

## 学校給食時発見された汚染牛乳について

大井 清\* 佐伯 政信\*\* 保坂 久義\*\*\* 吉岡 康\*\*\*  
 加藤 嘉久\*\*\* 原 雄\*\*\*\* 高島 剛次\*\*\*\*\* 伊澤 健一\*\*\*\*\*  
 菊池 靖彦\*\*\*\*\* 鈴木 武夫\*\*\*\*\*

### I. はじめに

食品中に混入した異物についての同定依頼は良くあることであるが、同定にはなかなか苦慮することが多い。

このたび学校給食において牛乳中に異物異臭のあるものがあり、混入の原因究明を迫られ、その同定を行った。

異物についての同定には非分散型X線検出器をとりつけたミニセムおよび熱分析を併用し、異臭物質の同定にはガスクロマトグラフ質量分析計を用い混入物質を同定し得たのでここに報告する。

### II. 事件の発端

1978年9月22日、A小学校(船橋保健所管内)から昼の給食用牛乳中にナフタリン様の臭いを呈するものがあったと牛乳製造元の千葉北部酪農農業協同組合(以下八千代牛乳と略す)(習志野保健所管内)へ電話があった。八千代牛乳では直ちに学校へ現物をとりにゆき、これを持ち帰って自社工場の検査室でこの現物の検査にとりかかる一方、残りの現物を習志野保健所へ持参し、事件の発生を知らせた。保健所では直ちにその事情を聴取したところ、異状を呈する牛乳はこの1本だけであるということが判明した。この牛乳は殆んど減ってはならず、肉眼的には色は乳白色で異常は認められないが、牛乳ビンの底にかなりの石灰様沈澱物があり、牛乳ビンの蓋を取ると異臭が感ぜられた。一方、八千代牛乳ではこの牛乳の検査に当って石灰様沈澱物を既に取り出しており、この瓶中の沈澱とは別にして、比較的大きな塊(写真1及び2)を持参してきた。

習志野保健所ではこの日の給食に出された牛乳中、異常

の物が1本であったかどうかを確認すべくA小学校を所轄する船橋保健所と共に直ちに給食状況、牛乳の製造工程などの調査を行い異物混入の原因究明に入ったが、牛乳製造工程並びに配給過程に異常は認められず、異常牛乳も1本しか発見されなかった。問題となった異常牛乳については検査のため26日保健所から千葉県衛生研究所へ持ち込まれた。

### III. 異物についての分析

#### 1. ミニセムによる元素分析

##### (1) 試料

八千代牛乳持参の石灰様物質の比較的大きな塊(写真1)と瓶中の沈澱物とは外觀上一つとみられたので八千代牛乳持参のものを試料として使用した。

##### (2) 実験方法

分析に用いた装置は日立明石製ミニセムに堀場製非分散型X線検出器を取りつけたEMAX8000を用いた。

試料はカーボン試料台に木工用ボンドで付着させたのち、真空蒸着装置(HUS-5GB型)を用いてカーボン蒸着膜をほどこした。

##### (3) 実験結果

EMAX8000による未知試料の表面像と線分析によると写真3及び4に示すように特に元素の偏りは認められずほぼ均質である。そこで点分析の結果を写真5に示した。Al及びSiを主構成成分とし、Ca、Fe、Pなどが微量にみられる。元素分析結果は半定量的意義はもつと考えられるので、Al及びSiの高さからその量比はほぼ同程度と見られよう。

このような鉱物が一般に使用されているものに乾燥剤がある。破片の厚さ、推定される半径から(写真1及び2)乾燥剤の砕いたものを対照試料として使用し未知物質と同じ実験方法を用いて調べた結果は両者全く同一であった(写真6)。

\* 千葉県衛生研究所(現千葉県血清研究所)  
 \*\* 千葉県衛生研究所 \*\*\* 千葉県公害研究所  
 \*\*\*\* 千葉県習志野保健所 \*\*\*\*\* 千葉県船橋保健所  
 (1979年5月10日受理)

