

食品の苦情事例 (3^{*1}) 異味・異臭

貞升友紀^{*2}, 井部明広^{*2}, 田端節子^{*2}, 安井明子^{*2}, 下井俊子^{*2}
小川仁志^{*2}, 松本ひろ子^{*4}, 鈴木敬子^{*2}, 鈴木仁^{*2}
広門雅子^{*2}, 嶋村保洋^{*2}, 中島和雄^{*2}, 小沢秀樹^{*2}
木村圭介^{*2}, 田口信夫^{*2}, 小林千種^{*2}, 山嶋裕季子^{*2}
大野郁子^{*3}, 宮川弘之^{*2}, 牛山博文^{*2}, 新藤哲也^{*2}
観公子^{*2}, 斉藤和夫^{*2}

Case Studies on Complaints against Food (3^{*1}): Unusual Smell and Taste

Yuki SADAMASU^{*2}, Akihiro IBE^{*2}, Setsuko TABATA^{*2}, Akiko YASUI^{*2}, Toshiko SHIMOI^{*2}
Hitoshi OGAWA^{*2}, Hiroko MATSUMOTO^{*4}, Keiko SUZUKI^{*2}, Jin SUZUKI^{*2}
Masako HIROKADO^{*2}, Yasuhiro SHIMAMURA^{*2}, Kazuo NAKAJIMA^{*2}, Hideki OZAWA^{*2}
Keisuke KIMURA^{*2}, Nobuo TAGUCHI^{*2}, Chigusa KOBAYASHI^{*2}, Yukiko YAMAJIMA^{*2}
Ikuko OHNO^{*3}, Hiroyuki MIYAKAWA^{*2}, Hirofumi USHIYAMA^{*2}, Tetsuya SHINDO^{*2}
Kimiko KAN^{*2} and Kazuo SAITO^{*2}

Keywords: 異臭 unusual smell, 異味 unusual taste, ウォーターサーバー water server, 2-メチルイソボルネオール 2-methyl isoborneol, ミネラルウォーター mineral water, 2,4,6-トリクロロアニソール 2,4,6-trichloroanisol, ガソリン gasoline

緒言

第1報¹⁾で平成12年度に当科で対応した食品の苦情事例の概要を、また、第2報²⁾では異物に関する事例を取り上げ報告した。本報では異臭、異味に関する事例の中から5例を取り上げ報告することにより、今後の異臭等原因解明のための参考に供することとする。

1. 墨汁臭のしたウォーターサーバー中の水

苦情の概要 某会社に設置してあったウォーターサーバーの水を飲んだところ、墨汁のような臭いがするとの苦情が保健所に寄せられた。保健所がこのウォーターサーバーを調査したところ、図1に示したような構造を有しており、容器水及びタンク内残存水から墨汁臭が認められた。なお、容器水は専用の未開封品と容器ごと取り替えられる仕組みになっていた。

試料 当該ウォーターサーバーの容器水、タンク内残存水及び未開封で苦情と同ロットの容器水

原因物質の検索 搬入時に臭いを確認したところ、容器水及びタンク内残存水からは墨汁臭が感じられたが、未開封の同ロット品からは感じられなかった。

本事例では墨汁臭という大変特徴的な臭いが感じられた

ことから、貯水池、河川などに発生するカビ臭の原因物質の1つである2-メチルイソボルネオール(2-MIB)による汚染の可能性が考えられた。この2-MIBは富栄養化した水域で増殖した放線菌、藻類などによって産生される代謝物で、5~10 ng/Lでカビ臭を、また、濃度によって墨汁臭などにも感じるといわれている物質である³⁾。そこでこれについて、上水試験法⁴⁾に準じて分析を行った。すなわち、試料水500 mLをあらかじめ、ジクロロメタン、メタノール及び水でコンディショニングしたBond Elut C18に流速毎分10~20 mLで通した後、ジクロロメタン3 mLで溶出し、ジクロロメタン層をガスクロマトグラフ(GC)及びガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)で分析した。

GC条件: GC; 島津GC17-A, カラム; CP-WAX52CB (0.25 mm × 30 m), カラム温度; 70 (1分) 9 / 分 200 (5分), 注入口及び検出器(FID)温度; 230, 線速度; 22 cm/秒, 注入量; 1 µL (スプリットレス)

