精油定量器及びガスクロマトグラフィーによる 食品中の異臭物質の同時定量

(平成6年9月10日受理)

林 智子*¹ 渡 邊 美 和*² 深 谷 幸 代*³
吉田喜代子*¹ 昆 野 和 典*¹ 堀 田 之*¹
猪 飼 誉 友*⁴ 岡 尚 男*⁴ 早 川 順 子*⁴
石 川 直 久*⁴

Simultaneous Determination of Unusual-Smelling Substances in Foods by Essential Oil Distillation and Gas Chromatography

Tomoko HAYASHI*¹, Miwa WATANABE*², Yukiyo FUKAYA*³, Kiyoko YOSHIDA*¹,
Kazunori KONNO*¹, Itaru HOTTA*¹, Yoshitomo IKAI*⁴, Hisao OKA*⁴,
Junko HAYAKAWA*⁴ and Naohisa ISHIKAWA*⁴

(*¹Ichimiya Public Health Center, Aichi Prefecture: 1-3, Kogane-machi, Ichimiya, Aichi 491,
Japan; *²Konan Public Health Center, Aichi Prefecture: Nishi 80, Shimoyama-cho,
Hotei, Konan, Aichi 483, Japan; *³ Pharmaceutical Affairs Division,
Department of Health, Aichi Prefectural Government: 3-1-2,
Sannomaru, Naka-ku, Nagoya 460-01, Japan; *⁴Aichi
Prefectural Institute of Public Health: 7-6, Nagare,
Tsuji-machi, Kita-ku, Nagoya 462, Japan)

A simple, rapid, and reliable method for simultaneous determination of 12 unusual-smelling substances (benzene, ethyl benzene, *n*-propylbenzene, isopropylbenzene, toluene, *o*-xylene, *m*-xylene, *p*-xylene, styrene, *o*-dichlorobenzene, *m*-dichlorobenzene, and *p*-dichlorobenzene) in foods has been developed. The substances were extracted from foods by using an essential oil distillator and the extract, containing tetradecane as an internal standard, was analyzed by gas chromatography with FID. Recoveries of the 12 substances except benzene from 10 commercial foods fortified at the level of 50 ppm were more than 85%, coefficients of variation were less than 5%, and the detection limits were 1 ppm. The present method was successfully applied to the determination of styrene in a sample of cooked brown algae (*Hijiki-no-tukudani*) which had been reported to a health center by a dissatisfied consumer due to its unusual smell.

(Received September 10, 1994)

Key words: 精油定量器 essential oil distillator; ガスクロマトグラフィー (FID) gas chromatography (FID); 異臭物質 unusual-smelling substances; 苦情食品 consumer-dissatisfied foods; トルエン toluene; キシレン xylene; スチレン styrene; *n*-ヘプタン *n*-heptane; テトラデカン tetradecane

*¹ 愛知県一宮保健所: 〒491 愛知県一宮市古金町 1-3

*² 愛知県江南保健所: 〒483 愛知県江南市布袋下山町西 80

*³ 愛知県衛生部業務課: 〒460-01 名古屋市中区三の丸 3-1-

*⁴ 愛知県衛生研究所: 〒462 名古屋市北区辻町字流 7-6

*⁵ 韓国菓子にトルエン: “毎日新聞朝刊” (1993. 12. 29)

*⁶ 諸角 聖, 和宇慶朝昭, 田村行弘, 工藤泰雄: 食品微生物学会講演要旨集 p. 29 (1991).

はじめに

一般に、製法、流通上では予想されない異臭物質が何らかの理由で食品中に混入したり^{1)~3), *5},あるいは食品成分の発酵などにより生成して^{4), *6},これらの食品が住民から保健所へ苦情食品として届け出られている。最近、有機溶剤臭のする「ひじきのつくだ煮」及びシンナー臭のする「液状発酵乳」が、苦情食品として保健所に持ち込まれるという事例が発生した。そこで、原因の追究及び今後の事故防止対策としても、これらの物質を迅速に同定・定量することが必要で、そのために、簡便で精度の高い分析法の開発が早急に要求されている。

