

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

荻原 勉*, 近藤 治美*, 都田 路子*, 山田 洋子*,
青柳 陽子*, 佐藤 寛*, 天川 映子*, 松本 ひろ子*,
粕谷 陽子*, 中里 光男*, 安田 和男*

A Case Study on Complaint about Glazed Adzuki Beans Contaminated by Chlorophenol Compounds

Tsutomu Ogiwara*, Harumi Kondo*, Michiko Miyakoda*, Yoko Yamada*,
Yoko Aoyagi*, Hiroshi Sato*, Eiko Amakawa*, Hiroko Matsumoto*,
Yoko Kasuya*, Mitsuo Nakazato* and Kazuo Yasuda*

Keywords : 甘納豆 glazed adzuki beans , 苦情 complaint , クロロフェノール類 chlorophenol compounds

はじめに

ここ数年来, BSE(牛海綿状脳症), 牛肉の産地偽装表示の問題, 香料への指定外添加物の使用, 中国産冷凍野菜から残留基準値を超えて検出された残留農薬及び無登録農薬の使用など, 食品の安全性をおびやかす事件があつた。たない。

このような状況下で, 消費者は食品の安全性に対する危機意識をつのらせている。特に, 平成 12 年, 乳業会社で起きた大規模な食中毒事件を契機に, 当研究室へは, 多種多様な苦情検体が今までも増して多数搬入されるようになった。

そこで, 今回, 当研究室で試験を実施した苦情検体の中から, 異臭の原因物質としてクロロフェノール類が甘納豆から検出された珍しい事例について報告する。

苦情内容

平成 15 年 2 月, 都内で販売されている甘納豆について, 「いつもの製品と味が違う」, 「カルキ臭, 消毒臭がする」などの苦情が保健所に寄せられた。そこで, 原因物質を解明するために調査を行った。

実験方法

1. 試料

苦情品の甘納豆: 6 検体(平成 15 年 1 月 18 日以降に製造されたもの)

参考品の甘納豆: 4 検体(苦情品と同一製造所で 2 月 1 日以降に製造され, 製造所に保管されていたもの)

調味液: 5 検体(糖蜜を主成分とし, 甘納豆の調味に使用されたもの)

ボイラー水: 1 検体

もどりタンク水: 1 検体

ボイラー用薬品 B: 1 検体(蒸気・復水系防食剤, 成分

は皮膜性アミンなど)

ボイラー用薬品 C: 1 検体(小型貫流ボイラー用薬品, 成分は水酸化ナトリウムなど)

蒸気配管用シーリング剤: 1 検体

亜鉛めっき補修用塗料: 1 検体

市販品の甘納豆: 2 検体(苦情品とは異なる製造所により作られた甘納豆)

2. 試薬

1) 標準品

2,4-ジクロロフェノール: 東京化成工業(株)製 2,4-Dichlorophenol(以下 2,4-DCP と略す), 2,6-ジクロロフェノール: 和光純薬工業(株)製 2,6-Dichlorophenol(以下 2,6-DCP と略す), 2,4,6-トリクロロフェノール: 和光純薬工業(株)製 2,4,6-Trichlorophenol(以下 2,4,6-TCP と略す)。

2) 標準溶液の調製

GC/MS 用混合標準溶液: 2,4-DCP, 2,6-DCP 及び 2,4,6-TCP の各 100mg をとり, それぞれ n-ヘキサンに溶かし 100mL とした。これらを適宜 n-ヘキサンで希釈した後, 混合し調製した。

3. 官能試験

苦情品, 参考品, 調味液及び市販甘納豆の臭及び味について, 8 名(男性 4 名, 女性 4 名)で検査を行った。

4. pH の測定

苦情品, 参考品, 調味液及び市販甘納豆は均一にした試料 5g に水 20mL を加えよく混和した後, ろ紙でろ過し, 得られたろ液について pH メータを用いて測定した。また, その他の試料は, そのまま測定した。

5. クロロフェノール類の測定

1) 試験溶液の調製

飯田ら¹⁾の精油定量器を用いて蒸留する方法に準じた。すなわち, 液体試料はそのまま 50~200g を, 固体試料は

* 東京都健康安全研究センター多摩支所 理化学研究科 190-0023 東京都立川市柴崎町 3-16-25

* Tama Branch Institute, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-16-25, Shibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo, 190-0023 Japan

細切したのち 20g を, 1L 丸底フラスコに入れ, 水 200 ~ 300mL, 食塩約 100g を加え, リン酸 1~2mL を加え酸性としシリコン樹脂及び沸騰石を入れ, 精油定量装置に装着した. 抽出部には, 5~10mL の水を入れ, 抽出溶媒として n-ヘキサン 5mL を積層し, マントルヒーターで 1 時間加熱還流した. 冷後 n-ヘキサン層を取り, 無水硫酸ナトリウムをのせたロートに注入し, ろ過した. ろ液をクデルナーダーニッシュ用目盛付き受器にとり, 窒素ガスを通じて 1mL になるまで濃縮し試験溶液とした.

