

塩麴製品における米粒の青緑色変色の原因調査と再発防止策*

晴山聖一**、本宮啓***

塩麴製品中の米粒に発生した青緑色変色の2事例について、外観観察および蛍光X線分析を行い、原因調査と再発防止策を検討した。両事例の着色部位からクロムおよび微量の鉄が検出され、クロム(III)イオン(Cr^{3+})が高塩分環境下で塩化物イオン(Cl^-)と配位し、錯体を形成することで呈色した可能性が示唆された。現場調査では、糖化工程に使用するステンレス製容器の孔食が確認され、固着した米粒に局所的な金属イオンの溶出が発生したことが変色の主因と推定された。この結果に基づき、再発防止策を講じた。本知見は、金属イオン由来の食品の変色事例の理解および再発防止策の検討に資するものである。

キーワード：塩麴、青緑色変色、クロム(III)イオン、錯体形成

Cause Analysis and Preventive Measures for Blue-Green Discoloration of Rice Grains in Shio-koji Products

HAREYAMA Seiichi, MOTOMIYA Kei

Key words: shio-koji (salted rice malt), blue-green discoloration, chromium (III) ion, complex formation

1 緒言

食品製造において、着色や変色などの外観異常は極めて重要な品質管理課題である。外観異常は、消費者に品質や安全性への不安を抱かせ、品質クレームや製品廃棄による直接的な経済的損失につながる。そのため、発生原因の迅速かつ正確な特定と、科学的根拠に基づく再発防止策の策定が不可欠である。

加工食品の変色要因には、微生物による色素生成、酵素反応、酸化的变化、金属イオンとの反応などが知られている。これらは食品成分や化学的特性に加え、製造環境や加工機械の材質、包装材料、保管条件など、多様な要因の影響を受ける。

金属イオンによる食品の変色は、容器や加工機械など、食品と接触する金属からイオンが溶出することで生じる。呈色は、溶出した金属イオンの酸化状態や、食品成分との錯体形成が主な原因である。食品では鉄イオンが関与する変色の事例報告が多く、

硫化鉄の生成やポリフェノールとの錯体形成による黒変等が知られている¹⁾²⁾³⁾。一方、クロムイオンが食品変色の原因として報告された事例はほとんど見当たらない。Kuusiら(1977)は、果実および野菜ジュースに各種金属イオンを添加した試験において、クロムイオンによる変色は認められなかったと報告している⁴⁾。さらに、食品中の各種クロムの分析方法や含有量、生物学的機能に関する知見が複数の総説で整理されているが、いずれも食品変色との関連については言及していない⁵⁾⁶⁾⁷⁾。

以上のことから、食品におけるクロムイオン由来の変色事例は極めて稀であり、その発生機構に関する知見は十分に蓄積されていない。

本研究では、塩麴製品中の米粒に青緑色変色が発生した2事例について、外観観察および蛍光X線分析により原因調査を行い、さらに再発防止策を検討した。

* 技術相談、依頼試験

** 食品技術部

*** 株式会社麴屋もとみや

2 調査方法

2-1 調査試料

調査対象は、株式会社麴屋もとみや（岩手県八幡平市，日本）において製造された塩麴の青緑色変色品である。試料1(2023年4月12日発生)、試料2(2024年10月11日発生)とし、各試料から青緑色変色部位を採取し供した。

2-2 マイクロスコープ観察

変色部をマイクロスコープ（VHX-7000, KEYENCE, Japan）で観察した。なお、試料1では米粒が半溶解状態で形状保持が困難であったため、室温下で軽く風乾した後に観察を行った。

2-3 蛍光 X 線分析

エネルギー分散型微小部蛍光 X 線分析装置（ORBIS, EDAX, USA）を用い、X 線管球 Rh、測定時間 60 秒、分析径 30 μm 、管電圧 30 kV、管電流

300 μA 、大気圧下で測定した。試料1は正常米粒と着色米粒の着色部位、試料2は着色米粒の白色部位と着色部位をそれぞれ測定した。検出された各元素の蛍光 X 線強度より、ファンダメンタルパラメーター法（FP 法）により半定量的に構成割合を算出した。

