

大阪市における食品の異物・苦情事例 —平成 19 年度—

尾崎麻子、大垣寿美子、森 義明

Case Studies of Food-related Complaints in Osaka City from April 2007 to March 2008

Asako OZAKI, Sumiko OHGAKI and Yoshiaki MORI

Abstract

Cases of food-related complaints in Osaka City in 2007 were as follows: 1. Yakitori (skewered chicken barbecued over charcoal) with an unusual odor contained *o*-, *m*-, and *p*-cresol (0.05 - 0.10 μ g/g) and methanol (390 μ g/g). The cresols were presumed to originate from the charcoal smoke and the methanol to be a contaminant from ethanol used in the sauce. 2. Foreign substance found in *yuzu* (*Citrus junos*) marmalade turned out to be the skin of a *yuzu* seed which was not removed in the production process. 3. *Udon* (wheat-based noodle) with an unusual odor contained ethyl acetate (450 μ g/g) produced by yeast. 4. A foreign substance found in burdock (*Arctium lappa*) salad turned out to be burdock root which became admixed during the production process. 5. A foreign substance found in cheesecake turned out to be a piece of foam polyethylene, but whether contamination had occurred before or after the baking process remained unclear.

Key words: complaint, foreign substance, food, cresol, methanol, charcoal, ethyl acetate, foam polyethylene

I 緒言

大阪市における食品への異物混入や苦情相談は大阪市保健所および 24 区各区の保健福祉センターに届けられ、その内容により検査が必要と認められた場合は、当研究所に搬入され原因究明のための検査が行われる。異物・苦情の混入及び事故原因を究明することは、今後の事故防止対策を行ううえで非常に重要である。著者らの所属する食品保健担当では、細菌、カビ、虫などを除く理化学検査を行っている。

平成 19 年度に検査した食品の異物・苦情の総件数は 31 件であり、異物が 71% を占め最も多く、ついで異味、異臭、変色等の苦情が 23%、その他が 6% であった。本報では、その中でも今後の異物・苦情業務の参考資料になるであろうと考えられる事例を挙げ報告する。

II 事例報告

1) 炭火焼き鳥の異臭

(1) 事件の概要

飲食店で喫食した炭火焼き鳥に異臭を感じた。炭火焼き鳥(冷凍品)の輸入業者が自主検査をしたところ、苦情品から *o*-, *m*-, *p*-クレゾールおよびメタノールが検出された。確認検査を行うため当研究所に搬入された。焼き鳥の部位別(鶏肉・タレ・串)の測定も併せて行った。

(2) 試料

苦情品の中国製冷凍炭火焼き鳥及び対照品として別の飲食店で購入した国産の炭火焼き鳥(冷凍品ではない)。どちらの焼き鳥も、タレが焼き鳥に塗られていた。

(3) 方法

①クレゾールの測定

ホモジナイズした焼き鳥の可食部(鶏肉及びタレ)もしくは鶏肉 20g に蒸留水 20ml 及びエーテル 50ml を加えて抽出を行ったのち、塩化ナトリウム 20g を加えて塩析後遠心分離し、上層に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水した。一部を採り、内標準物質としてフェノール- d_5 を一定量添加したのち GC/MS (GC:6890, MS:5973N, Agilent) で測定した。タレは試料採取量を 5g とし、後は同様に操作した。串は 10 本をネスラー管に採り、エーテルを試料がかぶるくらい加えてゆっくり振り混ぜた後 30 分間放置した。溶液をろ過して必要に応じて濃縮を行い、内標準物質を添加したのち GC/MS で測定した。

GC/MS 条件

カラム: INNOWAX (0.25mm i.d. × 30m、膜厚 0.25 μ m)、カラム流量: 1 ml/min、イオン源温度: 230°C、イオン化法: EI、イオン化電圧: 70eV、測定モード: SIM、注入口温度: 250°C、カラム温度: 50°C (2 min) — 10°C/min — 230°C (10 min)、モニターイオン(確認イオン): phenol- d_5 : 99(71)、*o,m,p*-cresol: 108(107, 79, 77)