## 2. 熱分析

### (1) 試料

ミニセムによる元素分析に用いた残りのもの。

### (2) 実験方法

分析条件は理学電機製“サーモフレックス”のマイクロTG-DTAユニットを用い、試料量：約15mg、標準試料： $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、昇温速度：20°C/min、チャート速度：5mm/min、TG感度：20mg、DTA感度： $\pm 100\mu\text{V}$ 、熱電対：白金-白金13%ロジウム、である。

### (3) 実験結果

実験結果はDTA曲線について図-1に示す。上部にアロフェンのDTA曲線<sup>2)</sup>も併せて示した。未知試料のDTA曲線は、100°C前後及び400°C前後に吸熱ピークをもつが、前者の吸熱ピークはブロードである。また980°C前後に発熱ピークが認められる。一方乾燥剤試料のDTA曲線は全く同じであり、100°C前後にブロードな吸熱ピークと980°C前後に比較的シャープな発熱ピークをもっている。このことから未知試料と乾燥剤のDTA曲線は同一の物質によるものと考えられ、吸熱及び発熱ピークの形状の差異は、物質の結晶状態或いは粒度などの差異によるものと考えられる。試料の減量は昇温開始から800°C位まで連続的に生じ、各試料とも30%程度の重量減が認められた。

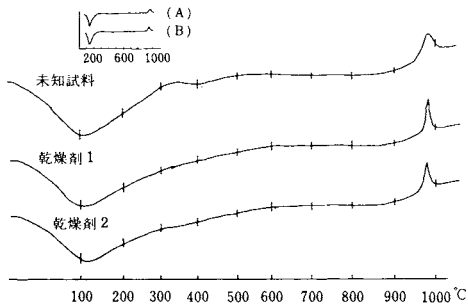


図1 DTA曲線 図中(A), (B)はアロフェンのDTA曲線である(須藤, 1974)

## 3. 未知物質の同定

アロフェンの化学組成は $\text{Si}/\text{Al} = 0.83 \sim 1.26$ の範囲であり、<sup>1), 2)</sup>EMAX8000及び熱分析による結果から未知物質はアロフェンであり、想像される形状と破片に見られる文字の一部から写真1及び2に見られる円型の乾燥剤と思われる。この乾燥剤は接着剤などの容器中に使われて

いる。

## IV. 異臭物質についての分析

### 1. 試料と実験方法

#### (1) 試料

保健所から持ち込まれた異臭牛乳(200ml容ガラスビン入り)を試料とし、市販正常臭牛乳(200ml容ガラスビン入り)を対照としてそれぞれ使用した。

#### (2) 試薬

有機溶剤は市販残留農薬試験用を使用し、他は市販特級品を用いた。カラムクロマトグラフィー用シリカゲルは和光純薬工業(株)製ワコーゲルS-1を130°C18時間活性化した後、デシケーター中で放冷したものを用いた。標準品は和光純薬工業(株)製を用いた。

#### (3) 装置

ガスクロマトグラフ(以下GCと略す)：(株)島津製作所製GC-4CMPrF型(FID付き)およびGC-5AP<sub>3</sub>EE型(ECD<sup>63</sup>Ni付き)

ガスクロマトグラフ質量分析計(以下GC-MSと略す)：(株)日立製作所製M-60型(データ処理装置付き)

#### (4) 実験操作

##### ① 脂肪抽出

牛乳50gを200ml容分液ロートに採取し、シュウ酸カリウム1g、エタノール50mlを加える。これをn-ヘキサン30mlで1回、15mlで2回それぞれ振とう抽出を行う。n-ヘキサン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水後常圧で濃縮する。

##### ② シリカゲルカラムクロマトグラフィー

内径2.2cm長さ30cmのガラスコック付クロマト管にワコーゲルS-1 4gをn-ヘキサンで湿式充てんし、カラムを作製する。これに上記抽出操作によって得られた脂肪を少量のn-ヘキサンに溶解後、カラム上部に積層し、n-ヘキサン200ml(第1画分)、6%エチルエーテル含有n-ヘキサン200ml(第2画分)でそれぞれ溶出する。溶出液を0.5~1.0mlまで濃縮し、GCおよびGC-MSの供試液とする。

##### ③ GC操作条件

(a) カラム管：内径3mm、長さ150cmのガラス製、  
 充てん剤：2%DEGS+0.5%リン酸、担体：  
 ガスクロムQ60~80メッシュ、温度：試料注入  
 口270°C、検出器240°C、カラム恒温層80°C、  
 キャリヤーストック：窒素40ml/min、検出器：ECD  
<sup>63</sup>Ni。

