

苦情食品の検査事例(平成14年度)

Investigation of Troubled Foods and Their Cause (2002)

山下 みよ子 野崎 香織 西岡 千鶴
 Miyoko YAMASHITA Kaori NOZAKI Chizuru NISHIOKA
 毛利 孝明 塚本 武
 Takaaki MOURI Takeshi TSUKAMOTO

要 旨

平成14年度の苦情食品検査は4件で、3件については、ほぼ原因が判明した。シンナー様の臭いがした調理パンからは、揮発性有機化合物であるトルエン、キシレンが、食中毒症状(口唇のしびれ、四肢のしびれ、めまい等)を生じたばい貝からは、神経毒であるテトラミンが、肉に付着した黒い油状物からは鉄が検出され、肉スライサーの研磨装置に付着した黒い油状物の成分と一致した。判明しなかった一事例は、「しじみ佃煮の石油様異味・異臭」で、鉱油成分は不検出であったが、不揮発性アミンのうちプトレシンが検出されたのでしじみ佃煮を実験室で調整し、不揮発性アミンの生成及び経日変化について追跡調査を実施したが、原因とは考えられなかった。

キーワード：揮発性有機化合物、不揮発性アミン、プトレシン、神経毒、テトラミン、蛍光X線

はじめに

近年食品に関する様々な問題が生じ、消費者の食品の安全に対する関心は高まるとともに苦情の届出も増大している。

苦情食品の検査には苦慮し、多大な時間を費やしているが、原因が判明しない事例が多い。平成14年度においては、県内保健所から4件の依頼があり検査を実施したところ、3件については、原因がほぼ判明した。判明しなかった事例は、「しじみ佃煮の異味・異臭」で、不揮発性アミンを疑い、さらに追跡調査を試みた。今後、苦情処理検査を迅速に行うため4事例の概要および原因不明事例の追跡調査について報告する。

方 法

1 苦情の内容および検査方法

(1) 溶剤臭がする調理パン

苦情の内容

「平成14年5月7日の幼稚園給食の調理パンがシンナー様の臭いがした」との届出が中讃保

健所にあった。同保健所が調査したところ、調理パン用のロールパンを保管したままで、同施設の床のペンキ塗りをし、一晩おいてしまったので臭いがパンに移ったことが想定された。

検査方法

a 検査期間：平成14年5月8日

b 検査項目：揮発性有機化合物(トルエン、キシレン、酢酸エチル他)

c 検査方法

検査方法¹⁾は図1に示した。

試料 10g
 |
 水 100ml
 |
 沸石
 |
 蒸留(精油定量器)
 |
 捕集液 n-ヘキサン
 |
 蒸留 1hr
 |
 ろ過(液層分離ろ紙)
 |
 FID - GC
 |
 GC - MS

図1 揮発性有機化合物の分析方法

d 装置

ガスクロマトグラフ：島津GC-14B

GC測定条件

カラム：DB-WAXETR
 (0.53mm×15m, 1 μm)
 カラムT：40 (5 min) - 10 /min - 100
 - 20 /min - 240 (2 min)
 INJ.T：150 DET.T：250
 FID (N₂：0.5, H₂：50, Air：40)
 ガスクロマトグラフ質量分析計：島津QP5050
 GC - MS測定条件
 カラム：DB - 1 (0.25mm×30m, 0.25 μm)
 40 (5 min) - 20 /min
 - 250 (1 min)
 PTV：40 (0.2min) - 100 /min - 200 (13min)
 インターフェース.T：230
 He：100/kPa

(2) バイ貝(チョウセンボラ)による貝毒

苦情の内容

平成14年10月18日, 高松市内の魚介類販売業者から購入したバイ貝を自宅で調理し, 喫食した5名が30分~1時間後に, 食中毒症状(口唇のしびれ, 四肢のしびれ, めまい等)を生じ, 19日医師から高松市保健所へ届出があり, 食中毒として処理された。県内では初めての事例である。

