

資料

苦情食品に対する理化学検査の実施状況
 (平成21年度)

酒井康宏, 赤星 猛*, 佐藤久美子, 脇ますみ,
 関戸晴子, 大森清美, 宮澤真紀, 甲斐茂美,
 岸 弘子, 小島 尚, 藤巻照久

Execution condition of physics and chemistry
 inspection of complaint food(2009)

Yasuhiro SAKAI, Takeshi AKABOSHI,
 Kumiko SATO, Masumi WAKI, Haruko SEKIDO,
 Kiyomi OHMORI, Maki MIYAZAWA,
 Shigemi KAI, Hiroko KISHI, Takashi KOJIMA and
 Teruhisa FUJIMAKI

消費者から寄せられる食品に対する苦情・相談は後を絶たない。我々は食の安心・安全を守るため、苦情食品の検査及び原因物質の究明に取り組んでいる。本報では、平成21年度に実施した苦情食品の理化学検査の概要について報告する。

平成21年度における苦情食品の理化学検査実施件数は30件で、月別の実施件数を表1に示した。このうち、異味異臭の事例が9件、異物混入の事例が15件、その他の事例(体調不良、外観異常等)が6件だった、主な分析方法を表2、主な苦情食品の検査結果概要については表3に示した。

異臭に関する苦情では、主に官能検査及び異臭の原因物質(揮発性物質)の検査を行った。揮発性物質の検査では、簡便かつ迅速な検査により揮発性物質の気散を防ぐため、また妨害物質の検出を避けるためにヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計(以下、HS/GC/MS)を用いた。豆腐を食べようとしたところ消毒薬のような臭いがしたという事例では、HS/GC/MSを用いて揮発性物質の検査をした結果、苦情品及び対照品(苦情品の別ロット品及び同ロット品)からn-ヘキサナールが検出された、n-ヘキサナールは青臭さの原因であり、大豆に含まれるリノール酸から生成することが知られている¹⁾。苦情品のトータルイオンクロマトグラムは対照品によく類似しており、異臭の原因と考えられる物質は確認できなかった。

異物の検査では、形態や大きさ等から機器分析が難しい場合や、明らかに外観から異物の同定ができる場合を除き、形態観察後に材質検査を行った。材質検査では、検査後に試料を破損せずに回収し易いことから、蛍光X線分析及びフーリエ変換赤外分光光度分析(以下、FT-IR分析)のATR法を主に用いた。ただし、FT-IR分析の

表1 苦情食品に対する理化学検査実施件数(月別)(平成21年度)

		4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	合計
異味・異臭	異味のみ	0	1	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	4
	異臭のみ	0	1	0	0	0	1	1	0	1	0	0	0	4
	異味・異臭	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1
異物	金属類	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	プラスチック・ゴム	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1
	動植物由来	1	0	1	2	2	0	0	2	0	0	0	1	9
	その他	0	0	1	1	1	0	0	1	0	0	0	1	5
その他	有症	0	1	0	1	1	0	1	0	0	1	0	0	5
	外観異常等	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
検査件数月計		2	3	4	4	5	2	2	3	2	1	0	2	30

神奈川県衛生研究所 理化学部
 〒253-0087 茅ヶ崎市下町屋1-3-1
 * 前 理化学部

ATR法は、試料の形態（硬く割れやすい固形物、もろい繊維等）によっては破損する場合があります。検査の際には注意が必要であった。太刀魚の切り身に動物の歯のような白い異物が入っていたという事例では、形態観察の結果、歯に特有の構造は確認できず、形態が太刀魚の骨腫に類似していた。また、蛍光X線分析を行ったところ、異物の主成分はカルシウム（Ca）及びリン（P）で、検出された元素の種類と比率が対照品（別の太刀魚の骨）と類似していた。以上から、異物は太刀魚の骨腫と考えられた。なお、骨腫とは、骨成分が異常沈着したもの（良性）で、同様の事例が報告されている²⁾。納豆のパックを開けたところ納豆上部に異物を発見した事例では、製造所への聞き取り調査及び製造現場調査の結果、異物と類似した形態のもの（対照品とした）が原料の輸入大豆に混入していることがあり、使用前に取り除いていることが判明した。また、マメ類が菌核病菌（*Sclerotinia sclerotiorum*）に感染すると、菌糸が白色菌糸塊となり、後に黒変してネズミ糞状の菌核が多数形成されることが報告されている³⁾。これらのことから、異物は対照品と同一のものの可能性があり、検査を行った。異物と対照品の表面及び中心部で切断した断面を観察したところ、異物と対照品は同様の形態であり、どちらも切断面に菌糸様物が集合した構造が認められた。また、FT-IR分析によるFT-IRスペクトル及び蛍光X線分析により検出された元素（P、硫黄（S）、カリウム（K）及びCa）が、異物と対照品でいずれも類似していたことから、異物と対照品は同様のものと考えられた。しかし、これらの検査結果では、異物が菌核病菌の菌核と特定できなかった。

