

大阪市における食品の異物・苦情事例 —平成20年度—

尾崎麻子、仲谷正、角谷直哉、大垣寿美子

Case Studies on Complaints against Food in Osaka City, Apr.2008 – Mar.2009

Asako OZAKI, Tadashi NAKATANI, Naoya KAKUTANI and Sumiko OHGAKI

Abstract

Case studies on complaints against food in Osaka City in 2008 were summarized as follows: 1. Foreign substance found in whisky turned out to be the lees of whisky. 2. Foreign substance found in coconut cracker turned out to be polyester fiber. 3. Foreign substance found in powdered milk turned out to be scorched powdered milk. 4. Japanese hydrangea which was suspected to cause food poisoning contained $28.5 \mu\text{g/g}$ of cyanide. 5. Mamedaifuku (soft rice cake stuffed with bean jam) which was suspected to cause food poisoning contained $0.11 \mu\text{g/g}$ of ethyl acetate.

Key words: complaint, foreign substance, whisky, polyester, powder milk, Japanese hydrangea, cyanide, ethyl acetate, toluene

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20年度に検査した食品の異物・苦情の総件数は35件であり、異物が54%を占め最も多く、ついで異味、異臭、変色等の苦情が17%、食中毒の疑いのため原因調査が17%、その他が12%であった。本報では昨年に引き続き[1]、今後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) ウイスキーの異物

(1) 事件の概要

ウイスキーを飲んでいたところ、瓶の中に茶色の異物を発見した。

(2) 試料

苦情品のウイスキー。

(3) 方法及び結果

異物の大きさは微細なものから数ミリのものまで様々であり(写真1)、ピンセットでつかむとろく崩れた。

フロログルシン反応を行ったところ着色は認められず、木材成分であるリグニンの存在は認められなかった。

異物にプラチナコーティングを施し、エネルギー分散型蛍光X線分析装置による元素分析を行ったところ、試料の部位によって多少の差が見られたが、Ca、Al、Mg、Si及びKが検出された(図1)。これらはウイスキーの原料である大麦に含まれる元素である。なお、2keV付近を頂点とするバックグラウンドは有機物によるものであり、その山の大きさから本試料の主体は有機物であると考えられる。

異物に含まれる脂肪酸の分析を行った。Folchらの方法[2]により、異物から脂肪を抽出した。まず、異物4.0mgにクロロホルム-メタノール混液(2:1)3mLを加えてホモジナイズした。蒸留水0.3mLを加えて穏やかに振とうし、水層を除去する作業を2回繰り返し、残ったクロロホルム層を濃縮・乾固したのち少量のヘキサンを

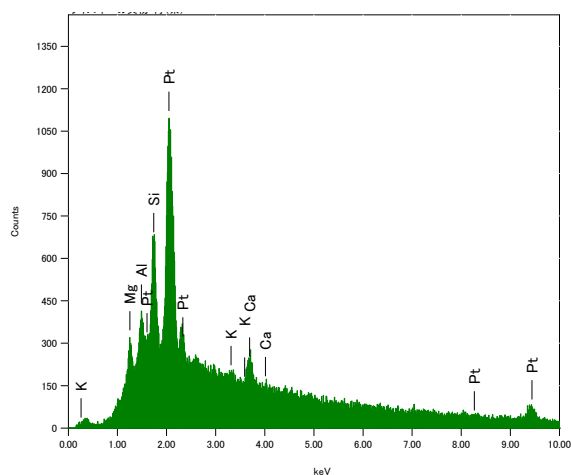


図1 ウイスキーの異物の蛍光X線図

(Ptは測定時に施したプラチナコーティングによる)

加え、無水硫酸ナトリウムを加えて脱水した。5%無水塩酸メタノール溶液1mLを加え100℃で3時間加熱してメチル化を行った。ヘキサン10mLを加え、振とうしたのちヘキサン層を分取した。蒸留水を2mL加えて振とうし、水層を除去する作業を2回繰り返した。その際、除去した水層が中性になったことを確認した。ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムを加えて脱水し、GC-FID用の試料とした。