異臭物質の分析方法については、空気中では衛生試験法に⁹⁾,食品中の分析方法についてはガス検知管による方法あるいは水蒸気蒸留と液-液分配抽出を組み合わせた方法²⁾が報告されている。しかし、ガス検知管による異臭物質の検査方法は、現場でのスクリーニングテストとしては有効であるが、定量には十分な精度が得られない。また、水蒸気蒸留法は抽出液を濃縮する際に揮発性の異臭物質を損失するおそれがある。

そこで、本研究では、食品に混入して異臭の原因となる可能性のあるトルエン、キシレン及びスチレンをはじめ、12種の有害な芳香族異臭物質^{1)~4), 6)~8)} *5, *6 についての簡便迅速かつ精度のよい分析法を、精油定量器及び水素炎型 (FID) ガスクロマトグラフィー (GC) により検討し良好な結果が得られたので報告する。

実験方法

1. 試料

乳製品 (発酵乳), 調味料類 (酢, しょう油), 菓子 (洋菓子), 魚介加工品, 魚肉ねり製品 (ちくわ), 食肉製品, そうざい類 (煮豆, つくだ煮) などの市販食品を試料として用いた。

2. 標準品及び試薬等

2.1 標準品

ベンゼン, エチルベンゼン, *n*-プロピルベンゼン, イソプロピルベンゼン, トルエン, *o*-キシレン, *m*-キシレン, *p*-キシレン, スチレン, *o*-ジクロロベンゼン, *m*-ジクロロベンゼン, *p*-ジクロロベンゼン及びテトラデカンはすべて和光純薬工業 (株) 製試薬特級品を用いた。

2.2 試薬

n-ヘプタンは (株) 同仁化学研究所製吸光分析用を, その他の試薬はすべて和光純薬工業 (株) 製試薬特級品を用いた。消泡剤は東レ・ダウコーニング・シリコーン (株) 製シリコングリースを用いた。

2.3 検量線用標準溶液

前処理条件はトルエンのみを用いて検討したので, 検量線用標準溶液はトルエンのみの場合と, 12種類混合の場合とに分けて調製した。

2.3.1 検量線用トルエン標準溶液

トルエン 500 mg を精ひょうし, *n*-ヘキサンに溶解し

て正確に 10 ml とし, 50,000 $\mu\text{g/ml}$ のトルエン標準原液を調製した。これを *n*-ヘプタン溶液 (内部標準物質としてテトラデカンを 1,000 $\mu\text{g/ml}$ 含む) で適宜希釈し, 25, 50, 100, 200, 500, 1,000, 2,000 及び 3,000 $\mu\text{g/ml}$ の検量線用トルエン標準溶液を調製した。

2.3.2 検量線用混合標準溶液

トルエン標準原液と同様に, 対象とした 12 種類の標準品の各々が 50,000 $\mu\text{g/ml}$ となるよう混合標準原液を調製した。これを *n*-ヘプタン溶液 (内部標準物質としてテトラデカンを 1,000 $\mu\text{g/ml}$ 含む) で適宜希釈し, 100, 200, 500 及び 1,000 $\mu\text{g/ml}$ の検量線用混合標準溶液を調製した。

2.4 添加用標準溶液

2.4.1 添加用トルエン標準溶液

トルエン標準原液をエチルエーテルで適宜希釈し, 調製した。

2.4.2 添加用混合標準溶液

混合標準原液をエチルエーテルで適宜希釈し, 調製した。

2.5 捕集液

捕集液は *n*-ヘプタン溶液 (内部標準物質としてテトラデカンを 1,000 $\mu\text{g/ml}$ 含む) を用いた。

3. 装置及び器具

FID ガスクロマトグラフは (株) 島津製作所製 GC-7A を, 精油定量器は第十二改正日本薬局方収載品⁹⁾を用いた。ガスクロマトグラフ-質量分析計 (MS) は EI イオン源を装着した日本電子製 JMS-AX505W を使用した。

4. ガスクロマトグラフィー (GC) 及び GC/MS 分析条件

4.1 GC 分析条件

カラム: Fused Silica Capillary Column Supelco-waxTM10 (膜厚 0.50 μm , 30 m $\times$ 0.53 mm i.d., Supelco 社製) 及び DB-WAX (膜厚 1.0 μm , 30 m $\times$ 0.53 mm i.d., J & W Scientific 社製) をユニオンコネクター (東京化成工業 (株) 製) を用いて接続したものを使用した。

