

大阪市における食品の異物・苦情事例 —平成23年度—

尾崎麻子、角谷直哉、仲谷 正、清水 充

Case Studies on Food Complaints in Osaka City: Apr.2011 – Mar.2012

Asako OZAKI, Naoya KAKUTANI, Tadashi NAKATANI and Mitsuru SHIMIZU

Abstract

Case studies of food complaints in Osaka city in 2011 show the following: 1. A foreign substance found in rice porridge was identified as a neodymium magnet. 2. A foreign substance found in white bread was identified as a chocolate chip. 3. A foreign substance found in draft beer was identified as a lithium carbonate tablet. 4. A foreign substance found in a sweet bun was identified as a polyurethane and polyester elastic braid.

Key words: complaint, foreign substance, neodymium magnet, X-ray diffraction, fatty acid, FT-IR

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。これらの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グループでは、細菌、カビ、虫などを除く理化学検査を行っている。

平成23年度に検査した食品の異物・苦情の総検体数は18件であり、異物混入が56%を占め最も多く、法令違反の疑いに関する調査が28%、食中毒の原因調査が16%であった。本報ではこれまでに引き続き[1-4]、今後の参考資料になるであろうと考えられる事例を報告する。

II 事例報告

1) 粥の異物

(1) 事件の概要

粥のパックを開封し、鍋に移して加温して取り分けようとしたところ、お玉に磁石様の金属異物が付着していた。

(2) 試料

苦情品の異物。

(3) 方法および結果

異物は、強力な磁気を帯びており、形状は円柱形で直径は約5mm、高さは2.5mmであった。表面は銀色であったが、一部分の表面が錆びて茶色の部分が露出していた(写真1)。

磁石のように強力な磁場を有する試料についても測定可能であるエネルギー分散型蛍光X線装置(JSX-3000、日本電子)を用いて、異物の元素分析を行った。その結果、異物の表面から鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、ネオジム(Nd)および銅(Cu)が検出された。表面が錆びて露出した茶色の部分からも同じ元素が検出されたが、Niのピークが小さくなり、FeおよびNdのピークが大きくなった(図1)。

(4) 考察

異物は強力な磁力を有しており、鉄、ニッケル、銅のほかにネオジムが配合されていたことから、ネオジムフェライト系磁石であると考えられる。ネオジムフェライト系磁石は電子部品、家電製品や医療器具など、様々

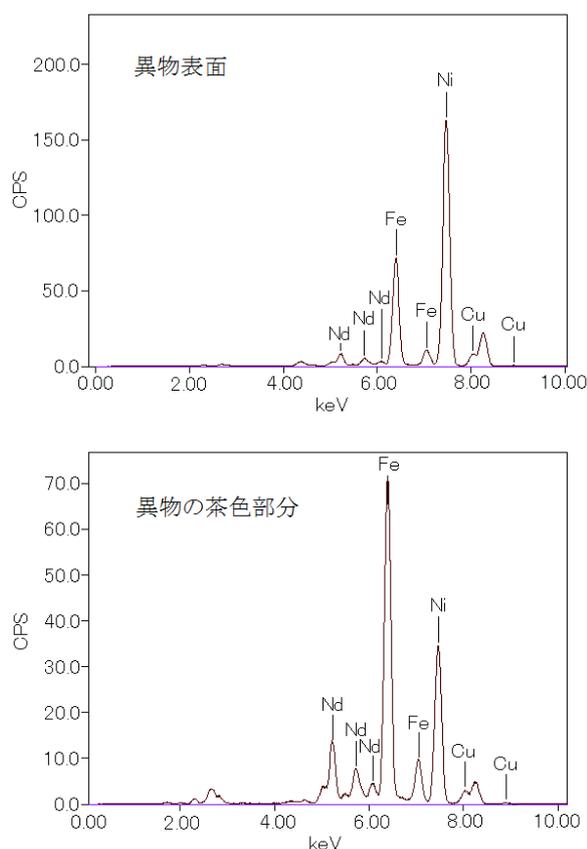


図1 粥から見つかった異物の蛍光 X 線図

な分野で使用されている。ネオジムフェライト系磁石は強い磁力を持ち安価であるが錆びやすいことが欠点とされ、錆を防ぐためにニッケルメッキで表面処理されている。本異物も一部が錆びており、露出した茶色部分は表面に比べてニッケルのピークが小さかったことから、本異物はニッケルメッキを施したネオジムフェライト系磁石であると考えられる。