検査方法

- a 検査期間：平成14年10月21日
- b 検査項目：テトラミン
- c 検査方法

検査方法²⁾は図2に示した。

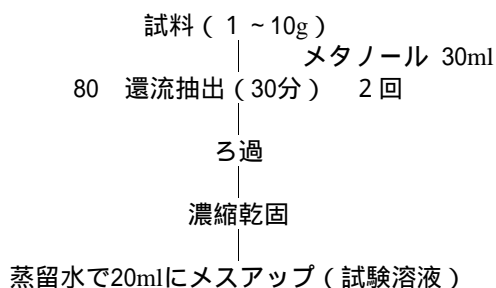
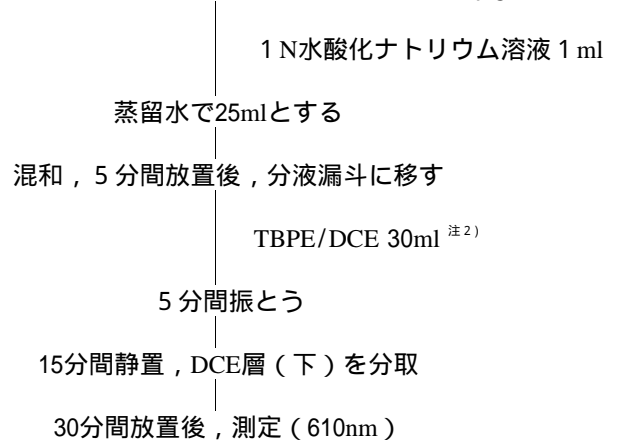


図2 テトラミン試験溶液の調整

試験溶液 1 mlまたはTM - Cl標準液 (0 ~ 50 μg) ^{注1)}



注1) TM - Cl標準液：塩化テトラメチルアンモニウム

注2) TBPE/DCE：テトラプロモフェノールフタレインエチルエステルカリウム7.0mgを正確に量り, 蒸留水約190mlを加えて溶解し, pH 3に調整後, 蒸留水で200mlとした。

これに1,2-ジクロロエタン(「DCE」と記す。)200mlを加え, 振とう, 静置後, DEC層を分取し, 調整した。

図3 テトラミン比色定量

d 装置

分光光度計：島津(株)UV - 2550
 測定波長610nm

(3) 肉に付着した異物

苦情の内容

平成14年10月29日, スーパーで購入した「豚肉小間切れ」を同31日開封したところ, 黒変があるのを発見し, 中讃保健所坂出支所へ届出があった。

なお, 坂出支所の調査では, 黒変部は, アルコール, トルエンにほとんど溶けなかった。

検査方法

- a 検査期間：平成14年11月7日
- b 検査項目：金属類
- c 検査方法

蛍光X線による元素分析

d 装置

蛍光X線：セイコー電子工業(株)SEA5120
 (県消費生活センター保管品)

(4) しじみ佃煮の石油系の味・臭い

苦情の内容

平成14年10月16日, スーパーで購入し, 同18日喫食したところ, 「石油系の味・臭い」がするとの届出が中讃保健所にあった。

なお、表示は次のとおり。

産地：琵琶湖，賞味期限：02.12.28，

保存方法：4度以下で保存

検査方法等

a 検査期間：平成14年10月21日～25日

b 検査項目：官能試験，鉱油成分，
不揮発性アミン

c 検査方法及び装置

鉱油成分

水蒸気蒸留後，GC - MSにより分析

装置：島津QP5050

GC - MS測定条件

カラム：DB - 1 (0.25mm × 30m, 0.25 μm)

カラムT：40 (2 min) - 8度/min - 200
- 20 /min - 300 (1 min)

インターフェース.T：230

PTV：40(0.2min) - 100/min - 200(13min)

He：100/kPa

不揮発性アミン

衛生試験法・注解(2000)³⁾により不揮発性
アミン5種を高速液体クロマトグラフで分析。

装置：島津LC - 10AD - Vp

2 追跡調査(しじみ佃煮の石油系の味・臭い)

しじみの佃煮を作り，冷蔵保存して不揮発性アミン生成について経日変化を調査した。

(1) 調査期間

平成15年6月～8月

(2) 材料

市販のしじみ(島根県宍道湖産)

