

食品の異物分析事例

坂井智加子・藪宏典

Analysis of foreign substance in food products

Chikako Sakai, Hironori Yabu

There are many requests to analyze foreign substances in food products from food companies. The foreign substances are assumed to be various types of materials, so the accumulations of analytical data are useful for other cases of analysis to make a decision of analytical methods. In this note, four analytical cases were shown as typical examples that might be good references. The first case was about a precipitated solid substance included in oolong tea. The elemental analysis and chemical analysis suggested that the precipitation was a polyphenol compound with binding calcium generated under freezing.

Keywords: Foreign substance, polyphenol, burnt, coloring material, film

キーワード：異物，混入物，ポリフェノール，色素，コゲ，フィルム

食品製造や流通販売など、広く食品産業に関わっている者にとって、異物混入を減らしていくことは永遠の課題である。製造現場における異物除去や異物検知については、技術の高度化等の努力が続けられているが、異物混入に対するクレームは一向に減っていないのが現状である。東京都の衛生局がまとめているデータ¹⁾においても、異物混入クレームが消費者苦情の上位を占めていることは、何年も変わっていない。

当センターにおいても、異物混入に対する支援件数は年々増加しており、食品の異物混入クレームに対する平成25年の分析検体数は111件におよんだ。これは、平成24年度に比べて1.7倍の増加であった。検体の内訳の上位を占めたものは、樹脂片やゴムなどの樹脂異物(30%)、コゲや木質化した野菜など食品由来異物(19%)、金属異物(12%)であった。

本報では、近年の分析した異物混入事例から、今後の分析の参考となる4件紹介する。

1. 瓶入りウーロン茶の黒色物

(1) 試料

瓶入りウーロン茶

(2) 概要

瓶入りウーロン茶の内容物中に黒色浮遊物が発見された。商品は製造後2か月経っており、冷蔵で保存されていた。未開封であったが、正常品と比べて液量が少なかった。

(3) 検査方法

i) 観察

光学顕微鏡 (BX51, オリンパス製) により観察した。

ii) 菌数測定

異常品及び正常品の一般生菌, 推定大腸菌群, 真菌を常法により測定した。

iii) 元素分析

異常品の白色の塊の部分エネルギー分散型X線分析装置 (JED-2110, 日本電子(株)製) を用いて, 測定時間は100秒, 加速電圧15keVの条件で測定した。

iv) ポリフェノール濃度測定

沈殿物抽出液及び異常品と正常品のウーロン茶に対して, 没食子酸を標準品として Folin-Denis 法²⁾によりポリフェノール濃度を測定した。

沈殿物抽出液は, 異物品及び正常品を遠心分離 (1,300 × g, 10min) 後, 沈殿を含む溶液 36ml を採取し, 再度遠心分離 (13,200 × g, 10 分) を行い, 沈殿を含む溶液を 5ml 回収した。その溶液 1 ml に対し遠心分離 (13,200 × g, 10 分) を行い, 沈殿物に対して 0.5 ml のポリフェノール抽出用溶液 (1%塩酸, 70%メタノール) を加えて 80°C, 30 分の処理により抽出した。

(4) 結果

i) 観察

黒色浮遊物が見つかった異常品の液量は 345 ml, 正常品の液量は 360 ml であり, 内容量の減少が認められた。開栓後, 異常品の瓶口部には, 茶色の付着物が確認された (写真 1)。この付着物一部を取り出し, 光学顕微鏡で観察する

