

木酢液の論点整理

<これまでの合同会合の審議における論点>

- ・木酢液には、高濃度のホルムアルデヒドが含まれる可能性がある。(実際に、3,000ppm のホルムアルデヒドが検出されたサンプルがあった。)ホルムアルデヒドを含む物質の安全性については慎重に審議するべきであり、ホルムアルデヒド低減化のための木酢液の製造方法等を検討する必要がある
- 今回関係団体からホルムアルデヒドを低減化するための木酢液の製造方法が提案されているが、仮にこの方法が了承された場合に、これまでの合同会合で提出した木酢液の薬効、安全性に係るデータ（今回関係団体から提案された製造方法が確立される以前の製品であるため、殺虫消毒や防腐処理がされた木質原料を使用している可能性がありうる）が評価に活用できるかどうか確認が必要。

<論点の検討に資する試験結果>

ホルムアルデヒド低減化のための木酢液の製造方法等

今回、関係団体から提案があったホルムアルデヒド低減化のための製造方法は以下のとおり。

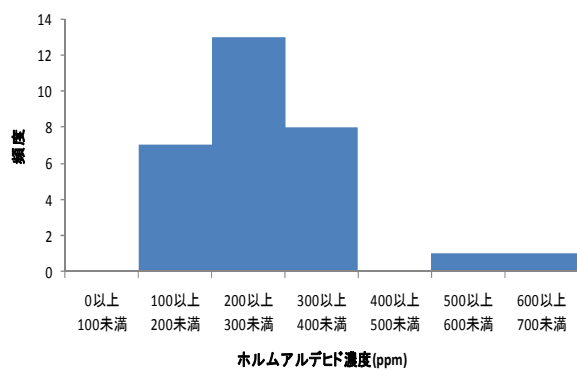
「特定防除資材として指定される木酢液、竹酢液とは、住宅・家具等の廃材でなく、殺虫消毒や防腐処理されていない木質原料を炭化し、排煙口の温度が 80℃以上 150℃未満で排出される排煙を冷却し、得られた液体を 90 日以上静置した後、上層の軽質油と下層の沈降タールを除去した中層部分の精製した液体とする。」

（第 6 回合同会合提出資料から新たにアンダーライン部分を追加）

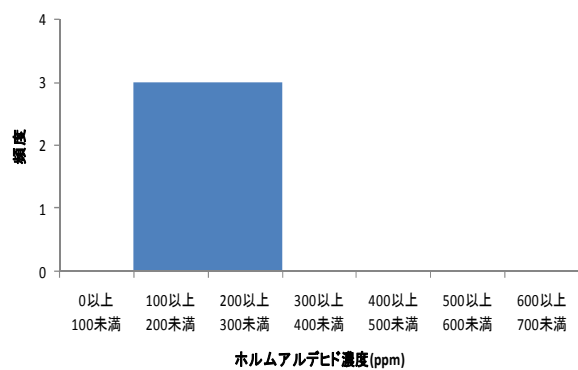
上記製造方法に基づき製造された木酢液 61 サンプル（木竹酢液認証協議会の認証を受けた業者が製造した市販品）のホルムアルデヒド含有量（詳細は別紙 1 Table2、別紙 2）

種類	木酢液	蒸留木酢液	竹酢液	蒸留竹酢液	全データ
データ数	30	6	15	10	61
平均	274.5ppm	213.3ppm	260.4ppm	219.1ppm	255.9ppm
標準偏差	112.4	66.5	135.2	123.3	116.7
変動係数	41%	31%	52%	56%	46%
最大値	602.4ppm	278.0ppm	501.5ppm	476.0ppm	602.4ppm
最小値	107.4ppm	116.8ppm	79.6ppm	89.1ppm	79.6ppm