(3) 試料調整

生しじみ：殻を割り，身を取り出し，試料とする。

しじみ佃煮：実験室で生しじみに調味料を加え，煮込み，佃煮を作り試料とした。残りは滅菌袋に入れ冷蔵保存(5度)し，20日，2ヶ月経過後に試料とした。

(4) 検査方法及び装置

上記，1，(4) に示した。

結果

検査したところ原因は次のとおりであった。

1 原因が判明した3事例について

(1) 溶剤臭がする調理パン

表1 調理パン中の揮発性有機化合物

トルエン	116 μg/g
キシレン	34.1 μg/g
酢酸エチル	検出せず

(2) パイ貝(チョウセンボラ)による貝毒

表2 パイ貝(チョウセンボラ)中のテトラミン

	唾液腺		内臓部		筋肉部	
	テトラミン(mg/g)	重量(g)	テトラミン(mg/g)	重量(g)	テトラミン(mg/g)	重量(g)
検体1	2.84	2.5	0.04	22.3	0.03	33.3
検体2	1.95	1.8	0.03	28.6	0.02	40.7

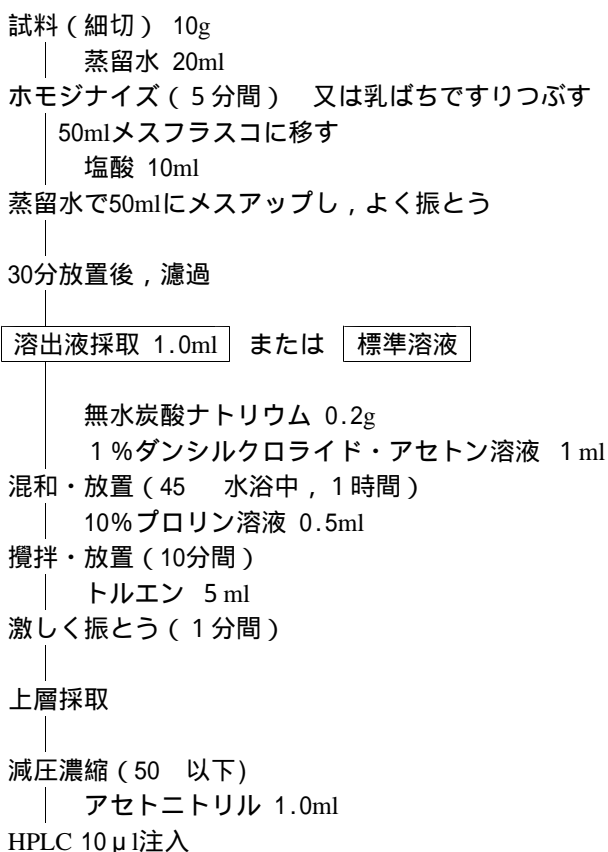


図4 不揮発性アミンの一斉分析方法

(3) 肉に付着した異物

表3 蛍光X線による元素分析結果

検体の種類	蛍光X線による元素分析結果
肉に付着した黒い油状物 1	Fe検出
肉に付着した黒い油状物 2	Ni, Fe, Cu, Zn検出 (Ni > Fe > Cu > Zn)
研磨装置に付着した黒い油状物	Fe検出
厚調ハンドルのネジに付着した黒い油状物	Fe, Cr, Zn, Cu, Mn, Ni検出 (Fe > Cr > Zn > Cu > Mn > Ni)
同ネジの横のシリンダーに付着した黒い油状物	Fe, Cu, Zn, Cr, Ni, Mn検出 (Fe > Cu > Zn > Cr > Ni > Mn)

(4) しじみ佃煮の石油系の味・臭い

表4 しじみ佃煮の検査結果

官能検査 鉱油成分	異味を感じる。 検出せず
不揮発性アミン	
プトレシン	4 µg/g
カダベリン	検出せず
ヒスタミン	検出せず
チラミン	検出せず
スペルミジン	検出せず

これは、固体差や唾液腺を取り出す時の技術により、差ができたものと考えられる。

テトラミンミンの中毒量²⁾は10~450mgと報告されており、1個の喫食により発生が想定される。高松市の調査⁴⁾では、患者5名のうち、1名が6個、2名が2個、2名が1個喫食しており、食中毒の原因物質はバイ貝と考えられた。

2 しじみ佃煮の異味・異臭の追跡調査結果

表5 不揮発性アミン生成の経日変化

測定日 経日 湿重量: µg/g	6月13日 生しじみ	6月13日 佃煮 (調整日)	7月3日 佃煮 (20日保存)	8月11日 佃煮 (2ヶ月保存)
プトレシン	5.8	21	21	19
カダベリン	0.04	0.29	0.25	0.19
ヒスタミン	0.07	3.0	2.8	4.1
チラミン	0.03	6.2	5.0	6.7
スペルミジン	0.41	5.0	7.0	4.6