2) 食パンの異物

(1) 事件の概要

食パンを購入し冷蔵庫で保管して、翌日に開封して喫食しようとしたところ、パンの白い部分に黒色の異物が付着していた。

(2) 試料

試料は、食パンから取り出した苦情品の異物(写真2、左)および対照品として、製造工程で混入の可能性が考えられた菓子パンの製造に使用されているチョコレートチップである(写真2、右)。異物の大きさは約3×3 mm、重さは約0.4 mgであった。

(3) 方法および結果

約0.4 mgの試料を試験管に採り、蒸留水2 mL、濃塩

酸2滴、*n*-ヘキサン3 mLを加え1分間振とうした。静置後、上層の*n*-ヘキサン2 mLを分取し無水硫酸ナトリウムで脱水してネジロ試験管に採り、窒素を吹きつけて乾固させた。5%塩化水素/メタノール溶液を1 mL加え、100℃で3時間メチル化を行った。室温で冷却後、*n*-ヘキサン3 mLを加え1分間振とうし、*n*-ヘキサン層を蒸留水で2回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水してGC/FID (HP6890、Agilent)により測定した。分析条件を以下に示す(表1)。

表1 GC/FIDの分析条件

column	HP-INNOWAX 30 m×0.25 mm, df=0.25 μm (Agilent)
oven	60℃(1 min)-5℃/min-250℃(3 min)
inlet	230℃
detector	250℃

異物と対照品の分析を行った結果、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸およびリノレン酸の5種類の脂肪酸が検出された。

異物および対照品の脂肪酸含有量の組成を図2に示した。異物と対照品の脂肪酸含有量の組成はほぼ一致し、パルミチン酸が最も多く約37%、次いでステアリン酸が約29%、オレイン酸が約24%で、これらの脂肪酸で全体の90%を占めた。

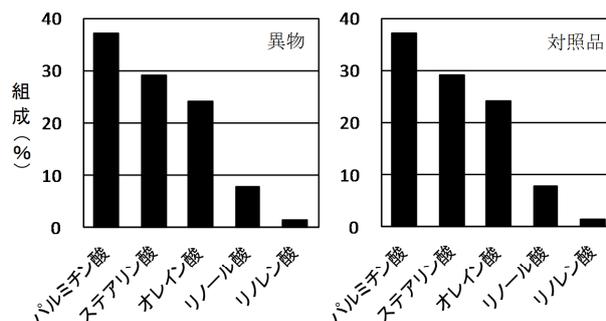


図2 食パンから見つかった異物および対照品の脂肪酸組成

(4) 考察

食品成分表[5]に記載されているミルクチョコレートの脂肪酸組成は、パルミチン酸が25.7%、ステアリン酸が32.7%、オレイン酸が32.5%で、これらの脂肪酸が全体に占める割合は90.9%であった。食品成分表の組成に比べ異物および対照品ではパルミチン酸の割合が高くなっているが、この3種類の脂肪酸が全体に占める割合は一致しており、対照品はチョコレート一般的な組成であると考えられた。

脂肪酸組成が一致したことから、食パンに付着していた異物は、製造所内で使用されているチョコレートチッ

プが何らかの原因で混入したものであると考えられた。

3) 生ビールの異物

(1) 事件の概要

飲食店で生ビールを飲み、残り2~3 cm になった際にジョッキの底に白い錠剤状の異物が混入していることに気付いた。異物表面は少し溶けた様相で凹凸が見られた。

(2) 試料

苦情品の異物。

(3) 方法および結果

異物は白色で、大きさは7×4×4 mm 程度、重さは55mg であった(写真3)。

異物は結晶性の固体であったため、X線回折装置(X'Pert PRO、PANanalytical)により結晶構造の同定を行った。異物を粉碎し測定した結果、図3に示すX線回折線図が得られた。ライブラリにより検索を行った結果(図4)、2θが21.3、30.5 および31.8 付近で強い回折を示す炭酸リチウム(中段)と、2θが18.7 および23.3

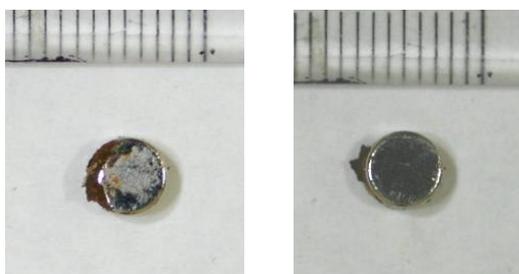


写真1 粥から見つかった異物(一目盛 1 mm)