3 結果

3-1 外観観察

両試料とも透明な包材の外側から製品の一部分が青緑色に着色している様子が確認された（図1）。マイクロスコープによる拡大観察では、異物や結晶の付着は認められず、半溶解状態の米粒の一部が局所的に変色していた（図2）。試料1では淡い青緑色、試料2では透明感を伴う濃い青緑色が観察され、この濃淡の違いは後述するクロムの濃度差と対応した。



図1 包材の外側から観察された青緑色変色部位
試料1（左）および試料2（右）

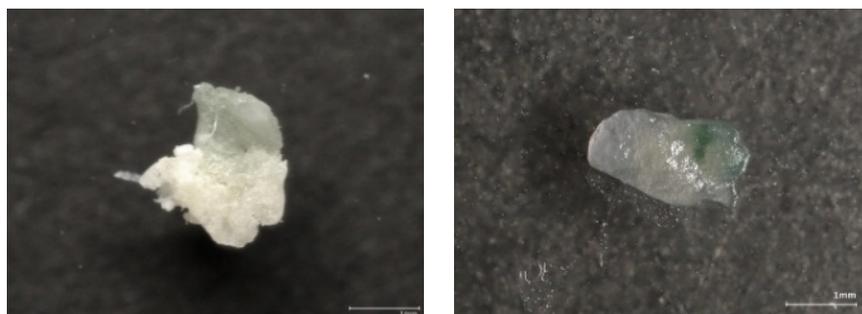


図2 青緑色変色米粒のマイクロスコープ観察
試料1（左）および試料2（右）

3-2 蛍光 X 線分析による元素の定性

白色部位からは食塩由来の Cl (塩素) のみが検出された。一方、着色部位からは、検出強度順に試料 1 で Cl、Cr (クロム)、Fe (鉄)、試料 2 で Cr、Cl、Fe が検出された (図 3)。Fe の検出強度はいずれも極めて低かった。検出元素中の Cr の構成割合は試料 1 で 5.7 mass%、試料 2 で 15.4 mass% であった (表 1)。これらの結果から、クロムと微量の鉄が青緑色変色部位に偏在していることが確認された。

4 考察

4-1 原因の推定

検出結果から、青緑色変色の主因はクロム (III) イオン (Cr^{3+}) であると推定される。 Cr^{3+} は、弱酸性条件下で水を配位子とする六水和錯体 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ を形成することで淡紫色を呈するが、塩化物イオン (Cl) の存在下では配位子が部分的または全部置換されることにより吸収波長が長波長側にシフトする、すなわち、呈色が緑色から青緑色に変化することが報告されている⁸⁾⁹⁾。既報では、1 分子が

置換された $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ では淡緑色、2 分子置換された $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ では緑色、6 分子が置換された $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ では、青緑色を示す。本事例の塩麹は約 11% の高塩分環境であり、Cl による配位子置換が促進される条件にあったと推定される。観察された色は、複数の錯体種の混在による呈色の可能性があるが、本事例では錯体種の同定には至っておらず、呈色機構の詳細解明には吸収スペクトル測定等の追加検証が必要である。

検出されたクロムと微量の鉄は、製造設備に使用されているステンレス鋼由来と推定される。ステンレスは、食品加工に用いられる器具や容器、食品加工機械の部品等、食品が直接接触する可能性がある部分に汎用される合金であり、食品中の酸や温度等の諸条件と金属の溶出の関係について多くの報告がある¹⁰⁾¹¹⁾。ステンレス鋼は表面の不動態被膜により腐食から保護されるが、高濃度塩化物イオン環境では被膜が局所的に破壊され、腐食が進行することが知られており¹²⁾¹³⁾、特に高濃度の塩化物イオンを含有する海水における腐食と防食に関する研究事例が多い¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾。本事例の塩麹の塩分濃度 (11%) は海水を大きく上回り、金属腐食の観点から極めて過酷な条件である。

現場調査では糖化工程に使用しているステンレス製容器 (SUS304 鋼) の内面に孔食が確認され、作業員への聞き取りから糖化工程中に米粒が容器内面の孔食部に固着していた可能性が示唆された。この場合、孔食部から固着した米粒に直接 Cr^{3+} が移行し、局所的な青緑色変色を引き起こしたと考えられる。この仮説は、変色が米粒の一部に限定されていた観察結果、および着色部位のみからクロムが検出された分析結果と整合性がある。