②メタノールの測定

ホモジナイズした焼き鳥の可食部(鶏肉及びタレ)、鶏肉もしくはタレ 1g に蒸留水 10ml を加えて 5 分間振とう抽出を行った。抽出液を遠心分離し、ろ過後、一部を採り、内標準物質として 1-プロパノールを一定量添加したのち GC-FID (HP-6890, Agilent) で測定した。串は 10 本をネスラー管に採り、蒸留水を試料がかぶるくらい加えてゆっくり振り混ぜた後 30 分間放置した。溶液をろ過後、内標準物質を添加して GC-FID で測定した。

GC-FID 条件

カラム: INNOWAX (0.25mm i.d. × 30m、膜厚 0.25 μ m)、注入口温度: 200°C、検出器温度: 240°C、スプリット比 (40:1)、キャリアガス初期流量: 2.1ml/min、カラム温度: 35°C (5 min) — 5°C/min — 60°C — 20°C/min — 200°C (2 min)

(4) 結果及び考察

焼き鳥及び部位別のクレゾール測定結果を表1に示す。苦情品の焼き鳥から *o,m,p*-クレゾールの全ての異性体が 0.05~0.10 μ g/g 検出された。部位別にみると鶏肉からの検出量が多かったが、タレや串からも検出された。また、苦情品に比べて低めではあるが対照品の全ての部位から *o,m,p*-クレゾールが検出された。岡田ら[1]は異臭を呈した豚肉から原因物質として *p*-クレゾールを検出しているが、*o*-クレゾール、*m*-クレゾールは検出されず、家畜の消化不良などによる代謝異常によりチロシンから *p*-クレゾールが生成し、食肉部に蓄積したものと結論付けている。今回の焼き鳥は炭焼き

であることから炭焼きの煙による影響が考えられた。炭焼きの煙にはフェノールや *o,m,p*-クレゾールなどのフェノール類が多種含まれ、これが食品に独特な風味をつけることがわかっている。今回の試料から検出されたクレゾールが微量であること、また、同じく炭焼きの対照品からもほぼ同レベル検出されていることから、苦情品から検出されたクレゾールは炭焼きの煙によるものと考えられた。

焼き鳥及び部位別のメタノール測定結果を表2に示す。メタノールは苦情品の焼き鳥から 390 μ g/g 検出され、部位別にみるとタレ中濃度が最も高く、次いで鶏肉であった。一方、対照品からはどの部位からも検出されなかった。メタノールが検出された原因として、タレに使用された酒(エタノール)に不純物としてメタノールが混入した可能性が考えられたことから、エタノールの測定を行った。その結果、苦情品からそれぞれの部位においてエタノールがメタノールの 8~21 倍量検出された。対照品のタレにも酒が使われたと考えられるが、加熱することにより大部分が揮発する。苦情品の焼き鳥はあらかじめ加熱した鶏の串にタレを塗って冷凍したものとみられたことから、エタノール及びメタノールが残存しているものと考えられた。微量のメタノールはブランデーや果実酒などに含まれているが、人体に有害であることから食品衛生法では酒類のメタノール濃度は 1mg/ml 未満と定められている[2]。今回検出されたメタノールについて断定はできないが、タレに使用されたエタノールの不純物である可能性が考えられる。

2) 柚子茶の異物

(1) 事件の概要

韓国産の瓶詰めの柚子茶(柚子マーマレード)を購入し、一部をお湯に溶かし飲んだところ、嘔み切れない異物を発見した。

(2) 試料

苦情品の柚子茶及び参考品として日本産の柚子。

(3) 方法及び結果

異物は薄オレンジ色であり、長さは約 11mm で幅は約 1mm であった。蒸留水中でおだやかにふり洗いをしたところ、中央にみられた粘着物が取れ色も少し薄くなった。

実体顕微鏡で観察すると異物の縦方向に繊維が走っているのがみられた。顕微鏡下で日本産の柚子の外皮、ヘタ、ワタ、実の袋、種子、種皮と比較したところ繊維の走り方等が種皮と似ていた。柚子マーマレードを製造する工程を再現するため、柚子の皮、実、砂糖及び水に種皮を加えて弱火で約 1 時間煮たのち、種皮を取り出して観察したところ、種皮の色が薄オレンジに着