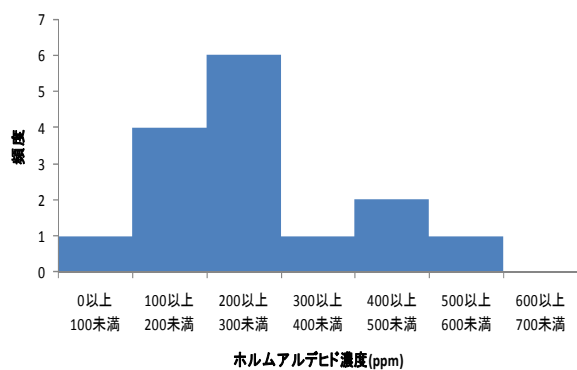
木酢液の分布



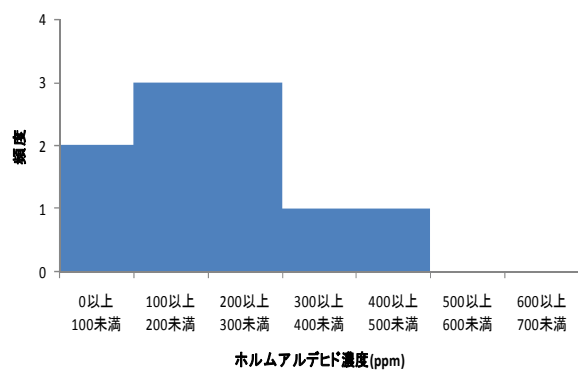
蒸留木酢液の分布



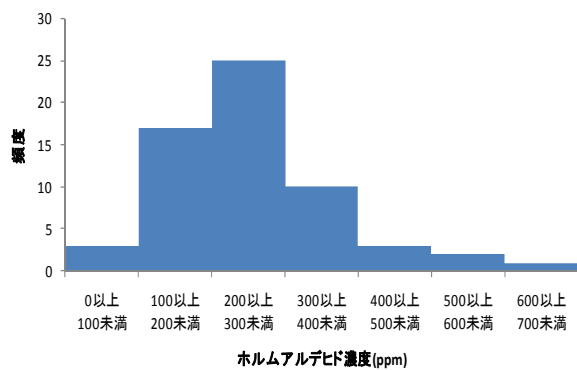
竹酢液の分布



蒸留竹酢液の分布



全データの分布



＜木酢液サンプルから 3,000ppm のホルムアルデヒドが検出された（第 6 回合同会合提出資料）理由の考察＞

（木竹酢液認証協議会からのメモ：平成 22 年 3 月報告）

「木酢液及び竹酢液に含まれるホルムアルデヒドにつきましては、色々分析がなされておりますが、第 4 回木質炭化学会における森林総合研究所の大平先生の市販品の分析データ（講演要旨集 P29～32、別紙 1）によりますと、最高値が 602ppm となっております。通常の製品の場合、どんなに高くとも 1,000ppm は超えないと考えられます。今回の 3,000ppm 含まれる製品（樹種：ベイツガ（国内では生産されていない）・スギ・ヒノキ）は明らかに異常であり、その原因は用いた原料にあると思われ、恐らく接着剤を含有する建築廃材か、ホルムアルデヒド等により燻蒸処理された木材を使用したものと思われれます。」

※ 建築・土木関係や家具・建具等の幅広い用途に利用されている合板には合板用接着剤が使用されている。合板用接着剤にはユリア、メラミン、フェノール樹脂などの合成樹脂が用いられているが、それらの接着剤にはホルムアルデヒドが含まれる（別紙 3）。そのため、建築廃材を原料に用いて木酢液を製造した場合、高濃度のホルムアルデヒドが検出される可能性がある。

参考

＜食品中のホルムアルデヒドについて＞

ホルムアルデヒドは一部の食品等には、天然成分として含まれることが知られている（別紙 4、5、6）。

木酢液の過去の検討内容について

1 3,000ppm のホルムアルデヒドが検出されたサンプルについて

(論点)

3,000ppmのホルムアルデヒドが検出された木酢液サンプルを用いた変異原性試験で、陽性反応が確認された。ホルムアルデヒドについては、IARC（国際ガン研究機関The International Agency for Research on Cancer）の評価で「グループ1*」に位置づけられており、ホルムアルデヒドを含む物質の安全性については慎重に審議すべき（第6回合同会合）との指摘を受けたため、マウスを用いた小核試験を実施したが（結果：陰性）、被検物質である木酢液が上述の変異原性試験で用いられたものと品質が異なる（ホルムアルデヒド濃度 650ppm）ことから、変異原性試験が陽性である資材の安全性を確認するには不十分である。そのため、ホルムアルデヒド低減化のための木酢液の製造方法等を検討する必要がある（第10回合同会合）。

* IARC では、ヒトに対する発がん性を以下の5つのグループに分類している

グループ1：ヒトに対して発がん性がある（コールドール、アルコール飲料など）

グループ2A：ヒトに対して恐らく発がん性がある（クレオソートなど）

グループ2B：ヒトに対して発がん性がある可能性がある（わらび、クロロホルムなど）

グループ3：ヒトに対する発がん性については分類できない（カフェイン、お茶など）

グループ4：ヒトに対して恐らく発がん性がない（カプロラクタム（ナイロンの原料））

(対応)

本合同会合で検討。

2 薬効について（次回以降検討）

(論点)

薬効については、実際に農家が現場で使用している状況に応じたより多くのデータを示すべき。

(対応)