GC-FID条件

カラム: DB-WAX (30m × 0.25mm、膜厚0.25 μm)、
 注入口温度: 230℃、
 検出器温度: 250℃、スプリットレス、
 キャリアガス(He)流量: 1mL/min、
 カラム温度: 120℃(1min) $\xrightarrow{3^\circ\text{C}/\text{min}}$ 160℃
 $\xrightarrow{2^\circ\text{C}/\text{min}}$ 240℃(5min) $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250℃(2min)

その結果、異物4mg中約2mgが脂肪酸であり、主たる脂肪酸はパルミチン酸、ステアリン酸やオレイン酸等の高級脂肪酸であった。これらはウイスキーの原料である大麦に含まれる脂肪酸である。

(4) 考察

ウイスキーには澱(おり)が生成することが知られている[3]。これは原酒や樽の成分である高級脂肪酸とカルシウム等のミネラルが結合して不溶性の脂肪酸塩となり沈殿するものである。本試料からCaをはじめとする元素が検出されたことや、試料の約半分をパルミチン酸等の高級脂肪酸が占めていたことから、本試料はウイスキーの澱である可能性が高い。

2) ココナツクラッカーの異物

(1) 事件の概要

ココナツクラッカーを口にした時に違和感を感じ、見るとココナツクラッカー内部から繊維状の異物が出て

いた(写真2)。喫食者に健康被害は無かったが、繊維状異物が何か、どのように混入したかを知りたいという要望があり検査を行った。

(2) 試料

ココナツクラッカー(中国製)から見つかった異物。ココナツクラッカーの生地積層工程から焼成工程の間のベルトコンベアに使用されている縫い糸(写真3)が、当該異物と類似しており対照品として異物との比較を行った。

(3) 方法

異物は繊維状異物で、ココナツクラッカーの中に練り込まれており(写真2)、割れた箇所から約15 mmの異物が確認できた。ココナツクラッカーを少しずつ砕いて異物を取り出すと、全長は35 mmであった。

① 繊維の鑑別試験

繊維の鑑別には繊維鑑別用インディケーターのカヤステインQ(日本化薬製)を用いた。1gのカヤステインQを約60℃の精製水100mLに溶かして試料を投入し、さらに加熱して5分間煮沸した。その後速やかに水洗し、乾燥させ、実体顕微鏡で観察した。

② 熱分解ガスクロマトグラフ(熱分解GC)による分析

熱分解GCによる材質判別を行った。

熱分解条件

温度: 590℃、分解時間: 5秒

GC-FID条件

カラム: HP-1 (30m × 0.25mm、膜厚0.25 μm)、
 注入口温度: 200℃、
 カラム温度: 50℃(1min) $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$ 250℃(5min)、
 検出器温度: 280℃

(4) 結果及び考察

① 繊維の鑑別試験結果

カヤステインQにより繊維は固有の色に染色される。例えば、ポリエステルは黄色、綿は青色、アクリルは赤色に染色され、色相表から繊維の種類が特定できる。異物は写真4に示すように黄色に染色された。カヤステインQの色相表から黄色に染色された繊維はポリエステル繊維であると考えられた。黒色部分はココナツクラッカーが異物に付着したまま染色されたと考えられる。

対照品は、黄色と青色に染色された繊維が観察され、黄色はポリエステル、青色は綿であると考えられた(写真4下段)。対照品の紡がれ方は一様ではなく、写真左にあるように綿だけで紡がれた部分と、綿とポリエステルが混紡されている部分があることがうかがえた。

写真4右下の繊維をほぐして異物と比較すると、色相は同じ黄色であり両繊維ともポリエステルであるが、紡がれている繊維数を比べると、異物は対照品に比べ倍以上多いことが分かった。

②熱分解GCによる分析

異物およびポリエステル標準品のパイログラムを図2に示した。異物のピークパターンは標準品と一致し、熱分解GCの結果からも異物の材質はポリエステルであることが確認された。

