

食品中の異物に関する苦情相談事例（平成 27～30 年度）

戸渡寛法・宮崎悦子

福岡市保健環境研究所保健科学課

Case Studies on Complaints against Foreign Objects in Food
(Apr.2015 – Mar.2019)

Hironori TOWATARI and Etsuko MIYAZAKI

Health Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

要約

平成 27～30 年度の 4 年間に、福岡市内の保健所に持ち込まれた食品に関する苦情相談のうち 53 件について分析を行った。そのうち最も事例数が多かった異物に関する事例のうち 5 事例を報告する。事例(1)辛子明太子に混入したプラスチック様異物では、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)による元素組成分析結果等から、ソーダ石灰ガラス片であると推察された。事例(2)おにぎりに混入した金属異物では、EDS による元素組成分析結果等から、歯科治療用の金属製詰め物であると推察された。事例(3)チャーハンに混入したヒトの爪様物質では、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による赤外吸収スペクトル分析結果等から、カニの筋であると推察された。事例(4)黒大豆に混入したゴム状異物では、FT-IR による赤外吸収スペクトル分析結果やヨウ素でんぷん反応の結果等から、でんぷんを主成分とする物質であると推察された。事例(5)こんにやくに付着したカビ様異物では、走査型電子顕微鏡(SEM)による検鏡や EDS による元素組成分析結果等から、水酸化カルシウムが析出したものと推察された。

Key Words : 食品 food, 苦情 complaints, 異物 foreign objects, 顕微鏡 microscope, フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) Fourier transform infrared spectrometer, エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) energy dispersive X-ray spectrometer

1 はじめに

福岡市保健環境研究所では、市内の各区保健福祉センター衛生課（以下、「保健所」とする。）に寄せられる食品に関する苦情相談の解決のための分析を行っている。平成 27～30 年度の 4 年間における理化学分野の依頼件数は、それぞれ 21 件、10 件、11 件、12 件であった。相談内容別の事例数は、異物に関するものが最も多く 36 件（67%）、次いで異味異臭に関するものが 12 件（22%）、体調不良となったものが 4 件（7%）、食品添加物に関するものが 2 件（4%）であった（図 1）。

異物の分析結果は、食品由来と推察される物が 14 件（39%）、樹脂片が 7 件（19%）、金属片が 5 件（14%）、カビ等の細菌性異物が 3 件（8%）、ガラス片が 2 件（6%）、虫が 2 件（6%）、その他が 3 件（8%）であった（図 2）。その他の内訳は毛、歯、炭が各 1 件であった。本報では、異物混入に関する事例のうち 5 件を紹介する。

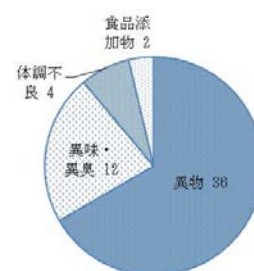


図 1 相談内容別事例数（平成 27～30 年度）

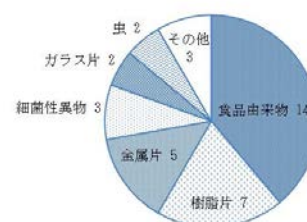


図 2 異物の分析結果別事例数（平成 27～30 年度）

2 使用機器

実体顕微鏡：ニコン製 SMZ-10A

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)：島津製作所製 IRAffinity-1S

走査型電子顕微鏡 (SEM)：日本電子製 JSM-6510

エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS)：日本電子製 JED-2300

3 事例

3.1 辛子明太子に混入したプラスチック様異物の事例

3.1.1 相談内容

友人からもらった辛子明太子を開封し喫食した。硬い感触のものがあったため吐き出したところ、プラスチック片のような異物であった。

3.1.2 試料

無色透明な異物 (約 4 mm) (図 3)。

3.1.3 分析方法及び結果

実体顕微鏡により異物の外観を観察したところ、対照品として用意したガラス製試験管の破片と類似していた。EDS による元素組成分析の結果、異物は酸素 58%、ケイ素 24%、ナトリウム 14%、カルシウム 2%の組成であった (図 4)。