2) GC/MS による分析

GC/MS 条件: Finnigan mat 社製 TRACKER, カラム: HP-5MS (0.25mm i.d. × 30m, 膜厚 0.10 μm, HP 社製), カラム温度: 40 (2 分) 10 /分 280 (4 分) 10 /分 290 (2 分), 注入口温度: 250, インターフェース温度: 260, イオン源温度: 250, イオン化電圧: 70eV, 注入量: 2 μL (スプリットレス), イオン化法: EI, 測定モード: スキャン. 島津製作所製 GC-17A, GCMS-QP5050, カラム: DB-5MS (0.25mm i.d. × 30m, 膜厚 0.25 μm, J&W 社製), カラム温度: 80 (1 分) 10 /分 180 20 /分 240 (0 分), 注入口温度: 220, インターフェース温度: 250, 線速度: 40.3 cm, 注入量: 2 μL (スプリットレス), イオン化法:

EI, 測定モード: SIM.

モニターイオン²⁾は, ジクロロフェノール: m/z 162, 164, 63, 98, 126. トリクロロフェノール: m/z 198, 196, 97, 132 を用いた.

6. フェノール類の測定

上水試験方法の 4-アミノアンチピリン法を用いた³⁾.

結果及び考察

1. 官能試験

官能試験は 8 名で行い, 半数以上が異味・異臭 (消毒臭) を感じた場合を陽性とした.

官能試験の結果を表 1 に示した, 苦情品の甘納豆 6 検体中 4 検体に異味あるいは異臭を認めた. しかし, 苦情品や参考品であっても, 異味あるいは異臭の認められないものもあった. 調味液, 製造工程ラインのボイラー水などからは, 異味あるいは異臭は認めなかった.

2. pH

異味あるいは異臭が認められた食品は, 通常品と比較した場合, pH 値が変化することが予測されるため, pH 値を測定した.

表 1 に示したように, 苦情品の甘納豆 5 検体はいずれも pH7.1 ~ 7.5 の範囲であり, 参考品や市販品のと比べて特に

表 1. 苦情品及び参考品の甘納豆等の官能試験, pH 及びクロロフェノール類の調査結果

品名	異味	異臭	pH	2,4-DCP	2,6-DCP	2,4,6-TCP
苦情品 A	(+)	(+)	7.5	0.001	Tr	Tr
苦情品 B	(+)	(+)	7.2	0.002	Tr	Tr
苦情品 C		(+)		0.002	Tr	Tr
苦情品 D	(+)	(+)	7.2	0.001	nd	Tr
苦情品 E	(-)	(-)	7.1	0.001	nd	nd
苦情品 F	(-)	(-)	7.5	nd	nd	nd
参考品 A	(-)	(-)	7.2	0.002	nd	nd
参考品 B	(-)	(-)	7.3	0.002	nd	nd
参考品 C	(-)	(-)	7.1	0.001	nd	nd
参考品 D	(-)	(-)	7.2	0.001	nd	nd
調味液 A	(-)	(-)	6.3	0.001	nd	nd
調味液 B	(-)	(-)	6.2	0.001	nd	nd
調味液 C	(-)	(-)	5.8	nd	nd	nd
調味液 D	(-)	(-)	5.7	nd	nd	nd
調味液 E	(-)	(-)	5.8	nd	nd	nd
ボイラー - 中の水		(-)	9.6	nd	Tr	Tr
もどりタンク水		(-)	6.6	nd	Tr	Tr
ボイラー - 用薬品 B		(-)	6.4	nd	nd	nd
ボイラー - 用薬品 C		(-)	12.8	nd	nd	nd
市販甘納豆 A	(-)	(-)	7.5	nd	nd	nd
市販甘納豆 B	(-)	(-)	7.4	nd	nd	nd

苦情品 C の異味及び pH は検体量不足のため試験不能.

