

薬品臭及び薬品味を原因とする食品の 苦情事例について

中村 正規¹・加茂 和義²・藤本 喬¹・小田 隆弘³

Case Studies on Food Complainant of Smell and Taste by Chemicals

Masanori NAKAMURA, Kazuyoshi KAMO,
Takashi FUJIMOTO and Takahiro ODA

保健所から当所に持ち込まれた苦情の内、薬品臭や薬品味を原因とする苦情事例を紹介した。苦情の発生原因を調査するために、原因物質の同定が必要となるが、ガスクロマトグラフ質量分析計や選択性の高いガスクロマトグラフ検出器を使用することで、微量な物質でも確認することが可能であった。薬品臭の原因物質を分離する方法としてヘッドスペース法やDean-Stark精油定量装置による抽出濃縮が有効であった。苦情内容としては、汚染した酵母の増殖による酢酸エチル臭に伴う事例や農薬が高濃度に残留し異常味を呈した事例、使用頻度が高い家庭用の防虫剤による異臭の事例が見られた。これらの事例は、安全な食品を製造、流通させるための、今後の行政指導に役立つことが考えられた。

Key words : 食品苦情 Food Complainant, 農薬 pesticide, 溶剤 solvent,
酢酸エチル ethyl acetate, 薬品臭 chemical smell, 薬品味 chemical taste

I はじめに

市民からの食品衛生関連の苦情は、食品に対する不安や警戒心から発生する場合が多く、保健所等を通じて当所に持ち込まれた苦情数は理化学関係だけで平成4年度24件であり、例年10数件を数える。苦情内容としては異物の混入や臭味の異常、食中毒症状を呈するものまで広範囲にわたっており、餅とり粉とリンデン製剤を取り違えた事例¹⁾やBHC製剤を誤って散布した事例²⁾は既に報告している。

次に、持ち込まれた苦情品から苦情が発生した原因の推定が必要となるが、これには苦情者からの情報が第一である。特に、苦情の種類や入手方法、保存条件などは非常に有効な情報であり、この情報とパネラーによる官能検査で検査項目を決定する場合が多い。また、パソコンを使用した苦情のデータベース³⁾を検索する場合も

ある。

異物の確認には、顕微鏡や赤外分光光度計などが用いられ、電子顕微鏡を利用した報告⁴⁾も見られる。異臭味に伴う苦情は、変敗によるものと化学物質によるものに大きく分けられ、ガスクロマトグラフ質量分析計は微量の化学物質でも同定が容易になっている。食中毒症状を呈する苦情では、苦情者の体調など発生要因が複雑で、魚のヒスタミンなどを除いて原因物質が判明しにくい場合が多い。

今回、当所に持ち込まれた薬品味や薬品臭に伴う苦情について原因物質を同定し、発生原因の調査を行った事例を分析方法を含めて紹介する。

II 事例概要

1. 大麦からナフタリン臭がする

消費者より、大麦からナフタリン様の臭いがするので検査をして欲しいとの依頼があったもの。(昭和60年9月5日、博多保健所)

1-1 分析項目の検討

官能検査でもナフタリン様の臭気が感じられたため、家庭での使用頻度が高い、ナフタリンとパラジクロルベ

1. 福岡市衛生試験所 理化学課
2. 福岡市衛生試験所 理化学課
(現所属 下水道局普及課)
3. 福岡市衛生試験所 理化学課
(現所属 衛生試験所微生物課)

ンゼン（以下PDB）の分析を行った。

1-2 分析方法と分析結果

ヘッドスペース法により試料から得られた気体を、FID-GC（カラム：10% DC-200 2.5 mmID* 2.0 m、カラム温度：120℃）とECD-GC（カラム：10% PEG-6000 2.5 mmID* 2.0 m、カラム温度：120℃）とで測定した。

標準系列は対照品の大麦に標準品を添加し作成した。

結果はナフタリンは検出されなかったが、PDBが77 ppm検出された。

1-3 苦情に対する事後調査

分析結果をもとに製造者に問い合わせたところ、大麦を運搬した貨物列車で防虫剤のPDBを輸送したことがあり、貨車に残ったPDBの臭気が大麦に吸着したのが原因ではないかと推定された。