③ カラム管：充てん剤および担体は④と同様である。温度：試料注入口250°C，カラム恒温層50-150°C，5°C/min，キャリアガス：窒素50ml/min，水素 0.6kg/cm<sup>2</sup>，空気 1.0kg/cm<sup>2</sup>，検出器：FID。

④ GC-MS操作条件

カラム管，充てん剤および担体はGC操作条件と同様である。温度：試料注入口200°C，カラム恒温層70-150°C，5°C/min，インターフェイス200°C，イオン源190°C，イオン化電圧：20eV，加速電圧：3.2kV，トータルエミッション：100μA。

2. 実験結果

(1) 脂肪層の分離

牛乳を水層および脂肪層に分離したところ，異臭は脂肪層に認められた。

(2) シリカゲルカラムクロマトグラフィー

脂肪中の異臭物質を分離精製するために，抽出により得られた脂肪層についてシリカゲルカラムクロマトグラフィーを実施した。溶出液についてGCで測定を行ったところ，異臭牛乳第1画分のガスクロマトグラムに正常臭牛乳では見られないピークが認められた。この画分のトータルイオンモニターのクロマトグラムを図-2にしめし，各ピークにそれぞれ(1)~(6)の番号を付す。

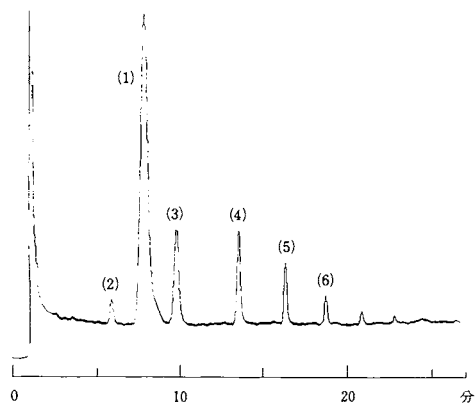


図2 異臭牛乳第1画分のトータルイオンモニターのクロマトグラム

(3) 異臭物質の同定

① ピーク(1)について

図-3にピーク(1)の質量スペクトルを示す。m/e 146, 148, 150, 113, 111および75のピークが認められる。基準ピークは分子イオンピークのm/e

146である。またこのピークと148, および150とのピーク強度比から，この物質には塩素が2個含まれていることがわかる。これらのピークから塩素が1つとれて，m/e111および113となり，それぞれから水素および塩素がとれてm/e75のフラグメントイオンとなる。さらに異臭が芳香族系であることなどからジクロロベンゼンを推定し，ガスクロマトグラムの保持時間からこの物質をパラジクロロベンゼンと同定した(図-3)。ジクロロベンゼンのオルト，メタおよびパラ異性体のそれぞれガスクロマトグラムを図-4にしめす。

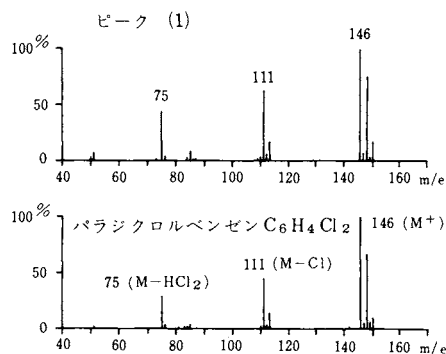


図3 ピーク(1)およびパラジクロロベンゼンの質量スペクトル

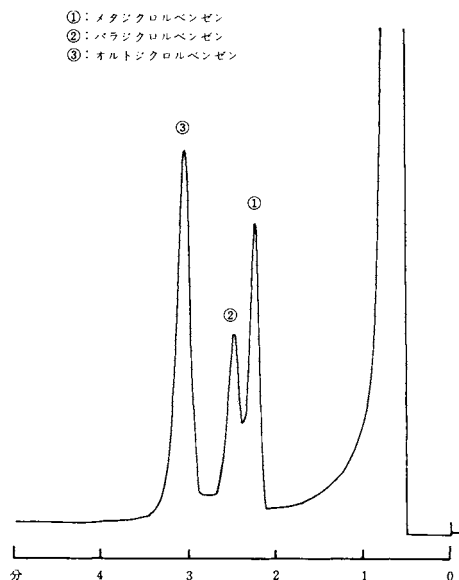


図4 ジクロロベンゼンの異性体のガスクロマトグラム (GC操作条件⑥による)

