

短報

食品中異物の検査方法および結果について (平成17年度・18年度)

大森清美, 渡邊裕子, 関戸晴子, 岸 弘子
土屋久世, 山田利治

Analytical method and case studies on contaminations of foreign matters in foods in 2005 and 2006

Kiyomi OHMORI, Hiroko WATANABE

Haruko SEKIDO, Hiroko KISHI

Hisayo TSUCHIYA and Toshiharu YAMADA

はじめに

神奈川県内で販売または製造された食品への苦情に対しては、本県の各保健福祉事務所が対応を行っている。それらのうち、検査を要すると判断された場合には、保健福祉事務所に併設された衛生研究所地域調査部の各3分室で検査がおこなわれている。しかし、異物が極微量である場合もしくは特殊な分析機器および技術を必要とする場合などは、衛生研究所の理化学部または微生物部に検査が依頼される。表1は、平成17年度および18年度に、理化学部、食品成分グループが担当した食品中異物の検査事例である。平成15年度および16年度には8件の異物検査を行ったが¹⁾、平成17年度および18年度の件数は1.5倍に増加し12件であった。本報では、これらの異物検査に用いた方法を示すとともに、表1に示した事例の中から、意外な結果が導き出された事例5および8について報告する。

方 法

(1) 実体顕微鏡による観察

装置：実体顕微鏡 オリンパスSGX9

(2) 蛍光X線分析

装置：微小部蛍光X線分析計SEA5120 (セイコーインスツルメンツ株)、希土類等を除くほぼ全ての元素を測定する条件：励起電圧50kV・大気中、主に軽元素を測定する条件：励起電圧15kV・真空中

- (3) フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) 分析
装置：Spectrum One NTS(Perkin Elmer社)、測定方法：全反射吸収測定 (ATR: Attenuated Total Reflection) 法
- (4) 溶解性試験
異物に0.5mol/L塩酸を滴下し、溶解性を観察した。
- (5) ヨウ素反応試験
異物に0.01mol/Lヨウ素試液を滴下した。
- (6) ニンヒドリン反応試験
異物に0.3%ニンヒドリン・エタノール溶液を滴下した。
- (7) 燃焼性試験
異物を磁製するつぼにとり、ガスバーナーの炎でゆっくりと加熱した。
- (8) 高速液体クロマトグラフ (HPLC) 法による糖類の分析 (事例8のみで実施)
カラム：Shodex Sahipak NH2P-50 4E (4.6mm×250mm)、移動相：アセトニトリル-水(75:25)、流速：1.0mL/min
カラム温度：40℃、検出：示差屈折検出器

結果および考察

1. 事例5

苦情は、ピーナツチョコレートを喫食中に、硝子かプラスチック塊のような異物に気づき、口中から取り出したという内容であった。異物は、幅および厚さ6mm程、長さ9mm程の無色半透明物質であった。異物の対照品として、苦情食品の製造工場から譲り受けたチョコレートの鑄型 (モールド) についても分析を行った。まず、実体顕微鏡下で異物を検鏡したところ、表面には不定形の浅い凸凹がみられ、カッターナイフを用いて採取した異物の破片表面には、板状結晶の形態が認められた。一方、対照品の一部から採取した破片については、板状結晶の形態は認められなかった。異物小片に水一滴を滴下し、5分ほど放置後観察を行った結果、異物は水に完全に溶解していた。これにより、異物は硝子またはプラスチック類等の水不溶性物質である可能性は否定された。異物は水溶性であること、また無色半透明の結晶物質であることなどから、これらの特徴を有する最も身近な食品として、岩塩または糖類の可能性が考えられた。そこで、燃焼性試験を行ったところ異物は白煙とともに炭化し、有機物であることが判明した。異物小片、スクロース (蔗糖) (和光純薬株、特級)、フルクトース (和光純薬株、特級)、グルコース (和光純薬株、特級) 及びマルトース (和光純薬株、特級) をそれぞれ乳鉢で微粉末とし、赤外吸収スペクトル (IRスペクトル)

