

牛乳の塩素臭について

都築 英明 柳瀬 杉夫 山田 豊 中村 昌子 北野 隆一*
大藤 升美 塩崎 秀彰

Determination of Unusual Odor in Milk

Hideaki TSUZUKI, Sugio YANASE, Yutaka YAMADA, Masako NAKAMURA, Ryuichi
KITANO, Masumi OHFUJI
and Hideaki SHIOZAKI

キーワード：異臭、牛乳、塩素、次亜塩素酸、N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン

key words : unusual odor, milk, chlorine, hypochlorous acid, N, N-diethyl-p-phenylenediamine

はじめに

平成19年2月に府内で製造した牛乳について、学校給食調理場から塩素臭がするとの指摘があり、製造者は、指摘があった製品と同一日に製造した牛乳を回収するとともに製造を中止した。塩素臭の原因として、製造ラインを洗浄した際に使用した次亜塩素酸が残留し、製品に混入した可能性が疑われたため、製造者は改めて製造ラインを洗浄し製造を再開した。その後製造された牛乳から塩素臭は報告されていない。

食品中の残留塩素の測定は、ジエチル-p-フェニレンジアミン(DPD)法¹⁾や、ヘッドスペース法によるガスクロマトグラフ法²⁾などがある。一方、牛乳中では、残留塩素は数時間で活性を失う³⁾ことが知られており、阿部ら⁴⁾は牛乳に175ppmの次亜塩素酸ナトリウムを添加しても検出されなかったと報告している。

今回の事例においても、回収された牛乳の残留塩素を検査したところ、すべて定量下限値未満であったが、若干の知見を得たので報告する。

方 法

1. 検査対象

平成19年2月に京都府内で「塩素臭がする」との苦情が寄せられたことから回収された、200ml紙パック入り牛乳20パック。塩素臭の原因として、製造前に洗浄したタンクに次亜塩素酸が残留した可能性が疑われたため、検査対象の20パックは、同一ロットの中でもできるだけ最初に製造されたものが選ばれた。

対照試験用としては、市販の200ml瓶入り牛乳を用いた。

(平成19年8月31日受理)

*府営水道事務所水質管理センター

2. 測定方法

2.1 DPD法

牛乳は希硫酸でpH4に調整し、遠心分離により懸濁を除いた溶液について、衛生試験法(2005年版)4.1.1.3 25)(1)「ジエチル-p-フェニレンジアミン(DPD)法」⁵⁾に準じて測定した。

2.2 パックテスト

パックテストKR-CIO・DP(共立理化学研究所)を用いた。

2.3 DPD法を応用した簡易比色法

25ml共栓試験管にリン酸塩緩衝液0.5ml及びDPD溶液0.5mlをとり、純水で10mlとしたものに、試料を1ml加えた後、素早く攪拌し、2分後に標準比色液と色調を比較して判定した。

標準比色液は、25ml共栓試験管にリン酸塩緩衝液0.5ml及びDPD溶液0.5mlをとり、塩素標準液(1100mg/l)を0.02ml、0.05ml、0.1ml、0.2ml、0.5ml、1mlずつ加え、純水で10mlとしたものに、試料と同時に対照試験用牛乳を1ml加え、素早く攪拌した。

塩素標準液、リン酸塩緩衝液及びDPD溶液は、2.1 DPD法で使用したものをを用いた。

結果と考察

1. DPD法による測定結果

牛乳は白濁があるため、そのままではDPD法による定量は困難であったが、遠心分離により濁りを除いたところ、定量下限値0.5ppmで残留塩素を測定することができた。回収された牛乳をこの方法で測定したところ、残留塩素は検出されなかった。

一方、牛乳に110ppm相当の塩素を添加した回収試験では、測定値が定量下限値未満となり、前述したとおり牛乳中での塩素の消費が裏付けられた。保健所による実地調査からは、製造過程で塩素が混入した可能性が強く疑われたものの、時間の経過により消費され、塩素の検出

が困難になっていたものと推測された。

2. パックテストによる測定結果

パックテストの原理はDPD法と同様であるが、牛乳は不透明であるため、パックテストに付属する標準色との比較による濃度判定は不可能であった。また、前述したとおり牛乳中で塩素が消費されるため、標準添加による測定も困難であった。

3. DPD法を応用した簡易比色法による測定結果

製造された時点における塩素混入量の測定は困難であるが、測定時点における塩素残留量を測定する目的で、簡易比色法を考案した。牛乳に塩素標準溶液を添加すると、DPD溶液を加えるまでに塩素が消費されるため、先に塩素標準溶液にDPD溶液を加えて発色させた後に、対照試験用牛乳を加えることで、定量的に発色させることができた。これによりパックテストでは困難であった濃度測定が可能になった。

この方法による検出下限値は、5ppm程度であった。水道水の残留塩素濃度を考慮すると5ppmという検出下限値は満足できるものではないが、異臭を感じたときに直ちに測定できるという点では、有効な測定法と考えられる。

この方法で回収された牛乳の残留塩素濃度を測定した

ところ、すべて検出下限値未満であった。

まとめ

平成19年2月に京都府内で製造された牛乳に異臭(塩素臭)がするとの苦情があったが、残留塩素は検出されなかった。

多くの牛乳の異臭事例で指摘されているとおり、牛乳の中で塩素が消費された可能性が疑われた。

牛乳中の残留塩素の測定には、遠心分離により懸濁を除く方法が有効であった。

DPD法を応用した簡易比色法は、検出下限値が高いものの、時間の経過とともに塩素が消費される牛乳の検査には有効であると考えられた。

引用文献

- 1) 衛生試験法・注解、733(2005)
- 2) 食品衛生検査指針、72(1989)
- 3) 大西道代ほか：石川県保健環境研究所報、38、90(2001)
- 4) 阿部義則ほか：沖縄県衛生環境研究所報、34、115(2000)