2. れんこんの炒め物からシンナー臭

市内中央区のマーケットで購入した、れんこん炒めの惣菜からシンナー臭がするとの苦情があった。苦情品は市外で製造された物で、製造後5日が経過していた。

（昭和60年11月22日、中央保健所）

2-1 分析項目の検討

官能検査で酢酸エチルの臭気を感じられたため、有機溶剤の分析を行った。

2-2 分析方法と分析結果

ヘッドスペース法により試料から得られた気体を、FID-GC（カラム：Porapak Q 2.5 mmID* 1.0 m、カラム温度：130℃）で測定した。

50 mlのバイアル瓶に約10 gの試料と等量の水を入れ、密栓した後、50℃で1時間加温し室温に冷却した後、ヘッドスペースガスを500 μl、FID-GCに注入した。標準系列は水20 mlに酢酸エチルのエタノール溶液を添加して作成した。

結果は酢酸エチルが980 ppm検出され、対照品からも酢酸エチルが75 ppm検出された。

2-3 苦情に対する事後調査

細菌の検査結果から苦情品から酵母が 4×10^8 個/g、対照品から 2.8×10^8 個/g検出されており、分離培養したシャーレ中の気体からも酢酸エチルが検出された。この結果より製造時に汚染した酵母が増殖し、酢酸エチルが生成したものと判明した。

3. ナフタリン臭のするイチゴ

市内の小売店から購入したパック入りのイチゴからナフタリン臭と、舌を刺すような刺激味がするとの苦情であった。（昭和61年3月29日、中央保健所）

3-1 分析項目の検討

官能検査では異臭は感じられなかったが、苦情内容からナフタリンとPDBをヘッドスペース法により分析し

た。結果は両者とも検出されず、蒸気圧が低い物質の場合、運搬途中での揮散が考えられた。そこで、Dean-Stark精油定量装置により抽出と濃縮を行いGC-Massによる未知物質の同定を試みた。

3-2 分析方法と分析結果

GC-Massでの分析で図-1示すジフェニルのマススペクトルが得られ、標準品との保持時間の比較からイチゴ中にジフェニルの存在が確認され、濃度は6.6 ppmであった。図-2にPDBとナフタリンのマススペクトルを図-3に3物質のベースピークによるSIMクロマトグラムを示した。

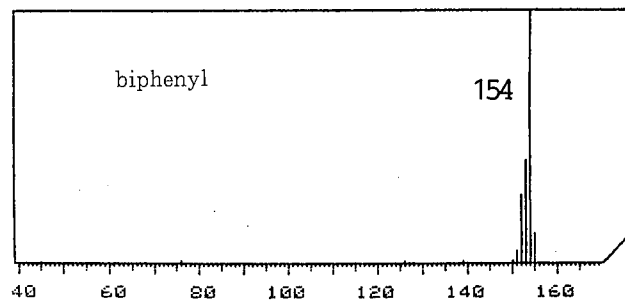


図-1 ジフェニルのマススペクトル

測定機器：GC-MS QP-1000

イオン化条件：EI 70 eV

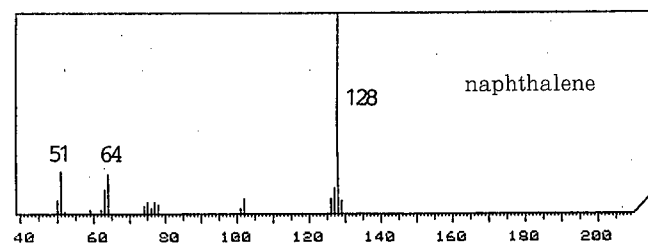
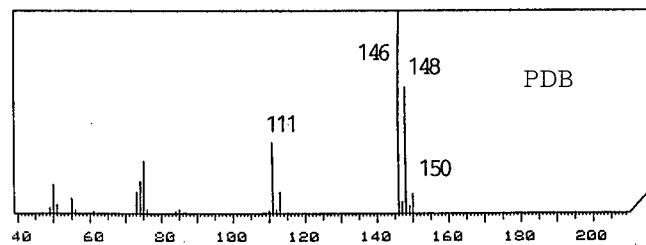


