

ミネラルウォーターの異味異臭による苦情事例について

國仲奈津子・古謝あゆ子・仲間幸俊・久高潤・吉田哲*

A Consumer Complaint Case by Funny Taste and Unusual Odor of Bottled Water

Natsuko KUNINAKA, Ayuko KOJA, Yukitoshi NAKAMA, Jun KUDAKA and Akira YOSHIDA*

要旨：県内のホテルで提供された 500 ml ペットボトル入りミネラルウォーターから異味異臭がすると、警察から保健所へ情報提供があった。保健所による聞き取り調査の結果、ミネラルウォーター製造過程での消毒薬等の混入の可能性があると判断され、当所で検査することとなった。検査項目は pH, エタノール (定性・定量), クエン酸とした。結果は苦情品にはエタノールが含まれており、その濃度は約 45%であった。また、すべての項目で苦情品とホテルで使用しているエタノール製剤とで近い値を示した。

Key words: ミネラルウォーター, 異味異臭, pH, エタノール, 定性, 定量, クエン酸

I はじめに

2013 年 12 月 7 日、県内のホテルで提供された 500 ml ペットボトル入りミネラルウォーターから異味異臭がすると通報があり、警察で捜査したが、事件性が低いと判断されたため、12 月 9 日に保健所へ情報提供が行われた。保健所による聞き取り調査によると、当該品はホテルで約 150 名の団体客に提供されたものであり、うち 1 名がコップに注いで飲んだところ、異味異臭と舌を刺すような痛みを感じたとのことであった。同様の異味異臭と舌への刺激はホテルの支配人や調理責任者を含む複数人で確認しており、他のミネラルウォーターに異常はなかった。保健所ではさらにミネラルウォーター製造者へ調査を実施し、製造過程で消毒薬等が混入した可能性は否定できないとして、当所で検査することとなった。

II 方法

1. 検体

北部保健所が収去した苦情品、ミネラルウォーター製造所で使用している消毒薬等 4 種類、ホテルで使用しているエタノール製剤 1 種類及び正常品の計 7 検体について検査を実施した。検体一覧を表 1 に示す。

2. 検査項目

検査項目は pH, エタノール, クエン酸とした。エタノールについては定性検査及び定量検査を実施した。

3. 検査方法

(1) pH

twin pH メータ AS-211 にて測定した。

(2) エタノール

1) 定性

各検体は約 1 mL を 1.5 mL バイアル瓶に採り、スクリュウキャップを締め、気相をガスタイトマイクロシリンジで 1 µL 採ってマニュアルで GC/MS に注入した。標準品としてエタノール (特級) を用い、同様の操作を行った。分析条件は表 2 のとおりである。

2) 定量

各検体を蒸留水で 10,000 倍に希釈したものを試験液とした。標準品としてエタノール (特級) を 10, 20, 50, 100, 200 nL/mL となるように希釈して検量線用標準液とした。試験液及び検量線用標準液には、1-プロパノールを 100 nL/mL となるように添加した。

GC/FID の分析条件は Agilent カラム分析機器部品カタログ 2011-2012¹⁾を参考にし、表 3 のとおりとした。

(3) クエン酸

食品衛生検査指針添加物編 2003 年²⁾に準じた。各検体約 1 g を精秤し、5%過塩素酸溶液 5 mL 及び蒸留水 30 mL を加え振とうした。さらに蒸留水を加え 50 mL としたものを試験液とした。標準液としてクエン酸三ナトリウム・二水和物 (特級) を用い、0.5 (検体 7 のみ), 1, 5, 10, 20 µg/mL となるように蒸留水で希釈したものを検量線用標準液とした。HPLC 分析条件は GL サイ

* 北部保健所 現所属：沖縄県保健医療部生活衛生課

エンスのアプリケーションデータ Data No. LA851-0735³⁾
を参考にし、表4のとおりとした。

表1. 検体一覧.

検体	種類	収去場所
1	苦情品	警察署
2	合成殺菌料 次亜塩素酸ナトリウム (12%)	製造所
3	エタノール製剤 A	製造所
4	消毒用アルコールジェル	製造所
5	印字機洗浄液	製造所
6	エタノール製剤 B	ホテル
7	正常品	製造所

表2. エタノール定性分析条件.