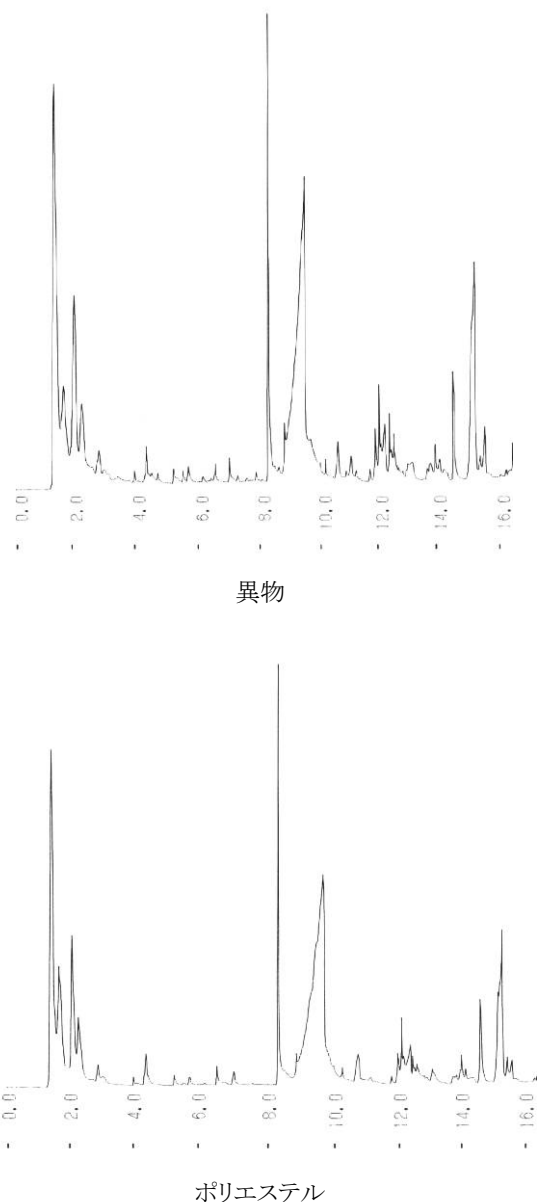


図2 ココナツクラッカーの異物および標準品のパイログラム

なお対照品のピークパターンもポリエステルと同じであり、対照品にもポリエステルが含まれていることも確認できた。

以上の結果から、ココナツクラッカー中の異物はポリエステル繊維であり、対照品は綿とポリエステルの混

紡であることが分かった。対照品にもポリエステル繊維が紡がれているため、ほどけた繊維がココナツクラッカーに混入することも考えられるが、紡がれている繊維数から考えるとその可能性は低いと考えられ、対照品はココナツクラッカー中の異物とは異なると考えられた。

3) 粉ミルクの異物

(1) 事件の概要

缶入り粉ミルクを用いて調製した乳液を乳児に飲ませようとしたところ、乳液の表面に数十個の黒色粒状異物を発見した。

(2) 試料

苦情品の異物および乳液を調製した粉ミルク。

(3) 方法および結果

異物を実体顕微鏡下で観察したところ、それぞれの黒色粒状異物の大きさは1mm前後であり、丸い小さな粒子が集まってできたもののように見受けられた(写真5上段)。それぞれの粒子は薄い茶色のものから黒いものまでであった。当該の粉ミルクを実体顕微鏡下で観察したところ、異物と同様に球形であった(写真5下段)。

異物及び当該粉ミルクにプラチナコーティングを施し、エネルギー分散型蛍光X線分析装置による元素分析を行ったところ、いずれにおいてもAl, K, Ca, Cl、及びNaが検出された。これらは調製粉乳に含まれる元素である。

(4) 考察

過去に似た事例が報告されている[3]。調製粉乳から黒い粒子が発見され、調製粉乳の製造工程中(主に噴霧乾燥工程)に噴霧乾燥器の器壁及びノズルに付着した粉末が長時間高熱にさらされて褐色化したもの(「焦粉」)であるとされた。通常焦粉は、乳黄色をしているが、さらに加熱が進むとキツネ色→茶色→黒色と変化すると報告されている。

本件については異物の試料量が極めて少ないことから、これ以上の定性・定量試験の実施は難しいが、異物は薄い茶色～黒色をしており、当該粉ミルクと検出された元素も共通していたことから、上記の報告事例と同様に粉ミルクが褐色化したものと推測される。

4) アジサイの葉の喫食による食中毒事例

(1) 事件の概要

大阪市内の飲食店で、料理に添えられていた装飾用のアジサイの葉を喫食した1名が喫食40分後から嘔吐、顔面紅潮などの症状を呈した。医師の診断により、アジサイの葉に含有する青酸配糖体から生じた青酸(シアン)が原因物質ではないかという疑いが持たれた