表1 焼き鳥及び部位別のクレゾール測定結果(μg/g)

試料	物質名	焼き鳥*	部位別		
			鶏肉	タレ	串
苦情品	o-クレゾール	0.05	0.04	trace	0.010
	m-クレゾール	0.10	0.09	0.03	0.010
	p-クレゾール	0.07	0.07	0.02	0.010
対照品	o-クレゾール	—**	0.02	trace	0.004
	m-クレゾール	—**	0.02	trace	0.005
	p-クレゾール	—**	0.03	trace	0.010
定量下限値		0.02	0.003	0.01	0.002

*:可食部(鶏肉及びタレ)

** :測定せず

表2 焼き鳥及び部位別のメタノール及びエタノール測定結果(μg/g)

試料	物質名	焼き鳥*	部位別		
			鶏肉	タレ	串
苦情品	メタノール	390	310	460	160
	エタノール	—**	4700	9600	1300
対照品	メタノール	—**	ND	ND	ND
	エタノール	—**	19	25	ND
定量下限値		30	10	10	6

*:可食部(鶏肉及びタレ)

** :測定せず

色されており、外観が異物とよく似ていた(写真1)。

異物及び種皮についてフロログルシン反応を行ったところ、どちらも全体が鮮紅色に着色され、リグニンの存在が確認された。リグニンは高等植物の道管や繊維などの組織で確認することができる。

異物及び種皮にプラチナコーティングを施し、それぞれの両面を走査型電子顕微鏡(JSM-5300、日本電子)により観察したところ、どちらの面も表面構造がよく似ていた。

プラチナコーティングを施した異物及び種皮についてエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(JED-2200、日本電子)による元素分析を行ったところ、両者から K、Ca 及び Al が検出された。

(4) 考察

以上から、本異物は柚子の種皮であると考えられる。柚子茶の生産工程において柚子の種を除く工程があるが、人による手作業であることから種が完全に除去できずに製品に残ってしまったものと考えられる。

3) うどんの異臭

(1) 事件の概要

韓国式うどんを購入して調理しようとしたところ、強い有機溶媒臭がした。

(2) 試料

苦情品の韓国式うどん。半生タイプであり、賞味期限

前であった。

(3) 方法

ヘッドスペースバイアルに細切したうどんを入れ、PEJ-02(スベルコ製)に接続し、流速 50ml/min で 10 分間吸引した後、加熱脱着装置付き GC/MS で分析した。高濃度の酢酸エチルが同定されたことから、うどんを溶媒抽出して定量することにした。細切したうどん 1g にエタノール 10ml を加えて 5 分間振とう抽出を行った。抽出液をろ過後、その 1ml に内標準物質として 1-プロパノールを一定量添加したのち GC-FID で測定した。

GC-FID 条件

カラム: INNOWAX (0.25mm i.d. × 30m、膜厚 0.25 μm)、注入口温度: 200℃、検出器温度: 240℃、スプリット比 (40:1)、キャリアガス初期流量: 1.9ml/min、カラム温度: 35℃ (5 min) — 5℃/min — 60℃ — 20℃/min — 100℃

(4) 結果及び考察

うどんから酢酸エチルが 450 μg/g 検出された。また、酵母が 7.2 × 10⁷ 個/g 検出された(表面塗抹法)。酵母の増殖による酢酸エチルの異臭事例はめん類、おにぎり、団子等のでんぷんを多く含む食品に報告されている。過去の報告事例では生めんから酢酸エチルが 470 μg/g (Hanseniaspora 属の酵母検出: 1.9 × 10⁷ 個/g) [3]、れんこんの炒め物から酢酸エチルが 980 μg/g (Hanseniaspora 属の酵母検出: 4.8 × 10⁸ 個/g) [3]、どらやきから酢酸エチルが検出 (Hansenula 属の酵母検出)

[4]されている。食品に付着していた酵母が糖を分解してエタノールを生成し、その代謝産物として酢酸エチルを産生するものと考えられている。本件についても、うどんに酵母が付着し、増殖とともに酢酸エチルが産生されたものであると考えられる。

