

食品の苦情事例（平成 17 年度）

木 村 圭 介*, 田 端 節 子*, 岩 崎 由美子*, 飯 田 憲 司*
中 里 光 男*, 鎌 田 国 広**, 広 門 雅 子*

Case Studies on Complaints against Foods, Apr. 2005 - Mar. 2006

Keisuke KIMURA*, Setsuko TABATA*, Yumiko IWASAKI*, Kenji IIDA*,
Mitsuo NAKAZATO*, Kunihiro KAMATA** and Masako HIROKADO*

Keywords: 食品 food, 苦情 complaint, 異物 foreign substance, 熱分解ガスクロマトグラフ pyrolysis gas chromatograph, イチゴジャム strawberry jam, ポリ塩化ビニル poly vinyl chloride, ポリ酢酸ビニル poly vinyl acetate, タケノコ bamboo shoot, 繊維 string, ひき肉 ground meat, カビ臭 musty

結 言

平成 17 年度に搬入された苦情検体の件数は 40 件であった。

発生した苦情原因の内訳は、異物混入が多く、23 件と約 6 割を占め、ついで味に関するものが 4 件（10%）、臭いに関するものが 3 件（8%）であった。また、味と色がおかしいなどの複数要因の苦情も多く、肉種鑑別の依頼もあった。異物混入事例では、樹脂の混入が多く、昨年度多かった虫の混入が苦情の原因となった事例はなかった。また、ワイン中の酒石酸、食品のコゲなどの食品成分由来物が析出する等の食品の成分を異物と誤認する事例も見られた。

本報では前報¹⁾に引き続き、平成 17 年度に検査依頼された苦情事例の中から、今後の異物解明の参考資料になると考えられる 6 事例を選び報告する。

1. イチゴジャムの中から虫様物

1) 試料 イチゴジャム

2) 苦情の概要 購入したイチゴジャム（瓶入り）を食べていたところ、ジャムの中に虫のような物が入っているのに気がついた。以前も同じ物を購入したが、その時には葉のような物が入っていた。今回で 2 度目であるので、混入物が何であるのか調査して欲しいと、保健所に持ち込まれたものである。

3) 検査方法及び結果 混入物は長さ約 17 mm、幅約 1 mm の短冊状で弾力性のある固形物であった（写真 1(a)）。水洗後実体顕微鏡で観察したところ、中心には白色物が、その両脇には表面が波状の黒色物が貼り付いた 3 層構造をしていた（写真 1(b)）。両面にある黒色物には規則正しく突起が並んでおり、各突起の先端は陥没していた（写真 1(c)）。黒色物をピンセットでつまみ引っ張ってみたが、剥

がすことができなかった。黒色物をカッターで薄く切って FT-IR を用いて赤外吸収スペクトルを測定した結果、ポリ塩化ビニルの吸収スペクトルと類似していた²⁾（図 1）。次に燃焼試験を行ったところ、合成樹脂の燃える臭いを発し、灰は残らなかった。また、炎色反応の 1 つであるバイルシュタイン反応を行ったところ、緑の炎色を示し、塩素含有化合物であることが分かった（写真 1(d)）。これらの結果より、本品中の虫様物は、ポリ塩化ビニルであると推察された。

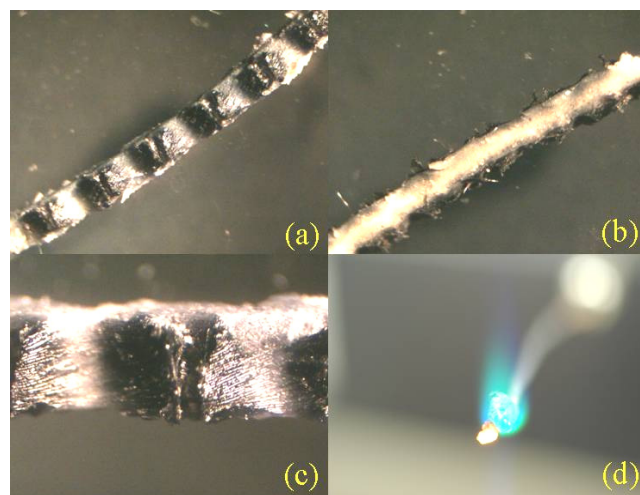


写真 1. (a) 虫様固形物, (b) 横断面（3 層構造をしている）
(c) 陥没している突起の先端, (d) バイルシュタイン反応

4) 考察 本品中の虫様物は肉眼での外観観察でも黒色物に突起があったことから、シャクトリムシのようにも見えた。FT-IR のスペクトル、燃焼試験時の煙の臭い、バイルシュタイン反応陽性であったことから、塩素含有樹脂であるポリ塩化ビニルであるとの推察に至った。しかし、ジャ

