

食品相談事例と試験検査

西尾 香奈子 木原 敏博 菅原 良範 河合 正暁*
今西 守 太田 紀之 佐藤 勇次 藤田 晃三

要 旨

保健所を通じて市民から寄せられた食品に関する相談のうち、興味深かった2事例を紹介する。「ブランデーが黒変」した原因は鉄の混入であり、タンニンと反応して変色したものと推察された。「カレイ水煮の黄色煮汁」中の黄色物質は、水煮によりカレイから溶出した天然成分のリポフラビンであると考えられた。

緒 言

食品の安全性について消費者の関心が高まってきたが、札幌市においても食品に関する市民からの相談が多数寄せられている。特に最近では市民の知識も一層向上し、検査結果等の科学的根拠に基づいた説明を求められることも多い。通常は直接の相談窓口となっている保健所において、経験や情報収集により対応しているが、特殊な事例の場合は当所に検体が持ち込まれ、検査結果を回答の一助としている。

今回、当所が経験した中で興味深かった事例についてその概要を紹介する。

【事例1】ブランデーが黒変

1. 検 体

「外国土産のブランデーを開栓しコップにあけたところ、中身が黒変していることに気付いた。変色の原因は何か。」と保健所に相談があった。過去の苦情事例集を検索した結果、金属の混入が疑われたため、金属の定量のため検体が当所に持ち込まれた。

2. 方 法

2-1 予備試験

国内で市販されているブランデーを対照品として用い、その約5mlに金属塩の結晶または溶液を少量添加してそれぞれの色の変化を観察した。以下の7種類について試験した。

硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、硫酸亜鉛、塩化第一スズ、硝酸ニッケル（以上は結晶をそのまま使用）、鉛、アルミニウム（以上は原子吸光用標準溶液を使用）。

2-2 鉄の定量試験

ブランデー2mlを硝酸で湿式分解し、0.3N塩酸で10mlにメスアップした。この溶液をフレイム原子吸光光度計（日立 Z-8000）にて測定した。

3. 結果および考察

ブランデーは果実酒を蒸留して樽中で長期間熟成させたものであり、通常は琥珀色をしている。ところが検体は緑がかった黒色を呈していた。

まず、金属の混入が変色に関与するか予備試験を行った。その結果、硫酸第一鉄および硫酸第二鉄を添加したときのみ対照品が直ちに緑褐色に変

*札幌市下水道局

化し、検体と類似した色調となった。

そこでブランデー中の鉄を定量したところ、検体から40ppm検出されたのに対し、対照品は不検出であった。

以上の結果より、鉄の混入が黒変を引き起こしたものと考えられる。ただし混入経路は解明できなかった。

次に黒変のメカニズムを推察した。鉄との反応により変色する食品成分として代表的なものにタンニンがある。タンニンとは総称で一般に茶の渋味成分として知られるが、多くの植物に含まれており、その構造は基原植物により異なる。共通点は多数のフェノール性水酸基を有することで、この部分が鉄と反応し変色する。ブランデーのような蒸留酒は元来、不揮発性のタンニンを含有しないはずであるが、長い熟成期間中に樽のタンニンが溶出し、たまたま混入した鉄と反応して黒変したものと考えられた。

そこで、樽由来のタンニンが関与しているかどうかをブランデー以外の蒸留酒を用いて検討した。予備試験と同様にして、各飲料に硫酸第二鉄の結晶を添加し色の変化を観察した。このとき50%エタノールをブランクとして比較した。その結果、樽で貯蔵するウイスキーのみが緑褐色となり、他の蒸留酒はブランクと同様の色調であった(表1)。また、樽の代わりに割箸をエタノールで浸出した液(水で2倍に希釈して使用)について試験したところ、これもウイスキーと同様の色調と

表1 各種嗜好飲料への鉄の影響

試料	色調等	分類
ウイスキー 焼酎 スピリッツ	緑褐色 淡黄色 淡黄色	蒸留酒
清酒 ビール 白ワイン	淡黄色 混濁 黄色	醸造酒
割箸浸出液 50%エタノール	緑褐色 淡黄色	——

なった。

これらの結果より、樽由来のタンニンが黒変に関与していると推察された。

なお醸造酒についても同様の試験をしたが黒変はせず、それぞれ異なる色調となった。醸造酒には原料由来のタンニンが存在する可能性もある。しかしタンニンの構造や他の共存物質によって呈色が異なる¹⁾といわれており、これらが原料由来のタンニンの反応であるかは明らかでない。