喫食後に体調不良を感じた事例（有症）や苦情者が食品の外観に異常を感じた事例もあった。食堂で酢を使ったところ異常を感じ、その後体調不良を訴えた事例では、苦情者からの聞き取り調査及び苦情発生現場の調査結果から、陰イオン界面活性剤の混入が疑われ、飲料水の試験法⁴⁾に基づき高速液体クロマトグラフ（以下、HPLC）を用いて検査を行った。苦情品が泡立ったことから陰イオン界面活性剤の濃度が高いと推定されたため、固相抽出を行わずメタノールで希釈して測定した。検査の結果、陰イオン界面活性剤が検出され、そのHPLCクロマトグラムのパターン及び各成分の比を、調理場で使用

した洗剤と比較したところよく類似していた。しかし、他の洗剤及び洗濯用洗剤と比較したところ、これらのクロマトグラムとも類似していたため、原因が調理場の洗剤であると断定はできなかった。

食品に関する苦情の原因は様々であり、迅速な原因究明のためには、多くの情報や技術が求められる。そのため、当所では苦情食品の検査を実施するにあたり、企画情報部、地域調査部、微生物部及び理化学部が協力して取り組んでいる。本報をまとめるにあたって、情報提供等ご協力いただいたことに感謝の意を表す。

（平成22年8月20日受理）

文献

- 1) 鈴木秀之、富山大輔：大豆の青臭さの原因であるn-ヘキサナールを分解できるアルデヒドデヒドロゲナーゼのスクリーニング、大豆たん白質研究、11、67-70（2008）
- 2) 木村圭介、田端節子、岩崎由美子、飯田憲司、嶋村保洋、中里光男ほか：食品の苦情事例（平成18年度）、東京都健康安全研究センター研究年報、58、259-264（2007）
- 3) 清水基滋：北海道におけるマメ類菌核病および灰色かび病の防除とトップジンM水和剤、農薬時代、190、22-27（2008）
- 4) 厚生労働省告示第261号「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」、平成15年7月22日

表2 主な分析方法

検査項目	前処理法	分析機器	分析条件
異味: 有機リン系農薬	*1及び*2参照	GC/FPD*3	カラム: HP-5(内径0.32mm,長さ30m,膜厚0.25 μ m) 昇温条件: 60°C(2min)→30°C/min→180°C→ 5°C/min→230°C(12min) 注入温度: 235°C 検出器温度: 250°C キャリアーガス流量: 2.4mL/min 注入口: スプリットレス 注入量: 1 μ L
異臭: 揮発性物質	固体: ・試料1gを20mLバイアルに採取 ・水10mL添加 ・塩化ナトリウム4g添加 ・70°Cで20min加熱 ・気相1000 μ LをGC/MSに注入 液体: ・試料10mLを20mLバイアルに採取 ・塩化ナトリウム4g添加 ・70°Cで20min加熱 ・気相1000 μ LをGC/MSに注入	HS/GC/MS	カラム: AQUATIC-2 (内径0.25mm,長さ60m,膜厚1.40 μ m) 昇温条件: 40°C(2min)→10°C/min→250°C(5min) 注入温度: 200°C 検出器温度: 250°C キャリアーガス流量: 1.0mL/min 注入口: スプリット(18:1) 注入量: 1000 μ L
異物: 材質検査 (含有金属の 種類及び割合)	・水やエタノールで洗浄して汚れを除去 ・複数の素材からなる場合は分離 ・表面と内部で構造が一様でない場合 は切断	蛍光X線 分析計	1.全元素を測定する条件 試料室: 大気雰囲気 測定時間: 100秒 励起電圧: 50kV 管電流: Auto 2.軽元素(~Ca)の測定に適した条件 試料室: He雰囲気 測定時間: 100秒 励起電圧: 50kV 管電流: Auto
異物: 材質検査 (官能基等)		FT-IR	ATR法
陰イオン界面活性 剤	*4参照 変更点: ・固相抽出を行わずメタノールで希釈	HPLC	*4参照

- *1: 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知食安発第0124001号
「食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」平成17年1月24日
- *2: 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課事務連絡
「食品中に残留する有機リン系農薬に係る試験法について」平成20年3月7日
- *3: 蛍光光度計付きガスクロマトグラフ
- *4: 厚生労働省告示第261号
「水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法」平成15年7月22日

表3 主な苦情食品の検査結果概要(平成21年度)