図-2 パラジクロルベンゼンとナフタリンのマススペクトル

測定機器：GC-MS QP-1000

イオン化条件：EI 70 eV

3-3 苦情に対する事後調査

分析後、青果市場での調査を行ったが、ジフェニルの混入経路は不明であった。ジフェニルは柑橘類の防かび剤として、ダンボール箱の敷紙に染み込ませて使用され

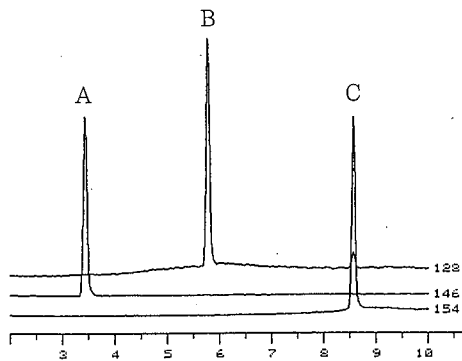


図-3 SIMクロマトグラム

測定機器: GC-MS QP-1000
 イオン化条件: EI 70 eV
 カラム: URBON HR-54 0.32mmID*50m
 カラム温度: 90°C (1min) -10°C/min-200°C
 carrier: He ; press: 0.2atm
 A: PDB, B: ナフタリン, C: ジフェニル

ており、その敷紙が誤ってイチゴに接触したのではないかと推察された。

4. 生麺からセメダイン臭

市内のマーケットで生そば麺を購入し、袋を開けるとセメダイン臭がした。原因を調べてほしい。この製品は市外で製造され、製造後4日間経過していた。(昭和62年9月10日、中央保健所)

4-1 分析項目の検討

官能検査で酢酸エチル臭が認められたため、有機溶剤の分析を行った。

4-2 分析方法と分析結果

分析方法は苦情事例2に従って、ヘッドスペース法により試料から得られた気体を、GC-Mass (図-4) で確認しキャピラリーカラム付きFID-GCで測定した。結果は酢酸エチルが470 ppm検出された。

4-3 苦情に対する事後調査

細菌の検査結果は苦情品から酵母が 1.9×10^7 個/g 検出されており、この結果より汚染した酵母が増殖し、酢酸エチルが生成したものと判明した。

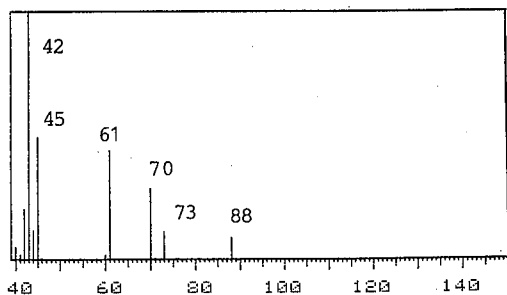


図-4 酢酸エチルのマススペクトル

測定機器: GC-MS QP-1000
 イオン化条件: EI 70 eV

5. クレゾール臭のする米

米を炊いて食したら、クレゾール臭がしたので調べて欲しい。(昭和63年11月2日、東保健所)

5-1 分析項目の検討

持ち込まれた米からクレゾール臭はしなかったが、苦情内容からクレゾールの分析を行った。

5-2 分析方法と分析結果

粉碎した米10gから微アルカリ性の50%含水アセトン100mlで抽出し、吸引ろ過後、エーテル50mlで洗浄した。硫酸で酸性にした後、エーテルでクレゾールを抽出し、脱水濃縮後酢酸エチルに溶解しFID-GC (図-5) の検液とした。結果はo-クレゾールは不検出、m-クレゾールは0.41 ppm、p-クレゾールは0.24 ppmであった。