と、白色の塊が含まれていた（写真2）。

ii) 菌数測定

異常品及び正常品の一般生菌、推定大腸菌群、真菌はいずれも不検出であった。

iii) 元素分析

白色の塊の部分は、カルシウム 91.7%、アルミニウム 5.8%、カリウム 2.2%、珪素 0.2%が検出された（炭素原子及び酸素原子を除いた値）。

iv) ポリフェノール濃度測定

ポリフェノール濃度を表1に示した。異常品の沈殿物には正常品の沈殿物に対して3倍弱のポリフェノールが含まれていた。

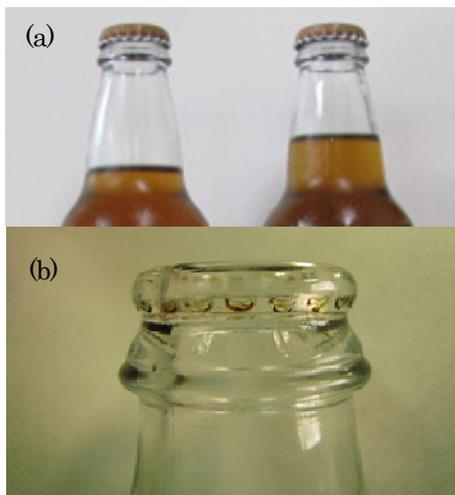


写真1 黒色浮遊物が発見された瓶入りウーロン茶豆残渣物

- (a) 液量（左：異常品 右：正常品）
(b) 異常品の瓶口部の付着物

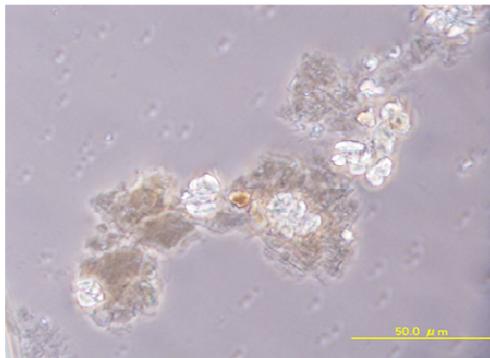


写真2 付着物の光学顕微鏡写真

表1 正常品と異常品のポリフェノール濃度

| | | ポリフェノール濃度 (μ g/ml) |
|-----|--------|----------------------------|
| 正常品 | 沈殿物抽出液 | 350 |
| | ウーロン茶 | 610 |
| 異常品 | 沈殿物抽出液 | 960 |
| | ウーロン茶 | 600 |

(5) 考察

異常品の沈殿物は、正常品の沈殿物に比べてポリフェノールが3倍弱含まれ、かつカルシウムが多く検出されたことから、ポリフェノールとカルシウムが結合し沈殿したものと推定される。本製品の製造が凍結されたことによりポリフェノール塩が形成されやすい状態にあったと考えられた。

2. 米飯中のコゲ様物質

(1) 試料

米飯中の異物

(2) 概要

消費者が弁当を喫食しようとしてご飯の蓋を開けたときに発見された。このご飯はガス炊飯システムで炊飯しており、釜のコゲの混入の可能性があったため、釜のコゲと比較した。

(3) 検査方法

i) 観察

実体顕微鏡（WILD M10, ライカ製）及び光学顕微鏡（XTP-11, 株ニコン製）より観察した。

ii) フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）による測定

FTIR（Spectrum100, パーキンエルマー製）を用いて、全反射測定法により行った。条件は、重水素化硫酸トリグリシン検出器、クリスタル：ダイヤモンド/ZnSe、分解能 4cm^{-1} 、1回反射、分析時間1分で行った。

iii) 元素分析

X線分析顕微鏡（XGT-5000, 株堀場製作所製）を用いて、加速電圧 30keV 、測定時間100秒、X線導管径 $100\mu\text{m}$ の条件で行った。

(4) 結果

i) 観察

大きさは $10\text{mm} \times 15\text{mm}$ であり、黒色、茶褐色及び黄土色の部分が見られた（写真3）。

ii) FTIR 測定

異物は、 $2,930\text{cm}^{-1}$ 、 $2,860\text{cm}^{-1}$ 、 $1,740\text{cm}^{-1}$ 、 $1,160\text{cm}^{-1}$ に吸収が認められ、油に特徴的なスペクトルであった。ま

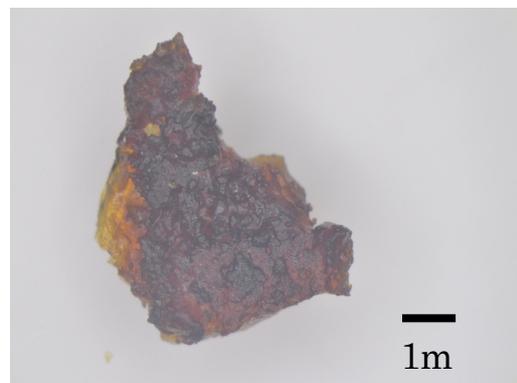


写真3 米飯中の異物の実体顕微鏡写真

た、対照物である釜のコゲも、 $2,930\text{ cm}^{-1}$ 、 $2,860\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,740\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,160\text{ cm}^{-1}$ に吸収が見られ、異物と類似していた(図1)。異物と釜のコゲをコンペア機能により比較したところ、0.97の相関が見られた。また、油以外にご飯に由来すると考えられる吸収ピーク($3,310\text{ cm}^{-1}$ 、 $1,120\text{ cm}^{-1}$)が確認された(図2)。

iii) 元素分析

異物からはケイ素、カルシウム、硫黄及び鉄が検出された。対照物である釜のコゲからは、ケイ素、カルシウム、硫黄、カリウム及び鉄が検出された。

(5) 考察

異物はFTIR分析において、釜のコゲと高い相関が見られたこと、また元素分析において釜由来と推測される鉄成分が検出されたこと、異物にわずかにご飯に由来される吸収が確認されたことから、異物はご飯が釜に付着して焦げたものであると推定される。何らかのきっかけで米飯中に釜のコゲが落下したと考えられた。