4) ごぼうサラダの異物

(1) 事件の概要

購入したごぼうサラダの中から、「ゴキブリの脚のようなもの」が見つかったとの苦情が寄せられた。

(2) 試料

苦情品の異物および対照品としてサラダ製造業者から提供されたごぼうの側根。

(3) 方法および結果

異物は全長約 20mm。黄土色をした繊維状部分とそれを覆うこげ茶色の層とから成る細長い物体で、ごぼうの側根を乾燥させたものとよく似ていた(写真 2)。

異物も対照品も、水に浸しておく膨潤して柔らかくなり、フロログルシン反応により繊維状部分が鮮紅色を呈し、リグニンの存在が確認された。

異物および対照品の凍結切片をクリオスタットによる薄切片法で作成し(クリオスタットで検体を -15°C で凍結し、約 $10\mu\text{m}$ の凍結切片を作成)、サフラン染色したものを生物顕微鏡(BH-2、オリンパス)で観察したところ、維管束など両者に共通する組織像(写真3)が認められた。

(4) 考察

以上から、本異物はごぼうの側根であると考えられる。ごぼうの皮をこそげ取る際に取りきれなかった側根が混入したものと推測される。

5) チーズケーキの異物

(1) 事件の概要

チーズケーキを食していた際、口の中に白い塊が残った。異物の同定とともに混入時期の推定が求められたため、異物と同じ材質で形状の似たものを入手し、当該ケーキの製造工程で加熱による変化が起こるかどうかについて検証した。

(2) 試料

苦情品の異物および参考品として発泡ポリエチレン製の果物用ネット。

(3) 方法および結果

① 異物の同定

異物は断面が $1.5\sim 3\text{mm}$ の楕円形で長さ 15mm 、質量 0.044g 、復元力を有する多孔質の軽い物体であった。両端の千切れたような形状から長い物の一部分と考えられた(写真 4)。熱分解ガスクロマトグラフィー(熱

分解装置:JCI-22、日本分析工業、GC:GC-14AH、島津)によりポリエチレン特有のクロマトグラム(図 1)が得られた。

② 加熱の影響

発泡ポリエチレン製の果物用ネットを約 30mm に切断し、型に流し込んだケーキ生地内部5箇所へ挿入したのち、 200°C で $40\sim 50$ 分焼成した。冷却後、付着物を取り除いて水洗し、焼成しないものと比較した。その結果、色、サイズ、形状などの外観、走査型電子顕微鏡による微細構造(写真 5)の観察において差は認められなかった。また、クリーブメータ(RE2-3305S、山電)により、一定の力を加えた際の変形量と回復力を測定したが、圧力と変形量の関係を示す「歪-荷重曲線」(図 2)にも差は認められなかった。

(4) 考察

① 異物の同定

形状および熱分解ガスクロマトグラフィーの結果から本異物は発泡ポリエチレン製品であると判断された。ひも状あるいはネット状の衝撃吸収材などの切れ端と推測される。

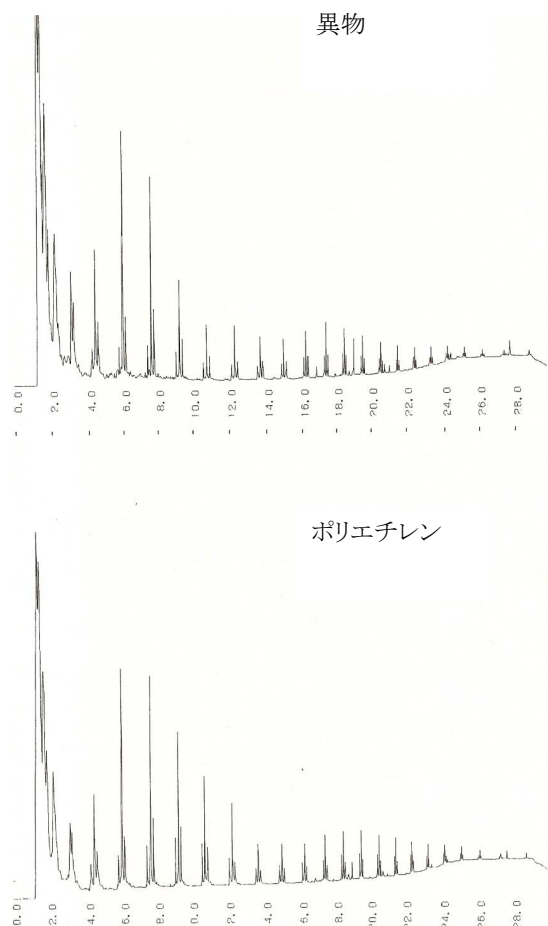


図 1 チーズケーキの異物および標準品の熱分解ガスクロマトグラム



写真 1 異物及び再現実験後の柚子の種皮(左上: 柚子の種皮、右下: 異物)



