

## 資料

### 異臭等による食品の苦情事例 - 鉱物油臭 -

甲斐茂美, 渡邊裕子, 渡辺貞夫, 佐藤久美子,  
藤巻照久, 岸 美智子

### Case Studies on Complaints of Unusual Smell in Food

Shigemi KAI, Hiroko WATANABE,  
Sadao WATANABE, Kumiko SATO,  
Teruhisa FUJIMAKI and Michiko KISHI

食品への苦情事例の中で、食品の異味・異臭に対しての苦情は、消費者が不快感、不信感を訴える頻度が高い。中でも石油臭、ガソリン臭等の鉱物油臭は、食品に由来する臭いとは明らかに異なることから、消費者が不安感を示しやすい。一方、臭気分析法として、ガスクロマトグラフ (以下 GC) やガスクロマトグラフ/質量分析計 (以下 GC/MS) を用いることで、原因物質の解明が可能となった。鉱物油は原油の原産地や蒸留方法により組成は常に一定であるとは限らないものの、灯油 (ケロシン) は C-11 ~ C-14, 軽油は C-15 ~ C-17, 重油は C-17 ~ C-19, 潤滑油・ワセリンは C-20 ~ C-40 を主成分とする炭化水素 (n-パラフィン) の混合物をその主要構成成分としているため、GC・GC/MS の分析で特徴的なクロマトグラムが得られることが知られている。そこで、平成12年度から15年度に分析を実施した鉱物油混入が疑われた苦情事例について報告することにより、今後の異臭苦情事例への対応の参考とする。

#### 事例1. 油膜様物質の認められた牛乳

保育園で県内製造の紙パック入り牛乳をコップに小分けしたところ、牛乳の表面に少量の油膜様の物質がみられたとの苦情が保健所に寄せられた。保健所の調査により、園の調理員が行った直前の官能検査では、味、においに異常は認められなかったが、苦情品の牛乳4パック (同時購入、賞味期限同一日) 及び対照品の牛乳1パックが搬入された。

搬入直後に、試料を広口の容器に小分けして室温でしばらく放置するとき、苦情品2検体には表面に極少量の糸状油膜を確認したが、他の検体では認められなかった。

冷蔵庫に1日放置後、再度室温に戻し観察したところ苦情品の検体ではいずれにおいても極少量の糸状油膜を確認した。しかし、対照品では糸状油膜は認められなかった。臭い、味は苦情品、対照品に差はなく、異常は認められなかった。そこで、牛乳表面に油膜状になる物質として石油系潤滑油を検査対象とし、炭素数 C-20, C-22, C-24, C-26, C-28, C-30及び C-32の n-パラフィンをリテンションタイムインデックスとして用い GC 分析を行った。

牛乳100mL を分液ロートに採取し、n-ヘキサン300mL を加え振とう抽出後、n-ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水したのち、40 以下で約 1 mL に減圧濃縮し抽出溶液とした。内径10mm ガラス製カラム管に、130 で活性化後 5 % (w/w) 含水させたシリカゲル 1g を n-ヘキサンで充填し、無水硫酸ナトリウム 1g を重層したクリーンアップカラムに、抽出溶液の全量を負荷し n-ヘキサン20mL で溶出した。溶出溶液の溶媒を40 以下で留去し、窒素気流下で乾固した後 n-ヘキサンで 1 mL とし、次の GC 条件で分析した。

GC 条件: GC; 島津製作所製 GC17-A (FID 検出器), カラム; J&W 社製 DB-5 (0.25mmi.d. × 30m, 膜厚 0.25 μm), カラム温度; 220 (1min) 15 /min 300 (10min), 注入温度; 280, 検出器温度; 300, キャリヤーガス流量; 2.1mL/min, 注入量; 2 μL (スプリット, スプリット比 1:8)

苦情品である4検体および対照品のいずれからも石油系潤滑油の特徴的なピーク群は認められず、鉱物油の混入は認められなかった。なお、本法により牛乳に10 μg 及び 5 μg の炭化水素混合溶液を添加したときの回収率は、個々の n-パラフィンについて概ね75%以上、検出限界は0.01 μg/mL であった。

#### 事例2. 異臭のした米

消費者から販売店へのクレーム処理後の確認・原因究明のため、精米業者より異臭のした米の石油成分について分析の依頼があり、異臭米および対照品の米各1検体が搬入された。官能検査で石油臭がしたこと、検体の製造・保管ラインで器具の洗浄や害虫駆除剤の溶剤としてケロシンが利用される可能性があることから、検査対象をケロシンとし、GC 及び GC/MS で分析を行った。

米30g を共栓付ガラス容器に採取し、n-ヘキサン飽和アセトニトリル20mL 及び n-ヘキサンを正確に2.0mL 加え、10分間振とう抽出後、上澄み液を分取し、3000回転で10分間遠心分離し、上層を次の GC 及び GC/MS 条件で分析した。