3. フライに付着した赤色物

(1) 試料

フライに付着した赤色物

(2) 概要

フライ表面に赤い着色が発見された。フライは工場出荷後にリパックされ、開封された後にフードコートで提供されたものであった。工場内では赤色着色料は使用していなかったが、人工的な色であったため、食品製造で使用される赤色着色料と比較した。

(3) 検査方法

i) 観察

実体顕微鏡及びハンディ紫外線照射装置(SLUV-8, アズワン(株)製)で 365 nm の紫外線を照射して、紫外線照射下での蛍光観察を行った。

ii) 合成着色料(酸性タール色素)の定性試験

合成着色料(酸性タール色素)の定性分析法³⁾に準じて行った。試料 1 g を石油エーテル 100 ml 、 1% アンモニア水 50 ml の混合液中で3時間抽出し、水層を色素抽出液とした。色素抽出液 50 ml に水 150 ml を加え、酢酸で $\text{pH}3\sim 4$ に調整後、ポリアミドC200を 2 g 加え攪拌し、ポリアミドに色素を吸着させた。静置後に上清を捨て、再度水

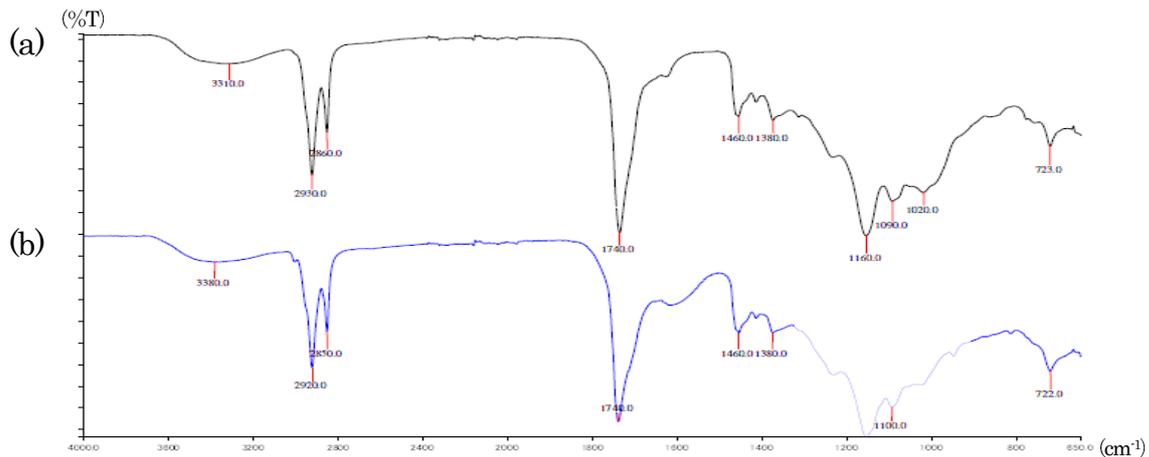


図1 米飯中の異物のFTIRスペクトル

(a) : 異物 (b) : 釜のコゲ(対照物)