表 1 異物混入事例の検査方法及と結果概要

事例 No.	年 月	苦情内容	肉眼顕微鏡観察	ヨウ素 試液	ニヒド 薄層性 試験	燃焼性 試験	フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)分析	蛍光X線 分析	その他の試験	結果	
1	17 6	シュークリームを食べたところ、口の中に異物(強い感じ)があり、それを口から出して見たところゴキブリにも見えた。	18mm×6mm×1mmの茶褐色の破片を示す特徴は見られなかった。異物の一部に金属へラ付着物をとったものと似た形が見られた。	-	-	-	対照品(シュークリーム皮、ベークンダングランからとったもの(薄皮)、金属へラ付着物をとったもの(黒皮)、ベークンダングランからとったもの(薄皮))のIRスペクトルとほぼ一致した。	-	-	対照品(金属へラ付着物をとったもの(黒色))と似た形が一部に見られ、IRスペクトルは対照品(シュークリーム皮、ベークンダングランからとったもの(薄皮))とほぼ一致。	
2	17 6	赤ワインを飲んだところ、口の中に異物が残った。舌で噛んだ感じは金属のようであった。	数ミリ〜数センチ程度の褐色結晶状物質であった。	-	O	0.5mol/l塩酸	酒石酸水素カリウム標準品のIRスペクトルとほぼ一致した。	-	-	ワインの「おりの」主成分である酒石酸水素カリウム。	
3	17 10	小学校の給食(コーンジュニョー)の中に異物が2個混入していた。鳥の骨(A)および軟骨(B)のようだった。	異物Aは、中央部に木質の線維、両端部は曲面であった。対照品であるたわしの毛にも木質上の線維および両端部の曲面がみられた。他の対照品は二ほうきから抜いた毛は、ほうき先端部は曲面であったが、根元部は切断面であった。これらの形態観察により、異物Aは両端部の形状などから、対照品であるたわしと類似していた。異物Bは、わずかに透明感のある淡褐色の平板の端に白色の付着物がみられた。	-	-	-	異物AのIRスペクトルは、たわしの毛及び三ほうきの毛のIRスペクトルに類似していたが、完全には一致しない。異物BのIRスペクトルをライブラリー検索した結果、接着剤成分もしくはどうもこうこし(乾燥品)のIRスペクトルと異なる。	-	-	異物Aは、顕微鏡観察およびFT-IR分析結果より、対照品であるたわしの毛に類似した物質。異物Bは、不明。ただし、FT-IR分析結果より、形態から推測される接着剤等の化学台成品及びトウモロコシの可能性は否定。	
4	17 12	ハンバーグの中に茶色の堅い異物を4個発見した。	短径5mm、長さ35mm程度の褐色半透明の板状物質。動植物を示す形態は認められなかった。	-	-	-	対照品(調理場オープンから採取したこげ)と類似していた。	-	-	調理場オープンから採取したこげと類似した物質。	
5	18 2	ピーナツチョコレートを食べたところ、噛めない異物に気が付き、取り出したところ、餅子かフラスチック塊のようであった。	幅6mm、長さ9mm程度の半透明物質。表面には不定形の浅い凹凸が認められた。カッターナイフを用いて採取した破片の表面には、板状結晶の形態が認められた。	-	O	水	スクロースのIRスペクトルと一致した。	-	HPLC(示差屈折検出器)分析により、スクロースのピークを検出した。	純度の高いスクロースの塊。	