② ピーク(2)~(6)について

図-5にピーク(2)の質量スペクトルをしめす。メチレン(CH<sub>2</sub>)に相当する14質量単位づつはなれてピーク群が出現している。各群ともC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>イオンが最も強く、質量が大きくなるにつれて次第に強度を減じている。これらは文献値<sup>3)</sup>によるn-パラフィン系炭化水素と一致し、標準物質との比較からn-ドデカンと同定した(図-5)。

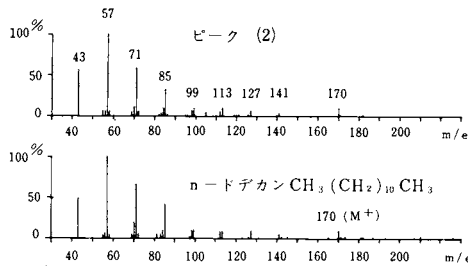


図5 ピーク(2)およびn-ドデカンの質量スペクトル

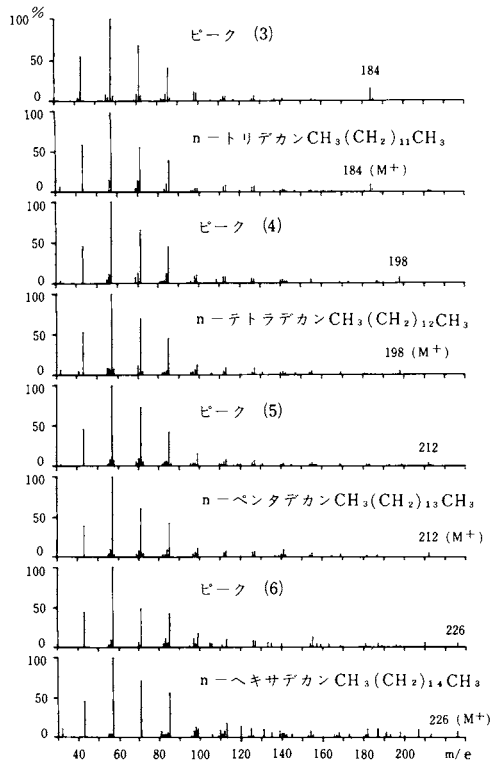


図6 ピーク(3)~(6)および標準物質の質量スペクトル

同様にしてピーク(3)はn-トリデカン、ピーク(4)はn-テトラデカン、ピーク(5)はn-ペンタデカンおよびピーク(6)はn-ヘキサデカンとそれぞれ同定した(図-6)。異臭牛乳第1画分および標準物質のガスクロマトグラムを図-7にしめす。いずれも保持時間が標準物質と一致した。

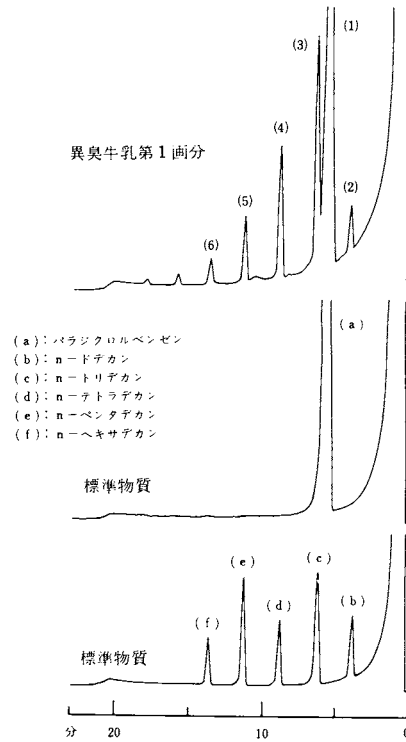


図7 異臭牛乳第1画分および標準物質のガスクロマトグラム(GC操作条件⑥による)