装置 : GC/MS Agilent 7890B / 5977A
 カラム : HP-5 MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
 昇温条件 : 40 °C (5分保持), 40–190 °C (10 °C/分)
 キャリアガス : ヘリウム, 0.9 mL/min
 注入温度 : 250 °C インターフェース温度 : 250 °C
 注入方式 : 1 μL スプリット (スプリット比 10:1)
 イオン源温度 : 230 °C

表3. エタノール定量分析条件.

装置 : Agilent 7890A
 カラム : DB-FFAP (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
 昇温条件 : 35 °C (5分保持), 35–95 °C (20 °C/分),
 95–220 °C (40 °C/分 2分保持)
 キャリアガス : ヘリウム 20.31 psi
 注入温度 : 250 °C
 注入方式 : 0.3 μL パルスドスプリットレス
 検出器 : FID 250 °C

表4. クエン酸分析条件.

装置 : Agilent 1100series
 カラム : ODS-4 (3 μm 2.1 × 150 mm)
 カラム温度 : 40 °C
 流速 : 0.2 mL/分
 注入量 : 5 μL
 移動相 : 20 mM リン酸二水素アンモニウム (pH2.0 リン酸)
 測定波長 : 210 nm

III 結果

1. pHの検査結果

検査結果を表5に示す。苦情品(検体1)及び検体6がpH4.4を示した。正常品(検体7)はpH7.7を示した。なお、検体5は有機溶媒を含むことが表示から明らかであったため当該測定器による測定は不適と判断した。

表5. pH測定結果.

検体	種類	pH
1	苦情品	4.4
2	合成殺菌料 次亜塩素酸ナトリウム (12%)	12.6
3	エタノール製剤 A	7.0
4	消毒用アルコールジェル	6.2
5	印字機洗浄液	—
6	エタノール製剤 B	4.4
7	正常品	7.7

2. エタノール定性結果

検体1, 検体3, 検体4及び検体6からエタノールが検出された。検体2, 検体5及び検体7のクロマトグラムからエタノールのピークは確認できなかった。各検体から得られたクロマトグラムを図1に、標準品及び検体1のマススペクトルを図2に示す。

3. エタノール定量結果

標準液及び検体1のクロマトグラムを図3に示す。1-プロパノールの形状が良くなかったため定量計算には高さをを用いた。検量線は決定係数 $R^2 = 0.9993 - 1$ と非常に良好な値を示した。検査結果を表6に示す。検体1, 検体3, 検体6には約45–48重量%のエタノールが含まれていた。検体4は約77重量%含まれており、他の検体より濃度が高かった。検体2は、pH値からカラムの仕様に適さないと判断し検査は実施しなかった。

4. クエン酸定量結果

pH及びエタノール分析結果から、苦情品と検体6とで近い値を示していたため、検体6について他の検体と区別できる成分がないか比較した。検体6のみクエン酸を含有していること、当所でクエン酸の標準品として使用できる試薬を保有していたこともあり、測定項目に設定した。検査結果を表7に示す。クエン酸は検体1及び検体6のみ検出されその濃度はいずれも約0.3%となった。



図 1. エタノール定性検査における各検体のクロマトグラム.

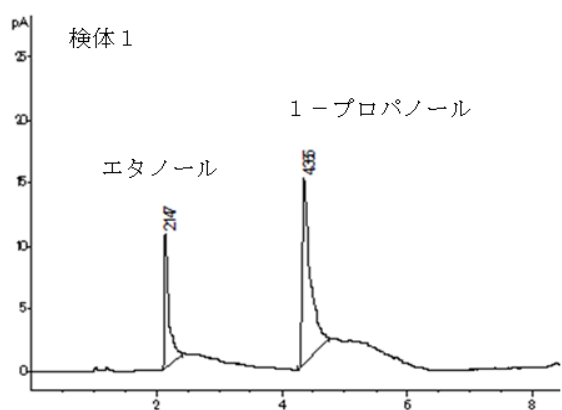
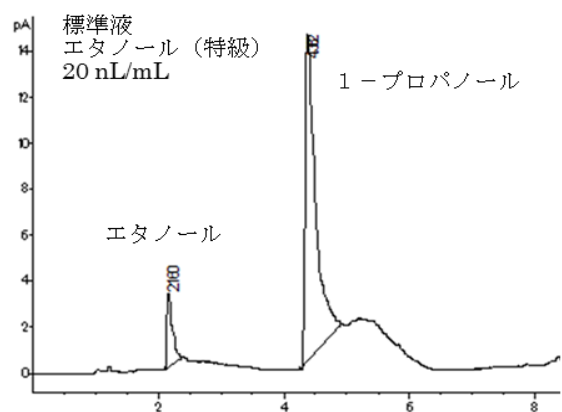


図 2. 標準品エタノール（特級）及び検体 1 のマススペクトル.