* 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精度管理室

ムの瓶はガラス製、フタは金属製であり、フタの裏面にも樹脂製のパッキンはなく、このような樹脂を使用している部分は見あたらなかったことから、混入原因は不明であった。

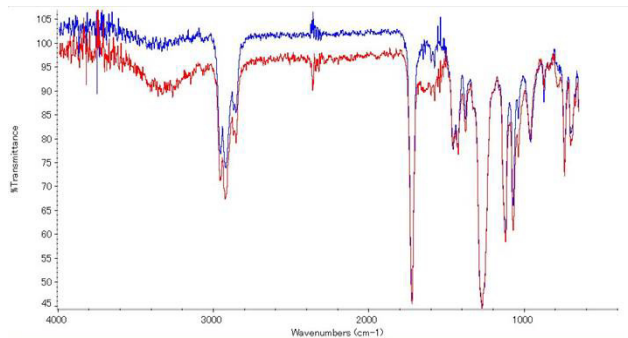


図 1. FT-IR による赤外吸収スペクトル
赤：虫様固形物，青：ポリ塩化ビニル

2. 給食調理中に白色固形物を発見

1) 試料 調理に使用した鍋

2) 苦情の概要 学校の給食施設で調理に使用する鍋を洗浄していたところ、鍋に白色の固形物が付いているのに気が付いた。洗浄前にはなかったように思うので、水道の蛇口から出てきたと思われる。この物質が何か調べて欲しいと、保健所に持ち込まれたものである。

3) 検査方法及び結果 異物は大きさ約 2×5 mm～7×50 mm の複数個の白色固形物であった（写真 2(a)）。平面状の面と気泡が吹き出たような跡のある面がみられ、一部は厚みがあり細長くなっていたことから、溶けて壁面をたれた樹脂が固まったようにも見えた（写真 2(b)～(d)）。この白色固形物の一部を取り、水洗乾燥後各種試験を行った。FT-IR を用いて赤外吸収スペクトルを測定したところ、塩化ビニルと酢酸ビニルのスペクトルとよく類似していた²⁾。燃焼試験を行ったところ、樹脂様の臭いを発しながら燃え、灰は残らなかった。バイルシュタイン反応では緑色の炎色を示した。溶解試験を行ったところ、テトラヒドロフランに溶解した。熱分解ガスクロマトグラフ（以下熱分解 GC と略す）で分析したところ、ベンゼンと酢酸のピークを認め、パイログラムのパターンも塩化ビニル・酢酸ビニル重合体のパターンと一致していた³⁾。これらの結果より、塩化ビニルと酢酸ビニルの重合体であると推察された。

4) 考察 FT-IR での吸収スペクトル、燃焼時の樹脂様の臭い、バイルシュタイン反応が陽性であったことから、塩素系の樹脂と考えられた。熱分解 GC ではベンゼンと酢酸が検出されたが、ベンゼンは塩化ビニルから合成され、酢酸は酢酸ビニル由来であると推察された。これらの結果から、この白色固形物は、塩化ビニルと酢酸ビニルの重合体であると推察された。分析結果をもとに混入原因を推察すると、何らかの原因で鍋に付着していた樹脂が、調理による加熱により溶けて鍋の壁面を流れ落ちた後、冷やされ固化したものが、洗浄によって剥がれたのではないかと考えられた。しかし、いつ鍋に付着したのか等、原因は不明であ

った。なお、後日、当該施設において清掃中に新たな白色物質が見つかった。この物質は粘着性のある白色固形物で、分析の結果バリウムを主成分とする物質であることが分かったが、原因物質、由来等は不明であった。