カラム昇温条件: 試料注入後, カラムオーブンを 13 分間 55° に保持し, その後毎分 8° で 150° まで昇温した。

注入口及び検出器温度: 200°

キャリアーガス: N₂ 10 ml/min

検出器: FID

試料溶液注入量: 0.5 μl

上記の条件下での検量線用混合標準溶液 (1,000 $\mu\text{g/ml}$) のクロマトグラムを Fig. 1 に示した。

4.2 GC/MS 分析条件

カラム: Fused Silica Capillary Column DB-WAX (膜厚 1.0 μm , 30 m $\times$ 0.53 mm i.d., J & W Scientific 社製)

Fig. 1. Gas chromatogram of 12 unusual-smelling substances

Peaks: 1; benzene, 2; toluene, 3; ethylbenzene, 4; *p*-xylene, 5; *m*-xylene, 6; isopropylbenzene, 7; *o*-xylene, 8; *n*-propylbenzene, 9; styrene, 10; internal standard (tetradecane), 11; *m*-dichlorobenzene, 12; *p*-dichlorobenzene, 13; *o*-dichlorobenzene

カラム温度: 55°

注入口温度: 200°

イオン源温度: 250°

セパレーター温度: 250°

イオン化電圧: 70 eV

キャリアガス: He 10 ml/min

5. 異臭物質添加試料の調製

容量 500 ml のナスフラスコに添加用標準溶液 0.1 ml を正確にとり、室温で緩やかにフラスコを回転させ、エチルエーテルを揮散させた。次いで、この中に試料をひょう取し、振とう混和して異臭物質添加試料とした。

6. 試験溶液の調製

試料 20 g を 500 ml のナスフラスコにとり、水 100 ml を添加した後に消泡剤を塗布した沸騰棒を加え、あらかじめ少量の水及び 2 ml の捕集液を添加した精油定量器及び冷却管を装着した。次にフラスコを、マントルヒーターにより還流速度を 1.5 ml/min に設定して、2 時間加熱した。蒸留後放冷し、冷却管の上部より水を注入して冷却管を洗浄し、*n*-ヘプタン層を分取して無水硫酸ナトリウムで脱水したものを試験溶液とした。

7. 定性及び定量

試験溶液 0.5 μ l を FID-GC に注入し、クロマトグラム上の保持時間から異臭物質の同定を行った。また、ピーク面積から内部標準法により定量した。

Table 1. Influence of Amount of Water Added on the Recovery of Toluene from Liquid Yogurt Spiked at the Level of 50 ppm^{a)}

Amount of water added (ml)	Recovery ^{b)} (%)
20	80.8
50	83.3
100	87.3
200	83.4
300	84.7

a) Sample amount: 20 g

b) Mean of 5 experiments

Table 2. Effect of Sample Amount on the Recovery of Toluene from Liquid Yogurt Spiked at the Level of 50 ppm

Sample amount (g)	Recovery ^{a)} (%)
5	50.9
10	67.3
20	87.3
50	89.3
80	84.6
100	81.7

a) Mean of 5 experiments

結果及び考察

シンナー臭がするとして持ち込まれた苦情液状発酵乳と同銘柄の市販品に、異臭の原因と推測されたシンナーの主成分であるトルエンを添加し、精油定量器による前処理条件を検討した。次に、本法を市販食品及び他の異臭物質へ応用し、更に、本法の検出限界が実用上適当であるかを判断するため異臭官能試験を行った。

1. 前処理条件の検討

1.1 水の添加量

精油定量器で前処理を行う場合には、試料の焦げつきを防止するために、試料の入ったナスフラスコに蒸留水を添加するが、その添加量が回収率へ与える影響を液状発酵乳を用いて検討した^{10), 11)}。液状発酵乳にトルエンを 50 ppm となるように添加し、蒸留水の添加量を 20, 50, 100, 200 及び 300 ml とし、本法に従って操作したときの回収率を Table 1 に示した。いずれも 80% 以上の回収率であったが、100 ml 添加のときが 87.3% と最も高い回収率を示したことから、以後の実験では水の添加量を 100 ml とすることとした。

