

異臭牛乳中の揮発性有機ハロゲン化合物

Volatile Organohalogen Compounds in the Contaminated Milk Reported on August 2000 in Okinawa

与儀和夫

Kazuo YOGI

An incident of the milk which had an abnormal taste, reported on August 2000 in Okinawa was at first thought to be caused by the contamination with sodium hypochlorite disinfectant. Since disinfectant of this type usually contains chloroform as impurities, its concentration in milk indicates contamination with disinfectant. However, no excessive chloroform was detected in those milk samples. This fact may be the evidence of no contamination with disinfectant. Instead, those milk samples contained 3.1 - 28 ng/ml of CFC-11, and it is considered that a large part of CFC-11 have been already lost by imperfect storage before samples were analyzed. It is presumed that milk was polluted by refrigerant CFC-11, which is mixed with lubricating oil, deteriorated after long-term use, to generate abnormal taste.

key word 牛乳 異臭 CFC-11 クロロホルム 次亜塩素酸塩

はじめに

平成12年8月15日県内で販売された牛乳に消毒剤または塩素様の異臭があるとの苦情が十数件保健所に持ち込まれた。翌日工場は自主的に操業を停止し、保健所が立ち入り調査を実施した。消毒臭の原因物質として製造器具消毒殺菌剤である次亜塩素酸塩溶液が混入したものと考えられ、立ち入り調査も製造工程での消毒剤の混入する可能性の有無を中心に実施された。牛乳中の塩素分析も行われたが、検出には至らなかった。さらに細菌検査、農家に対する聞き取り調査等も実施されたが、結局原因が不明確なまま、工場側も厳重な品質管理、特に搬入原料の徹底した検査、消毒剤混入に対する防止策を提示し、2週間後に操業を再開した。

混入物質は消毒剤または塩素様の異臭があるとのことから、何らかの揮発性の有機ハロゲン化合物を不純物として含有する可能性が考えられた。そこで苦情品および一般市販乳等に含有される有機ハロゲン化合物についてその検出、比較を試みた。

方法

a 牛乳試料

窒素ガス(60~90 ml/min)によって牛乳試料を曝気し、過塩素酸マグネシウムで脱水後、揮発性成分をカーボシーブG 60 mgに捕集した(図1)。トルエン5 mlで抽出し、その1 µlをGC-ECDで分析した。

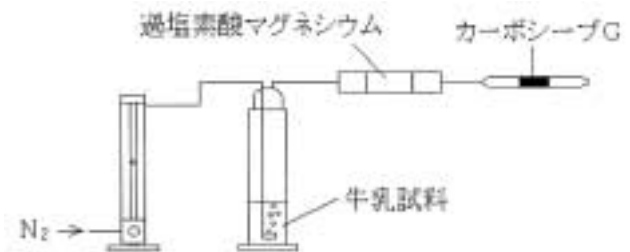


図1 牛乳試料中の揮発性成分の捕集。

分析条件を以下に示す。

カラム温度 90 (または80)

検出器温度 150

カラム 20% DC-550, Chromosorb W AWD MCS
3 mm × 3 m

キャリアガス 窒素 30 ml/min

s 次亜塩素酸塩溶液その他の揮発性成分含有濃度の高い試料

バイアル瓶中のトルエン5 mlに、試料10~数十µlをマイクロシリンジで注入し、トルエンに揮発成分を抽出し、その1 µlをGC-ECDで分析した。分析条件は同様。

結果

a 牛乳試料中の有機ハロゲン化合物

苦情品の牛乳試料からクロロホルム、四塩化炭素、フロン-11(CFC-11)等が検出された。比較のため一般の市販品についても同様に分析した。結果を図2, 図3に示す。曝気時間は60分とした。クロロホルム、四塩化炭素については苦情品、市販品で特に差異はなかった。CFC-11は、一般市販乳にはほとんど検出されず、苦情品に特有の成分であった。苦情品Aは塩素等の分析、B, Cは細菌検査に用いられた試料であったが、3試料間のCFC-11濃度のばらつきは大きく、それぞれ3.1, 28および16 ng/mlであった。しかしながらフロン類については本来無味無臭であること、また濃度が最大で28 ng/ml程度であったため異臭の直接の原因物質と確定するには至らなかった。実際に調整したCFC-11数十 $\mu\text{g/ml}$ を含む牛乳について、味覚、匂いとも異常は感じられなかった。