ため、アジサイの葉中に含有する青酸配糖体から生じる青酸量の測定を行った。

(2) 試料

飲食品従業員の自宅周辺に生えていたアジサイの葉(料理に添えられていた葉と同様なもの)、および対照品として当研究所敷地内に生えていたアジサイの葉をそれぞれ採取して用いた。

(3) 方法

定量試験には食品衛生検査指針に記載されている公定法の改良法[4]を、定性試験には和光純薬工業製の排水・空気試験用簡易測定キット(シアン-テストワコー)を用いた。

①公定法の改良法

ブレンダーで粉碎した試料20gにクエン酸緩衝液(pH 5.9) 150mLを加えホモジナイズし、密栓して振り混ぜ、30°Cで4時間放置した後、蒸留水50 mLを加え、水蒸気蒸留を行った。1%水酸化カリウム溶液5 mLを入れた三角フラスコを受器として、留液が150 mLとなるまで蒸留し、捕集した留液に指示薬p-ジメチルアミノベンジリデンローダニン溶液0.5 mLを加え、0.01 mol/L硝酸銀溶液で滴定してシアン含量を求めた。滴定の終点は硝酸銀溶液が濁るまで(黄色が赤色になるまで)行った。

添加回収試験は対照品にシアン 1mgを添加し事故品と併行して上記の操作を行った。また定量下限値は併行して行った空試験の結果より計算した。

計算方法(注1): 試料中のシアン含量 ($\mu\text{g/g}$) = [試料に対する0.01 mol/L硝酸銀溶液滴定量 (mL) - 空試験に対する0.01 mol/L硝酸銀溶液滴定量 (mL)] \times 0.5204 mg(注2) \div 試料採取量 (g) \times 1000

(注1) 定量下限値は空試験に対する0.01 mol/L硝酸銀溶液滴定量の値のみで計算した。

(注2) 0.01 mol/L硝酸銀溶液 1 mLはシアン0.5204 mgに相当する

②簡易キット法

ブレンダーで粉碎した試料2 gにクエン酸緩衝液10mLを加え、混和し、30°Cで4時間放置した後、遠心分離を行った。上清5 mLをキット添付の試験管に採取し、前処理剤で酸化性物質を分解後、中和剤を加えて密栓し、振り混ぜ中和剤を崩壊する。この際、試料溶液中からシアン化水素が発生する。次に切り目の入ったゴム栓に試験紙をはさみ、試験紙に発色試液1滴を落とし、余分な水分は軽く振り落とした後、試料溶液の入った試験管のゴム栓をはずし、代わりに試験紙付ゴム栓をすばやくはめこんだ。10分間放置後、変化した色調を添付の色調表と比較して、試料溶液のシアン含量を算出した。

計算方法: 試料中のシアン含量($\mu\text{g/g}$) = 試料溶液のシアン含量(ppm) \times 5 (試料溶液, mL) \div 試料溶

液5mLあたりの試料量(g)

(4) 結果及び考察

公定法の改良法による定量下限値は $1.3\mu\text{g/g}$ であり、添加回収試験結果は80.7%と良好であった。この結果、各試料中のシアン含量は事故品で $28.5\mu\text{g/g}$ 、対照品で定量下限値レベルであった。写真6は簡易キット法による定性試験結果を示したものであり、試験紙の色調より計算された各試料中のシアン含量は事故品で約 $10\mu\text{g/g}$ 、対照品で約 $2.5\mu\text{g/g}$ であった。

シアン化カリウムの最小中毒量は 14mg/kg とされており[5]、日本人成人の体重を 50kg とした場合、ヒト一人あたりのシアン化カリウムによる最小中毒量は 700mg と計算される。これをシアンのみの量で考えると 280mg となる。料理の添物として使用されたアジサイの葉は2枚であり、葉の平均重量が 1.4g であったため、定量試験の結果を基に、中毒患者が葉を全部食したとして計算したシアンの摂取量は約 0.08mg ($80\mu\text{g}$)となった。この量はシアンの最小中毒量に比べ極めて少ない量であった。