区分	苦情食品	概要	検査項目(機器等)	対照品	検査結果
異臭	たこ焼き	カビ臭がする	カビ臭物質 (HS/GC/MS)	同ロット品	・2-メチルイソボルネオール及びジオオスミン不検出。 ・苦情品のクロマトグラムは対照品によく類似しており、カビ臭の原因物質は確認できない。
	豆腐	漂白剤の臭いがする	pH (pH試験紙) 揮発性物質 (HS/GC/MS)	同ロット品 別ロット品	・苦情品及び対照品全て約pH6。 ・苦情品及び対照品全てからn-ヘキサナール検出。 ・苦情品のクロマトグラムは対照品によく類似しており、異臭の原因物質は確認できない。
	筋子	クレゾールの臭いがする	揮発性物質 (HS/GC/MS)	別ロット品	・クレゾール類不検出。 ・苦情品のクロマトグラムは対照品によく類似しており、異臭の原因物質は確認できない。
異物: プラスチック ・ゴム	イカの塩辛	ガラス様片混入	形態観察 (実体顕微鏡) 材質検査 (蛍光X線分析装置)	塩辛容器 製造所内のガラス片	・異物はガラスの可能性が高い。 (異物は透明で弾性がなく、主成分がケイ素(Si)及びCa。) (異物の含有金属は対照品2検体と類似。)
異物: 動植物 由来	アイスクリーム (フランポワーズ)	異物混入	形態観察 (実体顕微鏡)	フランポワーズの種子	・異物はフランポワーズの種子。
	レトルト食品	調理後、喫食中に 硬い異物を発見	形態観察 (実体顕微鏡) (生物顕微鏡) 材質検査 (蛍光X線分析装置)	無し	・異物は筋肉及び骨から成る物質と考えられる。 (白色部に骨様組織、淡褐色部に筋肉組織確認。) (Ca,P及びK検出。)
	カップケーキ	ビニール片及び 毛様異物混入	形態観察 (実体顕微鏡) (生物顕微鏡) 材質検査 (FT-IR)	ビニール6種 (製造所で使用)	・毛髪様異物は人毛。 ・ビニール片の外観が対照品のうち1つと類似。 ・ビニール片及び対照品6つはポリエチレンを主とする物質。 (ビニール片及び対照品6つのFT-IRスペクトルが ポリエチレンに類似。)
	太刀魚	歯の様な異物混入	形態観察 (実体顕微鏡) 材質検査 (蛍光X線分析装置)	別の太刀魚の骨	・異物は太刀魚の骨腫と推定。 (異物の形態は歯と異なり、骨腫に類似。) (異物の主成分がCa及びP。)
	アンパン	楔形黄褐色の 異物混入	形態観察 (実体顕微鏡) (生物顕微鏡) 材質検査 (蛍光X線分析装置) (FT-IR)	アンパンのパン部位 アンパンの餡部位 製造所のパン生地	・異物は非常に硬く、内部に空洞があり、細胞様の形態はない。 ・異物はアンパン(パン部位及び餡部位)及び製造所の パン生地とは異なる。 (FT-IR及び蛍光X線スペクトルが異なった。) ・異物は歯に類似した物質と考えられる。 (主にCa及びPからなり、歯に類似した組成。)
	挽肉	茶色を帯びた 白色異物混入	形態観察 (実体顕微鏡) 材質検査 (蛍光X線分析装置)	挽肉(未調理品) ミートソース (挽肉を調理)	・異物に類似した固形物を挽肉及びミートソースから発見。 ・異物は発見した固形物と同様のもので、骨の可能性が 考えられる。 (異物の蛍光X線スペクトルが発見した固形物に類似。) (異物は主にCa及びPからなり、組成が骨に類似。)
異物: その他	メープルシロップ	ガラス様異物混入	形態観察 (実体顕微鏡) 材質検査 (蛍光X線分析装置) (FT-IR)	無し	・糖と考えられる。 (異物は無色透明で水に溶解した。) (異物からSi不検出。) (異物のFT-IRスペクトルがスクロースに類似。)
	納豆	黒色異物混入	形態観察 (実体顕微鏡) (生物顕微鏡) 材質検査 (蛍光X線分析装置) (FT-IR)	原料の輸入大豆 に混入していた 黒色異物	・異物の表面及び切断面の様子が対照品に類似。 (表面が黒色で筋状の凹凸あり、弾性がなく硬い。 切断面が黄褐色～茶褐色。) ・異物及び対照品の切断面に菌糸様物の集合した構造を 確認。 ・異物のFT-IR及び蛍光X線スペクトルが対照品に類似。 (P,S,K及びCaを検出。)
その他: 有症	酢 (食堂内設置)	苦み、 胃の不快感	陰イオン界面活性剤 (HPLC)	食堂で使用して いた酢及び洗剤	・苦情品から陰イオン界面活性剤検出。 ・苦情品のクロマトグラムは洗剤によく類似。