

当所における食品苦情事例

小泉 美樹、渡辺 和子*、小林 浩

Food complaint case in Yamanashi

Miki KOIZUMI, Kazuko WATANABE, Hiroshi KOBAYASHI

キーワード:不良食品苦情 異物 異臭 山梨県

はじめに

当所は、平成 20 年 10 月に衛生業務課より提示された「不良食品等に係る対応マニュアル」(以下、マニュアル)に基づき、保健所、衛生監視指導センター(現山梨県衛生環境研究所分所)等から依頼のあったものについて、不良原因の解明に務めている。また、分析機器の不足等により、当所では対応できない場合には、他機関の設備を使用、もしくは他機関を紹介することで対応している。

検査依頼の具体的な内容としては、「残留農薬」の他、「異臭の原因物質の同定・定量、異物の原因物質の同定」が多く寄せられている。この「異臭」と「異物混入」については、食品不良に気づきやすく、特に消費者に不快感を与えることから発生が多い事例である。

今回は、平成 20 年～21 年度において、当所で行った「異物混入」及び「異味・異臭」事例について理化学試験結果の詳細を紹介する。

事例及び特徴

事例の一覧を表 1 に示した。これらのうち、冷凍えだまめ、及び袋詰あんこの事例は本県で冷凍いんげんを喫食したことによる健康被害事例(有機リン系農薬・DDVP を検出)及び静岡県において、袋詰あんこよりトルエン・酢酸エチルが検出された事例の発生に伴い、行政側から検査を依頼されたものである。

検査項目については行政側から指定がある場合は、その項目を行った。20 年度においては、中国産冷凍餃子事件の発生を受けて、異味・異臭の苦情の際は残留農薬試験(有機リン系農薬)の依頼数が多かった。

当所の苦情処理の傾向としては、県の特産物のひとつであるミネラルウォーターについてのものが多かった。

*: 現 中北保健福祉事務所

表 1 H20～21年度食品苦情事例

品目	苦情内容	試験項目	原因・結果
ミネラルウォーター	異物	顕微鏡観察 燃焼検査 pH * 規格試験	不明
冷凍えだまめ	異臭・異味	残留農薬 (有機リン系)	不検出
袋詰あんこ	異臭	HS GC/MS 法 (トルエン、酢酸エチル)	不検出
菓子パン (クリーム)	異臭	HS GC/MS 法 (トルエン、酢酸エチル)	1,3-ベンゾジエン (19ppm)
冷凍えび(生)	異臭・異味	残留農薬 ヒルソックス 揮発性窒素 * 添加物	不検出
ミネラルウォーター	混濁(異物)	顕微鏡観察 燃焼検査 pH * 蛍光 X 線分析 規格試験	ミネラル質の析出
ゼリー	異物	異物同定 pH 微生物試験 質量分析 HS GC/MS 法	カビ等不検出 ゴキブリの混入
ミネラルウォーター	異臭	PT GC/MS 法	オクタナール (3.2ppb)

・網掛けを行った品目について、今回詳細を紹介する。

* : 設備の都合上、当所では対応出来なかったため旧山梨県衛生監視指導センター及び山梨県工業技術センターに協力を依頼し、検査を行った試験項目。

検査方法

1. 異物混入事例

異物混入事例においては、顕微鏡観察、及び燃焼検査により、異物が無機物か有機物かの大まかな判断を行った後、機器分析を行う。機器分析としては、無機物の可能性が高い場合は原子吸光光度計、蛍光X線分析、有機物や樹脂等の可能性が高い場合は赤外吸光光度計を使用するが、現在、当所ではいずれも所有していないため、当県工業技術センターに協力を依頼している。

2. 異臭事例

異臭(異味)事例においては、ヘッドスペースGC/MS法による機器分析及び、官能試験を平行して行う。

結果・考察

1. 菓子パン中の異臭事例について

<不良内容>：クリームコロネのクリーム部分より異臭がする。

<試験方法>：ヘッドスペース GC/MS 法

<分析機器および条件>

GC/MS：島津 QP-5000

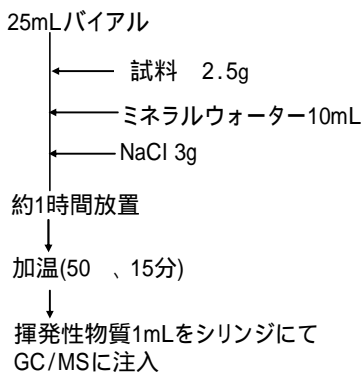
使用カラム：VARIAN WCOT FUSED SILICA 60m
× 0.25mmID DF=1.0 CP-sil 5CB.MS