1.2 試料採取量

試料量が回収率に与える影響を検討した^{10), 11)}。試料中の濃度が 50 ppm となるようトルエンを添加し、それぞれ試料（液状発酵乳）を 5, 10, 20, 50, 80 及び 100

Table 3. Influence of Distillation Time on the Recovery of Toluene from Liquid Yogurt Spiked at the Level of 50 ppm^{a)}

Distillation time (min)	Recovery ^{b)} (%)
10	4.5
20	79.1
30	78.6
60	82.7
120	87.3
180	88.5
240	86.2
300	83.9

^{a)} Sample amount: 20 g^{b)} Mean of 5 experiments

g と変化させて採取し、水 100 ml を添加後回収率を検討した。その結果は Table 2 に示したとおり、各 5 回の平均回収率は、試料採取量 50 g のとき 89.3% と最も高い回収率を示したが、20 g においても 87.3% と良好な回収率を得た。また、変動係数は回収率の高いときほど小さかった。そこで、市販食品には 1 包装量の少ないものがあること、本法が限られた量の苦情食品を対象とすることが多いこと、また、試料量が 50 g 以上の場合は試料が焦げつく傾向が認められたことなどから、試料採取量として 20 g を選択した。

1.3 蒸留時間

蒸留時間の回収率に及ぼす影響をみるため、試料（液状発酵乳）20 g にトルエンを 50 ppm となるように加え、更に水 100 ml を添加後、時間を 10, 20, 30, 60, 120, 180, 240 及び 300 分と変化させて試験した。その結果は Table 3 に示したように、各 5 回の平均回収率は蒸留時間 10 分では 4.5% と低かったが、20 分では 79.1% に上昇した。また 60 分以上の蒸留時間では 82.7～88.5% と良好な回収率であり、これらの蒸留時間の間に差はあまり認められなかった。従って、トルエンは蒸留開始後比較的短時間に回収されること、また本法の目的の一つが迅速性簡便性にあることから、蒸留時間は平均回収率が 87.3% とほぼ満足できる 120 分とした。

1.4 塩化ナトリウムの添加量

通常、蒸留により試料を精製する場合、塩析効果を期待して、試料溶液に塩化ナトリウムを添加することがある。そこで、塩化ナトリウムの添加量の回収率に及ぼす影響をみるため、試料（液状発酵乳）20 g にトルエンを 50 ppm となるよう加え、更に水 100 ml を添加後、塩化ナトリウムを 0, 15, 30 及び 60 g と変化させて添加し、蒸留時間 120 分で試験した。各 5 回の平均回収率はすべて 85% 以上と良好であり、ほとんど差が認め

Table 4. Influence of Distillation Speed on the Recovery of Toluene from Liquid Yogurt Spiked at the Level of 50 ppm^{a)}

Distillation speed (ml/min)	Recovery ^{b)} (%)
0.7	87.0
1.5	87.3
2.3	86.8
3.0	86.5

^{a)} Sample amount: 20 g^{b)} Mean of 5 experiments**Table 5.** Recoveries of Toluene from Spiked Liquid Yogurt

Spiked level (ppm)	Recovery, % (CV%) ^{a)}
5	85.1 (2.7)
10	86.0 (2.4)
20	86.7 (2.2)
50	87.3 (1.7)
100	88.8 (1.5)
200	90.0 (0.8)

^{a)} Mean of 5 experiments

られなかった。従って、塩化ナトリウムは添加しないこととした。

1.5 還流速度

試料（液状発酵乳）20 g にトルエンを 50 ppm となるように添加し、120 分間還流した場合の還流速度の回収率に及ぼす影響をみるため、還流速度を 0.7, 1.5, 2.3 及び 3.0 ml/min に設定して試験した。その結果は Table 4 に示したように、各 5 回の平均回収率はいずれも 85% 以上であったが、なかでも最も良好な 1.5 ml/min を還流速度として選択した。なお、還流速度の測定はあらかじめ精油定量器の下方のコックを開いた状態で蒸留水のための蒸留を行い、単位時間当りに流出する留液の量をメスシリンダーにより測定して行った。また、その際のスライダックの目盛りを記録しておき、以後はスライダックの目盛りをその値に固定して実験を行った。