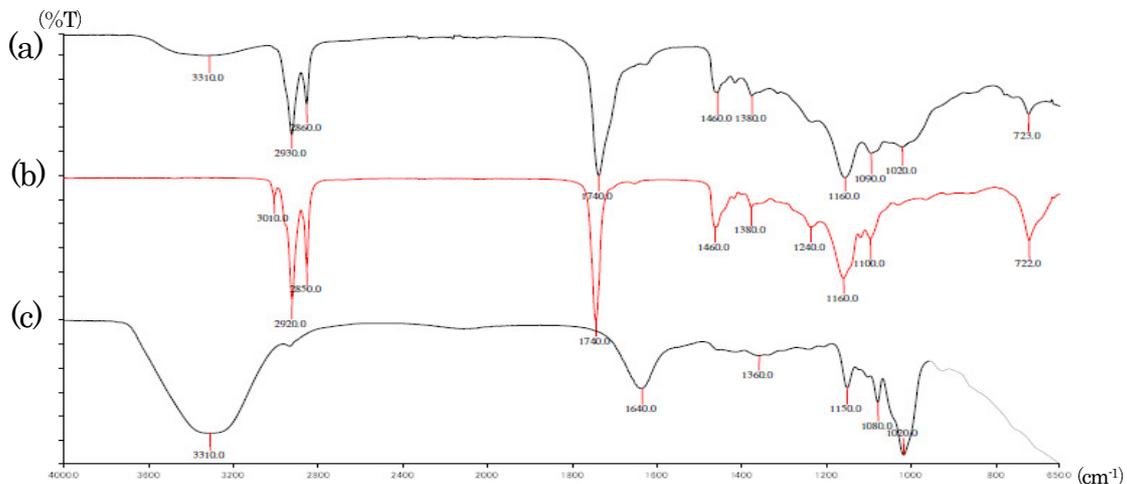


図2 米飯中の異物のFTIRスペクトル

(a) : 異物 (b) : 油 (c) : ご飯

を 400 ml 加えて攪拌・静置を行った。この操作を上清が透明になるまで繰り返したあと、ポリアミドを分取しカラムに充填した。メタノール 50 ml でカラム内のポリアミドを洗浄後、アンモニア水メタノール溶液 10 ml でカラムに吸着した色素を溶出させ、ホットスターラー上で濃縮乾固した。乾固試料に水を適量加えて色素抽出試料液とした。検出は、シリカゲル薄層板 (Merck シリカゲル 60 F254) に色素抽出試料液を 10 μ l ずつ、7 種類の色素標準液 (赤色 2 号, 赤色 3 号, 赤色 40 号, 赤色 102 号, 赤色 104 号, 赤色 105 号, 赤色 106 号) を 5 μ l ずつスポットして風乾させた。酢酸エチル・メタノール・アンモニア水 (3 : 1 : 1) を展開溶媒として、展開槽中で 10 cm 程度展開させ、自然光及び紫外線下で観察した。

(4) 結果

i) 観察

フライ表面に赤色の付着物が見られ (写真 4)、着色異物は紫外線下で蛍光を示した。

ii) 合成着色料 (酸性タール色素) の定性試験

着色異物からの色素抽出試料は赤色 106 号と同じ位置に色素が分離され、同じ Rf 値 (0.27) を示した。また、紫外線照射下においても、着色異物からの色素抽出試料は赤色 106 号と同じ位置に蛍光を示した (図 3)。

(5) 考察

フライに付着した赤色物は赤色 106 号であると推定される。赤色 106 号は、ゼリーや紅しょうが、漬物など一般的に使用されるものではあり、製造している工場では、使用していないため、フードコートで開封し提供されていた際に他の食品の色素が付着したものと推定された。

4. さつまいも調理品に付着したフィルム状異物

(1) 試料

さつまいも調理品に付着した黒色のフィルム状の異物及びオレンジ色のフィルム状の異物

(2) 概要

真空パックされたさつまいも調理品を開封後、小分けする際に発見された。

(3) 検査方法

i) 観察

実体顕微鏡 (WILD M10, Leica 製) により観察した。



写真4 フライ表面の着色物

ii) FTIR 測定

試料を水で洗浄し、2-(2)-ii)と同様に測定した。

iii) 元素分析

2-(2)-iii)と同様に測定した。

(4) 結果

i) 観察

異物の外観を写真 5 に示した。さつまいも調理品表面に大きさ 1~3 mm の黒色のフィルム状異物とオレンジ色のフィルム状異物がそれぞれ数点ずつ見られた。黒色のフィ