写真2 食パンから見つかった異物(左)および対照品のチョコレートチップ(右)
(左:一目盛0.5 mm、右:一目盛1 mm)



写真3 生ビールから見つかった異物
(一目盛1 mm)

付近で強い回折を示す、炭素(C) 6、水素(H) 14、酸素(O) 6からなる有機物(下段)の2種類の化合物の同定を行うことができた。

(4) 考察

炭酸リチウムは医薬品としては躁病・躁状態治療剤に使用され、工業的には耐熱磁気・耐熱ガラスの配合剤、臭化リチウムなどの原材等に使用されている。

形状から推察すると、本異物は医薬品として使用されている炭酸リチウムの錠剤がジョッキに混入したと考えられた。

分子式C₆H₁₄O₆の有機物としては、ソルビトール(グルシトール)、ガラクトール、マンニトール等がある。これらの中でソルビトールは、ダイエット食品の甘味料、飴・ガム等の清涼剤、食品の改良剤、医療用途、保湿剤として化粧品に添加されるなど様々な分野で使用されている。錠剤に甘味料として添加されている可能性が考えられたが詳細については不明であった。

4) 菓子パンの異物

(1) 事件の概要

菓子パンを喫食した際に口の中から見つかった。

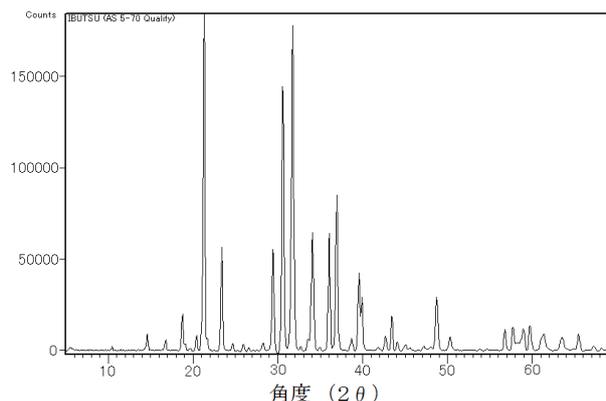


図3 生ビールから見つかった異物のX線回折図

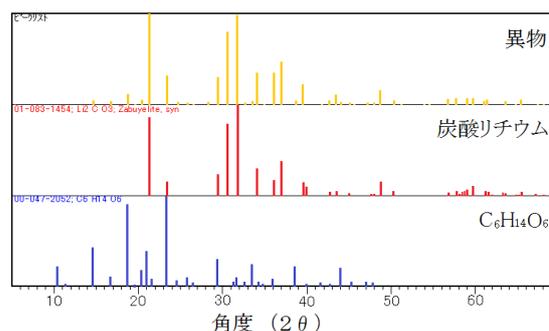


図4 生ビールから見つかった異物のX線回折のライブラリ検索結果

(2) 試料

苦情品の異物および対照品として菓子パンの製造工場で使用されている軍手の手首部分に織り込まれているゴム紐。

(3) 方法および結果

異物はゴム様の褐色の紐で、長さは約15 cmであった。実体顕微鏡により観察したところ、異物および対照品は、どちらもゴム様の芯の周りに繊維が巻かれていた。異物のゴム様芯は無色透明であったのに対し、対照品のゴム様芯は白く、太さも異なっていた。また、異物をエタノールに浸漬して20分間超音波洗浄したところ、異物の色が白色となったことから、菓子パンのチョコレート等が付着して褐色になっていたことがわかった。

異物および対照品のゴム様芯および巻かれた繊維の材質判別をダイヤモンド全反射測定(ATR)法によるフーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)(Nicolet iS10、サ

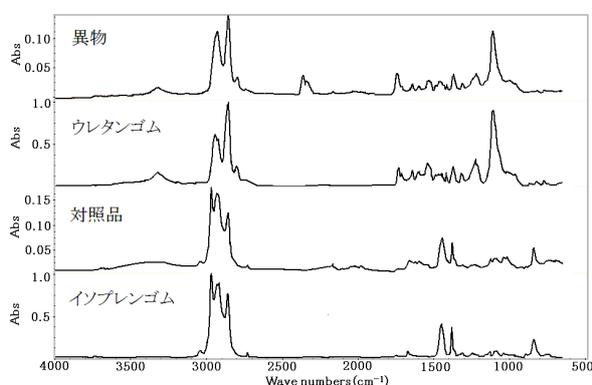


図5 菓子パンから見つかった異物および対照品のゴム様芯の赤外吸収スペクトル
(2300~2400 cm^{-1} に見られるピークは大気中の CO_2 による)
(ウレタンゴムおよびイソプレンゴムのスペクトルは機器のライブラリより)