3. 考 察

異臭物質の目安をつけるため、日常我々が容易に入手が可能で類似の臭いをもつと思われる洗剤、消臭剤等を正常臭牛乳に添加し、嗅覚による官能試験<sup>4)</sup>を試みた。しかし、異臭牛乳からの発酵臭の影響などがあり、類似性は認められるものの同一臭と断定するまでにはいかなかった。そこで牛乳より脂肪を分離することとし、脂肪抽出を行い、我々の嗅覚によって異臭が脂肪層に移行したことを認めた。野口ら<sup>5)</sup>は防虫剤を輸送したコンテナでスイカを輸送したために、スイカ中に移行したパラジ

クロルベンゼンの検出方法を検討し、ECD-GCでも検出されない微量濃度においても、嗅覚によって検出が可能であったと報告している。このことは、異臭物質が脂溶性であること、および脂肪層への移行を支持するものであろう。

上記脂肪層からの異臭物質の分離方法として、カラムクロマトグラフィーを行うこととした。異臭牛乳発見当初ナフタリンの様な臭いがしたとのことから、ナフタリン系物質のクリーンアップが可能な村上<sup>9)</sup>の方法で分析を行った。

しかし、第2画分におけるナフタリン系物質は検出されず、第1画分において正常臭牛乳には見られないピークを認めたため、これらのピークの解析を行い、前記6物質を検出した。なお、定量に足る検体量が得られなかったために、定量するまでにはいたらなかった。

#### 4. まとめ

異臭牛乳についてGC-MSコンピューターシステムを用いて異臭物質の検索を行い、異臭物質の主成分としてパラジクロルベンゼンを定性的に検出し、その他n-パラフィン系炭化水素5種類を同定した。

#### V. 混入過程の追求

八千代牛乳(八千代市大和田新田)は従業員約40人、1ヵ月の製造量約42万ℓ、うち学校給食用約15万ℓといわれる。

一応の自動化は終っており、その製造工程はほぼ次の通りである。回収空ビン是人手によるゴミ取り後、洗ビン機(20~30℃の湯とアルカリ性洗剤を使用)に入り、続いて次亜塩素酸ソーダ100ppmの滅菌が行なわれる。消毒終了のビンはコンベアで流れインスペクターに入る。ここで光学検査されたものは更に人の眼による検ビンを受け充填器へ入る。一方牛乳は生乳がタンクローリーで持ち込まれ、一たん受乳タンクへ入れられる。このタンクは量調節のため数個ある。このタンクから滅菌機に入り、殺菌は85℃で行なわれる。この部分は機能を把握出来るよう自動記録装置があり、その日の記録紙によると当時異常は認められない。殺菌後の牛乳は中2階のタンクへ送られ、これから学校給食用、紙パック用、ビン詰め用等、それぞれの容器へのラインを充填機まで自然流下させる。充填された牛乳は冷蔵庫へ入れられた後出荷される。製品の製造工程は全部パイプでつながれ切れ目はない。牛乳を充填しキャップ、フードをかぶせて冷蔵庫へ入るが、普通は出き上り製品の出荷は翌日になる。製造月日はビン詰めされた日で記入されるから学校給食の食卓へは1日おくれることになる。

ところで事件のあった9月22日には、朝八千代牛乳搬送車がA小学校のほぼ在籍者数に当る1470本の21日付牛乳を学校へ8時10分に届けた。この牛乳は直ちにクラス別に分けられ保冷庫に入れられ保管された。保冷庫は1728本を収容する容量をもっている。そして11時40分頃から学校の各クラスの当番児童がここへ自分のクラス分の牛乳をとりききて、自分の教室へもっていった。事件のあったクラスも約45本を教室へもち帰り当番児童が配給した。

この牛乳を飲もうとした児童の1人が牛乳がおかしいといい出した。先生の話によると牛乳が暖かて変な臭いがしたといい、児童は飲まなかった。先生はこの時この牛乳中の沈澱物に気がつき、異臭を感じ12時40分頃八千代牛乳へ牛乳がおかしいと連絡した。この時に学校側ではこの牛乳の製造月日が9月19日付のものであることにも気づいており、また八千代牛乳から保健所へ持ち込まれた牛乳のキャップの日付は9月19日であった。なお学校では栓抜は使用していない。教室へ持ち込まれてから飲まれるまでの現況については、訴え出た児童にも会えず学校側の供述も曖昧で不明な点も多い。