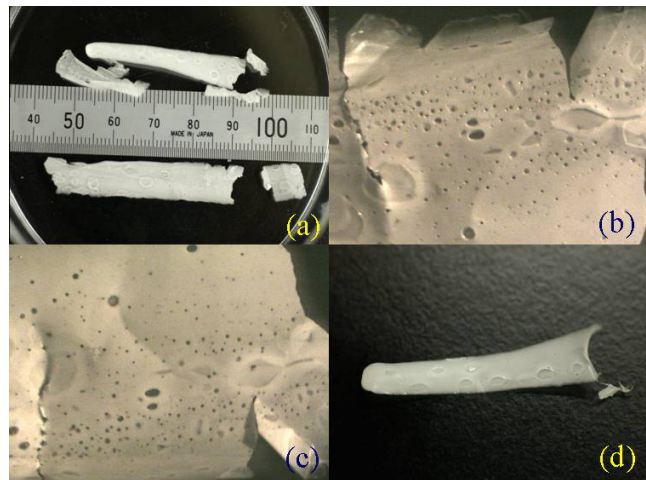


写真 2. (a) 白色固形物，(b) 気泡が吹き出たような跡
(c) 裏は平面，(d) 溶けてたれて固まった様な跡

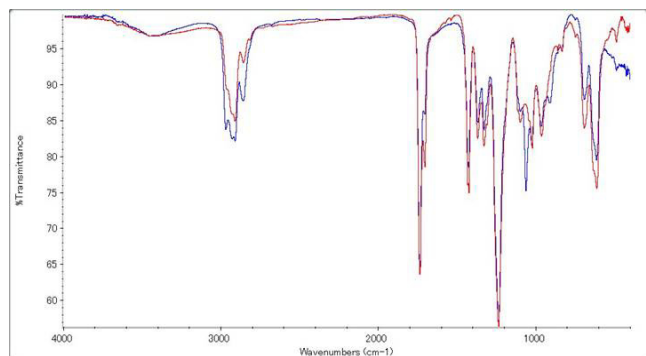


図 2. FT-IR による赤外吸収スペクトル

赤：白色固形物，青：塩化ビニルと酢酸ビニルの重合体

3. 春雨スープに繊維状物

1) 試料 春雨スープ

2) 苦情の概要 コンビニで購入した春雨スープに熱湯を加え喫食していたところ、噛み切れない物があった。吐き出してみたところ、堅い繊維状物が出てきた。この繊維状物が何であるのか調べてほしいと、保健所に届け出られたものである。

3) 検査方法及び結果 繊維状物は、大きさ 20×5 mm と 25×10 mm の 2 個の微黄白色固形物であった（写真 3(a)）。実体顕微鏡で観察したところ、細かい繊維が絡み合ったものであった（写真 3(b)）。この繊維状物を水で膨潤させた後薄くスライスし、生物顕微鏡で観察したところ、細胞壁と維管束を認めた（写真 3(c)）。このスープのかやくにはネギや白菜、タケノコ等の野菜（植物）が含まれていた。これらの野菜類について同様に観察をしたところ、いずれの野菜にも細胞壁と維管束を認めたが、タケノコの細胞が繊維状物の細胞と大きさなどがよく類似していた（写真 3(d)）。次に、FT-IR を用いて繊維状物の赤外吸収スペクトル

ルを測定したところ、セルロースのスペクトルとよく類似していた²⁾ (図 3)．以上の結果より、春雨スープ中の繊維状物は植物であると推察された．

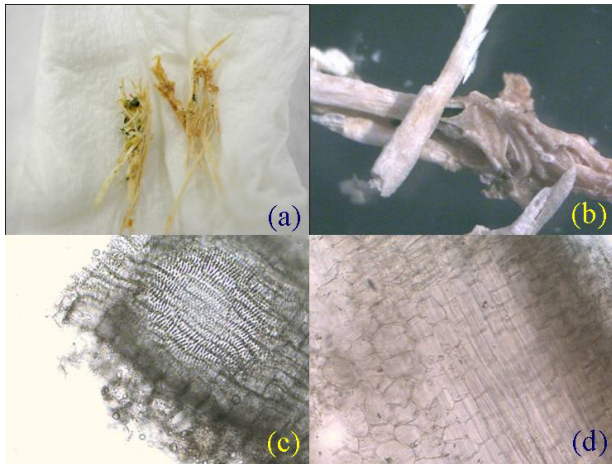


写真 3. (a) 苦情品中の繊維状物, (b) 繊維状物の拡大写真
(c) 繊維状物の顕微鏡写真 (維管束と細胞壁を確認)
(d) タケノコの顕微鏡写真 (維管束と細胞壁を確認)

4) 考察 繊維状物を顕微鏡で観察したところ、細胞壁を認めたことから植物細胞であると考えられた．かやく内の原料について調べたところ、細胞の大きさや形、配列などから、タケノコの細胞が似ていた．しかし、FT-IR 測定では、苦情品中の繊維状物の赤外吸収スペクトルのパターンはいずれの野菜のパターン (セルロース) とも似ていた．タケノコは繊維質が多いため、加工途中に繊維部分だけの固まりができ、かやく中に紛れ込んでしまったものではないかと思われた⁴⁾．しかし、苦情品中の繊維状物に熱湯を加えて放置してみたが、喫食可能なタケノコのような弾力性は得られず、タケノコの繊維部分と確定することはできなかった．