1.6 液状発酵乳からのトルエン添加回収

液状発酵乳を用い、各種濃度のトルエンの添加回収実験を試みた。すなわち試料 20 g にトルエンを 5, 10, 20, 50, 100 及び 200 ppm になるよう添加し、本法に従って実施した。各 5 回の平均回収率と変動係数を Table 5 に示したが、いずれの濃度においても平均回収率 85% 以上、変動係数 3% 以下と良好であった。従って、本法は液状発酵乳中のトルエン分析に十分適用できると考えられた。なお、定量限界は試料中濃度として 5

Table 6. Recoveries of 12 Unusual-Smelling Substances from Commercial Foods Spiked at the Level of 50 ppm

Sample	Recovery, % (CV %) ^{a)}										
	Benzene	Toluene	Ethyl benzene	<i>p</i> -Xylene	<i>m</i> -Xylene	Iso-propyl benzene	<i>o</i> -Xylene	<i>n</i> -Propyl benzene	Styrene	<i>m</i> -Dichloro benzene	<i>p</i> -Dichloro benzene
Cream wafer	75.9 (7.9)	89.4 (2.6)	91.4 (1.4)	90.8 (2.3)	89.7 (1.9)	91.5 (0.6)	91.1 (1.1)	90.8 (0.7)	92.6 (3.3)	90.1 (0.3)	92.4 (4.3)
Chocolate biscuit	75.1 (7.8)	85.9 (3.8)	88.6 (4.0)	89.2 (4.1)	89.1 (3.8)	90.2 (5.0)	88.1 (3.9)	89.0 (4.8)	91.9 (4.9)	87.6 (4.7)	89.4 (4.3)
Cooked beans (Nimame)	76.7 (8.5)	88.9 (2.4)	90.4 (3.1)	91.0 (3.5)	90.5 (3.8)	89.0 (3.7)	90.6 (3.4)	89.8 (4.0)	90.2 (3.3)	89.3 (4.8)	92.4 (4.9)
Fish-paste (Chikuwa)	75.5 (8.8)	89.3 (4.7)	90.9 (4.3)	91.5 (4.0)	90.3 (4.8)	91.5 (4.9)	92.3 (4.5)	92.8 (4.9)	92.6 (5.0)	92.1 (5.0)	92.0 (3.7)
Cooked brown algae (Hijiki-no-tukudani)	76.7 (7.6)	86.9 (4.6)	89.9 (4.8)	90.5 (4.9)	90.5 (4.8)	88.8 (4.7)	88.9 (5.0)	88.2 (4.9)	87.6 (4.8)	85.4 (4.7)	88.0 (4.2)
Pressed ham	80.1 (7.5)	88.4 (4.8)	89.6 (4.0)	91.1 (3.6)	90.6 (3.5)	91.3 (3.5)	92.2 (3.7)	92.2 (3.7)	90.3 (3.4)	91.4 (3.1)	92.2 (2.5)
Jellyfish dressed with sea urchin gonads (Uni-kurage)	77.0 (8.3)	86.4 (3.3)	90.2 (4.2)	88.2 (2.9)	89.3 (3.0)	90.1 (4.5)	89.8 (2.7)	89.7 (4.6)	89.7 (1.8)	88.9 (2.6)	89.0 (3.1)
Liquid yogurt	79.6 (8.1)	87.3 (1.7)	88.8 (2.1)	89.1 (1.9)	89.3 (2.6)	90.4 (3.8)	91.5 (2.0)	89.1 (4.1)	92.0 (4.5)	91.7 (5.0)	92.2 (3.7)
Soy sauce	75.0 (8.5)	85.7 (2.8)	90.7 (4.5)	90.2 (4.1)	90.9 (4.3)	91.2 (3.7)	91.8 (3.1)	92.8 (1.9)	90.4 (2.7)	90.0 (3.5)	91.1 (2.9)
Vinegar	75.1 (7.9)	88.7 (2.6)	90.6 (2.6)	91.9 (2.7)	90.8 (2.9)	89.0 (3.0)	91.3 (2.4)	92.8 (3.0)	92.6 (2.3)	90.0 (2.4)	91.2 (2.3)