さて、学校へ納入された牛乳は毎日欠席分だけ残ることになる。これは学校側の話によると別の冷蔵庫に入れ適宜処分され、従って給食後は1本の牛乳も保冷庫には残っていないことになる。牛乳の空ビンは翌日の搬送車が来たときもって帰るが、この時、別にビンの数は確認していない。従って飲まれなかった牛乳が何本残っているかはわからない。ところで1本の牛乳ビンにこのような全く関係のない二つの物質が同時に入っていたということは製造工程からは考えられないし、学校までの輸送途中ではこのような1本を入れかえることは可能とはいえ19日付牛乳1本を用意していることはまず考えにくいから、搬送中に混入したとは思われない。一方、学校内には19日付牛乳が残っている可能性があり、又、これに異物を混入させることも可能であろう。いたずら盛りの子供の間では牛乳など一寸目を離すと何を入れられるかわからないなど方々で耳にすることでもあり、そのようないたずらに類するものかもしれない。接着剤或いは薬などに用いられる乾燥剤であればそう手に入りにくいものでもなかろう。防臭剤にしても然りである。

9月19日から21日における八千代牛乳の自家試験の結果を表に示した。問題となった異常牛乳について22日の八千代牛乳での検査結果では、化学試験項目についての差は殆んどない。脂肪が若干低目に出ている。しかし、生菌数と大腸菌群の成績は全く異常であり、この汚染はたんに蓋をあけたことによる汚染以上のものではなから

学校給食時発見された汚染牛乳について

うか。

表1 牛乳試験成績 八千代牛乳による(1978年)

月日	時分	酸度	比重	脂肪	生菌数	大腸菌群	備考
9・19	8:35	0.16	1.032	3.4%	5,800	(-)	
	9:50	0.17	1.032	3.5	300>	(-)	
20	11:10	0.16	1.032	3.4	300>	(-)	
	13:34	0.16	1.031	3.4	300>	(-)	
21	11:15	0.15	1.031	3.3	300>	(-)	
	15:00	0.16	1.031	3.4	7,300	(-)	
9・22	12:00	0.16	1.031	3.2	~	(+)	19日製造月日、22日検 異常を訴えられた製品

VI. まとめ

船橋市A小学校6年4組で1978年9月22日昼の学校給食にくばられた牛乳中に異臭異臭物質のあるものが1本見い出された。

この物質は、固型物は乾燥剤であり異臭物質はパラジクロルベンゼンであった。これらの物質の混入過程は、製造工程、搬送過程から1本だけの混入は考えられないので、牛乳が学校へ搬入されてからいたづらなど故意に入れられたものとは考えられない。

謝辞：未知物質の分析に当って色々御指導戴いた千葉大学近藤精造教授、日製産業松本健次郎氏並びに異臭物質分析に当って御指導戴いた環境庁加藤正男技官に深く御礼申し上げると共に習志野・船橋両保健所でいろいろ御便宜を戴いた方々に感謝申し上げる次第です。

VII. 文 献

- (1) 堀井清之, 石川平七: 各種アロフェンの酸・アルカリによる溶解, 粘土科学, Vol.13, No.4, 123-130, 1973
- (2) 須藤俊男: 粘土鉱物学, 84-87, 岩波書店, 東京, 1974
- (3) 中川有造, 池田正澄訳: 有機化合物のマスペクトル, 50-55, 丸善, 東京, 1973
- (4) 高内健吉, 他: 異臭牛乳に関する実験的研究(第1報), 徳島県衛生研究所年報, 15, 55-62, 1976
- (5) 野口敏子: 食品中の微量化学物質に関する研究(第5報), 果実(すいか)に移行した防虫剤P-ジクロルベンゼンについて, 熊本県衛生公害研究所報(昭和50年度), 20-23, 1976
- (6) 環境庁保健調査室: 昭和51年度化学物質環境調査分析方法報告書, 138-145, 1978