写真 2 ごぼうサラダの異物及びごぼうの側根(上: 異物、下: ごぼうの側根)

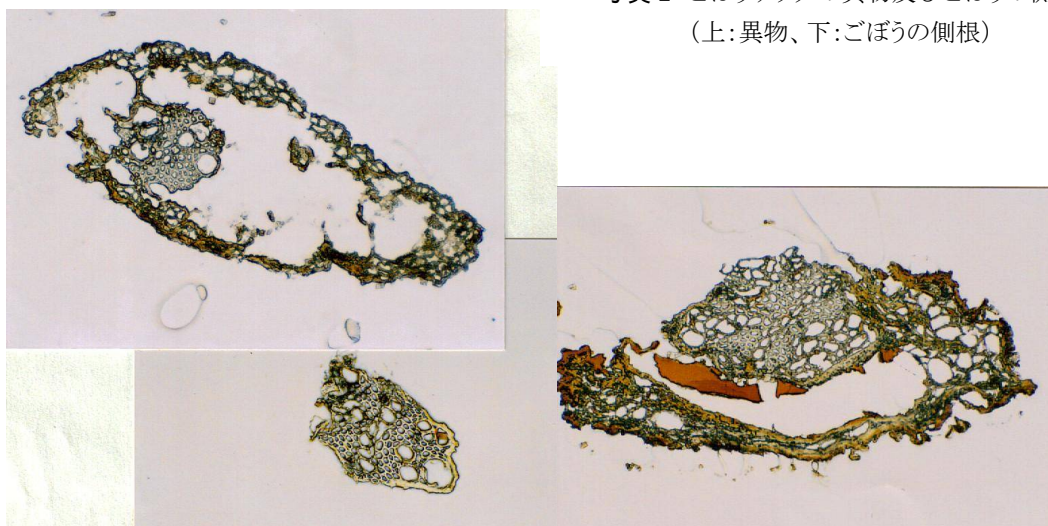


写真 3 ごぼうサラダの異物およびごぼう側根の断面組織像(左上: 異物、左下: 異物の繊維状部分、右: ごぼうの側根)



写真 4 チーズケーキの異物

②加熱の影響

一般に、耐熱プラスチック以外のプラスチックは熱に弱いイメージがある。ポリエチレンの場合、耐熱温度は通常 70～90℃とされているため、ケーキ焼成時には当然熱変性が起こるだろうと考える向きもあるが、実際の