3.1.4 考察

外観及び元素組成分析の結果から、異物はプラスチック片ではなくガラス片と考えられ、ナトリウム及びカルシウムを含む組成であることから、ソーダ石灰ガラスと推察された。

ソーダ石灰ガラスは、板ガラスやガラス瓶などに広く利用されているガラスである。二酸化ケイ素を主成分とするガラスには、ソーダ石灰ガラスの他にも、石英ガラス、ほうけい酸ガラス、鉛ガラス等の種類があり、それぞれ製造時に添加される元素が異なる。石英ガラスは、二酸化ケイ素の純度が非常に高く、透明性に優れるガラスである。ほうけい酸ガラスは、ホウ素やナトリウム、アルミニウムが含まれており、熱や衝撃に強く、台所用品や理化学器具などに利用されている。鉛ガラスは、鉛が含まれていることから放射線遮蔽用のガラスに利用されるほか、クリスタルガラスとして装飾食器や工芸品等にも利用される。ガラスの種類を特定することにより、異物の混入経路を絞り込むことができる場合もある。

なお、本事例では保健所により製造所が調査され、原料卵、工場内設備、使用器具、従業者による持込等の観点から混入経路が検討されたが、特定には至らなかった。



図 3 辛子明太子に混入した異物

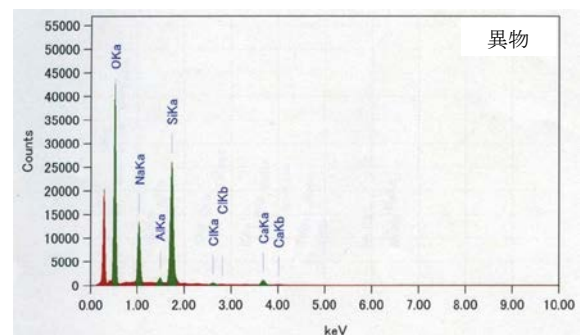


図 4 辛子明太子に混入した異物の EDS 測定結果

3.2 おにぎりに混入した金属異物の事例

3.2.1 相談内容

購入したかしわおにぎりを喫食した。硬い感触のものがあったため吐き出したところ、金属製の歯の詰め物のような異物であった。自身の銀歯を確認したが異常はなかった。

3.2.2 試料

銀色、硬質、平面状で中心にくぼみのある異物 (約 1 cm) (図 5)。

3.2.3 分析方法及び結果

実体顕微鏡により外観を観察したところ、異物の凹面は滑らかな光沢のある質感であり、凸面はザラザラとした荒い質感であった (図 6)。EDS による元素組成分析の結果、金 11%、パラジウム 19%、銀 52%、銅 8%の組成で検出された (図 7)。

3.2.4 考察

外観及び元素組成から、異物は歯科治療用の金属製詰め物 (インレー) であると推察された。日本工業規格 JIS T 6106 によると、歯科鑄造用金銀パラジウム合金の化学成分の規格として、「金の含有量が 12%以上、パラジウムの含有量が 20%以上、銀の含有量が 40%以上」と定められており、EDS により測定された異物の元素組成比率は規格値とおおむね一致していた。