気化室温度：250

インターフェース：250

昇温：40 (8min) - 10 /min - 140 (5min) - 30
/min - 250 (2min)

<ヘッドスペースGC法前処理工程フロー>



<検査目的>：異臭原因物質の究明

<試験項目>：トルエン、酢酸エチル

<異臭の原因物質>：1,3-ペンタジエン

<詳細>

平成20年12月、富士東部保健所管轄内のパン屋にてクリームコロネを購入したところ、クリーム部

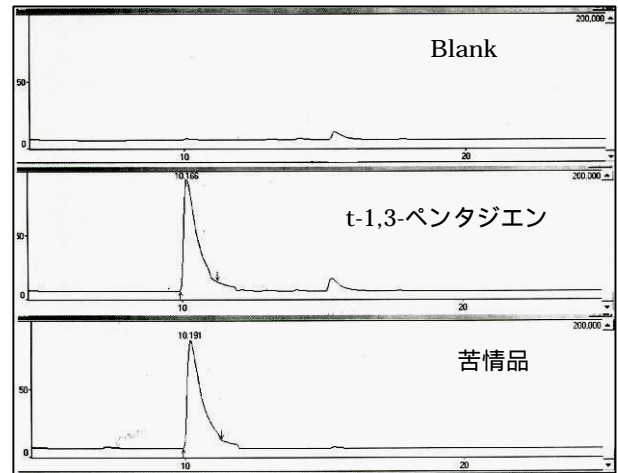


図1 検出ピーク比較

分から薬品(石油)様の異臭がするという苦情であった。石油様臭との指摘から、標準品として有機溶剤のトルエンと酢酸エチルを用いた。いずれも検出されず、トルエン・酢酸エチルとは別のピークが検出された。ライブラリー検索から t-1,3-ペンタジエンと考えられ、t-1,3-ペンタジエンの標準品を用いて再度分析を行った。その結果、19 µg/g の t-1,3-ペンタジエンを確認した(図1)。

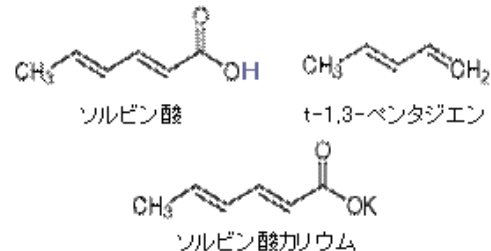


図2 添加物と検出物の構造比較

平成20年11月20日付府食第1264号「添加物評価書ソルビン酸カルシウム」によれば、*Penicillium*属真菌の働きにより、ソルビン酸カルシウムが分解され、t-1,3-ペンタジエンが生成されることが紹介されている¹⁾。この真菌による分解は、25℃で7日間培養した真菌と3日間共存した場合であり、食品の保管状況としては過酷な条件となっている。

苦情品には、食品添加物としてソルビン酸カリウムが使用されており、この t-1,3-ペンタジエンは食品添加物のソルビン酸と一部、構造が類似している(図2)。

このことから、検出した t-1,3-ペンタジエンは、ソルビン酸(ソルビン酸カリウム)に由来するものと考えられた。

苦情品に使用された市販クリームは、開封後4日が経過しており、冷蔵保管していたとのことであった。しかし、立入前に製造者が残りを処分してしまったため、該当品の状態、密封状況や保存温度の適否等は確認で

きず、t-1,3-ペンタジエンの生成条件の究明はできなかった。

また、当所では開封済みの苦情品については微生物検査を基本的に行っていない。また、今回の事例においては試料量が少量であった。そのため、*Penicillium* 属真菌の有無を確認することはできなかった。