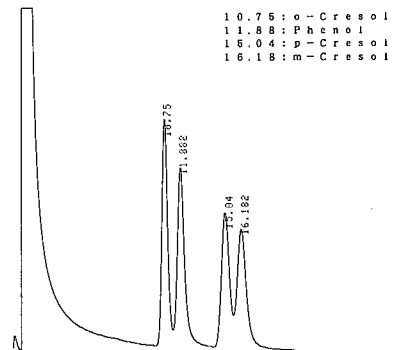


図-5 クレゾールのFIDガスクロマトグラム

測定機器: G-2800 (FID)
 カラム: KG-02 ; 2.5mmID*2.0m
 カラム温度: 150°C, R.T.: 10~16min

5-3 苦情に対する事後調査

米の販売店で猫がフンをしたので、クレゾールの原液で消毒をした、そのため、すぐ近くに保管していた米(合成樹脂容器入り)に臭いが移ったのではないかと推察された。

6. ミネラルウォーターからシンナー臭

この事例は食品ではないが、清涼飲料水として当所に持ち込まれたものである。

宅配便でミネラルウォーター(18Lポリ容器入り)を購入していたが、今回購入分がシンナー臭がするため、調査して欲しい。(平成3年5月23日、城南保健所)

6-1 分析項目の検討

官能検査で有機溶剤臭がしたため、有機溶剤の分析を行った。

6-2 分析方法と分析結果

ヘッドスペース法で分離した気体をGC-Massで検索した。2つのピークが確認され、マススペクトルからメチルイソブチルケトン(MIBK)とトルエンが同定された。HPLCにより試料を直接注入し定量を行った

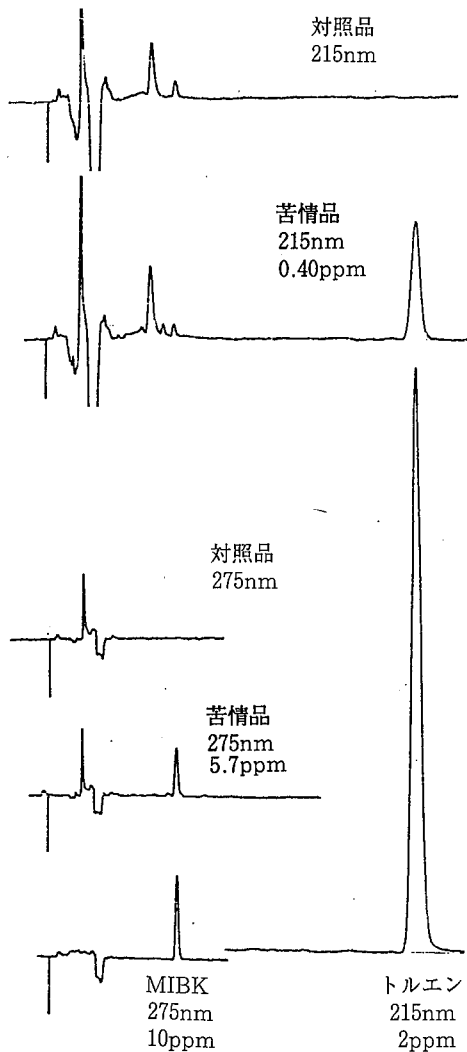


図-6 MIBKとトルエンのHPLCクロマトグラム

カラム：ODS-2；4.6 mmID* 15 cm + 1 cm
 移動相：水：アセトニトリル= 55：45 0.5 ml/min
 測定波長：MIBK；275 nm，トルエン；215 nm
 R.T.：MIBK；8.7 min，トルエン；24.9 min

(図-6)。結果はMIBKが5.7 ppm、トルエンが0.4 ppmであった。また、同時に持ち込まれた対照品からトルエンは検出しなかったが、MIBKが0.13 ppm検出された。

6-3 苦情に対する事後調査

製造所が在る保健所に問い合わせを行った。ミネラルウォーターを発送している商店は、清涼飲料水の製造業の許可は取得していないが、湧き水を汲みに来ることができない人のためにサービスとして容器に入れて発送しているだけで、営業ではないとのことであった。MIBK等の混入経路は不明であったが、他に苦情はないとのこと、搬送に使用された容器由来ではないかと思われた。

7. 殺虫剤味のするトマトの苦情

トマトを4個購入し、内1個を食べたところ中心部ま

で殺虫剤のような味がした。(平成3年7月4日、博多保健所)