合金には様々な元素組成のものがあるが、組成の規格が定められている場合もある。本事例のように、形状が

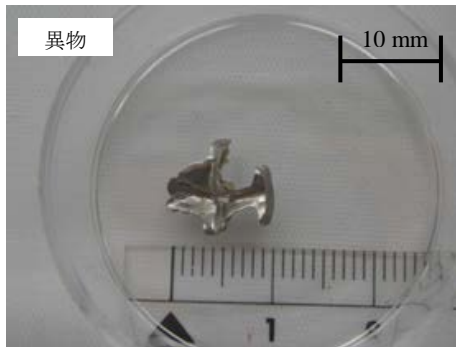


図5 おにぎりに混入した異物の写真

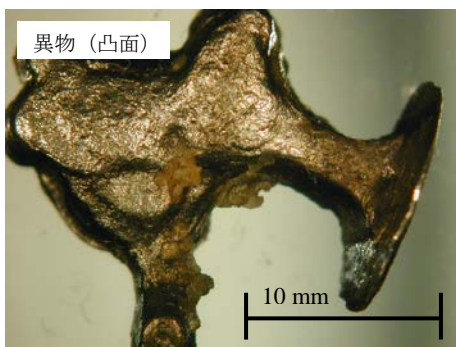
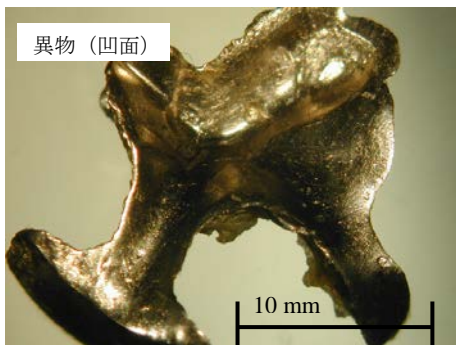
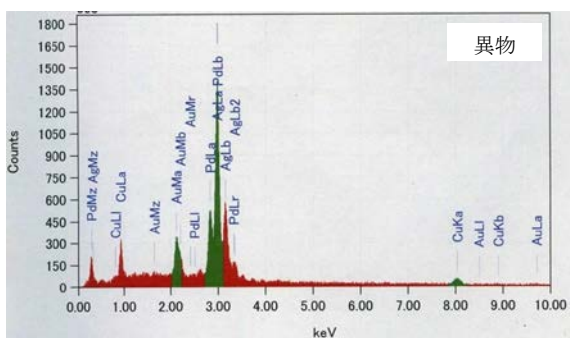
図6 おにぎりに混入した異物の実体顕微鏡写真
(上段：凹面，下段：凸面)

図7 おにぎりに混入した異物のEDS測定結果

ら異物が何であるかを推測できる場合は、想定される素材の規格値と比較することで、より確かな判断が可能である。

なお、本事例では、保健所による製造所の調査が行わ

れたものの、従業者の歯に異常はなく、製造最終工程の金属探知機では検出されておらず、混入経路の特定には至らなかった。

3.3 チャーハンに混入したヒトの爪様異物の事例

3.3.1 相談内容

スーパーで購入したカニ玉チャーハンを、帰宅後に開封して喫食していたところ、ヒトの爪のような異物が入っていた。

3.3.2 試料

乳白色の異物（約8mm）（図8）。対照品として、ヒトの爪及びカニ爪から取り出した筋（以下、カニの筋とする）。

3.3.3 分析方法及び結果

EDSによる元素組成分析の結果、異物は主成分として炭素、酸素、リン、カルシウムが検出され、対照品であるカニの筋の分析結果と類似していた。対してヒトの爪は炭素、酸素、ケイ素が主成分として検出され、異物とは異なる組成であった（図9）。

FT-IRにより得られた異物の赤外吸収スペクトルは、カニの筋のものと同様であった（図10）。また、機器搭載のライブラリと照合したところ、異物のスペクトルはタンパク質に類似しており、アミド結合に特徴的な 3300 cm^{-1} 、 1650 cm^{-1} 、 1550 cm^{-1} 付近のピークが検出された。

3.3.4 考察

EDS及びFT-IRによる分析結果から、異物はカニの筋と類似したタンパク質であると推察された。混入食品がカニ玉チャーハンであることから、原材料であるカニの下処理過程においてカニの筋が混入したと考えられた。

参考として、カニの筋の他にカニ爪の甲殻の外側と内側についてもEDS分析を行ったが、甲殻の外側は炭素、酸素が主成分であり、内側は炭素、酸素、カルシウムが主成分であった。EDSは主に無機物の元素組成分析に利用されるが、異物が植物や生物等の有機物と推察される場合であっても、対照品と元素組成を比較することにより判断の一助とすることができる。