【事例2】カレイ水煮の黄色煮汁

1. 検 体

「スーパーで購入したカレイを水煮すると煮汁が濃い黄色となった。何か特別な物質が添加されていないか。」と保健所に相談があった。まず水産試験場等へ照会したが、適切な情報は得られなかった。次に保健所担当者は、別系列の販売店で砂ガレイ、真ガレイ、黒ガレイの3種を入手し、追試した。それぞれ黒表皮、白表皮、身の3部位に分けて水煮したところ、いずれも黒表皮部位の煮汁のみが濃い黄色を呈し、他の部位は淡いかほとんど無色だった。従って、意図的に物質が添加されたとは考えづらく、煮汁が黄色を呈するのはカレイに共通の現象とみられた。そこで、これらの煮汁と相談者の煮汁が当所に持ち込まれ、黄色になる原因を探ることとなった。

2. 方 法

2-1 着色料試験

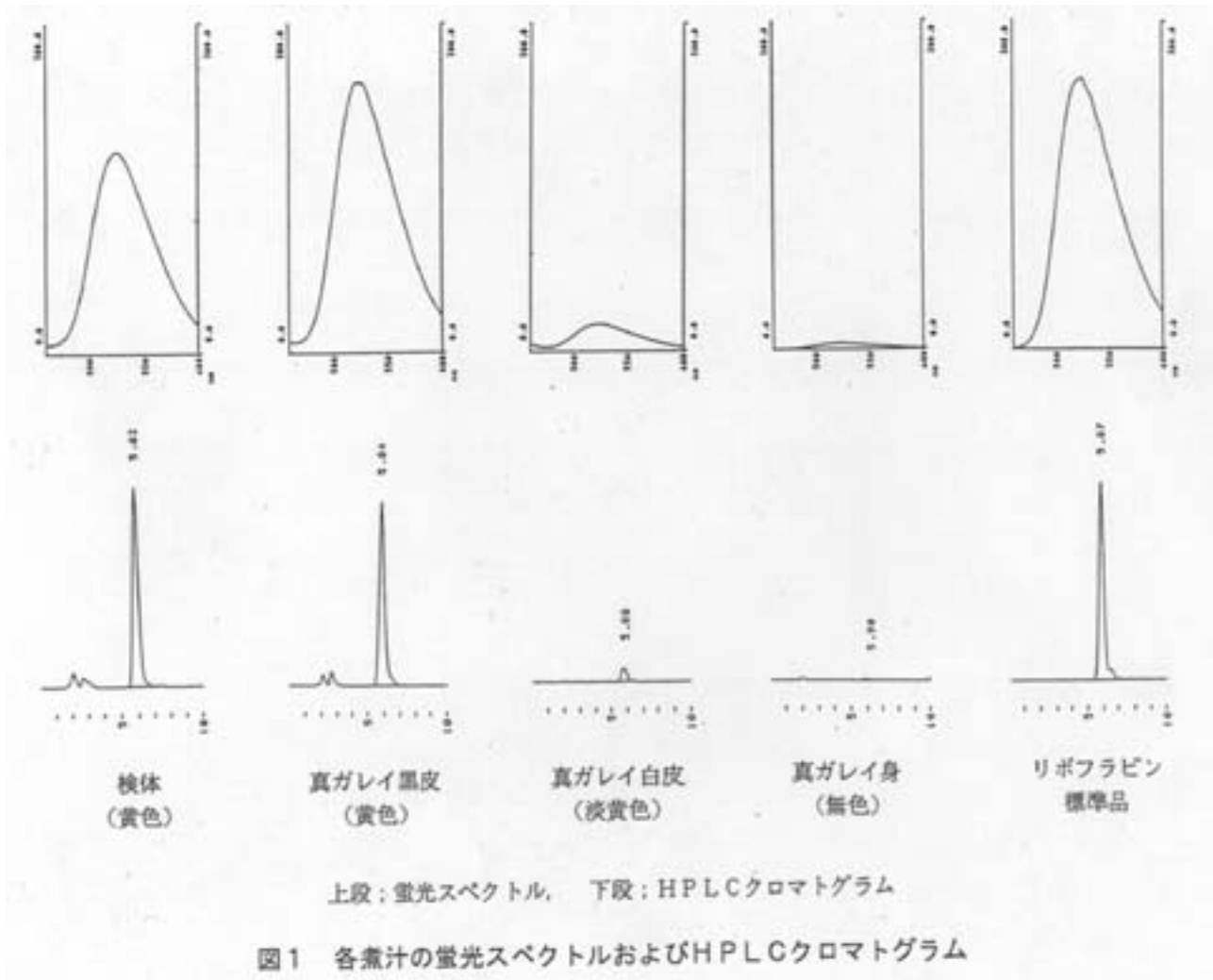
衛生試験法・注解²⁾に準じた。

2-2 蛍光スペクトルの測定

煮汁をメンブランフィルター(0.80μm)でろ過後、蛍光分光光度計(日立 F-4000)により、励起波長445nmでの蛍光スペクトルを測定した。

2-3 リボフラビンの測定

国立衛生試験所配布のリボフラビン標準品を水に溶解、適宜希釈して標準液を調製した。煮汁は



必要に応じて水で希釈し蛍光検出器付きHPLCにより測定した。測定条件を以下に示す。

カラム；イートシMODS-80A (4.6×150mm)

