

## 毛髪混入異物の加熱履歴に関する研究

梅澤悠介・五十嵐昭\*

Study on heat history of hair in foods

Yusuke UMEZAWA・Akira IGARASHI\*

食品中に混入した毛髪の加熱履歴を特定する手法について、走査型電子顕微鏡、赤外分光分析装置、示差走査熱量分析装置を用いて検討した。市販の毛髪を炊飯器で白米と一緒に炊飯した検体、コロッケと一緒に油で揚げた検体およびボイルした検体を準備し、熱を加えていない検体と比較した。その結果、電子顕微鏡による表面観察では、油で揚げた検体で部分的に膨らみが観察された。示差走査熱量分析装置による測定では、熱を加えていない検体では170℃付近に明確な吸熱ピークが観察できたが、炊飯した検体、油で揚げた検体では吸熱ピークの大きさ、有無に違いが確認できた。これらの結果から、毛髪異物の加熱履歴を特定できる可能性が示唆された。

キーワード：毛髪、加熱履歴、示差走査熱量分析

The analysis method for heat history of hair in foods was examined by using Scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy and Differential scanning calorimetry. Hair specimens having heat history were prepared by boiled with rice, fried with potato croquettes, and cooked in boiling water. A bulge was observed by means of SEM, when the hair specimen fried using edible oil and potato. Upon using hair specimen without heating, the peak around 170℃ assigned to endothermic was clearly recognized by means of DSC. In contrast to these, upon measuring hair specimens having various heat histories, DSC peaks shape and these appeared temperatures were changed and shifted from those of non-treated hair.

Keywords : hair, heat history, differential scanning calorimetry

### 1. はじめに

近年、食品の原材料偽装や、農薬混入などの問題により、食品に対する消費者の安全意識が高まっている。とりわけ食品の異物混入に対する関心は高く、当センターへの問い合わせや分析依頼も増加している。食品混入異物は、植物片、カビなどの微生物、毛髪、虫、動物組織、プラスチック、金属片など様々であるが、中でも毛髪異物の分析に関して、当センターへの分析依頼は増加しており、H26年度からH27年度にかけて約4倍に増加した。

毛髪混入の要因としては、製造現場の作業

者由来のもの、原料動物由来のもの、作業用品由来のものなど様々な可能性がある。また、開封後の商品であれば、ペット由来など消費者サイドで混入した可能性もある。そのため毛髪が混入した原因を特定するためには、混入した毛髪の種類や加熱履歴の特定が必要になる。多くの食品は加熱処理して製造されるため、加熱履歴が明らかになれば混入経路の特定に繋がる可能性がある。

現在、当センターでは、毛髪異物の分析依頼があった場合、スンプ法(表面観察法)により、毛髪異物の表面の型を取ることでキューティクルの形状から毛髪の種類を特定を行っ

ている。加熱履歴を特定する分析は行っていないが、明らかにすることが出来れば、毛髪が製造者サイドで混入したのか、消費者サイドで混入したのか判断する材料のひとつになり、大変有益である。

そこで本研究では、毛髪の加熱履歴を特定する手法の確立を目的として分析を行った。

## 2. 試験方法

### 2.1 試料及び熱処理条件

毛髪サンプルとして、人毛毛束【黒毛】(毛束屋)を使用した。購入した毛髪は、40℃に設定した恒温器内で一晩乾燥または水中で一晩浸水させた。乾燥または浸水させた毛髪は、白米と一緒に炊飯または冷凍コロッケの表面に入れて油中で約 20 分間加熱を行った。また、購入した毛髪を約 10 分間水中で加熱したものと、熱を加えていない毛髪(購入品そのまま)を合わせて 8 種類の検体を準備した。

### 2.2 分析条件

分析には、日本電子株式会社製走査型電子顕微鏡 (JSM-5600LV) (以下、SEM)、Thermo Fisher Scientific 社製赤外分光分析装置 (フーリエ変換赤外分光分析装置 iS50 + 赤外顕微鏡 Continuum) (以下、FT-IR)、PerkinElmer 社製熱分析システム (DSC8000) (以下、DSC) を使用した。