GC 条件: GC; 島津製作所製 GC17-A (FID 検出器), カラム; J&W 社製 DB-5 (0.25mmi.d. × 30m, 膜厚 0.25

μm), カラム温度; 50 (2 min) 20 /min 290 (5 min), 注入口および検出器温度; 250, キャリアーガス流量; 2.1mL/min, 注入量; 2 μL (スプリットレス)

GC/MS 条件: GC; アジレント社製 HP6890, MS; 日本電子社製 Automass150, カラム; J&W 社製 DB-5 (0.25 mm.i.d. x 30m, 膜厚 0.25 μm), カラム温度; 50 (2 min) 20 /min 290 (5min), 注入口温度; 220, インターフェイス温度; 250, イオン源温度; 250, イオン化電圧; 70eV, キャリアーガス圧; 1.2psi, 注入量; 2 μL (スプリットレス)

FID-GC による分析で, ケロシンは C-10 ~ C-16 の範囲に n-パラフィンの規則的なピークがみられた. 異臭米からもケロシンと同様な, 櫛状の規則的なピークが得られた. GC/MS の scan モード分析により, ケロシンのピークからは m/z : 57, 71, 85 の特徴的なフラグメントイオンを持つマススペクトルが得られ, 異臭米の C-10 ~ C-16 の各ピークが示すマススペクトルとパターンが酷似していた. さらに SIM モードによりフラグメントイオン m/z : 71 と m/z : 85 を選択し, C-10 ~ C-16 の n-パラフィンの検出パターンを比較したところ, 異臭米

のピーク保持時間はケロシンと一致し, フラグメントの強度比もほぼ一致していた. 対照品からはこれらのピークパターンは得られなかった.

この結果, 異臭米からケロシン様の n-パラフィンが確認され, 石油臭の成因となっていると考えられた. しかし, その汚染源については特定できなかった.

事例 3. 石油臭のした水煮竹の子

消費者より仕出し弁当の酢豚中の竹の子を口に入れた際にガソリンまたは灯油臭がしたとの苦情が保健所に寄せられ, 仕出し弁当の残品 (竹の子 1) が持ち込まれた. 保健所の調査に応じ, 弁当業者より原材料の水煮竹の子のうち, 同様の異常のあるもの 1 検体 (竹の子 2) と異常の認められない検体 (竹の子 3) が提出された. 当日の弁当の販売数は不明であったが, 同一内容の苦情は他に 3 件あった.

搬入直後に広口のガラス容器に移し, 直ちに臭気を調べたところ, 竹の子 1, 2 では鉱物油系の異臭が確認された. 竹の子 3 には異常は認められなかった. 官能検査の結果から, 灯油・軽油・重油等の鉱物油を分析対象とした. そこで, 炭素数 C-10 ~ C-25 の n-パラフィンについて GC/MS で分析を行った.