GC/MS条件: GC/MS; 島津GC17-A, QP5000, カラム; BPX35 (0.25 mm × 30 m), カラム温度; 70 (1

* 1 第2報 東京衛研年報, 51, , 2001

* 2 東京都立衛生研究所生活科学部食品研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* 2 The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

* 3 東京都立衛生研究所精度管理室

* 4 東京都立衛生研究所多摩支所

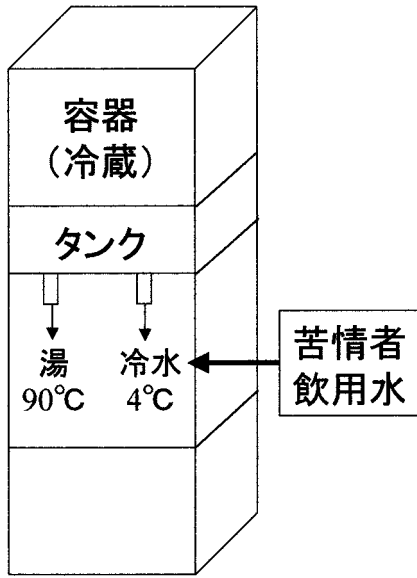


図1. ウォーターサーバーの構造

分) 9 /分 200 (5分), 注入口温度; 230 , 線速度; 22 cm/秒, 注入量; 1 μL (スプリットレス), イオン化法; EI, 測定モード; スキャン, イオン化電圧; 70 eV
 本法によりGC分析したところ, 図2に示したように良好なガスクロマトグラムが得られ, 2-MIB標準溶液及び苦情の試料水から保持時間が一致するピークが検出され

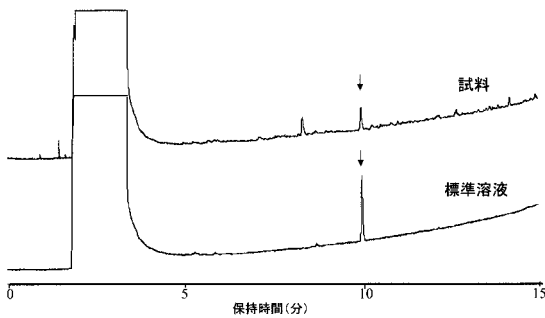


図2. 2-メチルイソボルネオール(2-MIB)のガスクロマトグラム

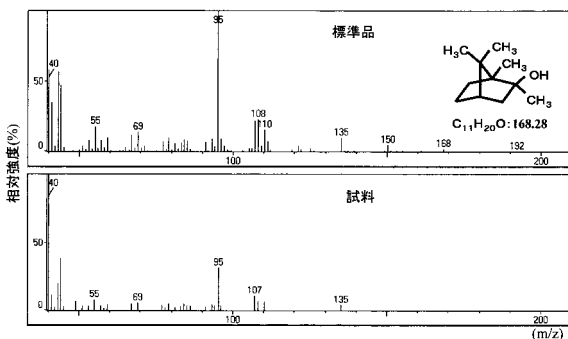


図3. 2-MIBのマススペクトル

表1. 事例1の結果

試料	官能試験	2-MIB*(μg/L)	放線菌
容器水	墨汁臭	1.2	+
タンク内残存水	墨汁臭	0.9	+
参考品 (未開封品)	異常を認めない	検出しない	-

*2-メチルイソボルネオール

た. さらに, この一致したピークをGC/MSで確認したところ, 図3に示したように標準品とマススペクトルも一致した. なお, 本法における蒸留水に1 μg/Lの2-MIBを添加したときの回収率は90%, 検出限界は0.05 μg/Lであった.

考察 本事例の分析結果を表1に示した. 容器水及びタンク内残存水からそれぞれ1.2及び0.9 μg/Lの2-MIBが検出されたが, 未開封の同ロット容器水からは検出されなかった. また, 2-MIBが検出された水からは放線菌が検出された⁵⁾. さらに, この放線菌を培養したところ, 同じ臭いが発生し, 培地の抽出溶液から2-MIBが確認された.

以上の結果から, 苦情の原因物質は2-MIBであり, ウォーターサーバー内で放線菌が繁殖し, 2-MIBが産生されたものと推測された. このウォーターサーバーには1日1回, 機械内に入った水を自動的に70℃まで上昇させ, 容器内を循環させて殺菌する機能があるが, 温度計が設置されていないため, 各部分の温度がチェックすることができない. そのため, 加温殺菌を確実にするため, サーバーの構造自体を見直す必要があると考えられる.