1920年にアメリカで馬および牛のアジサイ中毒の報告[6]があることから、アジサイが中毒を起こすことは確かだと思われるが、最近、その原因物質が青酸配糖体ではないかもしれないという意見もある[7]。もし今回の中毒原因がアジサイの葉由来のシアンであれば新たな知見となるが、原因物質の特定には慎重を要し、さらなる調査が必要である。

5) 豆大福のトルエン及び酢酸エチル

(1) 事件の概要

パック入り豆大福を喫食したところ、約1時間後に嘔吐した。喫食したときに豆に違和感があったが異常な臭いはなかったということであった。スーパーへの聞き取り調査によると、同日には25パックが販売されているが、同様の苦情はなかった。検体量が少なく農薬の分析が不可能であったことや、この時期に中国製あんを喫食して体調不良を訴えた事例が国内で数件起り、トルエンと酢酸エチルが検出されていることから、これら化合物の測定を行った。

(2) 試料

苦情品のパック入り豆大福。当該品は製造後冷凍され、解凍後に出荷されたものである。

(3) 方法

豆大福に使用されているあんを20mLのヘッドスペースバイアルに約2g精秤し(n=2)、ミネラルウォーター5 mLを正確に加え、内標準物質としてフルオロベンゼン($10\mu\text{g/mL}$) $5\mu\text{L}$ を添加して直ちに密栓した。軽く振り混ぜたのち、ヘッドスペースGC/MSで測定を行った。

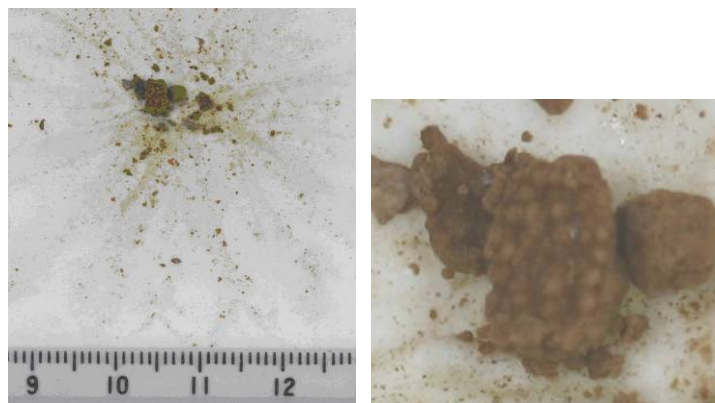


写真1 ウイスキーの異物 (右:拡大したもの)

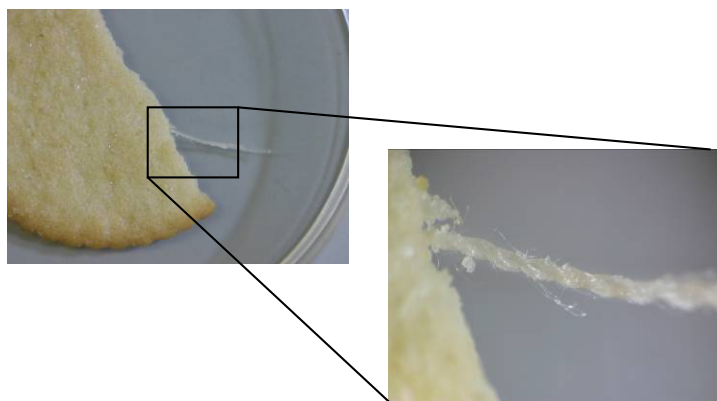


写真2 ココナッツクラッカーの異物

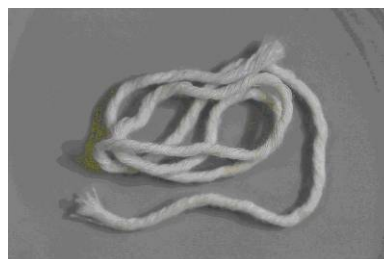
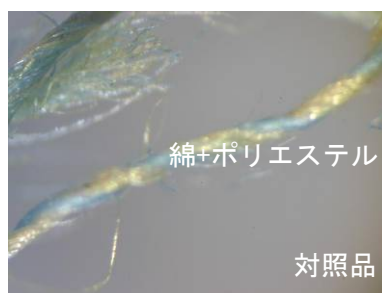
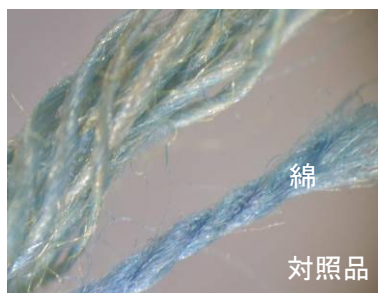