木酢液の原材料、製造方法等の条件を明確化した上で、実態を確認することとする。

木酢液等の安全性試験の実施状況

サンプルの種類		試験の種類			
樹種	ホルムアルデヒド 濃度	急性経口毒性試験	変異原性試験	90日反復経口投与 毒性試験	水産動植物に対す る安全性試験
クヌギ木酢液 (排煙口温度指定)	68ppm	平成15年実施	(Ames試験) 平成15年実施	平成16年度実施	平成16年度実施
スギ木酢液 (排煙口温度指定)	900ppm	平成15年実施	(Ames試験) 平成15年実施	平成16年度実施	平成16年度実施
ベイツガ・スギ・ヒノキ木酢液 (排煙口温度指定)	3000ppm	—	(Ames試験) 平成15年実施	—	—
ベイツガ・スギ・ヒノキ木酢液 (排煙口温度指定)	650ppm	—	(小核試験) 平成18年実施	—	—
竹酢液 (排煙口温度指定)	68ppm	—	—	—	平成16年度実施

※上記のサンプルは、今回関係団体から提案された製造方法が確立される以前の製品であるため、殺虫消毒や防腐処理がされた木質原料を使用している可能性がありうる

※今回関係団体から提案された方法に基づき製造された木酢液サンプルの安全性試験は実施していない

11 木・竹酢液に含まれるアルデヒド類

(森林総合研究所)○大平辰朗、松井直之、(秋田県立大学木研)谷田貝光克

1. 緒言

木・竹酢液には代表的な物質として酢酸などの有機酸類、フェノール類、フラン類などの多種多様な物質が含まれている。これらの物質は多様な機能性の要因の一部をつかさどっていると考えられるが、これら以外にも微量ではあるが重要な物質が存在する。それらの中には安全性が危惧されるような物質も存在し、問題視されているものもある¹⁾。本研究はこのような物質の木竹酢液中における存在の実態を明らかにすることを目的としている。本報では、その研究の一環としてアルデヒド類を取り上げ、それらの分析法の検討、試料溶液中及び溶液から放散しているアルデヒド類の種類、存在量の実態について報告する。

2. 実験方法

2-1 試料：分析に用いた試料はいずれも市販品であり、以下の条件を満たすものを用いた。

原材料：木材、竹等（薬剤処理等の施された材料、建築解体材を除く）。

製造法：炭化炉、乾留炉を用い、排煙口の温度 80℃以上 150℃未満で得られた排煙を冷却したもので製造後、3ヶ月以上経過したもの。種類は以下の通りである。

木酢液：30 種、蒸留木酢液：6 種、竹酢液：15 種、蒸留竹酢液：10 種

2-2 分析法

2-2-1 試料中のアルデヒド類の分析

試料中のアルデヒド類の分析法は、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(2,4-DNPH)溶液と試料溶液を反応させてヒドラゾン誘導体を生成し、HPLCにて分析する手法²⁾を改良して用いた。反応式を Fig 1 に、HPLC 分析条件を Table 1 に示した。また木竹酢液への本反応の最適化を図るために、反応時に添加する酸の種類（リン酸 (H₃PO₄)、過塩素酸 (HClO₄)）、反応温度等も検討した。なお検出されたピークの同定は標準物質との保持時間、UV 吸収スペクトルの比較等で行った。

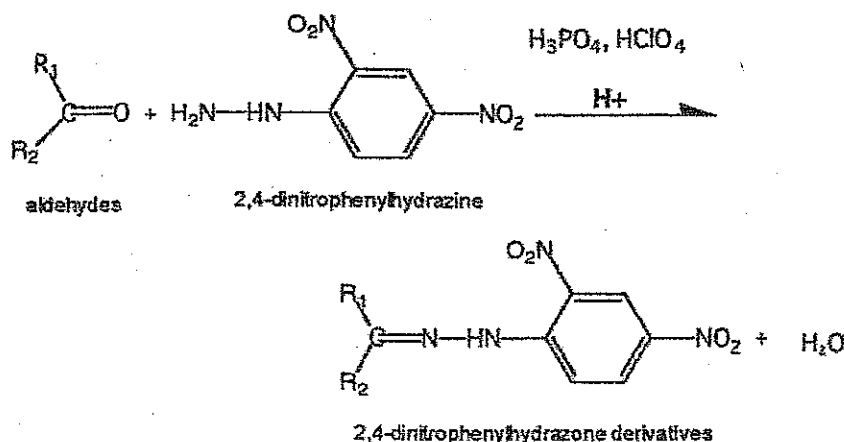


Fig. 1 アルデヒド類の DNPH 誘導体化反応

Table 1 アルデヒド類の DNPH 誘導体の HPLC 分析条件

カラム	Discovery Amide C16 (25cm×4.6mm, SUPELCO)
移動相	A:CH ₃ CN/H ₂ O=60/40 (v/v)、B:CH ₃ CN/H ₂ O=40/60 (v/v) 100% A for 5min, then linear gradient from 100% A to 100% B in 20 min, hold for 15min
カラム温度	40℃
流速	1.2mL/min
検出	UV at 360nm