また, 本事例の原因解明後に, カビ臭がしたペットボトル入りミネラルウォーターが苦情品として搬入された. これについても, 上記と同様に水を分析したところ, 2-MIBが検出された. この事例では, ペットボトルの蓋の裏内部が黒く着色しており, 微生物による汚染が観察された. この微生物が直接の原因ではないにしろ, 製造工程で何らかの産生菌の混入があったものと推測された.

2. 異味, 異臭のしたミネラルウォーター

苦情の概要 輸入のペットボトル入りミネラルウォーターを購入し, 飲んだところ, 味に異常を感じ, 舌がしびれたとの苦情が他県の保健所に寄せられた. 輸入業者の所在地が東京都であったことから, 苦情原因の解明を当研究科で行うことになった. ただし, この苦情品は当研究科に搬入されるまでに約1週間かかった上, 残量が苦情者の飲み残り約200 mLと少量であった. そのため, 苦情者の申し出時と搬入時とは, 苦情品の状態が異なっていることを考慮する必要があった. なお, この製品については, 他の地域においても同様の苦情がメーカーや保健所に寄せられており, それらは本苦情品と同一コンテナに貯蔵されていたとの情報があった.

試料 苦情品(輸入のミネラルウォーター, 苦情者の飲み残り約200 mL)及び未開封の同ロット品

原因物質の検索 搬入時に臭い及び味を確認したところ, 苦情品からは雑巾を絞ったときの特徴的な臭いと味が

感じられたが、未開封の同ロット品からは感じられなかった。また、この苦情品はコンテナで輸入されており、過去にも木製パレットを用いた輸送コンテナで輸入された飲料水の異臭事例があり、その原因物質を解明した報告⁶⁾がある。この原因物質は2,4,6-トリクロロアニソール(TCA)であり、その臭いは雑巾を絞った時と類似の特徴的な臭いを有していることから、本事例においてもこのTCAが疑われた。

TCAは木材中に天然に存在するフェノール類が消毒剤などによってクロル化されることや木材などの防かび材として使用されるトリクロロフェノールが糸状菌などによってメチル化されて生成するカビ臭物質で、その官能閾値は非常に低いとされている。以上の情報と併せて、本事例では苦情品の量が少量だったことから、TCAのみを対象として分析を行った。分析は馬場らの報告⁶⁾を参考に、直接溶媒で抽出する方法で行った。すなわち、試料水200 mLをジクロロメタン50 mLで振とう抽出し、ジクロロメタン層を1 mLに濃縮して、GC/MSで分析した。

GC/MS条件：GC/MS；島津GC17-A，QP5000，カラム；BPX35 (0.25 mm × 30 m)，カラム温度；60 (1分) 20 /分 210 (5分)，注入温度；230，線速度；46 cm/秒，注入法；1 μL (スプリットレス)，イオン化法；EI，測定モード；SIM (m/z 210, 195)

本法で標準品の分析を試みたところ、図4に示したように良好なマスプロトグラム及びマススペクトルが得られた。さらに、この結果から m/z 195及び210をモニタリング

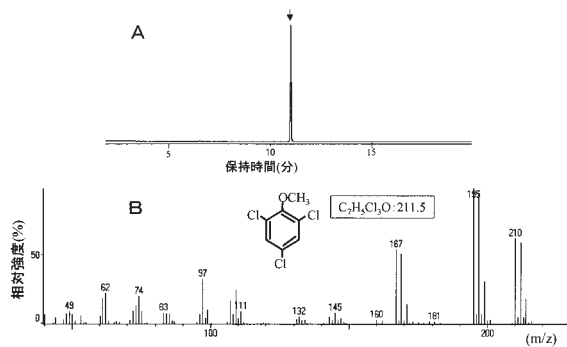


図4．2,4,6-トリクロロアニソール(TCA)標準品のTICクロマトグラム(A)及びマススペクトル(B)