6	18 2	ヨーグルトを開封したところ、表面に黒い異物が複数浮いているのを発見した。	6個の異物が確認された。それぞれ暗灰色を呈し、1mm程度の大きさであった。	-	x	水(浮遊)	対照品(異物除去フィルター-黒色物体)および容器内部表面(蓋内側中央部、蓋シール部)のIRスペクトルに類似していた。	-	-	色、質感およびIRスペクトルについて、対照品(異物除去フィルター-黒色物体)と類似。	
7	18 4	宅配された当該食品(苦情食品)を半分喫食したところ下痢を起したため、冷蔵保管してあった当該食品を廃棄しようとしたところ、無色透明のビニール様異物が入っているのを発見した。	幅6cm、長さ19cm程度の無色透明フィルム状異物であった。	-	-	-	ポリエチレンのIRスペクトルとほぼ一致した。	-	-	ポリエチレン。	
8	18 5	パンを食べたところ、堅いものを感じたので口から出して食べたところ、歯のようだった。	幅7mm、長さ8mm、厚さ3mm程度のトウモロコシ粒型の堅い物質。一面については凹状のくぼみか観察された。表面および凹状のくぼみ内部に茶褐色塊状の付着物あり。切片bを切りとった後の異物表面は乳白色を呈し、象牙質様であった。	x	x	x	口ロホルム、 x 水、 x 希塩酸(発砲)	O CaおよびP	-	ヒトの歯、マウスの歯およびマウスの顎骨のIRスペクトルと類似していた。	ヒトの歯、マウスの歯およびマウスの顎骨に類似した物質。
9	18 6	ヨーグルトを食べようとしたところ、ヨーグルト断面に数個の微細な黒い異物を発見した。	淡褐色の半透明、直径0.9mm程度であった。	-	-	-	ヨーグルトミックスこげのIRスペクトルと類似していた。	-	-	ヨーグルトミックスのこげの類似物質。	
10	18 7	ヨーグルトを食べようとしたところ、ヨーグルトは真なる堅い固まりを一個発見した。	異物は長さ1cm厚さ3.5mm程度の物質であり、淡黄褐色であった。全体顕微鏡観察では、表面にくぼみ状の加熱痕を認め、1mm程度またはそれ以下の微小黒点を複数認め、側面矢印側から観察した結果、異物内部に層状構造及び組織構造は認められなかった。肉眼観察および実体顕微鏡観察により、異物、ヨーグルトシャーベットは添加加工食品である可能性が推察された。	x	-	-	卵黄および全卵加熱物のIRスペクトルと一致した。	-	ウエスタンプロット試験(アレルギー-食品検査キット)により、卵黄および乳成分を検出した。	卵たんぱく質および牛乳たんぱく質を含有する物質。	
11	18 9	パンを食べたところ、パンの中から1cm位の黒い異物が出てきた。	三角柱状(幅2mm、長さ5.9mm、厚さ2mm)の暗褐色物質であり、表面に白色の付着物が認められた。異物の暗褐色部分の表面および切断面には、細かい凹凸が認められた。動物の体毛や昆虫の体の一部など、動物質を示すようなものは見られなかった。	-	-	O	苦情食品(パン)のIRスペクトルと類似していた。	x 重金 x 銅 x 鉛	-	動物の糞ではない、有機物である。鉱物ではない。重金を含有していない。対照品(製造所採取物)とは同一物質ではない。	
12	18 12	生コロッケを購入し、自宅で揚げたところ、黒い小豆のようなものが付いていた。虫の卵のようだった。	長さ17mm、幅7mm、厚さ4mm程度の全体的に茶褐色を呈した構円状物質であった。異物表面にふくれ状の形態が認められ、真物切断面には細かい気泡状の凹凸がみられた。	O	-	-	苦情食品(コロッケ)表面の衣とIRスペクトルがほぼ一致した。	-	-	主にパンパン質から構成され、苦情食品(コロッケ)表面の衣と類似した物質。	