写真1

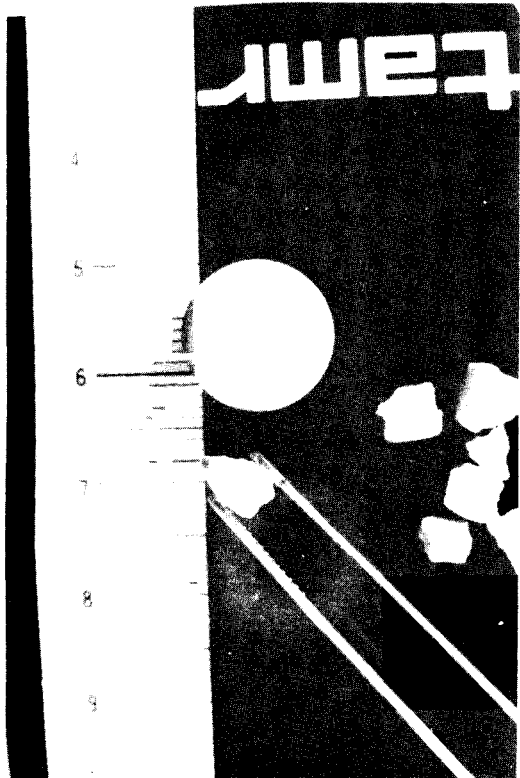


写真2

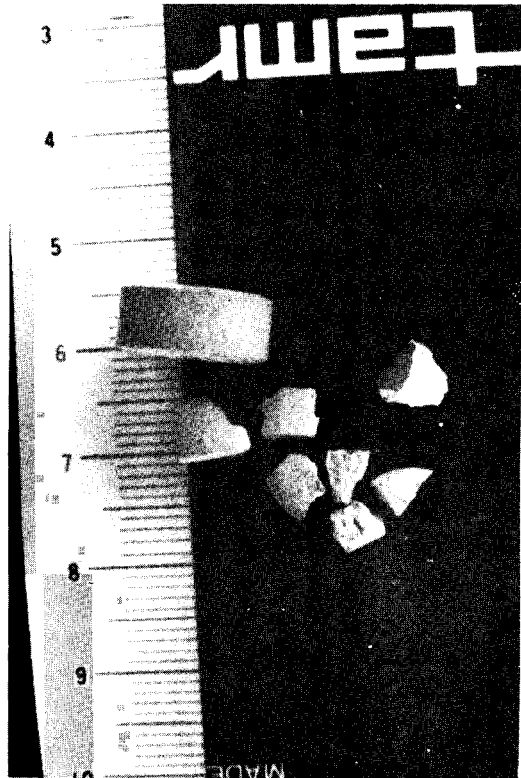


写真3

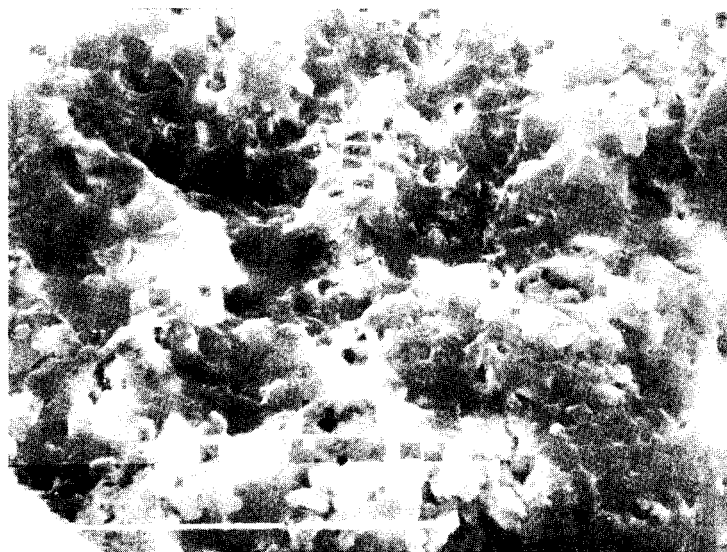
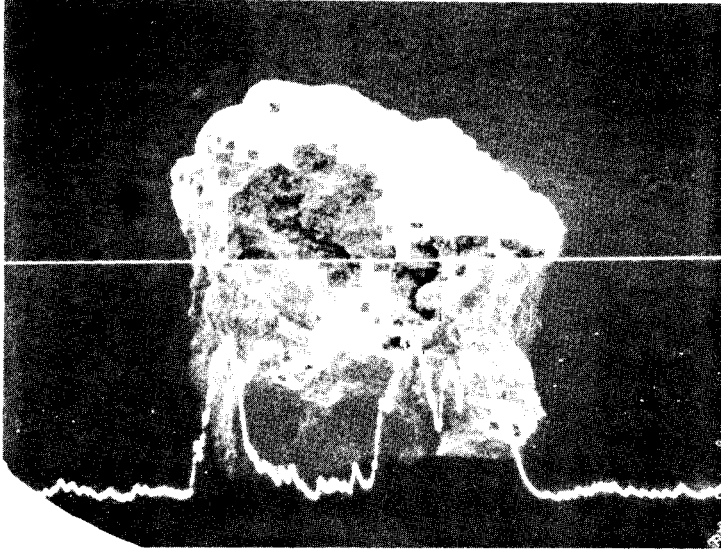