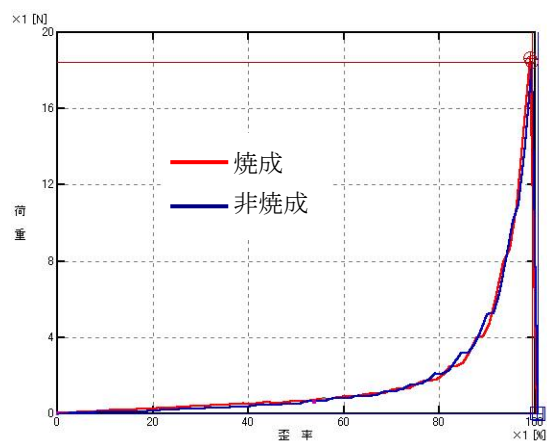


図 2 歪-荷重曲線(クリープ試験結果)
荷重 [N]: サンプルに加えた力
歪率 [%]: サンプルの元の厚さに対する変形の比率

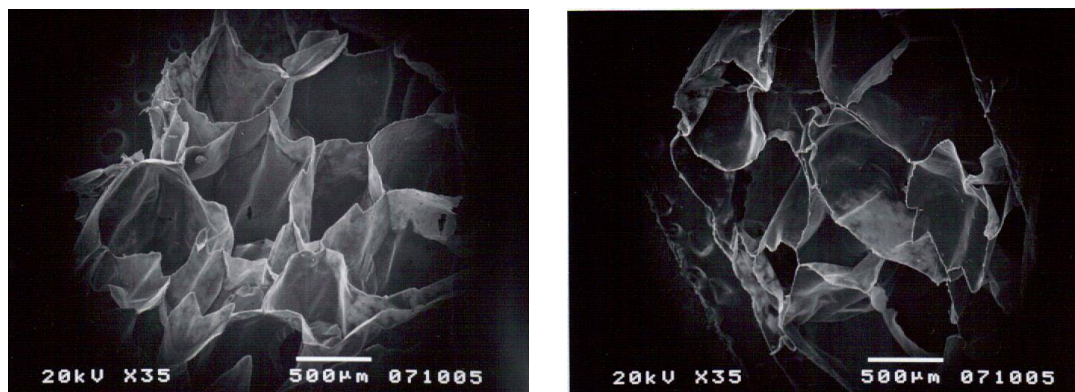


写真5 走査型電子顕微鏡による切断面の観察(左:焼成、右:非焼成)

焼成条件下で検証したところ加熱の影響は認められなかった。プラスチックの耐熱温度は余裕を持って設定されていること、水分を含む食品の場合加熱温度は高くても内部温度は100℃を超えないことなどがその原因と考えられる。

Ⅲ まとめ

平成19年度に検査した異物・苦情品の中から5事例について報告した。

1. 異臭の訴えのあった炭火焼き鳥から検出されたクレゾールは炭焼きの煙によるものであること、検出されたメタノールはタレに使用されたエタノールの不純物であるものと推定された。
2. 韓国産柚子茶の異物は生産工程で除ききれなかった柚子の種皮であると判断された。
3. 強い有機溶媒臭のするうどんは酵母により産生された酢酸エチルによるものと判断された。
4. ごぼうサラダの異物はサラダの製造工程で混入したごぼうの側根であると判断された。
5. チーズケーキの異物は発泡ポリエチレンであると判断されたが、混入時期の推定は困難であった。

異物・苦情品は多種多様であり、それぞれに応じた適切かつ迅速な対応が求められる。異物の場合、その外観から製造工場内等に疑わしいと思われる対照品がある場合は一緒に搬入され比較検討を行うが、そうでない場合は外観から何であるか推測し参考品を入手するところから始まる。当担当課では課員全員に異物の観察をしてもらい、アイデアを出し合うところから始めている。また、過去にも類似の事例が発生していることが多く、当研究所だけでなく他の研究所の所有する

データベースとの比較も非常に重要となる。

さらに、当担当課のみでは対応が難しいケースも多い。例えば「うどんの異臭」では異臭物質の探索を大気環境担当が、酵母の測定は微生物保健担当が行っており、分野を超えた対応が迅速な解決に不可欠となっている。今回紹介した以外にも多数の事例があるが、今後も参考となるであろう事例を報告していく予定である。

謝辞 本調査にあたりご協力いただきました食品保健担当課員ならびに他担当課員の皆様にご心から感謝の意を表します。

(本調査は健康福祉局生活衛生担当により依頼を受けた異物・苦情事例についてその一部を抜粋しまとめたものである。)

参考文献

- 1) 岡田聖恵. 異臭を呈した豚肉から *p*-クレゾールを検出した事例について. 日本食品衛生学雑誌 2003;44:J12-13.
- 2) 厚生省食品衛生課長通知. 有毒飲食物等取締令の廃止について. 衛食二九年七月一五日. 衛食第一八二号.
- 3) 福岡市保健環境研究所. きんぴらのシンナー臭. <http://www.fch.chuo.fukuoka.jp/dna/message/04t.html>, (2008/8/1).
- 4) 貞升友紀、井部明広、田端節子、安井明子、下井俊子、小川仁志、松本ひろ子他. 食品の苦情事例 (3) 異味・異臭. 東京都立衛生研究所研究年報 2001;51:149-153.