2. ミネラルウォーター中の異物について

<不良内容> :ミネラルウォーターが白濁している。

<試験方法> :顕微鏡観察、燃焼試験、蛍光 X 線分析

<試験目的> :異物の同定

<混濁(異物)の原因物質> :Si, Mg 等ミネラル質の析出

<詳細>

平成 21 年 7 月、富士東部保健所管轄内で製造されたミネラルウォーターに懸濁が見られるという苦情が東京都目黒区保健所に寄せられた。目黒区保健所より原因究明の要請があり、苦情品が運び込まれた。白濁を確認したが、結晶などの目視可能な異物は確認できなかった。検体中の水分を取り除いたところ、白い粉末状の異物を確認できた。この粉末を顕微鏡で観察したが、結晶構造を確認することはできなかった。この粉末状異物を葉さじ上に分取し、バーナーで炙ったところ、燃焼や変性は確認できなかった。これらのことから、この粉末状異物は無機物の可能性が高く、ミネラルの析出であると考えられた。

当所は現在、異物の同定に一般的に用いられる FT-IR 及び蛍光 X 線分析装置を所有していないことから、県の機関で蛍光 X 線分析装置を所有・施設使用を受け付けている商工労働部・山梨県工業技術センターに協力を依頼した。

その結果、異物の主要成分は、ケイ素、マグネシウム、カリウム、カルシウムであることがわかった。これにより、白濁の原因である粉末状異物はミネラルが析出したものであると考えられた(図 3)。

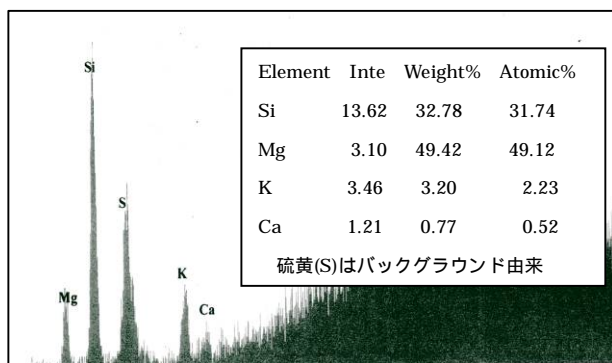


図 3 蛍光 X 線分析結果

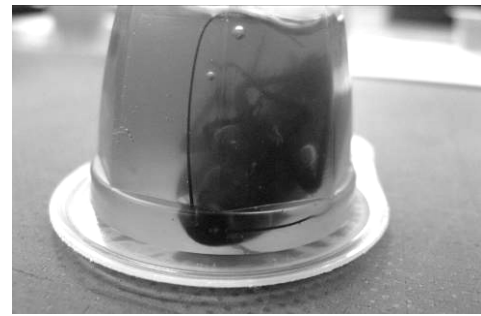


図 4 苦情品(全体)

その他、規格で基準を定めている重金属等の無機物項目(ヒ素、鉛、カドミウム、スズ)について、原子吸光度計にて測定を行ったが、規格基準を超過して検出されたものはなかった。

また、製造者HPを検索し、商品情報を収集したところ、pH7.3という表示がなされていた。しかし、pHを測定したところ9.8とアルカリ性であった。この原因として、製造工程での加熱等により、水中に溶解していた炭酸イオンが逸脱したことが考えられる。その結果、溶存していたケイ酸やマグネシウムが結合、結晶化し、析出したと考えられた。

3. ゼリー中の異物について

<苦情内容> :一口サイズのカップゼリー(未開封)中にゴキブリ様の虫が入っている。

<試料> :一口サイズカップゼリー

<検査目的> :異物の混入工程の究明

<検査方法> :目視観察、カタラーゼ試験、微生物試験、LC/MS/MSを用いた質量分析、pH測定、ヘッドスペースGC/MS法

<分析機器および条件>

[相同試験]

LC/MS/MS : Waters alliance2695/Quattro Micro API (MS/MS部分を質量分析に使用)

[異臭試験]

GC/MS : 島津 QP-5000

カラム(揮発性炭化水素分析):

VARIAN WCOT FUSED SILICA

60m × 0.25mm I.D. DF=1.0 CP-sil 5CB.MS

カラム(揮発性窒素分析):

GL サイエンス InertCap for Amines

15m × 0.32mm I.D.