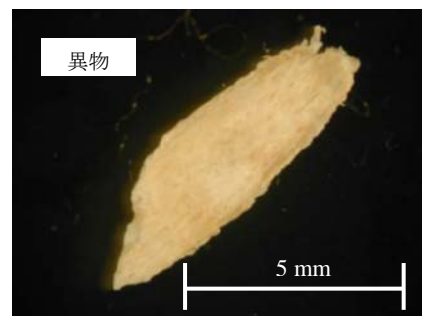


図8 チャーハンに混入した異物の写真

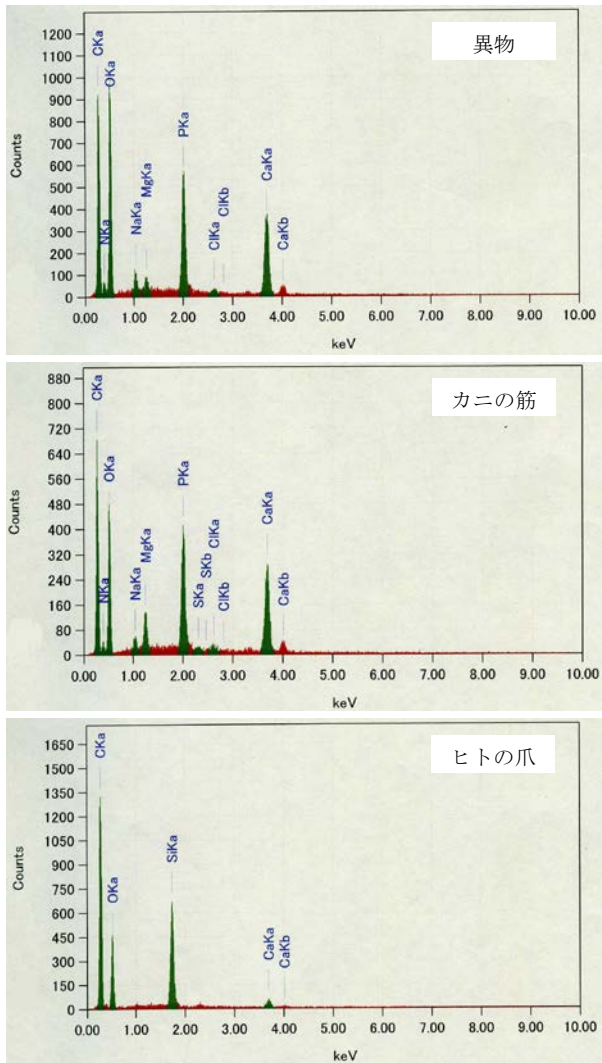


図9 チャーハンに混入した異物及び対照品のEDS測定結果（上段：異物，中段：カニの筋，下段：ヒトの爪）

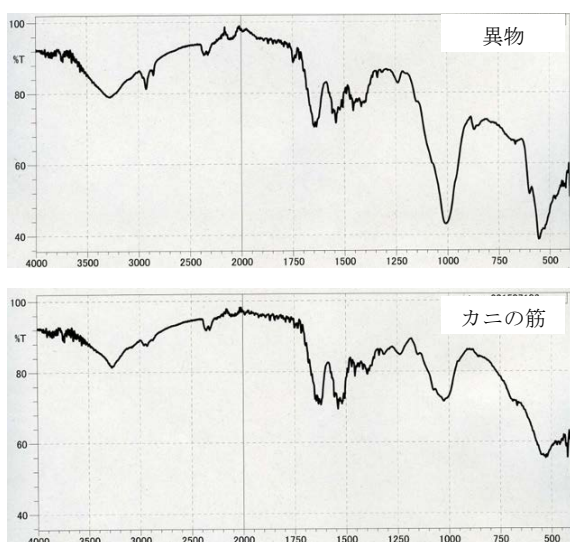


図10 チャーハンに混入した異物及び対照品のFT-IR測定結果（上段：異物，下段：カニの筋）

3.4 黒大豆に混入したゴム状異物の事例

3.4.1 相談内容

購入した黒大豆を自宅でザルに移し、鍋で煮て容器に移したところ、黒く光沢のあるゴム状の異物が鍋から出てきた。虫のようにも見えるため気持ちが悪い。

3.4.2 試料

黒く光沢があり、弾力のある細いゴム状の異物2本(図11)。

3.4.3 分析方法及び結果

FT-IRにより得られた異物の赤外吸収スペクトルを機器搭載のライブラリと照合したところ、でんぷんのスペクトルと類似していた(図12)。異物の一部を水に浸漬させると崩壊した。これにヨウ素液を滴下したところ青紫色に染まり、でんぷんが検出された。対照品として用意したビーフンを実体顕微鏡で観察したところ、外観が異物と類似していた(図13, 14)。

