

薬品臭がする苦情食品の検査方法について

生活衛生部門

A method of study for foods complained of chemical odor

Division of Food and Environmental Hygiene

Abstract

In recent years, a lot of complaints of smell expressed as chemical odor have been made. The Method is usually aimed at such substances as disinfectants, chlorine or solvents which are supposed to get mixed into foods. Many of them are used in laboratory, however, it is required to avoid complicated pretreatment. Solid Phase Micro Extraction is the method of analyzation capable of simultaneous extraction and concentration of analyze which has been confined in a sealing system by using micro solid phase fiber, and it is believed to be optimal to analyze these compounds. As an actual example of inspection, we introduced an analysis of substances such as chlorophenol contained in deep-fried sand borer and fermented bamboo shoots with disinfectant odor.

Key Words

chemical odor 薬品臭, Solid-Phase Micro Extraction 固相マイクロ抽出, GC/MS ガスクロマトグラフィー/質量分析計

1 はじめに

ここ数年、食品の安全性をおびやかす事件があとをたたず、当部門にも多数の苦情検体が搬入されるようになった。苦情内容としては、『いつもの製品と味・においが違う』、『薬品臭がする』というものが多い。一般的に薬品臭と表現されるにおいては、消毒薬、塩素または溶媒の混入を想定し、検査項目もこれらの物質をターゲットにすることが多い。これらの物質は、低分子の揮発性を有する化合物で、実験室で使用するものもあり、複雑な前処理を避ける必要がある。固相マイクロ抽出(Solid-Phase Micro Extraction; SPME) - GC/MS 法は、検体を密封系に閉じ込め、マイクロ固相ファイバーで抽出と濃縮を同時に行える手法で、これらの化合物の分析に最適と考えられる。

今回、薬品臭のする苦情食品について SPME - GC/MS 法を用いた検査事例について、その内容及び結果を紹介する。

2 方法

(1) 試験項目の決定

検体の搬入時に官能検査を行っているが、異臭を感じないことが多く、苦情内容のにおいを確認できないことが多くあった。その場合、本庁及び保健所からの情報に基づき、苦情内容に近い臭気物質を選択した。

測定項目の選択例をあげると、消毒薬臭のする検体は、フェノール類、及びクロロフェノール類を選択し、シンナー臭等酵母発酵が疑われる検体は、酢酸エチル及びエタノール等を選択した。

(2) 標準品は、表 1 のとおりである。

表 1 標準品一覧

試薬名	メーカー名	試薬名	メーカー名
2-クロロフェノール	関東化学	p-ブロモフェノール	和光純薬
3-クロロフェノール	ジ-エルオイエンス	o-ブロモフェノール	和光純薬
4-クロロフェノール	関東化学	m-ブロモフェノール	和光純薬
2,3-ジクロロフェノール	ジ-エルオイエンス	2-クロロフェノール-d4	CIL
2,4-ジクロロフェノール	関東化学	フェノール	カワテスク
2,5-ジクロロフェノール	ジ-エルオイエンス	o-クレゾール	カワテスク
2,6-ジクロロフェノール	関東化学	m-クレゾール	カワテスク
3,4-ジクロロフェノール	ジ-エルオイエンス	p-クレゾール	カワテスク
3,5-ジクロロフェノール	ジ-エルオイエンス	2,4-キシレンール	カワテスク
2,4,6-トリクロロフェノール	関東化学	2,6-キシレンール	カワテスク
2,3,6-トリクロロフェノール	ジ-エルオイエンス	酢酸エチル	カワテスク
ペンタクロロフェノールナトリウム	ジ-エルオイエンス	エタノール	カワテスク

(3) 試料のサンプリング

検体は、実験室内での汚染を避けるため、搬入時の半量を滅菌袋に採取し、袋の口を二重に折り曲げ密封し、袋内で均一化した。

(4) 装置

GC は、ThermoQuest 社製 TRACE GC Ultra、質量分析計は同社製の PolarisQ、オートサンプラーは、CombiPAL を用いた。測定条件は、表 2 に示した。

(5) SPME 抽出(固相マイクロ抽出)

スクリーキャップ式バイアルビン（10mL）に均一化した試料1.0g（かさ高い試料については0.1g）を採取し、直ちにキャップを閉めた。

フェノール類及びクロロフェノール類を測定するときは、硫酸ナトリウム1.0g及びリン酸または塩酸を加え、ポリアクリレートマイクロ固相ファイバーを用いた。

溶剤類を測定するときは、ポリジメチルシロキサンマイクロ固相ファイバーを用いた。

SPMEファイバーを試料のヘッドスペース又は溶液中に浸漬露出して抽出を行った。抽出からGC/MSへの注入操作まではオートサンプラーで自動化した。

3 結果と考察

平成20年度に搬入された苦情食品のうち薬品臭がするのためにSPME-GC法により検査した事例の一部を表3に示す。

(1) 事例1では、搬入された時点の官能検査（臭い）で異常はなかった。消毒薬臭がするというので、害虫駆除に用いた薬剤が移染した事例¹⁾の報告もあり、フェノール類を測定対象化合物としたが、検出しなかった。

醤油漬ニンニクは、塩漬のニンニクを原材料とし、流水で脱塩後洗浄し、調味液を注入し袋詰めされている。同一ロット品で他に苦情もなく、異臭の原因となる成分も検出されなかったため原因究明にはいたらなかった。