3 肉に付着した異物

肉に付着した黒い異物のうち一つは、鉄が主成分で、スライサーの研磨装置に付着した黒い油状物と一致し、肉の塊をスライスする時付着したことが考えられた。

他は、主成分であるニッケルの他、銅、鉄、亜鉛の順に検出され、スライサーの研磨装置に付着した黒い油状物や参考に採取した厚調ハンドルのネジ部分等に付着した黒い油状物の成分と異なっており、特定できなかった。

考 察

苦情食品4事例について、原因は次のように考察された。

1 溶剤臭がする調理パン

塗料の溶剤と考えられるトルエン、キシレンが揮発し、パンに移行したのと考えられる。

2 バイ貝(チョウセンボラ)による貝毒

文献²⁾のとおり、唾液線の含量が他の部位より、きわめて多かった。

1個の貝から、それぞれテトラミンが9.0mg(検体1)、5.2mg(検体2)検出され差があった。こ

4 しじみ佃煮の異味・異臭

官能検査では、異味を感じたが特定できなかった。苦情申立人が感じている鉱油成分等は検出しなかった。

魚介類の微生物学的腐敗による分解過程で生じる不揮発性アミンを検査したところプトレシンが4 µg/g検出されたので、不揮発性アミン生成の経日変化について追跡調査を実施した。

生しじみでは、不揮発性アミンのうち「プトレシン」が5 ppm、「スペルミジン」が0.4 ppm、他の3アミンがわずかに検出された。佃煮にすると、「プトレシン」が20 ppm、「スペルミジン」が5 ppmと増加したが、水分含量が生しじみの方多い(生:88%, 佃煮33%)⁵⁾ことを考慮すると「プト

レシン」が約1.5倍，「スペルミジン」が約4.5倍位の増加である。さらに生しじみではわずかししか検出しなかった「チラミン」が5 ppm，「ヒスタミン」が3 ppmと発現した。

佃煮を冷蔵庫（5度）で保存し，20日後，2月後に不揮発性アミンを測定し経日変化を観察したが佃煮調整日の検査結果とほぼ同じであった。併せて官能検査（味・臭気）も実施したが，異常なかった。

生しじみの可食部の脂質⁵⁾は，100g中0.1gと蛋白質6.8g（100g中）に比べ少ないことから脂質の変腐による意味，異臭はほとんど考えられない。

以上の当初の検査結果及び追跡調査から，異味，異臭の原因は特定できず，本来しじみが消息していた場所（産地）に由来するものとしか考えられなかった。

なお，県生活衛生課の調査では，表示には，琵琶湖産とされていたが，中国産であることが判明し，県民参画課は，不当表示の疑いで滋賀県へ通報した。

まとめ

食品の苦情は過去に類似した事例が多く，日頃から，文献等により多くの情報を収集，蓄積しておくことが重要である。また，当センターで処理した事例については，分析過程を詳細に記録するとともに原因が確定できなかった場合は，追跡調査をすることが，今後の検査に役立つこととなる。

厚生労働科学研究・分担研究班（大阪府立公衆衛生研究所他6地方衛生研究所）は，「食品苦情対応システム」の開発を検討しており，当センターにも「苦情事例のオンライン入力」依頼がきている。食品苦情処理事例のオンライン化により，これまでより迅速に的確に処理できることを期待している。

文 献

- 1) 西岡千鶴・三好益美・毛利孝明・黒田弘之：輸入食品より検出されたトルエンについて，香川衛研所報，(21)，82 - 84 (1993)
- 2) 大藤升美，茶谷祐行，北野隆一，八島哲，井上知明，小松正幹：比色法による巻貝中のテトラミンの定量，

京都府保環研年報，(45)，9 - 11，(2000)

- 3) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，172 - 175，金原出版(2000)
- 4) 村井明史他：監視員等業績収録，(31)，40 - 44，(2002)
- 5) 科学技術庁資源調査会編：日本食品標準成分表(四訂)，138 - 139，大蔵省印刷局，(1982)