写真4



写真説明

写真1及び2

八千代牛乳からもち込まれた比較的大きい塊状異物と砕いたと思われる円型乾燥剤

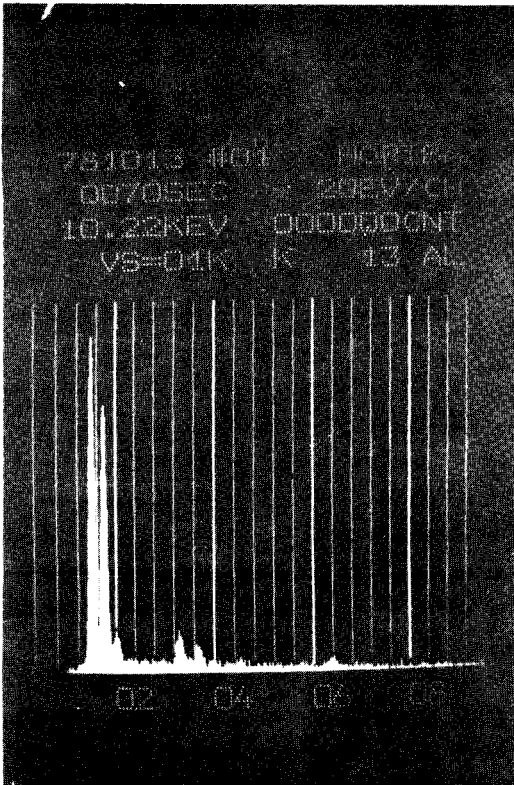
写真3 上記EMAX8000による塊物異物の表面：3500倍

写真4 EMAX8000による線分析、元素はAl：35倍

写真5 上記塊物異物の点分析結果

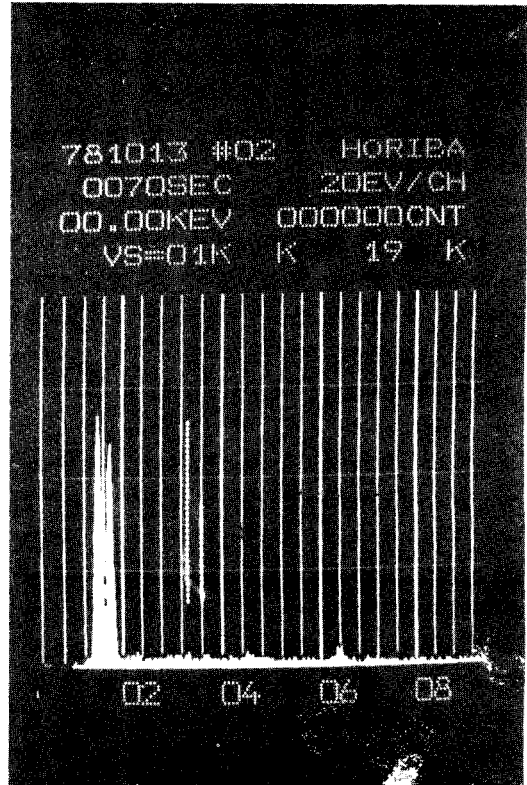
写真6 上記円型乾燥剤の点分析結果

写真5



Al Si K Ca Fe

写真6



Al Si K Ca Fe