7-1 分析項目の検討

農薬が残留している可能性が高かったため、有機リン系農薬31種、有機塩素系農薬14種、カーバメート系農薬6種、ピレスロイド系農薬3種のスクリーニングを行った。

7-2 分析方法と分析結果

試料からアセトンと20%ジクロロメタン含有n-ヘキサンで抽出し、有機リン系農薬とカーバメート系農薬はシリカゲルで精製しFPD-GC(図-7)とFTD-GCで測定した。有機塩素系農薬とピレスロイド系農薬はフロリジルで精製しECD-GCで測定した。検出下限は0.01~0.05 ppmに設定した。結果はプロチオホスが0.23 ppm検出した。

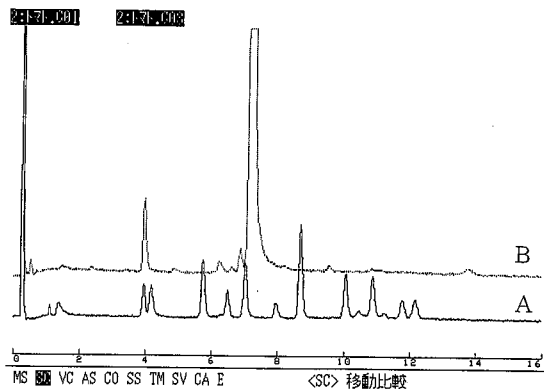


図-7 有機リン系農薬のFPDガスクロマトグラム

測定機器：GC-14 A (FPD)

カラム：Rt-200 0.32 mmID* 30 m,
 df=0.25 μm

カラム温度：100~240℃

A：標準品 B：トマト抽出物液

7-3 苦情に対する事後調査

プロチオホスの登録保留基準は0.2 ppmであったため、青果市場で生産地を調査し、農薬の登録保留基準違反で担当保健所に連絡した。過去においても福岡県産のトマトからプロチオホスが検出した報告⁵⁾も見られる。また、プロチオホスは分解してジクロロフェノールになることが知られており、苦情者はクロロフェノール味を感じたのではないかと推定された。

8. 竹の子の煮物から灯油臭

幕の内弁当のおかずにあった、竹の子の煮物から灯油臭がした。(平成4年6月26日、博多保健所)

8-1 分析項目の検討

官能検査でも油臭が認められたため、灯油や機械油とのFIDクロマトグラムの比較を行った。

8-2 分析方法と分析結果

Dean-Stark精油定量装置により抽出と濃縮を行いFID-GC (図-8) とFPD (S)-GC (図-9) で測定した。

FIDクロマトグラムとFPD (S) クロマトグラム

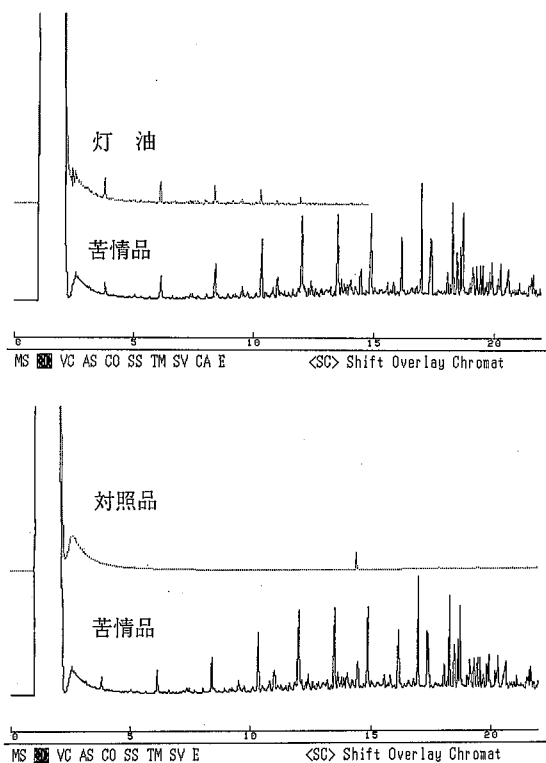


図-8 苦情品のFIDガスクロマトグラム

測定機器：GC-14 A (FPD)

カラム：SupelcoWAX 10 0.25 mmID*30 m,
df=0.25 μm

カラム温度：60°C (2min) -10°C/min-260°C (10min)