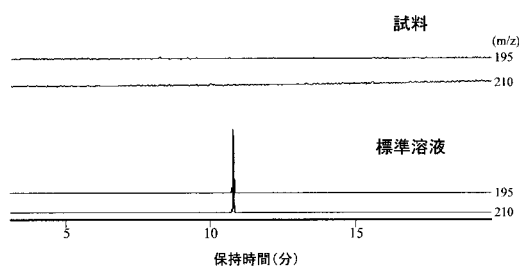


図5．TCAのSIMクロマトグラム

イオンとして、試料の分析を試みたが、図5に示したように、試料の抽出液からTCAのピークを確認することはできなかった。TCAの濃度が低かったか、原因が他の物質によるものと推察された。なお、本法における回収率は、水に0.1 μg/Lの添加で60%、検出限界は0.01 μg/Lであった。

考察 過去の事例や特徴的な臭いからTCAを原因物質として疑い分析を行ったが、本苦情品からは検出されなかった。しかしながら、木製パレットを用いたコンテナの輸入製品で類似の異臭が認められた時は、TCAを疑ってみる必要がある。今回TCAを検出できなかったことは、苦情原因が他にあったことも考えられるが、検体が搬入されるまでに長時間かかったことや、試料量が少なくこれ以上の究明を行うことはできなかった。異臭事例の原因究明には、苦情品の迅速な搬入と試料量の十分な確保が重要であることが示唆される事例であった。

3．石油臭のした惣菜

苦情の概要 苦情者がタケノコを主原料としたパック入り惣菜を購入し、喫食したところ、石油臭を感じ、直後に頭痛、発熱感があったので調査してほしいとの苦情が保健所に寄せられた。

試料 苦情者の食べ残したパック入り惣菜(タケノコを主原料とした野菜の煮物)

原因物質の検索 搬入時に観察したところ、外観や臭いに異常は認められなかったが、苦情者がタケノコを喫食したときに石油臭を感じていたことから、タケノコを試料として石油成分についてガスクロマトグラフで分析を行った。細切したタケノコを3g取り、*n*-ヘキサン3 mLを加えて振とう抽出し、1 PSフィルターでろ過後、*n*-ヘキサン層をGC及びGC/MSで分析した。

GC条件：GC；島津GC17-A，カラム；DB-17 (0.25 mm × 30 m)，カラム温度；60 (1分) 20 /分 280 (5分)，注入及び検出器(FID)温度；280，線速度；35 cm/秒，注入法；1 μL (スプリットレス)

GC/MS条件：GC/MS；島津GC17-A，QP5000，カラム；DB-5 (0.25 mm × 30 m)，カラム温度；60 (2分) 10 /分 250 (4分)，注入温度；250，線速度；46 cm/秒，注入法；1 μL (スプリットレス)，イオン化法；EI，測定モード；スキャン

苦情者が石油臭を感じていたことから、ガソリン、灯油、重油などの石油製品を標準品として、そのガスクロマトグラムとタケノコ抽出溶液のガスクロマトグラムとの比較を行った。その結果、図6に示したように、タケノコ抽出溶液は標準品の中でも特にガソリンと非常に類似したガスクロマトグラムを示していることがわかった。さらに、ガソリンと共通する主な4ピーク(図6のピーク1~4)について、GC/MSで確認したところ、図7に示したように、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン及びナフタレンと確認され、これらの成分はガソリンの標準品と一致した。

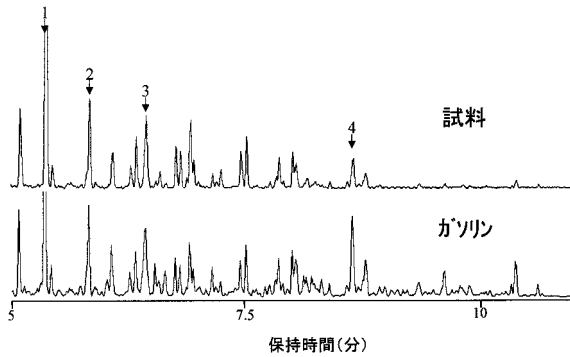


図6．タケノコ抽出溶液のガスクロマトグラム

考察 苦情品であるタケノコ抽出溶液がガソリンのガスクロマトグラム及びガソリンの成分と一致したことから、石油臭の原因は原料のタケノコが何らかの理由でガソリンに汚染されていたものと推測された。また、タケノコ抽出溶液のガスクロマトグラムは低沸点領域にピークがなく、高沸点領域でガソリンのガスクロマトグラムと一致した。この結果から、低沸点領域の物質は調理による加熱で揮散して消失し、臭としての官能検査では石油臭を感じず、残存した高沸点領域の物質が喫食中にヒトに石油臭を感じさせたものと考えられた。なお、同様の苦情は本試料のみで他からは寄せられていないため、どのようにしてガソリンで汚染されたのかその経路については判明していない。