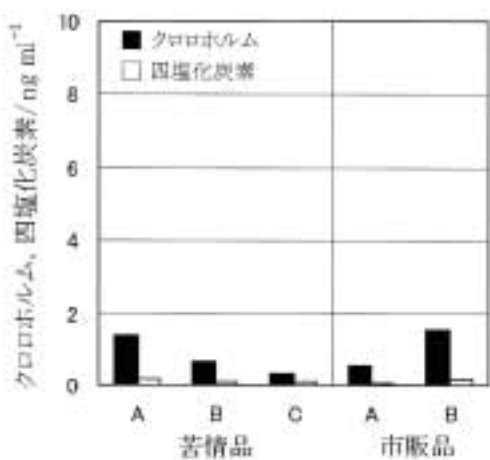


図2 苦情品および市販乳中のクロロホルムおよび四塩化炭素。

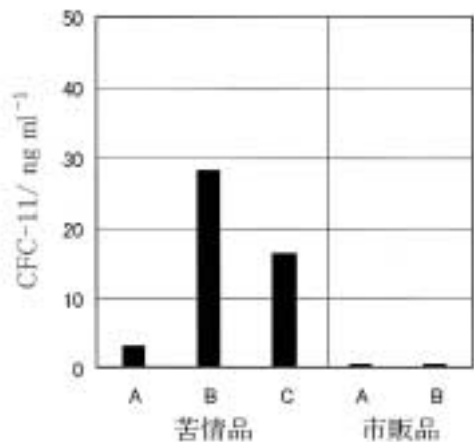


図3 異臭牛乳および一般市販乳牛乳中の CFC-11。

s 次亜塩素酸塩消毒殺菌剤中の有機塩素化合物

消毒剤または塩素様の臭いということから、問題発生当初より工場内で使用した製造器具消毒殺菌用の次亜塩素酸塩剤の混入が原因であろうと考えられていた。食品製造に用いられる医薬品表示のある消毒殺菌剤および家庭用の次亜塩素酸塩用品、漂白剤、カビ取り用洗浄剤など数種について、含有する有機ハロゲン化合物を調査した。バイアル瓶内のトルエン5 ml中に、次亜塩素酸塩用品試料10~20 μl を注入し、約2分間超音波振とう後、トルエン層1 μl を採取し、GC-ECDで分析した。図4に調査結果を示す。すべての試料でクロロホルムが検出された。一般家庭用品で300~400 $\mu\text{g/ml}$ 程度、化学用薬品で200 $\mu\text{g/ml}$ 、食品製造器具洗浄用(医薬品の表示)で159 $\mu\text{g/ml}$ であった。これは牛乳に含有される濃度のおよそ 10^5 倍に相当する濃度であった。四塩化炭素は5 $\mu\text{g/ml}$ 程度以下であった。

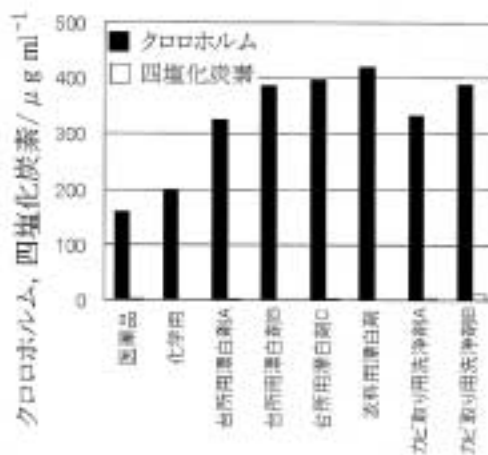


図4 次亜塩素酸塩家庭用品および消毒殺菌剤中のクロロホルムと四塩化炭素。

d 牛乳曝気の方法によるクロロホルム回収率

上記のように次亜塩素酸塩を主成分とする消毒殺菌剤は不純物としてクロロホルムを含有し、消毒殺菌剤が混入すれば、牛乳中のクロロホルム濃度が増加すると考えられる。牛乳に消毒殺菌剤を添加し、クロロホルムについて窒素ガス曝気による添加回収実験を行った。結果を表1示す。牛乳100 mlに消毒殺菌剤1 mlを添加した場合、1時間曝気によるクロロホルム回収量は26.7 μg であった。牛乳のみの場合0.05 μg で、消毒殺菌剤の添加により牛乳中のクロロホルム濃度は増加した。図2に示したように苦情品のクロロホルム含有量は一般市販乳と変わらないことから、問題発生当初最も疑われた次亜塩素酸塩を主成分とする消毒殺菌剤の混入は無かったと考えら

れる．なお1時間曝気での添加回収率は17%，24時間で55%程度であった．

表1. 牛乳100 mlに次亜塩素酸塩消毒殺菌剤1 mlを添加した場合の曝気によるクロロホルムの回収率.