気化室温度: 250

インターフェース: 250

昇温: 40 (8min) - 10 /min - 140 (5min) - 30 /min - 250 (2min)

<詳細>

異物を取り出したところ、クロゴキブリ(成虫、雌、体長32mm)であった(図 4)。

頭部に 3mm 程度の裂傷、及びカップとシートのシール部分に右側触覚が巻き込まれて損傷している他に体の欠損は見られなかった。また、苦情品は同ロット品と比較し、色が濃く、気泡が目立った。さらに、開封すると腐敗もしくは発酵と思われる異臭があった。

異物混入工程の究明のため、まず、苦情品が未開封であり、内容物のゼリーが同一のものであることを確認することとした。

両品には、容器とフィルムシート(蓋)の接着面に特徴的な斑点模様が見られた。斑点模様の形状は一致しており(図5)、開封するとこの模様は失われてしまう。また、接着強度も同一ロット品と比較して差が見られなかった。微生物試験も規格基準を満たしており、未開封品であると判断した。

内容物について、LC/MS/MSを用いた質量分析を行い、両品で非常に類似した結果が得られた(図6)。さらに、pHを測定したところ、いずれも3.6であった。これにより、ゼリーが同一のものであることを確認し、混入は製造工程上で起こったと判断した。

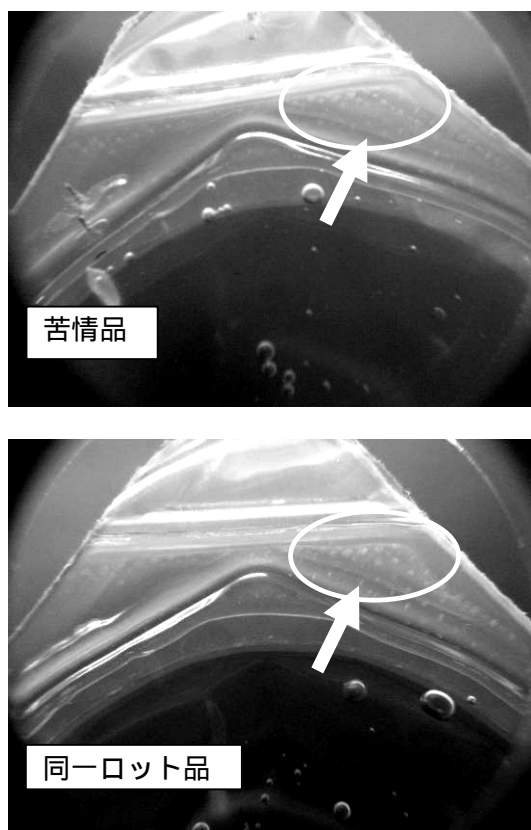


図5 接着部分比較(10倍拡大)

さらに、ゴキブリの腹部を開き、カタラーゼ試験を行ったところ、反応が見られなかった。

このことから、内部まで加熱された状態であり、ゼリー充填直前に混入したものと断定した。

最後に、異臭の原因を調査するため、ヘッドスペースGC/MS法にて分析を行ったが、揮発性炭化水素、

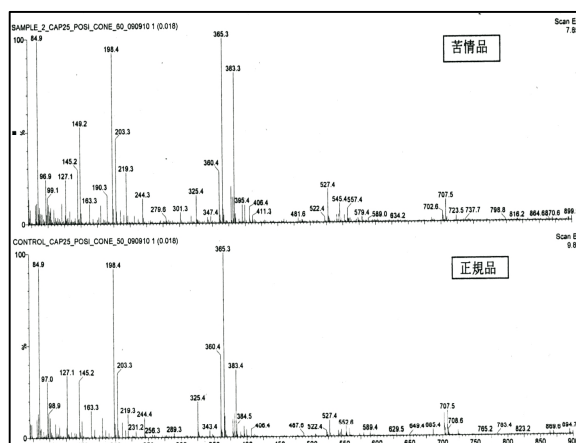


図6 苦情品、同一ロット品の質量比較

揮発性窒素化合物及びゴキブリ混入の際に検出されるといわれるフェノール類は、いずれの条件においても、ピークが検出されず、異臭の原因は特定できなかった。衛生害虫の担当者からゴキブリ自体に臭いがあることを示唆されたが、その臭い成分には不明な点が多く、標準品も存在しないため、同定試験を行うことができなかった。

4. ミネラルウォーター中の異臭について

<不良内容>：ミネラルウォーター中よりかんきつ類様の異臭がする。

<試験方法>：パージトラップGC/MS法

<分析機器および条件>

パージトラップ：TEKMER4000J

GC/MS：島津QP-5000

使用カラム：GLサイエンス TC-WAX

60m × 0.25mmID DF=0.25

気化室温度：250

インターフェース：250

昇温：40 (8min) - 10 /min - 140 (5min) - 30 /min - 250 (2min)