2-2-2 試料から放散するアルデヒド類の分析

試料溶液から放散するアルデヒド類を測定するために、動的なヘッドスペース捕集装置を用いた。捕集条件は以下の通りである。捕集温度：40℃、パージガス：高純度ヘリウム、流速：100mL/min、捕集時間：30分、捕集カートリッジ：DNPH カートリッジ (SUPELCO, LpDNPH)。捕集終了後、アセトニトリルにて溶出させ、HPLC で分析した (Table1)。

3.結果と考察

3-1 試料中で検出されたアルデヒド類

Fig 2 に代表的な測定例として木酢液 A の結果を示した。検出された物質は、formaldehyde, acetaldehyde, acetone, acrolein, propionaldehyde, furfural, butyraldehyde, isovaleraldehyde, hexanal, o, m, p-tolualdehyde 等が主な物質であり、特に formaldehyde (ホルムアルデヒド) の割合が高かった。

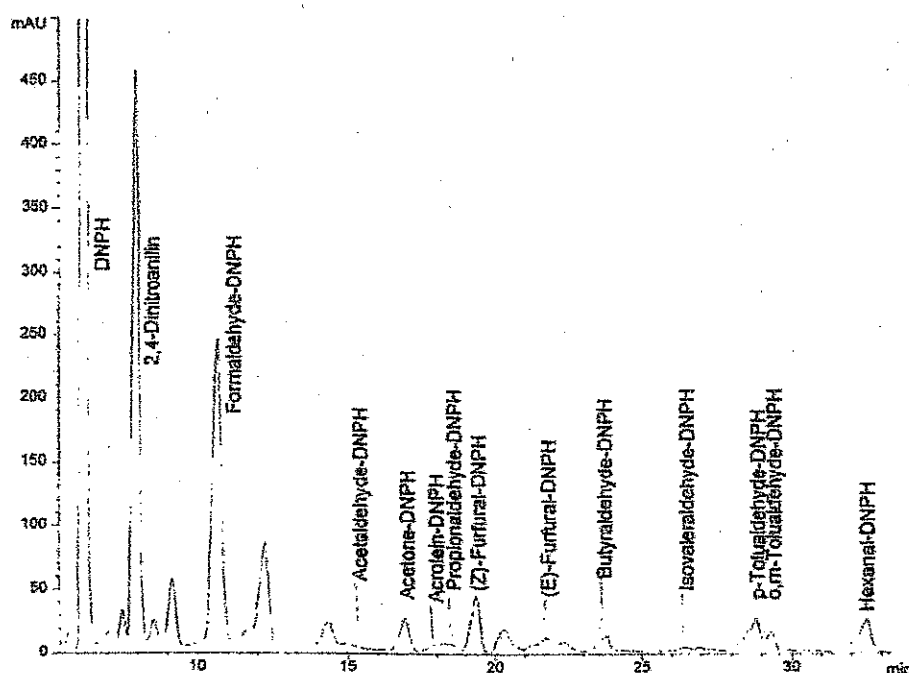


Fig. 2 木酢液 A の DNPH 反応溶液の HPLC クロマトグラム
(20%リン酸添加、80℃、2分処理)

3-2 反応条件について

3-2-1 酸の添加効果

反応時に添加する酸の検討結果を Fig 3 に示した。Fig 3 は竹酢液を用いた時のホルムアルデヒドの検出結果であるが、酸の添加効果が明確に現れており、特に 20%リン酸を添加した場合、最も検出濃度が高い結果となった。