SEM は、加速電圧 10kV で測定を行い、毛髪の表面形状を観察した。

FT-IR は、顕微 ATR 法により行い、毛髪の表面及び内部を分析した。ATR 媒質にはゲルマニウムを用い、波数分解能  $8\text{cm}^{-1}$  で測定を行った。得られた ATR スペクトルを吸光度で表示し、赤外光潜り込み深さを考慮した ATR 補正を施した。

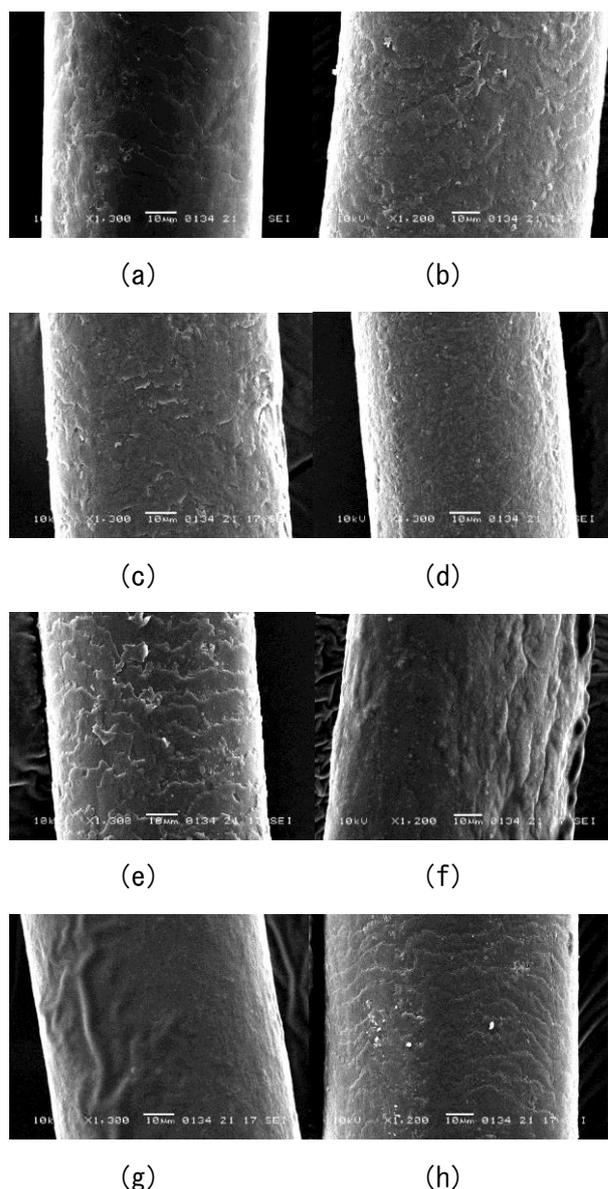
DSC は、パージガスとして窒素を使用し、昇温速度は  $1.00\text{℃/分}$  で、 $-30\text{℃}$  から  $180\text{℃}$  までの温度範囲を測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 SEM による表面観察結果

図 1 に SEM により毛髪の表面を観察した結

果を示す。熱を加えていない検体(購入品、乾燥、浸水)、炊飯及び水中で加熱した検体では、人毛に特徴的に見られる横行波状の小皮紋理(キューティクル)が観察され、熱を加えていない検体との差は確認できなかった。しかし油中で加熱した検体では、部分的ではあるが横行波状のキューティクルが観察されず、表面に膨らみが観察された。これは、毛髪を油で加熱したことによって、毛髪表面にダメー



(a) 購入品 (b) 乾燥  
(c) 浸水 (d) 乾燥後炊飯  
(e) 浸水後炊飯 (f) 乾燥後油中で加熱  
(g) 浸水後油中で加熱 (h) 水中加熱