表 1 着色部位における元素の検出強度と FP 法による定量結果

	検出元素	強度 (cps)	元素構成 (mass%)
試料 1	Cl	2604	94.0
	Cr	948	5.7
	Fe	75	0.3
試料 2	Cl	2402	84.3
	Cr	2891	15.4
	Fe	86	0.4

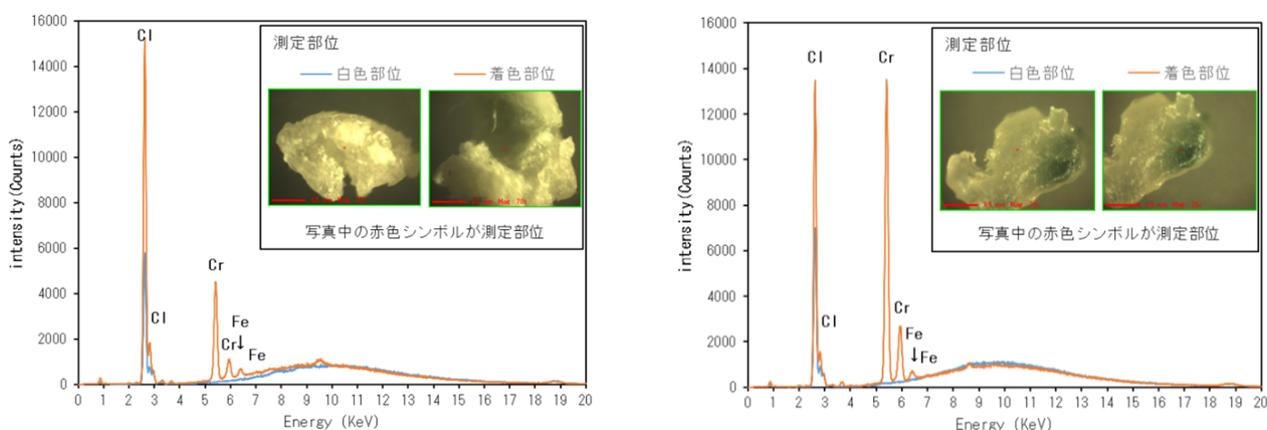


図 3 蛍光 X 線分析スペクトル：試料 1 (左) および試料 2 (右) の白色部位と着色部位の蛍光エックス線スペクトルの重ね書き

一方、鉄の検出強度は低く、本事例の主要因ではないと考えられるが、酸化状態や塩麴中の各種成分との錯体の形成により呈色に補助的に寄与した可能性は否定できない。日本酒では、鉄イオンによる赤褐色着色の原因が、麴菌の産生するデフェリフェリクリシンとの錯体形成によって生成したフェリクリシンであることが知られている¹⁸⁾。本事例の塩麴には、塩化物イオンだけでなく麴菌の産生物や糖化生成物等の多様な有機化合物が含まれており、これらの化合物との錯体形成による呈色への影響についても今後の検討課題である。

以上より、本事例の青緑色変色は、塩麴製造の特徴である高塩分環境下において、ステンレス鋼の孔食進行に伴う Cr^{3+} の溶出と、水や塩分由来の Cl^- を配位子とする錯体形成が主因であると推定される。さらに、米粒の固着による局所的な高濃度曝露や、鉄イオンによる副次的な錯体形成も呈色に影響した可能性がある。これらの知見は、金属イオン由来の食品変色機構の理解を深めるとともに、設備材質の選定や工程管理による再発防止策の立案に有用である。

なお、クロムは塩麴中の青緑色変色部位以外から検出されておらず、本事例は設備の局所的な孔食とその部位への米粒の固着による極めて限定的に生じた現象であると考えられる。

4-2 再発防止策

再発防止策として、孔食箇所の修繕、始業前点検の徹底、および米粒固着防止のための攪拌作業の標準化を実施した。あわせて、従業員教育を通じて本調査の知見を共有し、点検や各工程の目的・意義に対する理解の深化を図った。これらの対策により、現時点まで同様の変色事例は再発していない。また、塩麴製造は 11% という高塩分環境下で長期間の糖化を伴うため、金属腐食が進行しやすい極めて過酷な工程である。したがって、長期的には耐食性に優れた材質への更新、表面処理による耐食性の向上、あるいは FRP 等の非金属材料を用いた容器の導入といった抜本的な設備改善が有効であると考えられる。