O:実施した結果、反応が認められた。 x:実施したが、反応が認められなかった。 -:実施しなかった

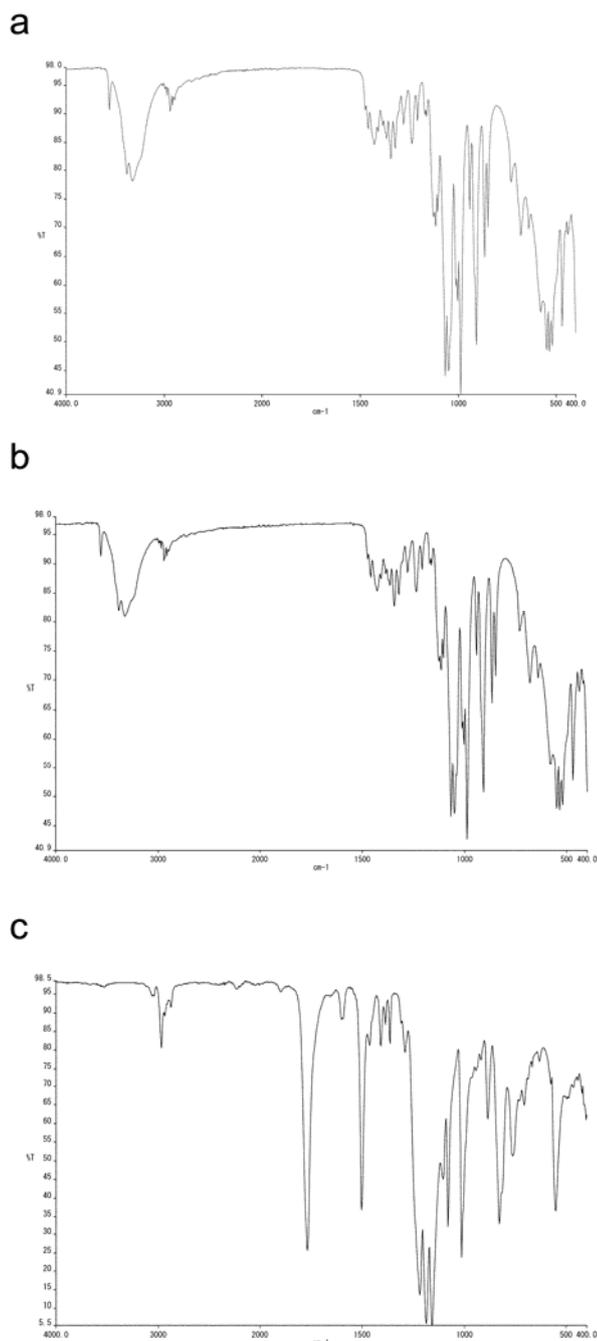


図1 異物、スクロース標準品および対照品（モールド）のIRスペクトル
a：異物，b：スクロース標準品，c：対照品（モールド）

を測定した。対照品（モールド）については、一部をカッターナイフで薄く削りとり、そのままIRスペクトルを測定した。その結果、異物のIRスペクトル（図1a）は、スクロースのIRスペクトルと一致した（図1b）。また、モールドのIRスペクトル（図1c）については、異物のIRスペクトルとは異なり、ライブラリーに登録されていたポリカーボネートのIRスペクトルとほぼ一致した。さらに、示差屈折検出器付きHPLCを用いて、糖類

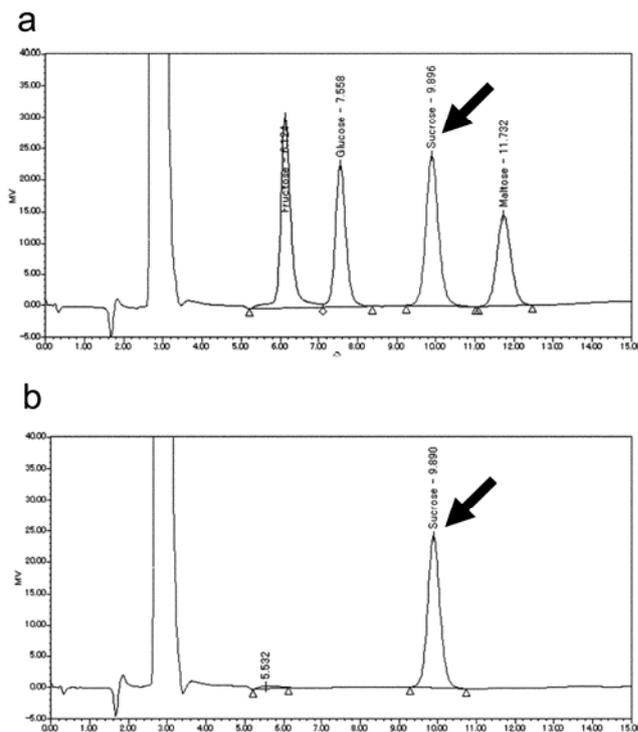


図2 糖標準溶液および異物試料溶液のHPLCクロマトグラム
a：糖標準溶液，b：異物試料溶液

の分析を行った結果、異物を溶解した試料溶液のピーク保持時間はスクロースのピーク保持時間と一致し（図2）、ピーク面積から、異物中のスクロース含有量は90%以上であることが概算された。以上の分析結果から、異物は純度の高いスクロースであることが判明し、形状上の特徴などから氷砂糖である可能性が高いと考えられた。