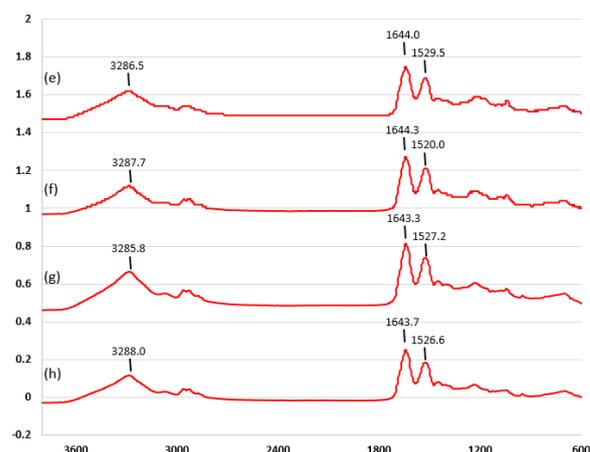
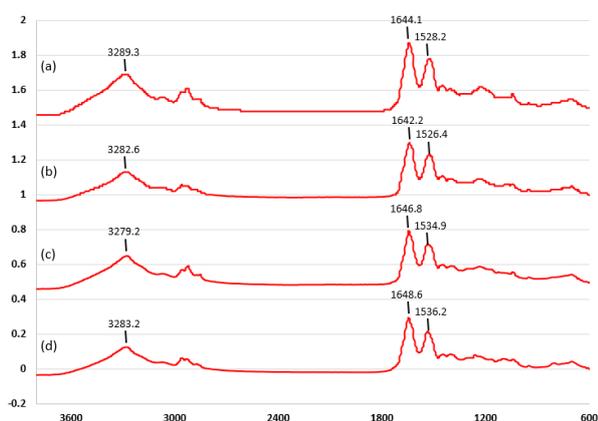
図 1 SEM による表面観察結果

ジが加わり、キューティクルの構造が変化したためと推察される。また観察された膨らみは、熱が加わったことにより、毛髪の内部の空気が膨張したためと推察される。

### 3. 2 FT-IRによる構造分析

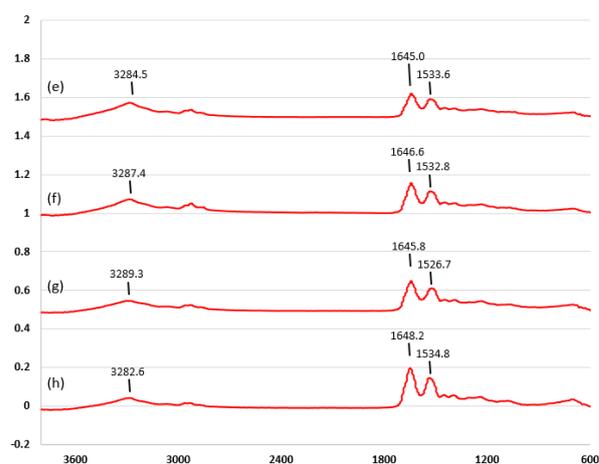
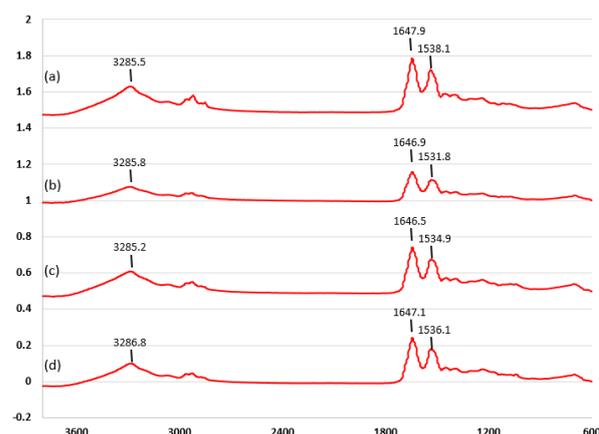
図 2 及び図 3 に毛髪の表面及び内部を FT-IR を用いて測定した結果を示す。毛髪の表面からは、タンパク質などのペプチド結合を有する化合物に特徴的な赤外線スペクトル ( $3285\text{cm}^{-1}$  付近、 $1645\text{cm}^{-1}$  付近、 $1530\text{cm}^{-1}$  付近)、水酸基に特徴的な赤外線スペクトル ( $3285\text{cm}^{-1}$  付近) が検出された。 $1645\text{cm}^{-1}$  付近のピークはペプチド結合における  $\text{C}=\text{O}$  の伸縮振動でアミド 1 バンドと呼ばれている。このアミド 1 バンドは、タンパク質の二次構造によりピークの位置や形状が異なることが知られている。今回の測定では、熱を加えていない検体(購入品、乾燥、浸水)と熱を加えた検体(炊飯、油中で加熱、水中で加熱)で明確な差は見られなかった。