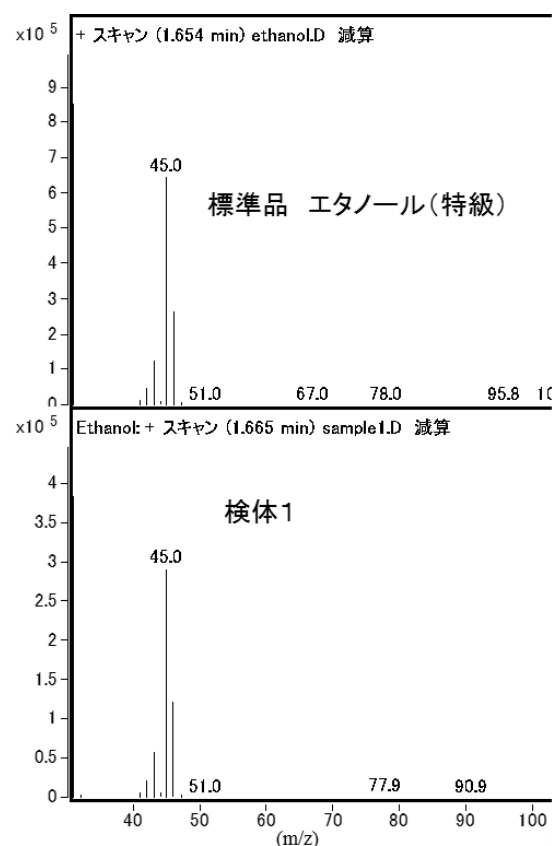


図 3. 標準品エタノール（特級）20 nL/mL 及び検体 1 のクロマトグラム.

5. 添加回収試験

(1) エタノール

検体 7 にエタノール（特級）を 50 容量%となるように添加 (n=3) した結果, 回収率は 100%, CV 値は 2.1% と良好な値を示した.

(2) クエン酸

検体 1 にクエン酸を 2.5 重量%となるように添加 (n=3) した結果, 回収率は 120%, CV 値は 1.1% となった.

表 6. エタノール定量結果. エタノールの比重を 0.789 として換算した. n=3. 定量限界は 7.9%, ND は定量限界未満.

検体	種類	エタノール 濃度 (重量%)
1	苦情品	44.8
2	合成殺菌料 次亜塩素酸ナトリウム (12%)	—
3	エタノール製剤 A	47.8
4	消毒用アルコールジェル	77.2
5	印字機洗浄液	ND
6	エタノール製剤 B	47.1
7	正常品	ND

表 7. クエン酸の定量結果. n=3. 定量限界は 0.05%, ただし検体 7 のみ 0.025%. ND は定量限界未満.

検体	種類	クエン酸 濃度 (重量%)
1	苦情品	0.318
2	合成殺菌料 次亜塩素酸ナトリウム (12%)	ND
3	エタノール製剤 A	ND
4	消毒用アルコールジェル	ND
5	印字機洗浄液	ND
6	エタノール製剤 B	0.327
7	正常品	ND

IV 考察

今回測定した苦情品の pH, エタノール, クエン酸濃度の検査結果は, いずれもホテル内で使用されているエタノール製剤 (検体 6) の検査結果と近い値となった. このことから, 苦情品は製造過程で消毒薬等が混入したも

のではなく、何らかの理由により、ホテル内でエタノール製剤に詰め替えられた可能性が高いと考えられる。

V 行政の対応

北部保健所から今回の検査結果について警察署、製造所、ホテルへ報告を行った。ホテルではそれまで食事提供施設にて事前にミネラルウォーターを並べていたが、検査結果を受けて以降は利用者が集まってから提供するようにした。また、今回の検査結果より、製造工程における混入の可能性はないと判断されることから苦情

処理は終了とした。

VI 参考文献

- 1) Agilent カラム分析機器部品カタログ 2011-2012 : 628-629.
- 2) 食品衛生検査指針添加物編 (2003) : 296-302.
- 3) ジーエルサイエンス株式会社 (2012) 技術情報.
<http://www.gls.co.jp/technique/inertsearch_lc/pdf/LA851.pdf>. 2013年12月アクセス.