2. 事例8

パンを喫食中に口中で堅いものを感じ、出して見たところ歯のように見えたという苦情であった。異物は、幅7mm、長さ8mm、厚さ3mm程のトウモロコシ粒型の堅い物質であり、一面については凹状のくぼみが観察された。実体顕微鏡観察では、異物表面および凹状のくぼみ内部には茶褐色塊状の付着物が認められ、異物切片を採取した後の切断面は、乳白色を呈していた。異物表面の形態がパン生地と類似していたことから、まず、ヨウ素試液反応性試験を実施した。その結果、異物切片はヨウ素試液の色（褐色）には染まったが、ヨウ素デンプン反応による暗紫色は呈さなかった。次に、ニンヒドリン試液反応性試験実施したが、タンパク質等にみられる紫色の変化も認められなかった。そこで、燃焼性試験を行った結果、異物は徐々に炭化し、更に加熱することにより白化した。白化物にはひび状の細かい割れ目が認め

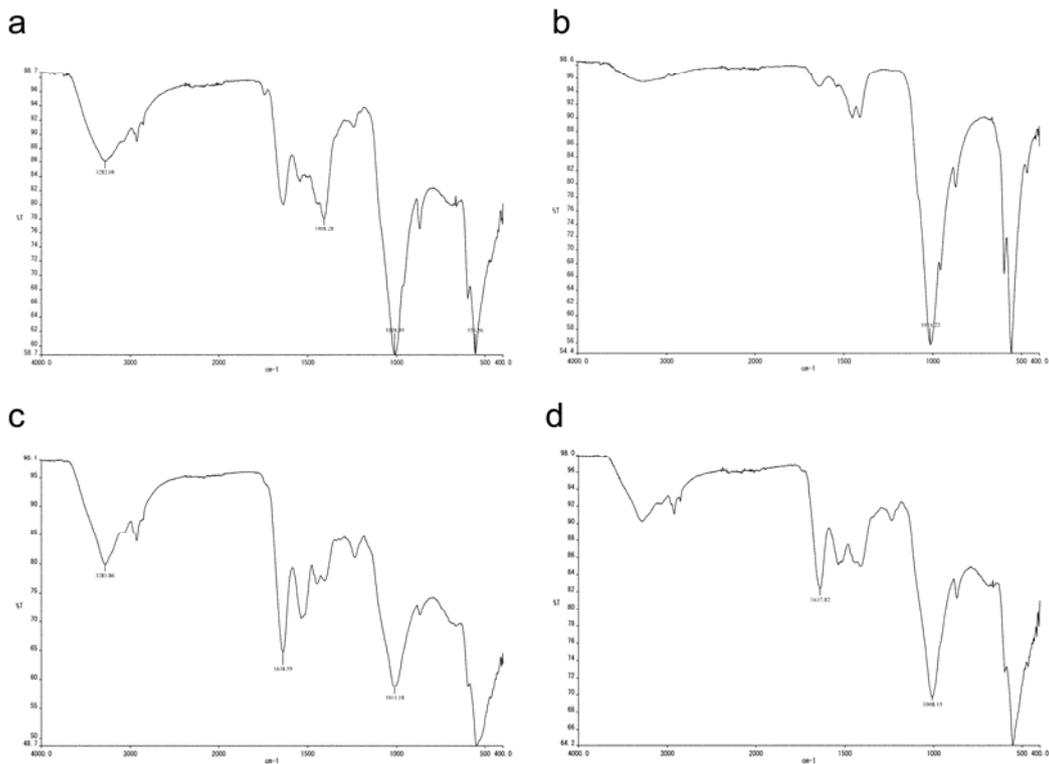


図3 異物および対照品のIRスペクトル
 a: 異物, b: ヒト歯, c: マウス歯, d: マウス顎骨

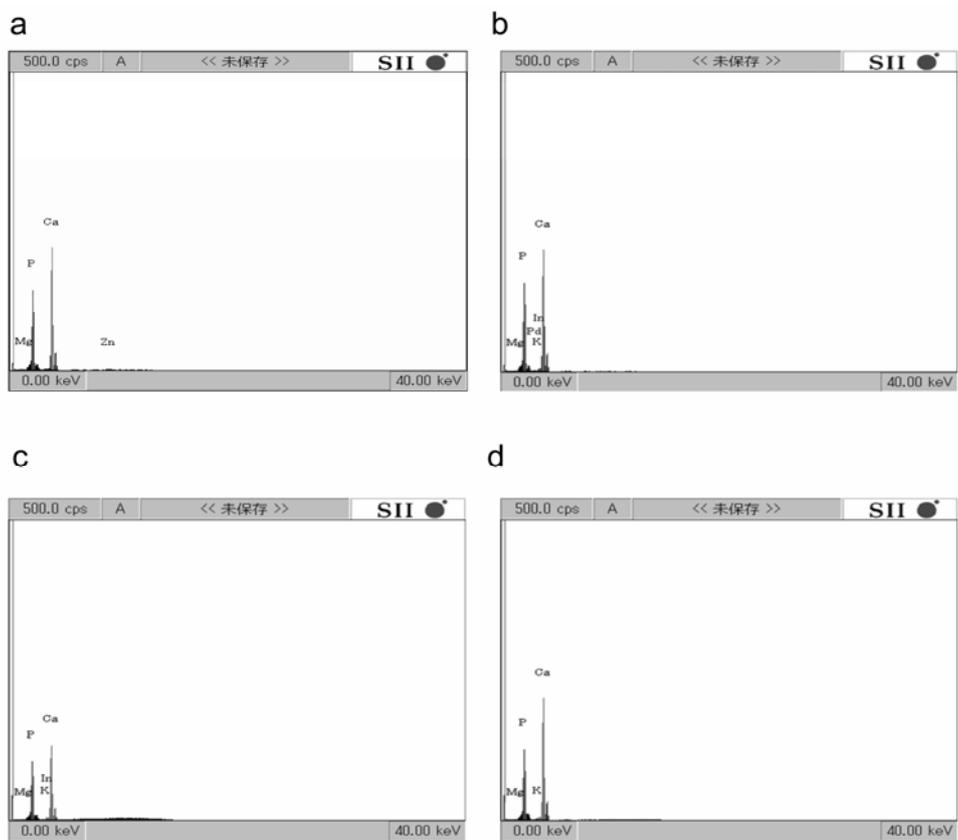


図4 異物および対照品の蛍光X線スペクトル
 a: 異物, b: ヒト歯, c: マウス歯, d: マウス顎骨

られたが、大きさおよび形は燃焼前と変わらず、ピンセットで摘める硬さであった。更に、溶解性試験を実施した。異物切片および燃焼性試験後の白化した異物を超純水およびクロロホルム中にそれぞれ1晩浸漬した結果、いずれも溶解せずにもとの形態を保っていた。しかし、希塩酸中では、白化した異物は発砲しながら溶解した。