また、毛髪の内部においても、タンパク質などのペプチド結合を有する化合物に特徴的な赤外線スペクトル ( $3285\text{cm}^{-1}$  付近、 $1645\text{cm}^{-1}$  付近、 $1530\text{cm}^{-1}$  付近)、水酸基に特徴的な赤外線スペクトル ( $3285\text{cm}^{-1}$  付近) が検出されたが、熱を加えていない検体(購入品、乾燥、浸水)と熱を加えた検体(炊飯、油中で加熱、水中で加熱)で明確な差は見られなかった。



(a) 購入品 (b) 乾燥  
(c) 浸水 (d) 乾燥後炊飯  
(e) 浸水後炊飯 (f) 乾燥後油中で加熱  
(g) 浸水後油中で加熱 (h) 水中加熱

図 2 FT-IRによる表面分析結果

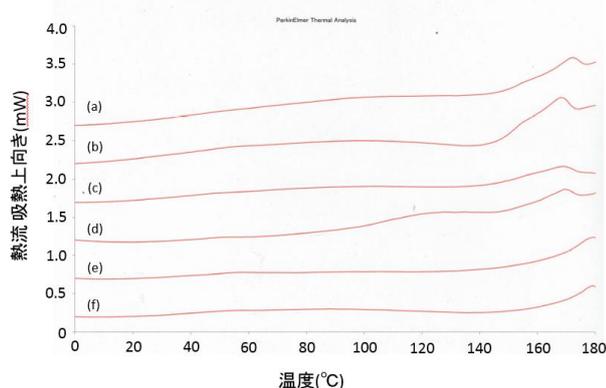


(a) 購入品 (b) 乾燥  
(c) 浸水 (d) 乾燥後炊飯  
(e) 浸水後炊飯 (f) 乾燥後油中で加熱  
(g) 浸水後油中で加熱 (h) 水中加熱

図 3 FT-IRによる毛髪の内部分析結果

### 3. 3 DSC による相転移現象の測定

図 4 に各検体の DSC 曲線を示す。熱を加えていない検体(乾燥及び浸水)では、170℃付近に明瞭な吸熱ピークが確認できた。炊飯した検体(乾燥及び浸水)では、170℃付近に吸熱ピークが確認できたが、熱を加えていない検体に比べ、小さなピークであった。油中で加熱した検体(乾燥及び浸水)では、170℃付近にピークは確認できなかった。これは、毛髪に熱が加わったことにより、タンパク質の熱変性が起こり、構造が変化したためと推察される。



- (a) 乾燥 (b) 浸水  
(c) 乾燥後炊飯 (d) 浸水後炊飯  
(e) 乾燥後油中で加熱 (f) 浸水後油中で加熱

図 4 DSC 曲線

以上の結果から、毛髪の加熱履歴が DSC を用いて確認できる可能性が示唆された。

## 4. まとめ

1. 当センターにおける毛髪混入異物の加熱履歴を特定する手法の確立ために、SEM、FT-IR、DSC を用いて検討した。本研究における分析対象としては、市販の人毛とした。
2. SEM での表面観察では、炊飯した検体、水中で加熱した検体と熱を加えていない検体との間に明確な差は確認できなかった。しかし、油中で加熱した検体では、部分的にキューティクルが観察されず、表面の膨らみが確認された。油中で加熱したものであれば、表面を観察すること

により、加熱履歴を特定できる可能性が示唆された。

3. FT-IR での分析では、表面及び内部の構造を測定したところ、熱を加えていない検体と熱を加えた検体(炊飯、油中で加熱、水中で加熱)との間に明確な差は確認できなかった。
4. DSC での分析で、170℃付近に観測される吸熱ピークに差が見られ、炊飯した検体では吸熱ピークが小さくなり、油中で加熱した検体では吸熱ピークが確認できなかった。170℃付近に見られる吸熱ピークの大きさ、有無から加熱履歴を特定できる可能性が示唆された。

## 文 献

- 1) 佐藤元、混入毛髪鑑別法