写真3 製造工場のベルトコンベアに使用されている縫い糸(対照品)



写真4 カヤステイン Q を用いて染色した異物および対照品の顕微鏡写真



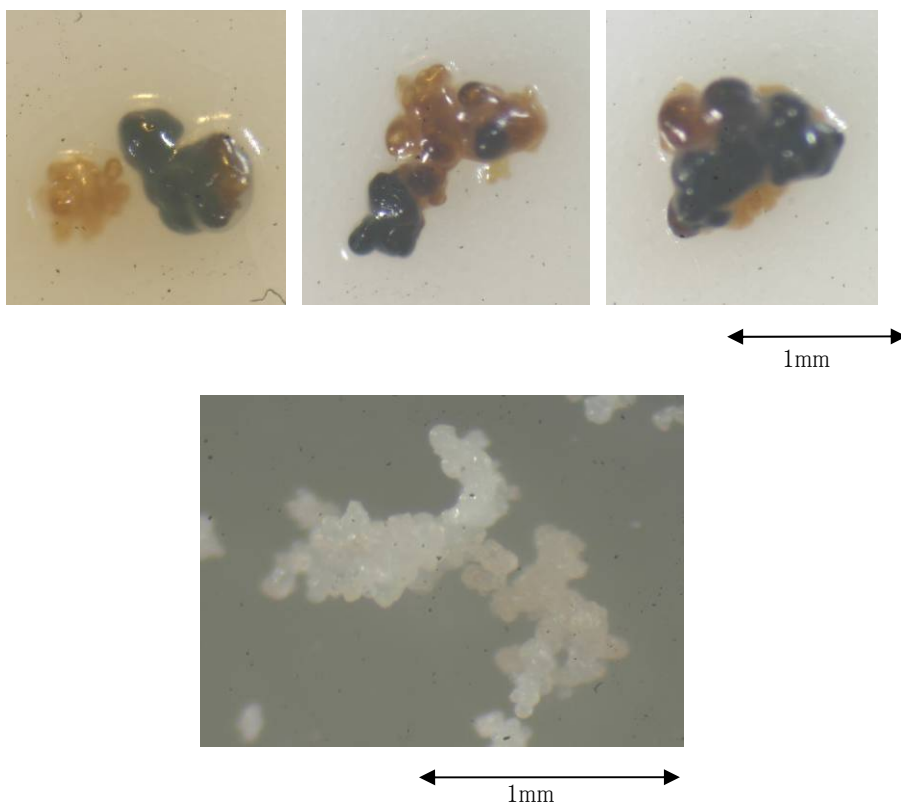


写真5 粉ミルクの異物(上)及び当該の粉ミルク(下)

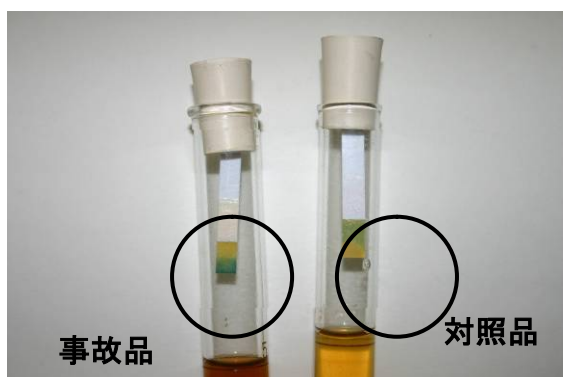


写真6 簡易キット法による事故品及び対照品のシアン定性試験結果
(シアン化水素により試験紙が青色に変化する)

標準溶液の調製は、酢酸エチル及びトルエンのアセトン溶液(1000 $\mu\text{g/mL}$)をそれぞれ作成し、2~100 $\mu\text{g/mL}$ となるようアセトンで段階的に希釈して混合標準溶液とした。ヘッドスペースバイアルに、酢酸エチル及びトルエンが検出されないことを確認したあん(北海道産の小豆を調理したもの)を各2g精秤し、ミネラルウォーター5mLを加えたのち、混合標準溶液をそれぞれ5 μL 及び内標準溶液5 μL を加えて直ちに密栓し、軽く振り混ぜたものをヘッドスペースGC/MSで測定した。