^{a)} Mean of 5 experiments

Fig. 2. Gas chromatograms of extracts from commercial foods

A: 50 ppm added cream wafer extract; B: 50 ppm added cooked beans extract; C: 50 ppm added liquid yogurt extract; D: cream wafer extract; E: cooked beans extract; F: liquid yogurt extract

Peaks: see Fig. 1

ppm, 検出限界は 1 ppm であった。

2. 市販食品からの 12 異臭物質添加回収実験

本法が液状発酵乳以外の市販食品及びトルエン以外の異臭物質にも適用できるかを検討した。すなわち、食品としてクリームウェハース、チョコレートビスケット、煮豆、ちくわ、ひじきのつくだ煮、ハム、うにくらげ、液状発酵乳、しょう油及び酢の市販食品 10 検体を選択し、「実験方法 2.」で示した 12 種類の異臭を有する標準物質について、各試料中にあらかじめ含有されていないことを確認した後、それぞれの試料中の濃度を 50 ppm となるよう調製し、添加回収実験を行った。各 5 回ずつ実施した際の 12 異臭物質のそれぞれの平均回収率と変動係数を Table 6 に示した。ベンゼンが 75% 以上と回収率がやや低い傾向が見られたが、その他の異臭物質はすべて、いずれの試料においても、平均回収率 85% 以上、変動係数 5% 以下と良好であった。その際得られたクロマトグラムの例を Fig. 2 に示したが、妨害ピークもなく良好であった。なお、検出限界はいずれも 1 ppm であった。

3. 異臭官能試験

本法の検出限界とヒトが異臭を感知できる閾値の濃度を比較するため、12 の異臭物質について水中の異臭官能試験を行った。方法は悪臭の測定方法である 3 点比較式臭袋法¹⁴⁾に準拠して実施した。パネル 20 名による試験の結果を Table 7 に示したが、異臭として感知できる閾値の濃度は、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレンでは 5~10 ppm に、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、スチレン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン、*p*-ジクロロベンゼンでは 1~5 ppm にあるものと判断された。従って、本法の検出限界 1 ppm は、12 の異臭物質の異臭を感知する閾値の濃度を満足しているものと思われた。

以上の結果から、本法は市販食品中の 12 異臭物質の分析に使用できるものと判断した。

4. 苦情食品の異臭物質分析

4.1 ひじきのつくだ煮

有機溶剤臭がするという届け出のあったひじきのつく

Table 7. Result of Sensory Test of 12 Unusual-Smelling Substances in Water by Triangle Odor Bag Method

Spiked level (ppm)	Numbers of panel members detecting smell ^{a)}											
	Benzene	Toluene	Ethyl benzene	<i>p</i> -Xylene	<i>m</i> -Xylene	Iso-propyl benzene	<i>o</i> -Xylene	<i>n</i> -Propyl benzene	Styrene	<i>m</i> -Dichloro benzene	<i>p</i> -Dichloro benzene	<i>o</i> -Dichloro benzene
0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	3	0	0	5	0	7	3	2	4	1
5	5	7	12	6	8	13	7	14	11	11	12	11
10	11	13	17	11	14	19	11	20	16	15	17	16
20	15	17	19	16	18	20	16	20	19	18	19	18
50	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
100	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
200	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20

^{a)} The total of panel members: 20

Fig. 3. Gas chromatogram of extract from cooked brown algae (Hijiki-no-tukudani)
Peaks: see Fig. 1

だ煮を本法により分析した結果、スチレンが13.1 ppm 検出された (Fig. 3). そこで、これをGC/MSによって分析したところ、Fig. 4 にマスペクトルを示したように、分子イオン (m/z 104) 及びフラグメントイオン (m/z 78 及び 51) は、スチレン標準品と完全に一致し、本物質はスチレンと同定された。しかしながらスチレンが混入した原因については究明し得なかったが、発酵による生成も考えられる^{4), *2}。

4.2 液状発酵乳

シンナー臭がするという苦情届け出のあった液状発酵乳について、本法により分析した。当該苦情食品はその製造直前に配管工事が実施されており、その際の乾燥時間不足による配管接着剤^{12), 13)}の混入が、シンナー臭の原因と疑われたものであった。分析の結果、シンナーの