5 結 言

本報告は、塩麴製品中の米粒が青緑色に変色した 2 事例について原因調査を行い、 Cr^{3+} を中心金属とし、水や Cl^- を配位子とする錯体形成が呈色に関与した可能性を示した。さらに、現場調査に基づき、

ステンレス製容器 (SUS304 鋼) の孔食による金属イオン溶出と米粒への局所的な移行が主要因であると推定し、製造現場にて再発防止策を講じた。本事例は局所的な設備腐食と米粒の固着に起因する極めて稀な現象であり、通常の製品にクロムが含まれることはない。また、再発防止策を講じた結果、現時点まで同様の事例は再発していない。本知見は、金属イオン由来の食品変色機構の理解を深めるとともに、高塩分発酵食品製造における設備の保守管理や工程管理による再発防止策の検討に資する有用な知見となる。

文 献

- 1) 榎富賢二郎, 真鍋純一, 松永兼充, 穴井元昭, 江川洋: 異物検査事例集 食品中の異物を中心として, サイエンティスト社 (2013)
- 2) 木村昇, 秋場 稔: 缶詰内面の黒変に関する研究-I, 日本水産学会誌, 37, p.1207-1231 (1971)
- 3) 中林敏郎: 果実および野菜類のタンニン成分 (第 5 報) 鉄イオンによる発色, 日本食品工業会誌, 17, p.231-236 (1970)
- 4) Kuusi, T., Pyysalo, H., Pippuri A.: The effect of iron, tin, aluminium, and chromium on fading, discoloration, and precipitation in berry and red beet juice, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, 163, p.196-202 (1977)
- 5) Thor, M. Y., Harnack, L., King, D., Jasthi, B., Pettit, J.: Evaluation of the comprehensiveness and reliability of the chromium composition of foods in the literature, *J. Food Comp. Anal.*, 24, p.1147-1152 (2011)
- 6) Pyrzynska, K.: Chromium redox speciation in food samples, *Turkish J. Chem.*, 40, p.865-876 (2016)
- 7) Chung, S. W. C.: Update on chromium speciation analysis in foods: a review of advances in analytical methods and dietary exposure assessment, *Food Addit. Contam. A*, 41, p.782-789 (2024)
- 8) 津留壽昭, 小林繁夫, 乾忠孝: 塩化クロム (III) 六水塩の水溶液及びアルコール溶液中での錯種の溶存状態, 金属表面技術, 33, p.608-613 (1982)
- 9) Uchikoshi, M., Akiyama, D., Kimijima, K., Shinoda, K.: Speciation of chromium aqua and chloro complexes in hydrochloric acid solutions at 298 K, *RSC Advances*, 12, p.32722-32736 (2022)
- 10) 河村葉子, 辻郁子, 杉田たき子, 山田隆: ステンレス製器具及び食器からの金属の溶出, 食品衛

生学雑誌, 38, p.170-177 (1997)

- 11) 塩澤優, 羽石奈穂子, 鈴木公美, 荻本真美, 高梨麻由, 富岡直子, 植松洋子, 門間 公夫: ステンレス製の食品用容器および調理器具中の含有金属に関する実態調査, 食品衛生学雑誌, 58, p.166-171 (2017)
- 12) 藤本慎司, 柴田俊夫: 不動態皮膜の構造制御と耐環境性, 表面技術, 47, p.1019-1024 (1996)
- 13) 八代仁, 丹野和夫: ステンレス鋼の局部腐食, 表面技術, 47, p.2-6 (1996)
- 14) 佐藤教男, 工藤清勝, 佐藤朋有, 岡本剛: ステンレス鋼の塩素イオンによる孔食発生, 防蝕技術, 20, p.15-20 (1971)
- 15) 小林豊治: ステンレス鋼の海水腐食とその防止法, ターボ機械, 11, p.624-629 (1983)
- 16) 中村彰夫, 井上博之: 製塩環境中のステンレス鋼の孔食電位に対する塩化物イオン濃度ならびに pH, 液温の影響, 日本海水学会誌, 61, p.169-174 (2007)
- 17) 幸英昭: 塩化物溶液中におけるステンレス鋼の腐食・防食, 日本海水学会誌, 71, p.3-10 (2017)
- 18) 山田 修: 麹菌によるデフェリフェリクリシン生成のからくり, 日本醸造協会誌, 99, p.2-6 (2004)