これらの分析結果より、異物は無機化合物を主とする水不溶性物質であり、希塩酸溶解性の炭酸塩を含有している可能性が考えられた。そこで、ヒトの歯、マウスの歯および顎骨を対照品として、IR分析および蛍光X線分析を行った。IR分析では、異物および対照品のIRスペクトルは、 3280cm^{-1} 付近、 $1600\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 付近、 1000cm^{-1} 付近および 550cm^{-1} 付近に吸収を認め、マウスの歯および顎骨のIRスペクトルパターンは異物のIRスペクトルパターンと類似していた(図3)。また、蛍光X線分析においても、異物および対照品の蛍光X線スペクトルは類似し、CaとPの強いピークが認められた(図4)。Ca/Pピーク強度比については、ヒトの歯およびマウス

の歯は約1.4、マウスの顎骨は約1.8、異物は約1.6であり、異物と対照品は近似した値を示した。以上の分析結果から、異物は、ヒトの歯、マウスの歯およびマウスの顎骨に類似した物質であると考えられた。

異物検査において、顕微鏡観察から得られる情報は非常に多く、分析の方向性を決める大きな手が懸かりとなる。また、化学分析の過程においても、化学反応の結果や染色の状態を顕微鏡下で観察することで、より詳細な情報を得ることができる。異物検査では、限られた量の試料から物質の特定を行わなければならないことから、試料の取り扱い、検査の順序や方向性の判断が重要であると考えられる。

(平成19年7月20日受理)

参考文献

- 1) 大森清美ほか：食品中の異物検査結果について(平成15年度・16年度)、神奈川県衛生研究所研究報告, **35**, 36-40 (2005)