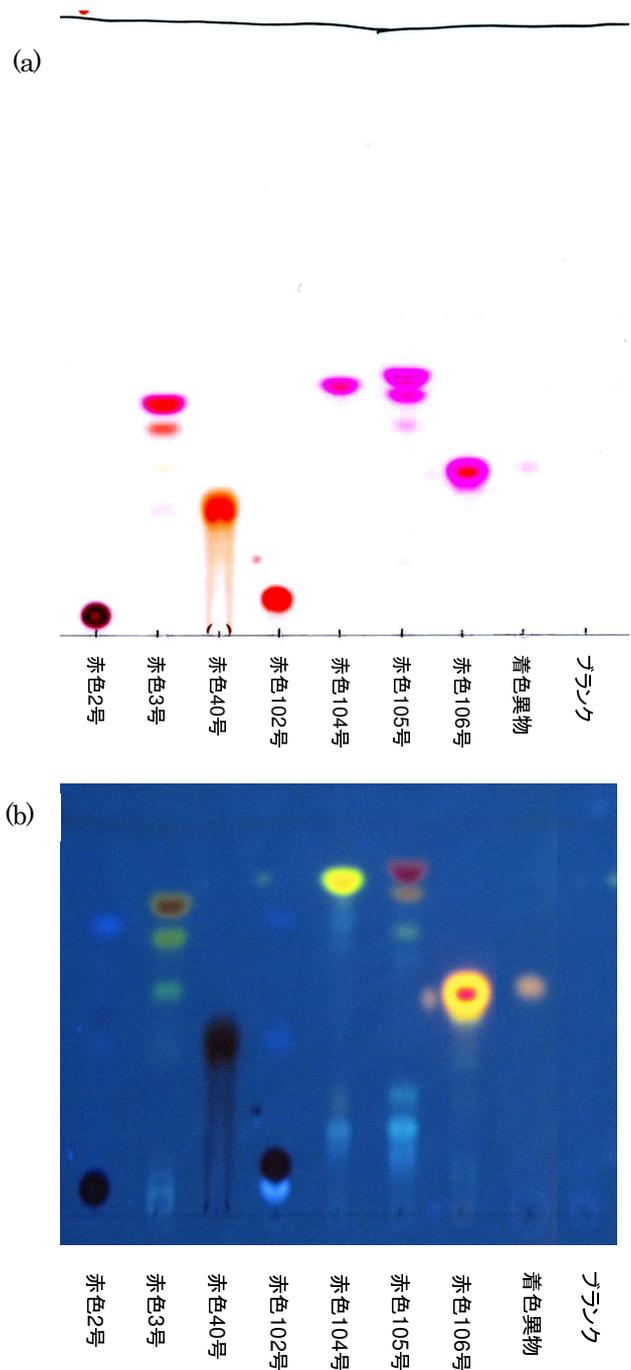


図3 色素サンプルを展開したシリカゲル薄層板

(a) : 自然光下, (b) : 紫外線下

フィルム状異物は、黄色と黒色で構成されていた。また、オレンジ色のフィルム状異物は、ドット模様が見られた。異物は、薄く柔らかいもので、触ると崩れるもろいものであった。

ii) FTIR 測定

異物の FTIR スペクトルを図 4 に示した。黒色のフィルム状異物とオレンジ色のフィルム状異物は類似したスペクトルを示した。1,750 cm^{-1} 、1,030 cm^{-1} 、993 cm^{-1} 及び 907 cm^{-1} 付近に強い吸収が認められた。

iii) 元素分析

異物及びさつまいも調理品の元素組成割合を表 2 に示した。異物は主要元素として、カルシウム、ケイ素及びアルミニウムを、微量元素としてチタン、鉄及び硫黄を含有していた。

(5) 考察

黒色のフィルム状異物及びオレンジ色のフィルム状異物は、外観観察において、印刷物である可能性が高かった。印刷インクは、顔料、樹脂、溶剤、乾性油、補助剤等からなっており⁴⁾、FTIR 分析において、C=O 由来の 1,750 cm^{-1} のピークが見られ、油脂成分が含まれていることが推察される。また、元素分析において、アルミニウム、チタンが検出され、インクの顔料であると思われる。

実際には、GC/MS 等で分析し各成分を推定するべきではあるが、外観及び各分析結果から印刷インクであると思われる。

要 約

近年の分析した異物混入事例から、特徴的な 4 件紹介した。瓶入りウーロン茶中の黒色浮遊物は、ポリフェノール塩であった。米飯中の異物は、釜に付着したご飯が焦げたものであった。フライに付着した赤色物は、赤色 106 号であった。さつまいも調理品の付着物は、印刷インクが付着したものであった。

表 2 異物の元素組成割合 (%)

| | | フィルム状異物 (黒色 + 黄色) | フィルム状異物 (オレンジ色) |
|--------|----|----------------------|--------------------|
| カルシウム | Ca | 24.6 | 24.0 |
| ケイ素 | Si | 53.1 | 53.3 |
| アルミニウム | Al | 17.3 | 16.7 |
| チタン | Ti | 0.4 | 1.1 |
| 鉄 | Fe | 0.5 | 0.4 |
| 硫黄 | S | 4.1 | 4.5 |