3.4.4 考察

FT-IRによる分析結果及びヨウ素でんぷん反応の結果から、異物はでんぷんを主成分とする物質(ビーフンやパスタ等)であり、調理の際に黒大豆の色が移って黒く変色したものと推察された。保健所から申立者に分析結果を説明したところ、「黒大豆を調理する数日前に、そうめんをゆでてザルに入れており、それが残っていたことに気付かずに黒大豆を入れたかもしれない」とのことであった。

本事例のように、異物がゴムや虫のように見える場合であっても、分析の結果から食品が変質したものであることが判明する場合もある。検鏡のみで安易に判断せず、FT-IR、EDS等による成分分析や、ヨウ素でんぷん反応等の各種定性試験を併用し、総合的に判断することが重要である。

異物の分析に活用しうる定性試験には、混入した昆虫等の加熱の有無を判断するカタラーゼ活性反応、タンパク質を検出するニンヒドリン反応やキサントプロテイン反応、脂肪を検出するズダンⅢ染色等がある。いずれも異物を変質させるものであるため、依頼元から異物の返却を求められていないかを十分に確認する必要がある。

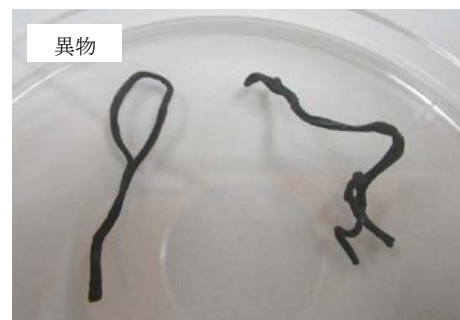


図11 黒大豆に混入した異物の写真

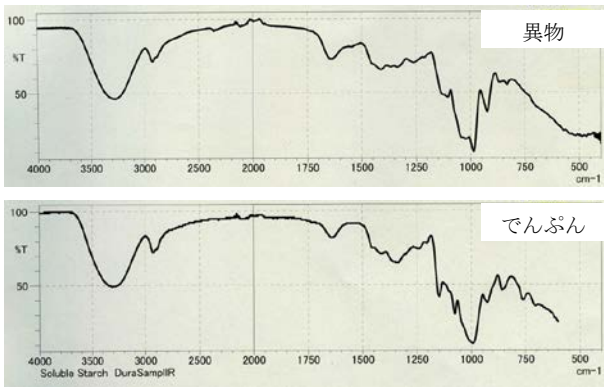


図 12 黒大豆に混入した異物の FT-IR 測定結果

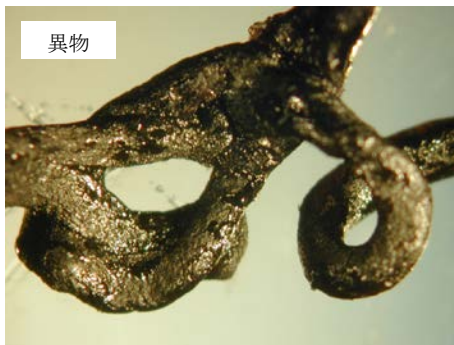


図 13 黒大豆に混入した異物の実体顕微鏡写真



図 14 ビーフン (对照品) の実体顕微鏡写真

3.5 こんにやくに付着したカビ様異物の事例

3.5.1 相談内容

配達された市販の弁当を喫食していたところ、根菜類のおかず中のこんにやくにカビのような白い点が付着しているのに気付いた。

3.5.2 試料

白い点が多数付着したこんにやく (図 15)。

3.5.3 分析方法及び結果

こんにやく表面の白い点を採取し細菌培養を行ったが、生育は認められなかった。SEM により観察したところ、異物は微細な結晶の集合体であった (図 16)。EDS による元素組成分析の結果、異物は炭素、酸素を主成分とする物質で、カルシウムが質量比率 17% で検出された。

なお、こんにやく表面においても炭素、酸素、カルシウムが検出されたが、カルシウムの質量比率は異物と比べて低かった (図 17)。

3.5.4 考察

異物はカビではなくカルシウムを主成分とする化合物が析出したものと推察された。こんにやくはその製造時に、凝固剤として水酸化カルシウムが添加される。水酸化カルシウムの添加でアルカリ性となることにより、こんにやく芋に含まれる糖類であるグルコマンナンがゲル化して固まり、プルプルとした独特の食感となる。本事例では、添加されていた水酸化カルシウムが、こんにやく表面の乾燥により析出し、カビのように見えていたものと考えられた。