2,4-DCP: 2,4-ジクロロフェノール, 2,6-DCP: 2,6-ジクロロフェノール
 2,4,6-TCP: 2,4,6-トリクロロフェノール, クロロフェノール類単位: μg/g
 甘納豆, 調味液及びボイラー - 用薬品 Tr: 0.001 μg/g 未満, 検出限界: 0.0001 μg/g
 ボイラー - 及びもどりタンクの水 Tr: 0.0001 μg/g 未満, 検出限界: 0.00001 μg/g

差はなかった。しかし、調味液 5 検体のうち、A, B 2 検体の pH は、それぞれ 6.3 と 6.2 であり、他の調味液と比較すると高かった。また、製造工程ライン中のボイラーの水及びもどりタンク水は、それぞれ 9.6 と 6.6 であった。ボイラー中の水は、配管の腐蝕を防ぐため使用されたボイラー用薬品 C により、アルカリ性になっているものと考えられる。

3. クロロフェノール類

漬物、野菜ジュース及び牛乳などの異臭あるいは消毒臭の原因物質としてクロロフェノール類が報告されている⁴⁾。今回、苦情内容がカルキ臭、消毒臭とのことから、クロロフェノール類が原因物質であると予測された。そこで、数種のクロロフェノール類について分析したところ、2,4-DCP、2,6-DCP 及び 2,4,6-TCP が検出されたため、これらについて調査を行った。試験溶液は上水試験方法⁵⁾に従い、GC/MS によりクロロフェノール類を分析した。本法による検出限界は、甘納豆、調味液及びボイラー用薬品ではいずれのクロロフェノール類も 0.0001 $\mu\text{g/g}$ であり、ボイラー中の水及びもどりタンク水では 0.00001 $\mu\text{g/g}$ であった。

調査結果を表 1 に示した。2,4-DCP 検出量は 0.001 ~ 0.002 $\mu\text{g/g}$ の範囲であり、2,6-DCP 及び 2,4,6-TCP はいずれも Tr であった。

苦情品 A, B 及び C の 3 検体から 2,4-DCP, 2,6-DCP 及び 2,4,6-TCP の 3 種のクロロフェノールがそれぞれ検出された。これらは、いずれも官能試験が陽性の検体であった。また、D からは、2,4-DCP 及び 2,4,6-TCP が検出された。E からは、2,4-DCP が検出されたが官能試験は陰性であった。

参考品では、官能試験はいずれも陰性であったにもかかわらず、4 検体すべてから 2,4-DCP が検出された。このことから、これら参考品もすでに汚染されていることがわかった。

このため、苦情品とは異なる製造所で作られた市販の甘納豆を小売店より 2 試料入手し、これらについて、クロロフェノール類を測定したところ、いずれからも検出されなかった。

以上の結果から、参考品とした試料も、苦情品と同一の製造ラインで作られたため、クロロフェノールに汚染されたものと考えられる。

苦情品で 2,6-DCP が検出された 3 検体については、いずれも異味あるいは異臭を認めた。

クロロフェノール類の臭気の閾値については、深谷らが調理缶詰モデル液を用いて、2,6-DCP は 0.001 ~ 0.01 $\mu\text{g/g}$ 、2,4-DCP は 0.01 ~ 0.1 $\mu\text{g/g}$ 、2,4,6-TCP は 1 ~ 10 $\mu\text{g/g}$ と算出し、2,6-DCP が他のクロロフェノール類に比べて、最も低いと報告している⁶⁾。これら数値に比べると今回の結果は若干低い値であるが、臭気は人によって感覚が異なることから、このような苦情が発生したものと考えられる。今回の結果では、甘納豆で 2,6-DCP が検出されたものは、全て臭気が陽性であった。

ボイラー中の水及びもどりタンク水からは、2,6-DCP 及び 2,4,6-TCP がそれぞれ Tr で検出されたが、いずれも閾値より低い濃度であったため、臭気は陰性であった。

以上の結果から、異味あるいは異臭の原因にクロロフェノール類の関与が示唆された。

これまでは、クロロフェノール類を原因とする異臭の苦情事例として、次亜塩素酸ナトリウム処理による人参⁶⁾やローズハム⁷⁾、漬物⁴⁾などがあるが、甘納豆の異臭事例はない。

4. クロロフェノール類の混入原因

当該甘納豆は小豆を原料にし、これにグラニュー糖と少量の重曹を加え煮て、次に再度糖ミツで煮た後、かるく乾燥したものである。この工程では、特にクロロフェノール類が製造中に生成される可能性は考えられない。そこで、製造工程の蒸気循環ラインにおける何らかの故障により、クロロフェノール類が生じ、製品に混入したものと推察された。図 1 に製造工程ラインを示した。