4．薬品臭のした和菓子

苦情の概要 購入した和菓子（どらやき）を喫食したところ、薬品臭がした。苦情者が製造メーカーに直接申し出たが、納得の得られる回答ではなかったため、調査してほし

いと保健所に届け出があった。

試料 苦情者の食べ残した残品及び未開封の残品

原因物質の検索 搬入時に臭いを確認したところ、食べ残しの残品及び未開封の残品ともに酢酸エチル臭が認められた。そこで、それぞれの試料について皮の部分とあんの部分に分け、酢酸エチルの分析を行うことにした。分析法は植松ら⁷⁾のヘッドスペース法に準じた。すなわち、試料をバイアルに適量採取し、密栓後、50℃の水浴で20分間加熱し、そのヘッドスペース500 µLをガスタイトシリンジでGC/MSに注入した。

GC/MS条件：GC/MS；HP6890，カラム；Poraplot Q (0.32 mm × 10 m)，カラム温度；110℃ (3分) 5℃/分 150℃ 20℃/分 240℃ (5分)，注入温度；180℃，スプリット注入（スプリット比15：1），カラムヘッド圧；12 kPa，イオン化法；EI，測定モード；スキャン

本法によりGC/MSで分析したところ、良好なガスクロマトグラムが得られ、各試料から酢酸エチル標準品と保持時間の一致するピークが検出された。さらに、この一致したピークをGC/MSで確認したところ、マススペクトルも酢酸エチルと一致した。

考察 本事例の異臭原因物質は酢酸エチルであることが判明した。また、この苦情品からは酢酸エチルの産生酵母としてよく知られている *Hansenula* 属の酵母が検出された。本苦情品は賞味期限内であったことから、製造工程中、あんの加熱が不十分であったか、製造後何等かの原因で酵母に汚染され、増殖し、酢酸エチルが産生したものと推測された。