図 15 異物が付着したこんにやくの写真

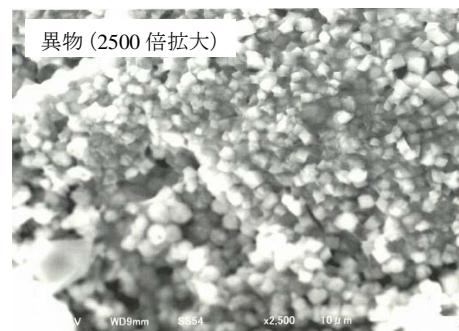
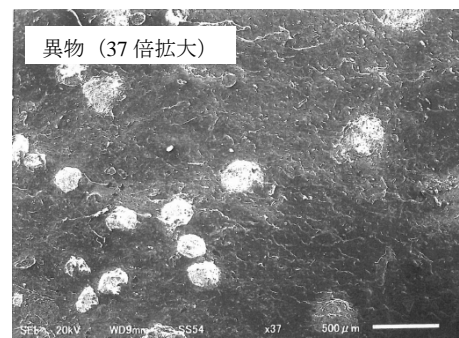


図 16 こんにやくに付着した異物の SEM 画像 (上段：37倍拡大，下段：2500倍拡大)

4 まとめ

平成 27～30 年度に依頼のあった食品に関する苦情相談のうち、異物に関する事例として、「辛子明太子に混入したプラスチック様異物の事例」、「おにぎりに混入した金属異物の事例」、「チャーハンに混入したヒトの爪様物質の事例」、「黒大豆に混入したゴム状異物の事例」、「こんにやくに付着したカビ様異物の事例」の 5 事例について報告した。なお、これらの調査は各区保健所と協力して実施したものである。

文献

- 1) 下井俊子，他：食品の苦情事例（平成 25 年度），東京都健康安全研究センター年報，65，161～166，2014
- 2) 浅倉弘幸，他：食品の苦情事例（平成 26 年度），東京都健康安全研究センター年報，66，171～176，2015
- 3) 浅倉弘幸，他：食品の苦情事例（平成 27 年度），東京都健康安全研究センター年報，67，163～170，2016
- 4) 木村圭介，他：食品の苦情事例（平成 28 年度），東京都健康安全研究センター年報，68，151～157，2017
- 5) 田中智哉，他：食品の苦情事例（平成 29 年度），東京都健康安全研究センター年報，69，141～147，2018

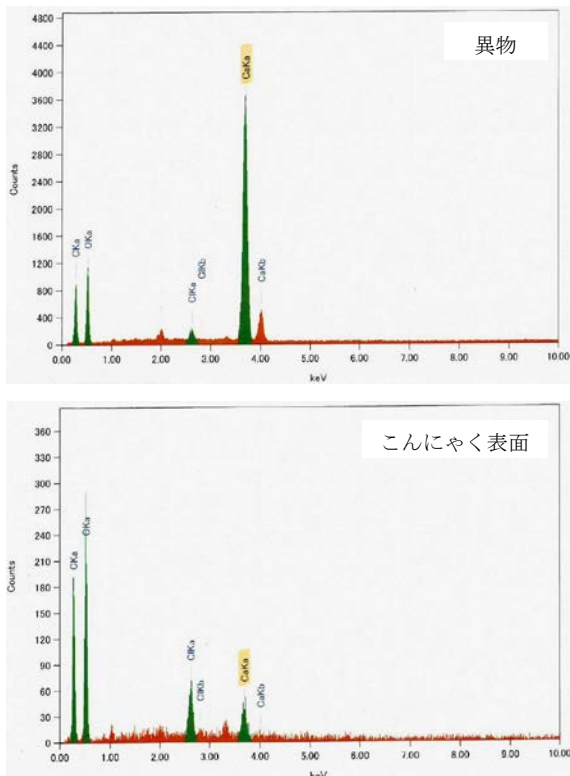


図 17 異物が付着したこんにやくの EDS 測定結果
(上段：異物，下段：こんにやく表面)