保健所による製造メーカーの調査の中で、平成 15 年 1 月中旬に蒸気を通る配管の一部が破損し、配管の取り替え

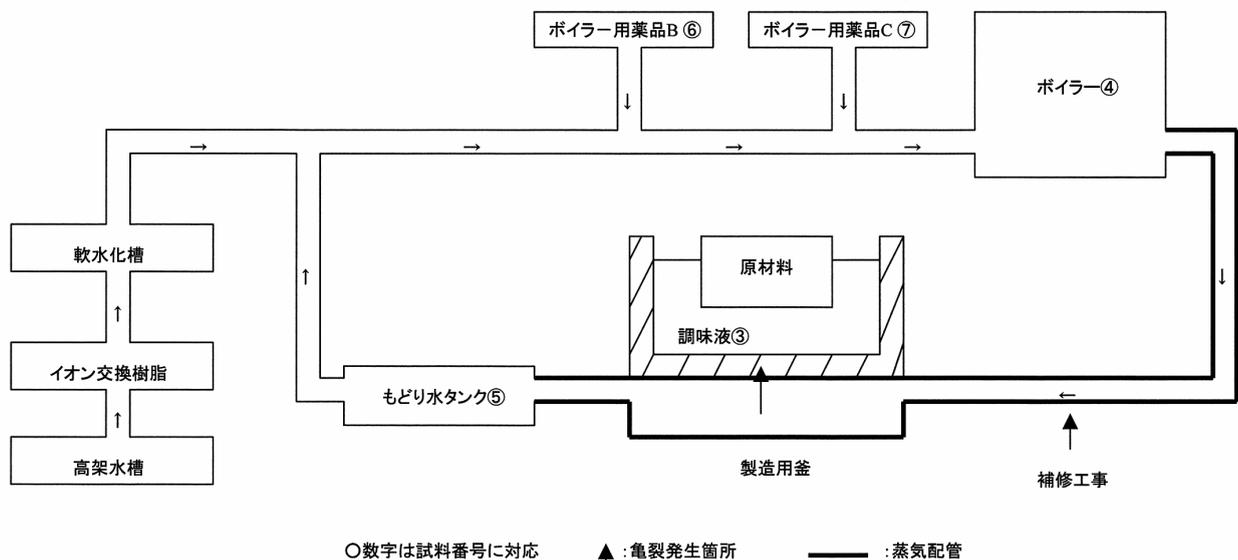


図 1. 甘納豆の製造工程ライン

など修理工事が二度にわたり行われていたことが分かった。さらに、製造用釜の底部に微小の亀裂があることも判明した。そして、異臭の苦情は、配管工事以後に製造された甘納豆に寄せられていたことも分かった。次に、この修理に用いられた蒸気配管用シール剤は、主成分がフェノール樹脂（含有率約70%）であることからフェノール類の分析を行った。4-アミノアンチピリン法で分析したところ³⁾、多量のフェノール類を検出した。また、垂鉛めっき補修用塗料からも微量のフェノール類を検出した。

この結果から、修理に用いられたシール剤及び補修用塗料を塗布した鋼管の乾燥・洗管が不十分であったため、フェノール類が配管内に溶出し、これとボイラー水として使用されていた水道水中の残留塩素とが高温下で反応してクロロフェノール類が生成したものと推察された。そして、このクロロフェノール類を含む蒸気が釜の底部の亀裂から釜中に浸入し、製品の甘納豆を汚染したものと考えられる。

クロロフェノール類は、官能閾値がフェノールの1000分の1と低く⁸⁾、今回の事例のように0.001 µg/g未滿の非常に低い濃度においてもカルキ臭の原因となることがわかった。

当該甘納豆の製造メーカーに対しては保健所より、亀裂のあった釜の取り替え、製造工程管理マニュアルの見直し等が指導された。

ま と め

都内で販売されている甘納豆について、カルキ臭、消毒臭がするなどの苦情が寄せられたため、原因物質の解明を目的に調査した。

1. 苦情品及び参考品の甘納豆、調味液計15検体中11検体から2,4-DCP、2,6-DCP及び2,4,6-TCPが検出された。

2. 検出されたクロロフェノール類は、製造工程ラインの配管修理に使用された蒸気配管用シール剤及び垂鉛めっき補修用塗料中のフェノール類が、修理後の処理が不十分だったため、配管内に溶出し、蒸気中の残留塩素と反応して、生成されたものと推察された。これが、製造用釜の亀裂から釜の中に混入し、甘納豆を汚染したものとする。

以上の結果、異臭の原因物質はクロロフェノール類であることが判明した。

なお、本調査は多摩小平保健所及び健康局食品医薬品安全部食品監視課と連携して行ったものである。

文 献

- 1) 飯田勝彦, 渡辺重信, 池田陽男, 他: 食衛誌, **19**, No.4, 372~377, 1978.
- 2) 日本水道協会: 上水試験方法 2001年版, 473, 2001.
- 3) 日本水道協会: 上水試験方法 2001年版, 468~471, 2001.
- 4) 月岡 忠: 食衛誌, **44**, J9~J11, 2003.
- 5) 日本水道協会: 上水試験方法 2001年版, 471~475, 2001.
- 6) 深谷哲也, 石黒幸雄, 横山理明, 他: 日本食品工業学会誌, **40**, 244~249, 1993.
- 7) コープ商品検査レポート, 12月, 1999.
- 8) 日本水道協会: 上水試験方法・解説編 2001年版, 710, 2001.