移動相；メノール:10mMリン酸緩衝液(pH5.5)=35:65

流速；0.8ml/分

注入量；10μl

波長；励起 445nm 蛍光 530nm

なお、検出されたピークについてフォトダイオードアレイ検出器(Waters 996)を用い、UVスペクトルを確認した。

3. 結果および考察

まず、相談者の煮汁について着色料試験を行い、黄色物質が着色料でないことを確認した。結果は油溶性天然色素、水溶性天然色素、およびタール

色素のいずれの画分も不検出であり、黄色物質はポリアミド処理後の上澄液に残留した。すなわちこれはリボフラビンである可能性を示していた。

一方、黄色煮汁をろ紙にスポットし紫外線を照射したところ、蛍光を発した。そこですべての煮汁について蛍光スペクトルを測定した結果、黄色煮汁のスペクトルはいずれもリボフラビン標準液とほぼ一致していた。また極大波長における各煮汁の蛍光強度は、煮汁の黄色さの度合をおおむね反映していた(図1上段)。

次に各煮汁中のリボフラビンをHPLCにより測定した。その結果、黄色煮汁すべてからリボフラビンと保持時間の一致するピークが検出され、ピーク強度は黄色さの度合をおおむね反映していた(図1下段)。また、検出されたピークをフォ

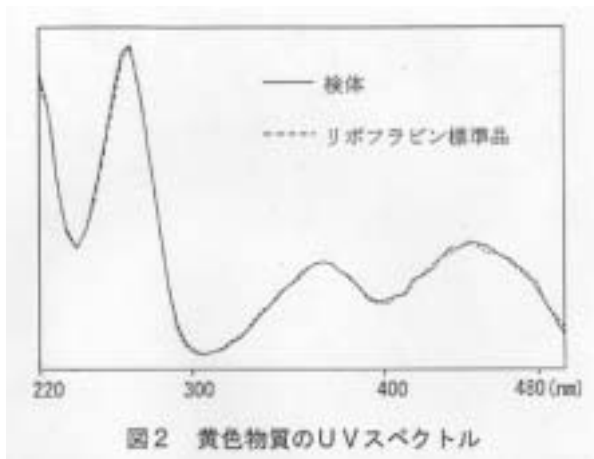


図2 黄色物質のUVスペクトル

トダイオードアレイ検出器で確認したところUVスペクトルはリボフラビンと一致した(図2)。なお、これ以外にUV吸収のあるピークは認められなかった。

以上の結果より、煮汁の黄色物質はリボフラビンと考えられる。

リボフラビンは別名ビタミンB₂ともいい、動植物界に広く存在する天然成分である。食品ではレバーをはじめ胚芽、牛乳、卵、肉、魚、緑色野菜等に多く含まれる。通常、動植物体内では他の分子と結合してエステル型となり、フラビン酵素の補酵素として機能しているが、動物の皮膚や乳清には遊離型のリボフラビンが多く存在する³⁾。従ってカレイの表皮にも遊離型が多く存在すると考えられ、実際に煮汁から遊離型が検出された。生カレイの総リボフラビン含有量は100gあたり0.4

mgである⁴⁾。相談者の煮汁には100gあたり約0.2mg含まれており、カレイの含有量からみて、すべて水煮により溶出したものと考えられる。

なお、相談者はカレイの水煮は初めてで、通常は醤油煮にしていた。そこで当所においてカレイの水煮と醤油煮を同時に調製し、煮汁中のリボフラビン量をHPLCにて測定したところ、両者とも同程度検出された。このことから、醤油煮でもリボフラビンは溶出しており、たまたま醤油を使用しなかった今回、色の変化に気付いたものと思われる。

結 語

今回のような特殊な事例は、文献等で検索しても的確な情報を得ることが困難である。市民の相談に迅速に対処するために、今後もこのような事例を蓄積していくことが重要と思われる。

本報の要旨は、第48回北海道公衆衛生学会(1996年11月、札幌)において発表した。

文 献

- 1) 日本化学会編：実験化学講座(続)5 有機化合物の定性確認法(上)，446-452，丸善，1965.
- 2) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，530-545，金原出版，1990.
- 3) 生化学辞典，1350，東京化学同人，1984.
- 4) 科学技術庁資源調査会編：四訂 日本食品標準成分表，535-541，大蔵省印刷局，1982.

Special Cases in Food Inspection

Kanako Nishio, Satohiro Kihara, Yoshinori Sugawara, Masaaki Kawai*,
Mamoru Imanishi, Noriyuki Ohta, Yuji Sato, Kozo Fujita

Two special cases in food inspection are shown. Contamination of brandy by iron caused blackening, which may be the reaction of iron and tannin in brandy. The yellow substance in flounder soup was riboflavin in the fish.

* Sewage Works Bureau of Sapporo City