曝気時間	クロロホルム回収量(牛乳100 ml)		
	牛乳のみ	消毒殺菌剤1ml添加	
1h	0.05 μg	26.7 μg	16.8 %
6h	0.11	77.7	48.9
24h	0.11	87.0	54.7
48h	0.11	89.8	56.5
添加量		159	100

f 牛乳試料中のCFC-11の曝気による添加回収率と保存による濃度低下

CFC-11は業務用の冷凍冷蔵施設の冷媒として使用される．1時間曝気によって苦情品中に3.1～28 ng/ml検出されたが，今回問題発生からCFC-11の分析を行うまで20日余り経過し，またその間試料は冷蔵保存していたものの，市販時の紙製容器に入ったまま開封した状態であった．曝気による添加回収実験とともに，CFC-11を添加した試料について保存の際の濃度低下の状況を調査し，問題発生時の濃度を推測した．

表2. 牛乳100 mlにCFC-11を添加した場合の曝気による添加回収実験結果.

経過時間	回収量(牛乳100 ml)	
1h	0.93 μg	24 %
24h	1.32	34
添加量	3.85	100

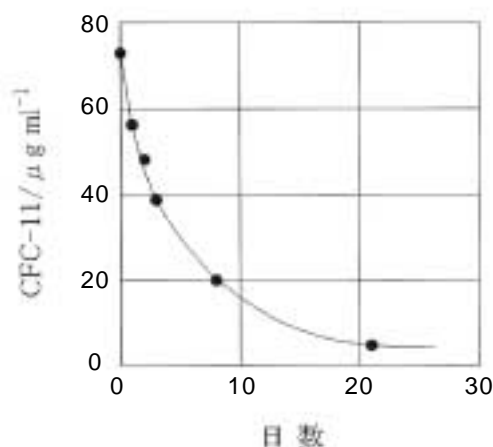


図5 冷蔵庫に開封保存した牛乳中のCFC-11濃度の時間経過による低下の状況.

添加回収率は表2に示すように窒素ガス1時間曝気で24%であった．次に牛乳にCFC-11を添加し，問題発生時の試料と同様に冷蔵庫に開封して保存し，時間経過による濃度変化をみた．分析はトルエン5 mlに牛乳試料10 μl を注入し，トルエン層1 μl を採取した．結果を図5に示す．3日で初期濃度の53%，8日で28%，21日で6%に減少した．従って曝気による方法での回収率24%，時間経過による濃度残存率6%から，事件が発生した当初，牛乳中に混入したCFC-11は測定結果よりおよそ数十倍高く，最も濃度の高かった試料で1.9 $\mu\text{g/ml}$ であったと推測された．

まとめ

最近各種の食中毒また異物混入事件の影響もあって食品製造工程の衛生面により一層慎重となり，消毒殺菌剤の使用頻度も増加したと予想され．牛乳の異臭について次亜塩素酸塩消毒殺菌剤の混入，付着が原因とされた事例も聞かれる．平成12年8月本県で発生した牛乳異臭問題についてもやはり消毒臭ということで消毒殺菌剤の混入が有力な原因とされた．しかし次亜塩素酸塩を主成分とする消毒殺菌剤はクロロホルムを不純物として含有し，消毒殺菌剤の混入によって牛乳中のクロロホルム濃度の増加が予想されたが，牛乳苦情品中の濃度は一般市販品と差が無く，次亜塩素酸塩の混入はなかったものといえる．

また検出されたCFC-11は，検査時には濃度が大幅に低下していたと考えられるものの，初期濃度も異臭の原因となる程度ではなかった．冷媒漏出時，主成分のCFC-11は気体であるため一部が牛乳中に残留し，さらに冷媒中に溶解していた圧縮機の潤滑油および冷媒の劣化によって生成した不純物等の混入が異臭の原因になったものと考えられる．

参考文献

冷媒フロン再生センター「冷媒フロン回収・再利用技術」1996

