度及び 15 年度に保健所から依頼された苦情食品検査の中から異物に関する事例として「コーン水煮缶中のゼリー状異物」及び「缶入り炭酸飲料中の紐状異物」の 2 例, 変色に関する事例として「スポーツ飲料の褐変」, 味に関する事例として「トマトの苦み」の計 4 例について報告した.

今回の事例で, 微生物による代謝産物の異物などは化学と微生物学の両面から同定と生成原因の解明を行った. その結果, これら異物は乳酸菌が産生したデキストラン及びカビの一種 *Phoma* sp. の菌塊であることが判明した. これらの事例のように苦情の内容によっては多角的な検証が必要である. その他, 変色の原因を成分組成の比較分析によりアミノカルボニル反応によると推測した例, また, 苦味の原因をアルカロイドの含有量を比較し, 苦味成分トマチンによると判断した例等, 今後の同様の苦情検査にあた

って大いに役立つものと思われる。

なお、本報告の事例についての情報及び対照品の収集は、食品監視課及び当該保健所の担当者との連携により実施したものである。

文 献

- 1) 粕谷陽子, 中里光男, 松田敏晴, 他: 東京衛研年報, **52**, 154-158, 2001.
- 2) 粕谷陽子, 松本ひろ子, 松田敏晴, 他: 東京健安研七
年報, **54**, 231-234, 2003.
- 3) 萩原 勉, 近藤治美, 都田路子, 他: 東京健安研七
年報, **54**, 227-230, 2003.
- 4) 桜井芳人編: 総合食品辞典第六版新訂版, 617, 1995,
同文書院.
- 5) 宇田川俊一, 松田良夫監修: 食品菌類ハンドブック,
192-193, 1984, 医歯薬出版.
- 6) Friedman, M., Levin, C. E., and McDonald, G. M. :
J. Agric. Food Chem., **42**, 1959-1964, 1994.
- 7) 東京都衛生局生活環境部食品保健課編: 食品の苦情Q
& A (追録版), 347-348, 1999, 東京都政策報道室都
民の声部情報公開課, 東京都.