また、過去に酵母による異臭の事例として、シナモン（桂皮酸）を用いた食品に *Candida famata*, *Pichia carsonii* が

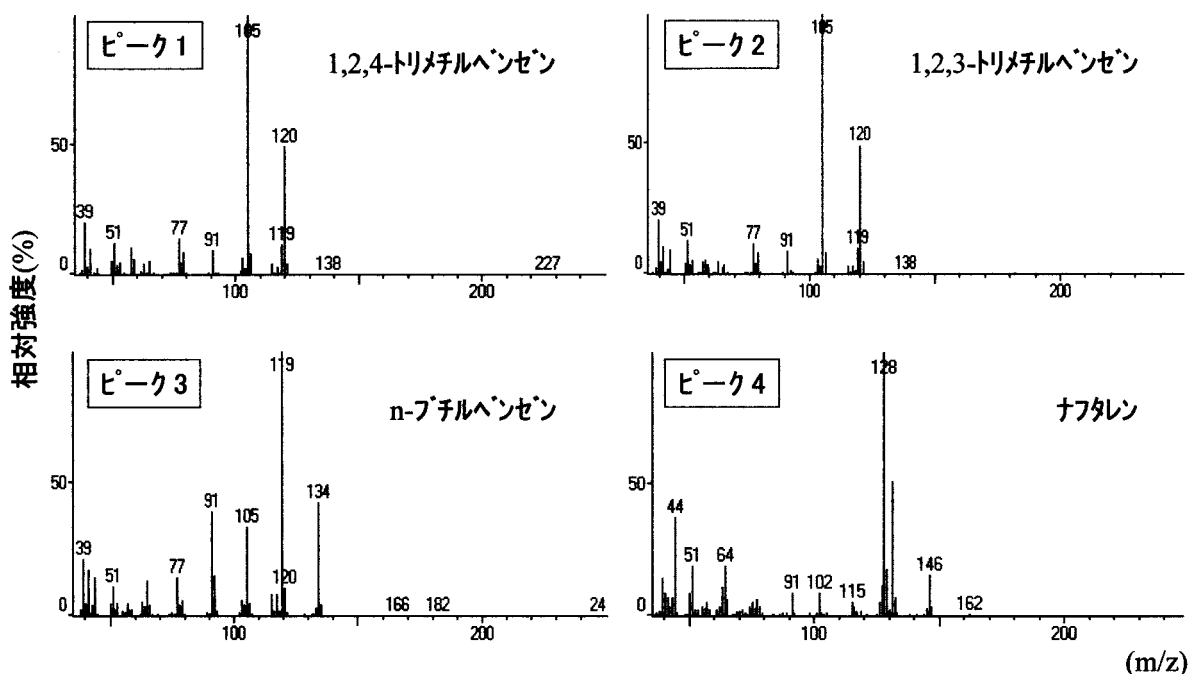


図7．タケノコ抽出溶液のピークのマススペクトル
ピーク1～4：図6のガスクロマトグラムのピーク番号

増殖することによりスチレンが生成し、石油臭を生じたという報告がある^{8,9)}。

5. 異臭のした冷菓

苦情の概要 2パック購入したレトルト入り冷菓(タピオカココナッツデザート)のうち、1パックを開封したところ、強い異臭を感じた。もう一方の開封時には臭いは感じられなかった。苦情者が保健所に申し出たときに、食品監視員は硫化水素様の臭気を確認した。

試料 苦情者が臭気を感じた苦情品及び臭気を感じなかった同製品

原因物質の検索 当研究科への搬入時に臭いを確認したところ、苦情者の申し出とおり、1パックから硫化水素臭を感じた。そこで、鉛試験紙法¹⁰⁾で硫化水素の同定を行った。すなわち、試料を三角フラスコに適量採取し、リン酸酸性後、直ちに、9.5%酢酸鉛溶液で湿らせたろ紙をつるしたコルク栓で密栓し、ろ紙の変色を観察した。その結果、ろ紙が褐変し硫化水素の発生を確認することができた。なお、硫黄臭とのことから、苦情品についてよう素酸カリウムデンブンプン紙法¹¹⁾による亜硫酸の同定も同時に行ったが、検出されなかった。

考察 本事例の異臭原因物質は硫化水素であることが判明したが、硫化水素を産生する嫌気性菌も特に検出されず、その生成原因については不明であった。

ま と め

1. 異臭及び異味に関する苦情事例のうち代表的な5例について報告した。

2. 異臭の苦情事例ではまず、その臭いから何らかの原因物質を予想することが究明の大きな鍵となるが、この際、苦情が寄せられた背景などなるべく多くの情報を収集することが重要である。また、苦情品が搬入されるまでに変化

している場合もあり、様々な条件を考慮することが必要である。さらに、臭いから何も原因物質を予想できない場合や最初の予想が当たらなかった場合はGC/MSで参考品と異なるピークを探索し、確認することが有効な手段であることがわかった。

本報告の一部は日本食品衛生学会第81回学術講演会(東京, 2001)で発表した。

文 献

- 1) 田口信夫, 井部明広, 田端節子, 他: 東京衛研年報, 52, 2001.
- 2) 木村圭介, 井部明広, 田端節子, 他: 東京衛研年報, 52, 2001.
- 3) 日本薬学会編: 衛生試験法・注解1990, 996-997, 金原出版, 東京.
- 4) 厚生省生活衛生局/水道環境部監修: 上水試験方法1993年版, 416-418, 日本水道協会.
- 5) 保坂三継, 真木俊夫: 東京衛研年報, 52, 2001.
- 6) 馬場亜季, 西端綾子, 但馬良一, 他: 日本包装学会誌, 3, 35-44, 1994.
- 7) 植松洋子, 貞升友紀, 平田恵子, 他: 食衛誌, 38, 97-104, 1997.
- 8) 諸角聖, 和宇慶朝昭, 田村行弘, 他: *Jpn. J. Food. Microbiol.*, 9(2), 113-119, 1992.
- 9) 萩原博, 大河内卓士, 他: 食品衛生研究, 42, No 8, 73-80, 1992.
- 10) 吉村英敏編: 裁判化学, 南山堂, 73-74, 東京, 1983.
- 11) 日本薬学会編: 衛生試験法, 186, 金原出版, 東京, 1973.