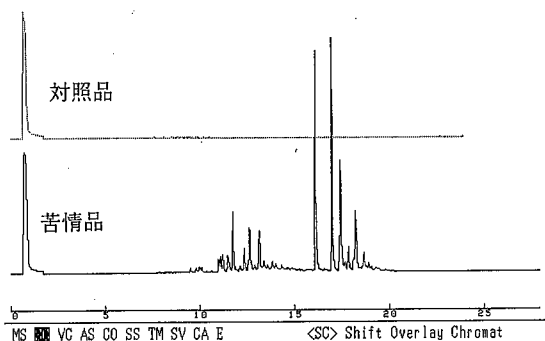


図-9 苦情品のFPD (S) ガスクロマトグラム

測定機器：GC-14 A (FPD)

カラム：DB-210 0.32 mmID*30 m,
df=0.25 μm

カラム温度：60°C (5min) -10°C/min-240°C (5min)

から原因臭は灯油ではなく鉱油成分ではないかと推定された。濃度はFIDクロマトグラムのピーク面積から200 ppm程度であった。

8-3 苦情に対する事後調査

混入経路は不明であったが、製造ラインの機械油が誤って混入したと推定された。

9. 薬品味のするりんご

近所の八百屋でりんごを購入し5日後に喫食したところ薬品の味がしたので、原因を調べて欲しい。(平成4年10月12日、早良保健所)

9-1 分析項目の検討

農薬が残留している可能性が高かったため、有機リン系農薬32種、有機塩素系農薬15種、カーバメート系農薬6種、ピレスロイド系農薬3種、有機すず系農薬2種のスクリーニングを行った。

9-2 分析方法と分析結果

有機リン系農薬とカーバメート系農薬、有機塩素系農薬、ピレスロイド系農薬は苦情事例7に準じて分析を行った。有機すず系農薬はアセトンと酢酸含有n-ヘキサンで抽出しフレイムレス原子吸光で測定した。検出下限は0.01~0.05 ppmに設定した。

結果は可食部でフェニトロチオンが0.39 ppm、クロルピリホスが0.051 ppm検出した。りんごの芯とへたのくぼみ部分を参考までに分析したところ、フェニトロチオンが2.1 ppm、クロルピリホスが0.43 ppmであった。

9-3 苦情に対する事後調査

食品衛生法でりんごのフェニトロチオンの基準は0.2 ppmに設定されており、基準値を越える残留が見られた。

III ま と め

保健所から当所に持ち込まれた苦情の内、薬品臭や薬品味を原因とする苦情事例を紹介した。原因物質の同定には、ガスクロマトグラフ質量分析計や選択性の高いガスクロマトグラフ検出器を使用することで、微量な物質でも確認することが可能であった。試料からの原因物質の分離方法はヘッドスペース法やDean-Stark精油定量装置による抽出濃縮が有効であった。

薬品味を呈する苦情でプロチオホスやフェニトロチオンが検出された事例が見られた。当所における農薬の除去検査は年間200件を越えるが、食品衛生法の基準や登録保留基準を越えて検出されることは、数年に1件程度である。しかし、苦情で持ち込まれた試料での検出される確立は高く、また、製造時に汚染した酵母の増殖により酢酸エチルが生成した事例など、通常の行政検査でチェックできない食品が流通していることが判明した。

今後、これらの事例を行政指導の参考にするこ

安全な食品を市民に供給し、食品への不安感を軽減することができると思う。

文 献

- 1) 広中博美, 他: リンデン食中毒における摂取量とその症状について, 福岡市衛試報, 8, p 58 - 64, 1983
- 2) 中村正規, 他: 水田に散布されたBHCによる稲及び土壌の汚染状況について, 福岡市衛試報, 9, p 80 - 85, 1984
- 3) 一色賢治, 他: パソコンを用いた苦情相談用資料の整理と検索, 日本食品衛生学会第53回学術講演会講演要旨集, p 20, 1987
- 4) 北村尚男, 他: 電子顕微鏡による食品中の異物検査, 第40回福岡県公衆衛生学会, p 120, 1993
- 5) 竹中重幸, 他: 野菜中のプロチオフォスの残留, 食衛誌, vol. 25(3), p 268 - 271, 1984