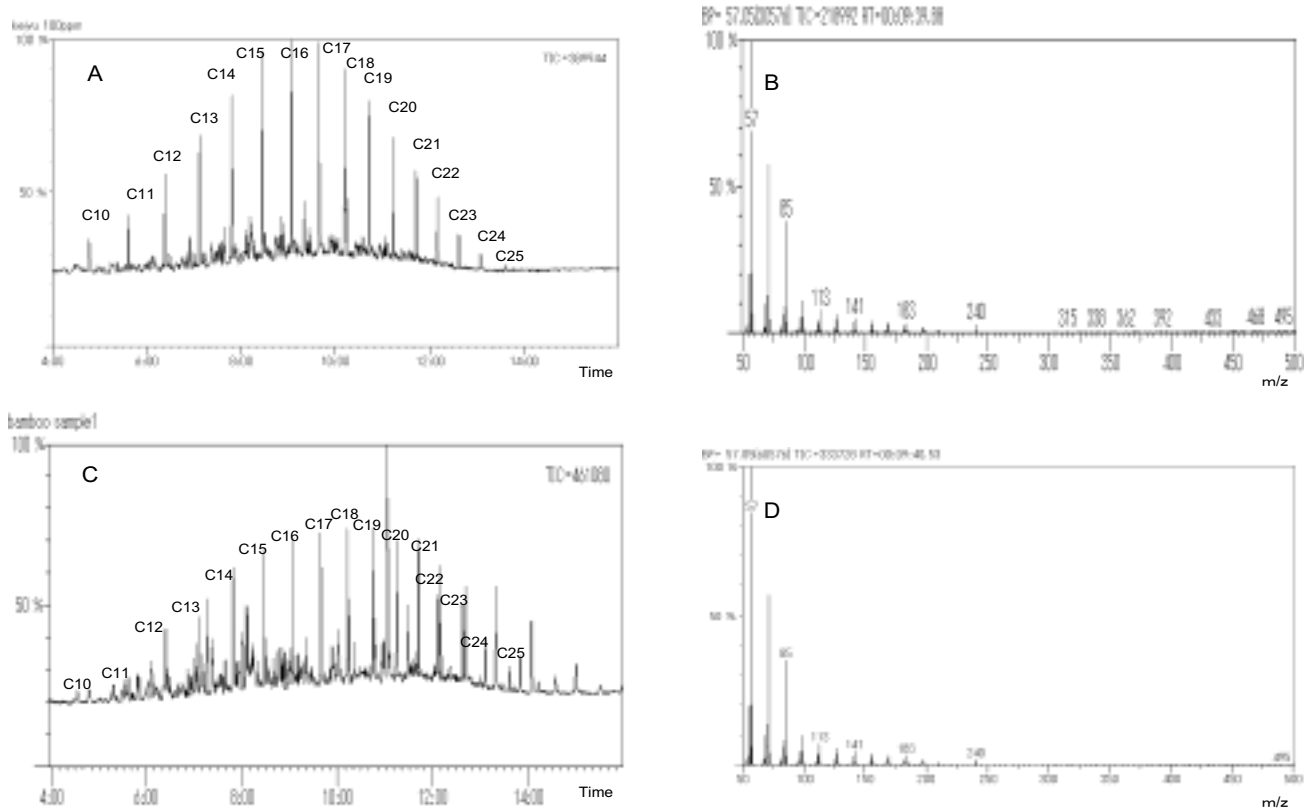


図 1 事例 3 軽油溶液及び水煮竹の子 1 (苦情品) 試験溶液の TIC 及びマススペクトル  
 A : 軽油溶液の TIC B : 軽油溶液の C17 (保持時間 9.40) のマススペクトル  
 C : 水煮竹の子 1 の TIC D : 水煮竹の子 1 の C17 (保持時間 9.40) のマススペクトル

水煮竹の子 3 ~ 10g をガラス製共栓付遠沈管に採取し、試料と等量の n-ヘキサンを加え10分間振とう抽出し、1 PS ろ紙でろ過後 n-ヘキサン層を次の GC/MS 条件で分析した。試料を加えずに同様の操作を行い空試験とした。

GC/MS 条件：GC；アジレント社製 HP6890，MS；日本電子社製 Automass150，カラム；J&W 社製 DB-5 (0.25 mm i.d. × 30m，膜厚 0.25 μm)，カラム温度；50 (1 min) 10 /min 180 (1 min) 20 /min 280 (1 min)，注入口温度；220，インターフェイス温度；250，イオン源温度；250，イオン化電圧；70eV，キャリアーガス流量；2.1mL/min，注入量；2 μL (スプリットレス)

C-10 ~ C-25 の n-パラフィンについて，GC/MS scan モードで分析したところ，竹の子 1 及び 2 から軽油と同様のパターンを示すスペクトルを検出した (図 1) が，竹の子 3 からは同様のパターンを示すスペクトルは検出されなかった。検体が市販のポリ袋に入れられて搬入されており，Scan モード測定でポリ袋に由来すると思われる妨害ピークが認められたため，さらに SIM モードで n-パラフィンの特徴的なマススペクトル ( $m/z$  : 57, 71, 85) について測定したところ，竹の子 1 及び 2 からは軽油とピーク保持時間が一致する，n-パラフィン混合物に特有なクロマトグラムが得られた。竹の子 3 からは

空試験と同様のクロマトグラムしか得られなかった。

官能試験及び n-パラフィンの分析の結果から，竹の子 1 及び 2 には鉱物油混入が推測され，これが異臭の原因と思われた。検体からの n-パラフィンの検出パターンは C-10 ~ C-25 の範囲に櫛状に規則的なピークが見られ，これは軽油のパターンと一致していることから，混入した鉱物油が軽油であると考えられた。一方，竹の子 3 は官能試験では異常が認められず，n-パラフィンの分析結果は，スペクトルの強度・パターン等が空試験溶液と同様のクロマトグラムを示した。このことから竹の子 3 には鉱物油の混入は認められなかった。

食品の鉱物油臭等による，鉱物油混入の疑いについての分析方法として，簡易な操作により抽出した試験溶液を GC，GC/MS で分析することは，有効な手段であった。食品の異臭事例では，その臭いから原因を予想することが原因究明の重要な手がかりとなる。この際，苦情が寄せられた状況などの情報を，なるべく多く収集することが重要である。また，石油臭のした水煮竹の子の事例に示したように，検体搬送時の容器によっては，測定結果に影響を及ぼす恐れもある。異臭分析に際してはこのような条件を考慮するとともに，検査依頼者にも周知する必要があると思われる。

(平成16年7月28日受理)