<詳細>

平成22年2月、富士東部保健所管轄内で製造されたミネラルウォーターより、かんきつ類様の異臭がするとの苦情が東京都千代田区保健所に寄せられた。千代田区保健所より原因究明の要請があり、苦情品が運び込まれた。苦情品はすでに開封済みであったことから、微生物試験は行わなかった。

試験員3名で官能試験を行ったところ、かんきつ類もしくはスポーツ飲料様の異臭を確認した。比較対象品として官能試験を行った生産工場内保管の同ロット品については、官能試験は陰性であった。

当所では、異臭試験の際は、ヘッドスペースGC/MS法を用いているため、この苦情品においても同様の試験を行った。かんきつ類様の異臭ということで、標準品

としてリモネン、シトラールを用いた。結果、ヘッドスペース法では苦情品に特異のピークを確認することができなかった。

原因物質の濃度がヘッドスペース法では確認できない程低い可能性が考えられたため、注入法をパーティラップ法に変更し、再度、分析を行ったところ、比較対象品には見られないピークが確認された(図7)。ライブラリ検索により、このピークはオクタナールと推測され、オクタナール標準品を用いてオクタナールであることを確認した。

検出濃度は、3.2ppbと非常に低かったが、この濃度は物質によっては官能できる濃度である²⁾。

オクタナールは香料としてオレンジ、レモンの人工精油やジャスミン、バラなどの調合香料として使用されているものであり、この苦情における異臭の原因物質であると考えられた。また、今回検出された濃度では健康被害の危険性はなかった。

工場に保管されていた同ロット品からはオクタナールは検出されず、工場から出荷された後、保管工程における移り香が異臭の原因であると考えられた。

まとめ

クリームコロネの事例について、原因物質を特定することができた。しかし、その発生原因は添加物由来が考えられたが究明するには至らなかった。また、今回は検体量が少なく、検査を行えない項目もあった。今後、同様の事例が発生した場合、検体量の確保等が課題となると考えられる。

ミネラルウォーターの事例について、マニュアル提示以前は、分析機器の不足により、今回のような目視が容易な固体異物の同定は燃焼検査法により臭気、溶融状態、炭化状態等を確認する程度であった。今回のように、他部機関の設備使用を行うことができたことは原因究明に役立った。

ゴキブリ混入事例では、ゴキブリがそのままの形で混入していたため、異物の同定は容易であった。また、異臭についてもゴキブリの体臭であると結論付けることができた。しかし、粉碎された状態のものや体液だけが混入し、異物混入ではなく異臭としての苦情を受けた場合、異臭の原因がゴキブリの混入であると特定することは、非常に困難であることが判明した。異臭についての原因物質究明の分析法は今後の検討課題であると考えられる。

ミネラルウォーターの異臭の事例では、通常行っているヘッドスペース法では検査が困難であった。異臭の原因物質によっては、濃度が低い場合でも健康被害や消費者に不快感を与える可能性があるため、より低濃度の

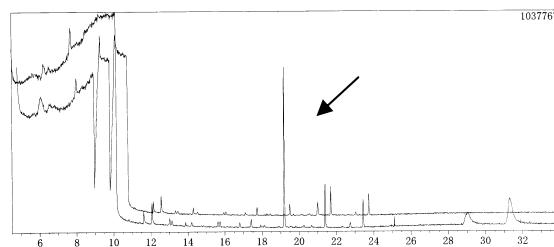


図7 オクタナールの検出ピーク

分析に対応する必要があることが確認された。

苦情原因の究明は未知物質の同定であることから、原因物質の特定が困難であることが多い。今後、データの蓄積等がより、重要となると考えられる。

謝辞

設備使用にご協力いただいた山梨県工業技術センターの担当者の方々に深謝いたします。

参考文献

- 1) : Deuel HJJr, Calbert CE, Anisfeld L, Mckeehan H, Blunden HD. Sorbic Acid as a Fungistat Agent for Foods, ,Metabolism of a -Unsaturated Fatty Acids with Emphasis on Sorbic Acid. Food Res(1954)19:13-19
- 2) : 水中化学物質のにおいと味に関する閾値、西田耕之助、遠藤淳、北川雅之、樋口能士、樋口隆哉 用水と廃水(1995)第37巻2号