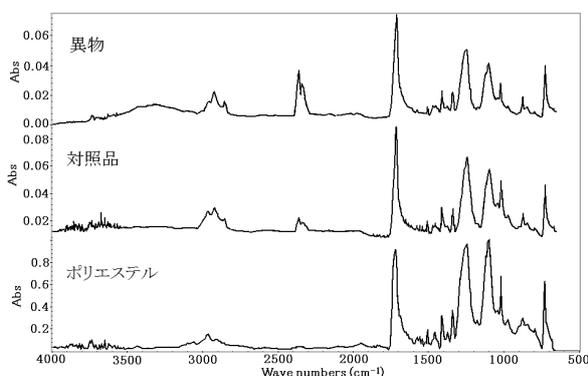


図6 菓子パンから見つかった異物および対照品のゴム様芯に巻かれた繊維の赤外吸収スペクトル
(2300~2400 cm^{-1} に見られるピークは大気中の CO_2 による)
(ポリエステルのスペクトルは機器のライブラリより)

ーモサイエンティフィック)により行った。異物はエタノールで洗浄したものをを用いた。その結果、異物および対照品のゴム様芯のスペクトルはそれぞれウレタンゴムおよびイソプレンゴムのスペクトルとほぼ一致した(図5)。ゴム様芯に巻かれた繊維は、異物および対照品ともにポリエステルスペクトルとほぼ一致した(図6)。

(4) 考察

異物は芯にウレタンゴムを用い、ポリエステル繊維を巻きつけたゴム紐であった。対照品は芯にイソプレンゴムを用いていたことから、異物とは異なるものであった。ウレタンゴムおよびポリエステル繊維は非常に汎用性が高いことから、異物の混入原因は不明である。

III まとめ

平成23年度に検査した異物・苦情品の中から4事例について報告した。

1. 粥の異物はニッケルメッキを施したネオジウムフェライト系磁石であると推定された。
2. 食パンの異物はチョコレートチップであると推定された。
3. 生ビールの異物は炭酸リチウムの錠剤であると推定された。
4. 菓子パンの異物は芯にウレタンゴムを用い、ポリエステル繊維を巻きつけたゴム紐であると推定された。

平成23年度に当研究所にFT-IR ATRが導入された。「菓子パンの異物」は、本機器を適用した事例である。FT-IR ATR法は非破壊で必要な試料も少量であり、測定が短時間であることが特徴である。さらに、本機器は多成分同時分析プログラムを搭載していることから異物が混合物であっても各成分を同定することが可能である。今後は、FT-IRを同定機器に加え、より迅速な異物の同定を行っていく予定である。

謝辞 本調査にあたりご協力いただきました食品保健グループならびに都市環境グループ研究員の皆様に心から感謝の意を表します。

(本調査は、健康福祉局健康推進部生活衛生担当より依頼を受けた異物・苦情についてその一例を抜粋しまとめたものである。)

参考文献

- 1) 尾崎麻子, 大垣寿美子, 森義明. 大阪市における食品の異物・苦情事例—平成19年度—. 大阪市立環境科学研究所報告調査・研究年報2008; 70: 15-20.

- 2) 尾崎麻子, 仲谷正, 角谷直哉, 大垣寿美子. 大阪市における食品の異物・苦情事例－平成20年度－. 大阪市立環境科学研究所報告調査・研究年報 2009; 71: 27-33.
- 3) 角谷直哉, 尾崎麻子, 仲谷正, 清水充. 大阪市における食品の異物・苦情事例－平成21年度－. 大阪市立環境科学研究所報告調査・研究年報 2010; 72: 49-50.
- 4) 仲谷正, 村上太郎, 大島詔, 角谷直哉, 尾崎麻子, 清水充. 大阪市における食品の異物・苦情事例－平成22年度－. 大阪市立環境科学研究所報告調査・研究年報 2011; 73: 89-90.
- 5) 香川芳子 監修. 食品成分表: 女子栄養大学出版部; 2011.