ヘッドスペース条件

オープン:60 $^{\circ}\text{C}$ 、サンプルループ:150 $^{\circ}\text{C}$ 、
トランスファライン:180 $^{\circ}\text{C}$ 、バイアル平衡時間:7分

GC/MS条件

カラム:DB-624(30m \times 0.32mm、膜厚1.8 μm)、
注入口温度:250 $^{\circ}\text{C}$ 、スプリット比:25:1、
ヘリウム流量:1.5mL、
カラム温度:50 $^{\circ}\text{C}$ (1min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 90 $^{\circ}\text{C}$
 $\xrightarrow{20^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 210 $^{\circ}\text{C}$ 、
定量(定性)イオン:酢酸エチル 61(43)、トルエン 92(91)、フルオロベンゼン 96(70)

試料中の酢酸エチル及びトルエン濃度は次式により求めた。

試料中濃度($\mu\text{g/g}$) = 試料溶液中濃度($\mu\text{g/mL}$) \times
ミネラルウォーター量(5mL) / 採取量(g)

(4) 結果及び考察

酢酸エチル及びトルエンの検出下限値はそれぞれ0.05 $\mu\text{g/g}$ 及び0.005 $\mu\text{g/g}$ であった。トルエンは苦情品のあんからは検出されなかった。酢酸エチルの濃度を2回測定した結果0.121、0.106 $\mu\text{g/g}$ (平均0.11 $\mu\text{g/g}$)であった。

酢酸エチルが原因で口のしびれを起こしたと考えられる有症事例が報告されており、ぬれせんべいに付着していた酵母が酢酸エチルを産生したとされている[8]。ただし、濃度については記述されていない。酢酸エチルは経口摂取により頭痛、眠気を起こすことがあるが、喫食時に異常な臭いがなかったことから、嘔吐の原因

があんから検出された酢酸エチルである可能性は低いと考えられた。

Ⅲ まとめ

平成20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. ウイスキーの異物はウイスキーの澱であると推定された。
2. ココナツクラッカーの異物はポリエステル繊維であったが、由来については特定できなかった。
3. 粉ミルクの異物は粉ミルクが褐色化したものと推定された。
4. 食中毒の原因となったと思われるアジサイの葉からシアンが $28.5 \mu\text{g/g}$ 検出された。
5. 食中毒を引き起こした疑いのあった豆大福の酢酸エチル及びトルエンを測定したところ、あんから酢酸エチルが $0.11 \mu\text{g/g}$ 検出された。

平成20年は、中国製冷凍餃子事件、事故米不正転売事件、メラミンによる乳製品汚染事件などの食の安全・安心を揺るがす事件が次々に起きた年であった。市民の食品の安全性に対する不安や不信が大きくなったために、例年に比べて食中毒の疑いのための原因調査の比率が高くなった。豆大福の酢酸エチル及びトルエンは食中毒の疑いのために実施した試験のうちの1事例である。

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) 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) Folch J, Lees M, Sloane-Stanley G H. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. J. Biol. Chem. 1957; 226: 497-509.
- 3) 東京都健康安全研究センター, 食品の苦情Q&A, <http://www2.tokyo-eiken.go.jp/Foodqa/>, (2009/7/30).
- 4) 社団法人日本食品衛生協会. 食品衛生検査指針理化学編. 東京: 東京官書普及; 2005. p707-710.
- 5) 医薬品情報21, <http://www.drugsinfo.jp/2007/08/17-163800>, (2009/7/30).
- 6) Bruce E A. Hydrangea poisoning. J. Am. Vet. Med. Assoc. 1920; 58: 313-315
- 7) 独立行政法人農業・食品産業技術総合研究機構動物衛生研究所, アジサイ, <http://ss.niah.affrc.go.jp/disease/poisoning/plants/hydrangea080707.html>, (2009/7/30).
- 8) 牛山博文, 観公子, 新藤哲也, 斉藤和夫. 化学物質及び自然毒による食中毒等事件例(第20報). 東京都健康安全研究センター研究年報 2003; 54:214-219.