Fig. 4. EI mass spectra of styrene

A: standard of styrene; B: styrene from cooked brown algae

主成分であるトルエンも含めて、12の異臭物質はいずれも検出されなかった。そこで、ヒトが異臭を感知できる液状発酵乳中でのトルエンの閾値濃度を確認するため、液状発酵乳を用いて異臭官能試験を行った。その結果を Table 8 に示したが、液状発酵乳中でトルエンを異臭として感知できる閾値濃度は50~100 ppmにあるものと判断され、本法の分析結果を支持するものであった。従って、当該品が当所で分析に供されたのは届け出された日より6日後であり、嗅覚的にも感知され得ず、

Table 8. Result of Sensory Test of Toluene in Liquid Yogurt by Triangle Odor Bag Method

Spiked level of toluene (ppm)	Numbers of panel members detecting smell ^{a)}
1	0
5	0
10	0
20	5
50	9
100	16
200	20

^{a)} The total of panel members: 20

仮に配管接着剤の混入があったとしても既に揮散していた可能性が高いと推察された。

ま と め

食品に混入した異臭物質の分析は、原因の追及及び今後の事故防止対策を含め、行政サービスの一環としても重要である。そこで、食品に混入するおそれのある 12 の有害な異臭物質を簡便迅速かつ確実に分析する方法を確立した。すなわち、試料中の異臭物質を精油定量器による蒸留にて *n*-ヘプタンに捕集した後、FID-GC で分析し定量する。本法を用い各種市販食品について、トルエンなどの 12 の異臭物質の試料中濃度 50 ppm における添加回収実験を行ったところ、ベンゼンのみ 75% 以上とやや低い傾向が見られたが、その他はいずれも回収率 85% 以上、変動係数 5% 以下であった。更に、本法を苦情食品中の異臭物質分析に応用したところ良好な結果が得られ、保健所などの衛生行政の現場においても十分

に適用できるものとする。

なお、本研究の一部は、日本食品衛生学会第 66 回学術講演会（1993 年、仙台）において発表した。

文 献

- 1) 薬師寺 積, 小西良昌, 今井田雅示: 大阪府立公衆衛生研究所年報 食品衛生編 **20**, 17~18 (1989).
- 2) 今井田雅示, 村田 弘: 同上 **21**, 67~70 (1990).
- 3) 石田 裕, 杉山法子, 八藤 真, 高畑 薫: 食衛誌, **34**, 434~438 (1993).
- 4) 荻原 博, 大河内卓士, 山口英明, 島田邦夫, 木村英二, 安井陽子: 食品衛生研究 **42**, 73~80 (1991).
- 5) 日本薬学会編: “衛生試験法・注解 1990” p. 1,410~1,445 (1990) 金原出版.
- 6) 厚生省告示第 370 号: 食品, 添加物等の規格基準第三器具及び容器包装 D 昭和 34 年 12 月 28 日 (1959).
- 7) 厚生省生活衛生局監修: “食品衛生検査指針 理化学編” p. 581 (1989) 日本食品衛生協会.
- 8) 後藤 穠, 池田正之, 原 一郎編著: “産業中毒便覧 第 2 版” p. 541~553 (1986) 医歯薬出版.
- 9) 厚生省: “第十二改正日本薬局方 一般試験法 25. 生薬試験法” p. 37~39 平成 3 年 4 月 1 日 (1991).
- 10) 松本 浩, 岡 尚男, 河村典久, 檜府直大: 食衛誌, **16**, 165~171 (1975).
- 11) 岡 尚男, 松本 浩, 河村典久, 檜府直大: 同上 **17**, 283~289 (1976).
- 12) 松田種光, 箱島 勝, 鎌苅藤行編著: “溶剤ハンドブック” (1970) 産業図書.
- 13) 日本接着協会編: “接着ハンドブック 第 2 版” (1980) 日刊工業新聞社.
- 14) 環境庁大気保全局特殊公害課編: “昭和 56 年度官能試験法調査報告書” 昭和 57 年 3 月 (1982).