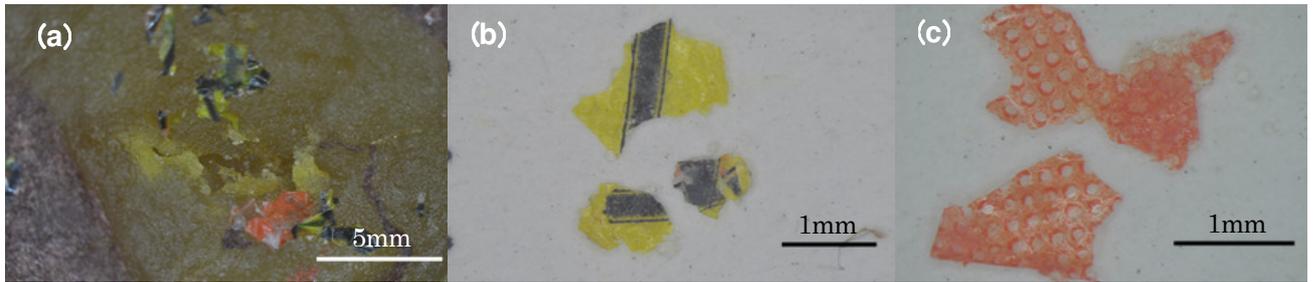


写真 5 さつまいも調理品に付着した異物

(a) : 付着した異物, (b) : フィルム状異物 (黒色+黄色), (c) : フィルム状異物 (オレンジ)

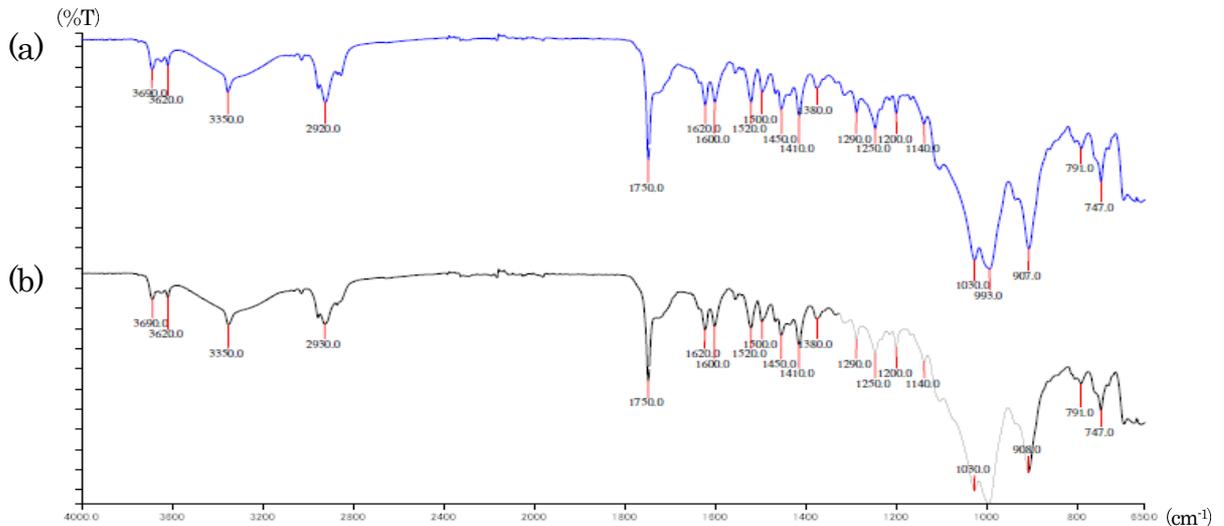


図 4 さつまいも調理品に付着した異物の FTIR スペクトル

(a) : フィルム状異物 (黒色+黄色), (b) : フィルム状異物 (オレンジ)

文 献

- 1) 東京都福祉保健局編, 平成 24 年度食品衛生関係苦情処理集計表 (2014)
- 2) 1-4 ポリフェノール類・総量, 日本食品科学工学会・食品分析研究会編, (光琳, 東京) p.68-79 (2006)
- 3) 2.3.9 着色料 1)酸性タール色素, 衛生試験法・注解 2005, 日本薬学会編, (金原出版, 東京) p.348-359 (1990)
- 4) 篠原俊彦, 金谷三春, 3.インキ, 高分子分析ハンドブック, 日本分析化学会高分子分析研究懇談会編 (朝倉書店, 東京) p.732-741 (2008)