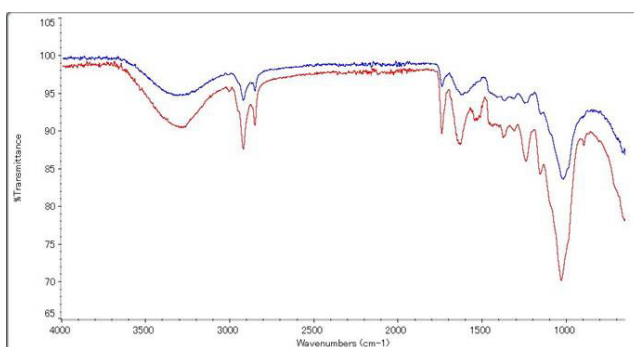


図 3. 繊維状物 (赤) とタケノコ (青) の赤外吸収スペクトル

4. マツタケの中から針

1) 試料 マツタケ

2) 苦情の概要 市場で販売するため、箱入りのマツタケを金属探知器に通していたところ、金属の反応が見られた．そこで、マツタケを取りだし再度機械に通したところ、反応が陽性であった．マツタケをほぐしてみたところ、中から針が出てきた．また、その針の周りが赤く変色していた．この針と色について調べて欲しいと、市場衛生検査所に持

ち込まれたものである．

3) 検査方法と結果 苦情品のマツタケを観察したところ、軸の部分に金属様物が刺さっている状態であった (写真 4(a))．また、周りの部分が淡紅色に変色していた (写真 4(b))．金属様物は $23 \times 0.9 \text{ mm}$ と $27 \times 0.9 \text{ mm}$ のもの 2 本で (写真 4(c))、断面は破断面であったが、片端は尖った部分も認められた．この金属様物について、蛍光 X 線分析装置を用い元素分析を行ったところ、主成分は鉄で、その他に微量のクロム、銅を検出した (図 4)．また、2 本とも表面は腐食していたが、うち 1 本の表面には淡紅色の物質が付着していた．そこで、水に浸漬しておいたところ、淡紅色の水溶液が得られたため、この水溶液についても分析を行った．水溶液の色調はキサンテン系色素に似ていたが、蛍光を発してはいなかった (写真 4(d))．TLC 分析により、許可色素及び色調の似た指定外着色料の確認試験を行ったが、該当する色素は検出されなかった．HPLC 分析も行ったが、同様の結果で、色素を特定することはできなかった．

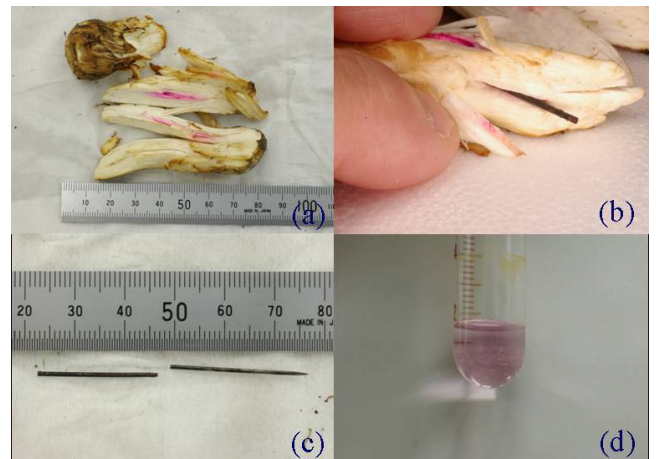


写真 4. (a) 苦情品のマツタケ, (b) 軸に刺さった金属
(c) 取り出した金属, (d) 溶出してきた着色液

4) 考察 輸入マツタケでは、重量を増加させるために釘や金属棒が差し込まれている事例が時々見られる．分析の結果、鉄製で先の尖った先端部も確認されたことから針であると思われた．参考に分析した木綿針からは、ニッケルも検出したが、これは表面の錆を防ぐために施されていたメッキ由来と考えられた．しかし、苦情品中の針からはニッケルは検出されず、表面も腐食による凸凹のある状態で色素が付着した状態であった．この色素について同定を試みたが、一致する色素はなく、色素の同定はできなかった (後日、類似の色調の食品が見つかり分析した結果、フクシンではないかとの結果が得られた)．本事例では、混入物は重さ数 g の針であり、重量をごまかすためのものとは思えなかったことから、このような着色した針が混入していた原因等は不明であった．