(2) 事例2では、検体量が少なくほぼ全量を試験に供した。

表2 測定条件

測定対象	SPME抽出条件	オートサンプラー条件	GC/MS条件
フェノール類	試料1gに無水硫酸ナトリウム1g0.1mol/L塩酸4mlを添加し、85μm, Polyacrylateファイバーを用いた。	浸漬法により40℃, 30分平衡化 Vial Needle Penetration: 15mm Vial Fiber Exposure in: 20mm Extraction Time: 1800sec Desorption Time: 300sec	カラム: ENV-5MS 0.25mmID×60m×0.25μm カラム温度: 50℃(4min)-20℃/min-300℃(10min) 注入口温度: 280℃ マスレンジ: 50~300m/z
クロロフェノール類	試料1gに無水硫酸ナトリウム1g5%リン酸4mlを添加し、65μm, PDMS/DVBファイバーを用いた。	浸漬法により36℃, 30分平衡化 Vial Needle Penetration: 15mm Vial Fiber Exposure in: 20mm Extraction Time: 1800sec Desorption Time: 300sec	カラム: ENV-5MS 0.25mmID×60m×0.25μm カラム温度: 50℃(3min)-10℃/min-300℃(5min) 注入口温度: 280℃ マスレンジ: 50~300m/z
酢酸エチル等	試料1gを採取し、100μm PDMSファイバーを用いた。	ヘッドスペース法により50℃, 15分平衡化 Vial Penetration: 25mm Extraction Time: 900sec Desorption Time: 300sec	カラム: ENV-1MS 0.25mmID×30m×0.25μm カラム温度: 40℃(3min)-10℃/min-100℃-30℃/min-250℃(10min) 注入口温度: 280℃ マスレンジ: 50~300m/z

表3 平成20年度の主な薬品臭がする苦情事例と検査結果

事例	食品名	苦情内容	試験項目*1	検査結果*2
1	醤油漬にんにく	消毒剤のような味がする	官能検査 フェノール類6種	異常なし 検出しない(0.002~0.01 ppm)
2	キスのてんぷら	ハイター臭がする	官能検査 クロロフェノール類11種	異常なし 検出しない(0.01 ppm)
3	メンマ	消毒剤の臭いがする	官能検査 クロロフェノール類11種 残留塩素	異常なし 検出しない(0.02 ppm) 検出しない(0.05 ppm)
4	さんま寿司	揮発油のような味と臭いがする	官能検査 エタノール 酢酸エチル	シンナー臭を認めた 1600~2300 ppm 330~510 ppm

薬品臭のする魚介類は、まれに発生し、原因物質は、クロロフェノール類等といわれており、主として生息海域のプランクトン（餌）を介して体内に蓄積・増加するといわれている。今回何れも検出しなかったため、原因究明にはいたらなかった。

- (3) 水道では、微量のフェノールが含まれるときに残留塩素が反応すると、クロロフェノール類を生成し、異臭の原因となることは古くから知られている。食品でも同様のメカニズムで異臭を発生させた事例⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾が報告されている。

そこで、事例3では、クロロフェノール類及び残留塩素について検査したが、何れも検出しなかったため、原因究明にはいたらなかった。

後日の調査で、メンマは、夏場に収穫後1ヶ月から1年発酵熟成したものを原料に用いており、苦情の商品は、発酵時間が長かったため、メンマ特有の発酵臭が残留したものと推察されるとのメーカーからの回答があった。

- (4) 事例4では、搬入された時点でエステル類特有のシンナー臭を認めた。検体の状況から酵母等による酢酸エチル生成の可能性も考えられ⁽⁶⁾、測定対象物質をエタノール及び酢酸エチルに絞り検査した。これら2物質の濃度は対照品のものよりも高く、本事例の主な異臭原因であると考えられた。

なお、本事例では目的物質は高濃度に存在しており、ヘッドスペース法でも測定可能であった。同じ濃度範囲でSPME法よりもヘッドスペース法の方が酢酸エチルの検量線の直線性が良好であった。

- (5) まとめ

一般に、苦情品の状態は、時間の経過とともに変化することもあるため、迅速に検査を実施する必要がある。また、一度SPME法で測定したバイアルは、再測定できない上に、臭気閾値が極めて低い物質が多い。そのため、測定開始前に測定対象物質を絞り、測定条件を設定する必要がある。

実際に、臭気閾値の低いクロロフェノール類等を検査するときは、感度を上げる必要があり、SPMEの浸漬法を採用した。しかし、SPMEのファイバーの劣化が激しく、マトリックスの影響を大きく受けるため、サロゲート化合物を添加し、定量に際しては、標準添加法を用いる必要があった。

また、においの感じ方は個人差が大きく、苦情者の訴える臭気を確認出来ないことも多い。異臭のしない同等品（対照品）を苦情品と併せて検査することで、

原因究明の助けになると思われるが、そのためには、臭気成分の基礎データを収集し、Chemofindシステム⁽¹⁾のようなライブラリーを作成する必要がある。

4 参考文献

- (1) 伊藤光男他:健康機器管理のためのGC/MS分析事例(Chemofindシステムを用いた迅速同定事例),神戸市環境保健研究所報,Vol.35 46-52(2007)
- (2) 月岡忠:SPME-GC/MSを用いた苦情・事故などの原因究明事例について,食衛誌,Vol.44,No.1 J9-J11(2003)
- (3) 萩原勉他:クロロフェノール類を異臭の原因物質とした甘納豆の苦情事例:東京健安研セ年報,54, 227-300(2003)
- (4) 肥塚加奈江他:クロロフェノール類を異臭の原因物質とした水煮マッシュルームの苦情事例の残留分析,岡山県環境保健センター年報, 32, 145-150, 2008
- (5) 石井里恵他:食品を汚染したクロロフェノール類のLC/MSによる分析,食衛誌,Vol.49,No.5 356-360(2008)
- (6) 内藤茂三:酵母による食品の変敗,食衛誌,Vol.49, No.49,No.1 J1-J-8(2008)