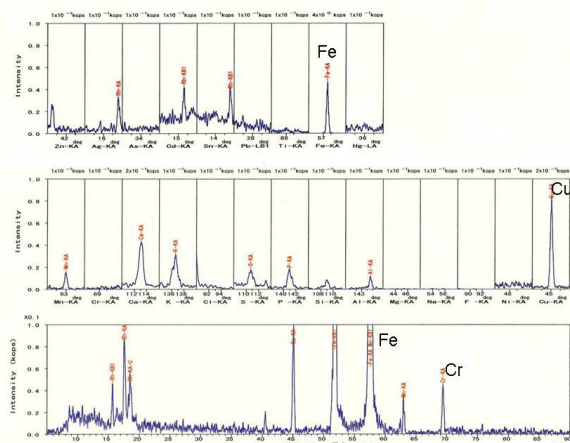


図4. 金属片の蛍光 X 線分析結果

5. 牛豚合挽肉の真贋

1) 試料 牛豚合挽肉

2) 苦情の概要 スーパーで牛豚合挽肉を購入したが、肉の赤みがうすい（写真 5(a)）。パッケージの表示では合挽肉となっているが、牛肉は入っていないのではないかと、保健所に持ち込まれたものである。

3) 検査方法と結果 肉種鑑別には ELISA-Tek 加工肉種判別キット（ELISA Technology Inc 社製）を使用し、そのプロトコールに従って判別を行った。苦情品は生肉であったことから、加熱した後、検査を行った。その結果、ウシとブタの反応が陽性であった（写真 5(b)）。このひき肉には、ウシとブタの両方が含まれていることが判明した。

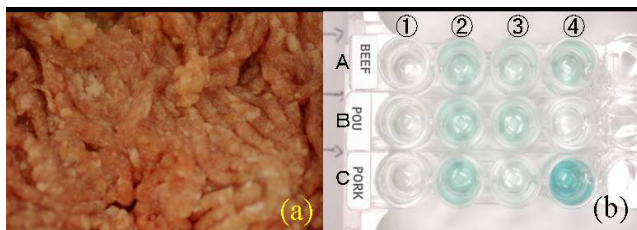


写真 5. (a) 苦情品の牛豚合挽肉

(b) 鑑別結果 A: ウシ, B: トリ, C: ブタ,

①: ブランク, ②③: 陽性コントロール, ④: 苦情品

4) 考察 検査の結果、ウシ、ブタ、いずれも陽性であったことから、本品は合挽肉であると推察された。

今回用いた ELISA-Tek 加工肉種判別キットはウシ、ブタ、家禽、ヒツジ、ウマ、シカの各種別に熱安定的な特異タンパクを ELISA 法により検出し、種別を判別できるキットである。抗原として熱安定的な筋肉中の糖タンパクを利用することから、加熱加工された肉においてもその種別を判断することができる。試料のコンタミネーションと十分な洗浄に注意すれば操作は簡便である。本キットでは、試料の抽出から判定まで約 4 時間で行え、肉種混入 1% で判別可能とされている。肉種鑑別の依頼が希にあることから、ウシ、ブタ、家禽用のキットを用意し対応している。

6. マグロがカビ臭い

1) 試料 マグロ

2) 苦情の概要 市場でマグロの切り身を購入したところ、カビ臭かった。この臭いが何であるのか調べて欲しいと、市場衛生検査所に持ち込まれたものである。

3) 検査方法と結果 マグロは冷凍のメバチマグロで、背中側を冊取りしたものであった^{4, 5)}（写真 6(a), 6(b)）。解凍後、薄切りにした肉片を複数名で官能試験をしたところ、部位にもよるが、わずかに墨汁のような臭いを認めた。この臭いは皮に近い部位の魚肉の方が強く、また、鼻で嗅いだ時よりも魚肉を口に含んだ時の方が強く感じられた。臭いの種類が墨汁臭であったことから、カビ臭の一種である、2-メチルイソボルネオール（以下 2-MIB と略す）とジェオスミンの検査を行った。細切した試料に水を加え密栓し、30 分間加熱しその気相について分析を行った。複数回試験を行ったが、0.1 ng/g 以上の 2-MIB とジェオスミンを検出しなかった。

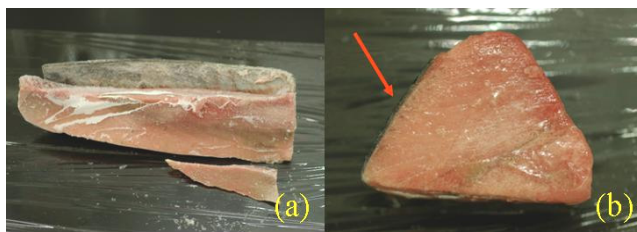


写真 6. (a) 苦情品のキハダマグロ, (b) 切り身（矢印は皮）

4) 考察 本事例では、マグロの切り身がカビ臭いと言うことで持ち込まれたものであった。臭いに関する苦情は時々あるが、分析が困難な事例が多い。これは機械の感度よりも人間の鼻の感度の方が良いため、臭いはするが検出ができないためである。今回も、わずかに墨汁臭を感じたことから、2-MIB とジェオスミンを疑い分析を行った。いずれの物質も放線菌が作り出す物質で、飲料水のカビ臭の原因物質である。マグロのカビ臭は養殖マグロでは時々見られるようで、その原因は養殖場の水域に繁殖した藻類等が 2-MIB やジェオスミンを産生することによるものと言われている。今回搬入されたマグロは太平洋南方で取れたものを船上で冷凍にしたマグロと表示されていたが、生息域の詳細については不明であった。官能試験ではわずかに臭いを認めたことから、苦情品のマグロでの添加試験等も行い、混入の有無の確認に努めたが、0.1 ng/g 以上の 2-MIB とジェオスミンを検出することはできず、臭いの分析の難しい事を考えさせられた事例であった。

結 語

平成 17 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、今後の参考資料となると考えられる 6 事例について報告した。

事例 6 でも示したように、異臭の分析は難しく、官能試験では臭に異常を認めても、原因物質の分析ができないことがある。石油臭やカビ臭などの場合には、溶媒抽出し抽

出液を GC 分析する方法や、ヘッドスペース GC 法を用いることが多い。また、塩素臭についてはキャピラリー電気泳動法を用いた分析を試みている。このように、各種試験を行ってその原因物質の特定や推定を試みているが、人による官能試験の方が感度が良いことから、分析不可能な臭いも多く満足な結果が得られないこともある。固相抽出による濃縮等も取り入れた試験法を検討するなどして、物質の特定ができるよう今後の課題としたい。

異物の分析は外観検査の後、FT-IR や蛍光 X 線分析装置による非破壊分析を行い、さらに GC 分析や HPLC 分析等の各種破壊分析による確認試験を行っている。これまで樹脂類は FT-IR より得られた情報を元に推測していたが、17 年度より、炎色反応の 1 つであるバイルシュタイン反応と熱分解 GC 分析を取り入れた。バイルシュタイン反応が陽性であれば、塩素含有化合物であると推察される。さらに、熱分解 GC で苦情品と該当樹脂の標準品を分析し、得られたパイログラムとの比較、確認、データ集との比較を行った。これらの方法を取り入れたことで、樹脂類についてはより正確な同定ができるようになった。

このように苦情品中の異物や異臭の原因物質は多岐にわたることから、その分析や解析には事例集^{6,7)}や参考資料⁸⁻¹⁰⁾も重要である。今後も苦情食品の事例紹介を通じて、

安全な食品の流通と安心確保のための普及啓発に寄与していくことが重要な役割であると考ええる。

文 献

- 1) 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.
- 2) 堀口博: 赤外吸光図説総覧, 縮刷版第 8 刷, 2001, 三共出版, 東京.
- 3) 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.
- 4) 食材図展, 第 12 版, 1996, 小学館, 東京.
- 5) 食材魚介大百科第 3 巻, 2000, 平凡社, 東京.
- 6) 東京都衛生局生活環境部食品保健課編: 食品の苦情 Q&A—苦情処理の手引き—(追補版), 平成 11 年, 東京.
- 7) 東京都衛生局生活環境部食品保健課編: 食べられますか?—苦情処理事例集—, 昭和 59 年, 東京.
- 8) 三井英三: 食品工業と害虫 混入異物としての虫, 平成 2 年, 光琳, 東京.
- 9) 佐藤元: 混入毛髪鑑別法, 2000 年, サイエンスフォーラム, 東京.
- 10) 林喬: 食品異物混入クレームデータ集, 2001 年, 環境文化創造研究所, 東京.