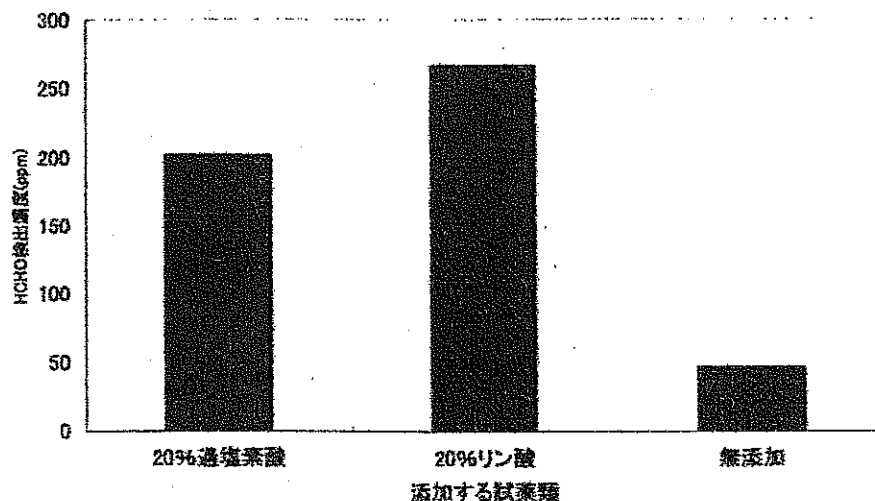


Fig. 3 酸の添加効果
(試料：竹酢液 A、80℃、2 分処理)

3-2-2 反応温度

リン酸を添加して反応させる時の温度の検討結果を Fig4 に示した。Fig4 はリン酸を添加後、反応させる温度を変化させた時のホルムアルデヒドの検出濃度を示したものであるが、室温下での反応よりも温度を上昇させた時の方が検出濃度が高く、特に 80℃の時が最も高い結果となった。しかし 100℃加熱時の結果をみると室温下での検出濃度よりも低い結果となっていた。内山らは DNPH が 100℃加熱時に著しく分解するが、80℃以下の加熱時では安定していることを報告していることから³⁾、本結果は 100℃加熱時に DNPH の分解が生じたため結果的に検出濃度が低くなったと考えることができ、以上のことより最適な反応温度は 80℃であると考えられた。

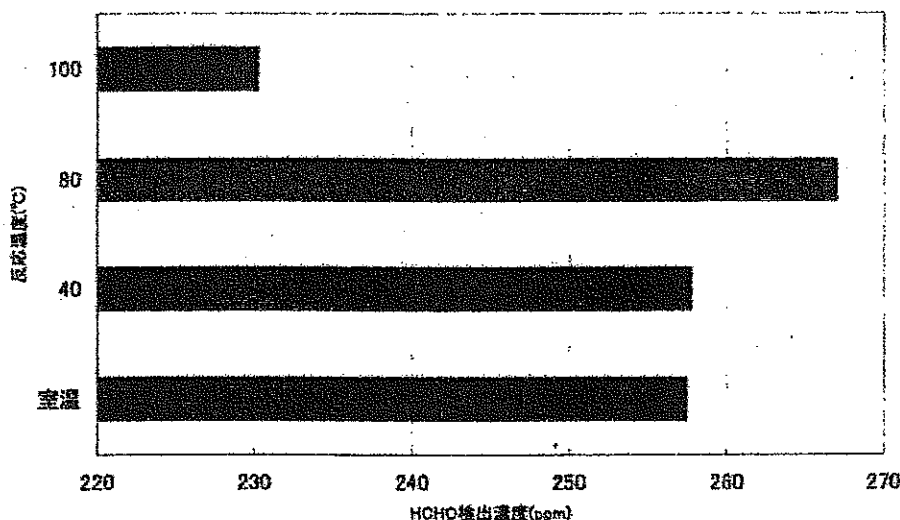


Fig. 4 DNPH 誘導体化反応温度
(試料：竹酢液 A、20%リン酸添加)

3-3 市販品のホルムアルデヒド

Table 2 に最適化された DNPH 反応(20%リン酸添加、80℃、2 分処理)により測定した市販の木竹酢液 61 種のホルムアルデヒド検出濃度の概要を示した。木酢液と竹酢液間での割合の差は明確ではなかった。また蒸留品は未蒸留品に比べてホルムアルデヒドの割合が低い傾向に

あるといえるが、蒸留品と同一試料の未蒸留品だけを比較したところ、蒸留品の方がホルムアルデヒドの割合が高い試料が複数認められた。この原因は不明であるが、ホルムアルデヒドの濃度が問題になった場合、何らかの対策が必要であり、その方法の一つとして蒸留法を考慮する時、蒸留条件等も検討する必要があると考えられた。

Table 2 市販木・竹酢液中から検出されたホルムアルデヒド濃度 (ppm)

	木酢液 (n=30)	蒸留木酢液 (n=6)	竹酢液 (n=15)	蒸留竹酢液 (n=10)
MAX	602.4	278.0	501.5	476.0
MIN	107.4	116.8	79.6	89.1
MEDIAN	262.0	221.3	245.2	203.4
AVERAGE	274.5	213.3	260.4	219.1

3-4 木竹酢液から気中に放散するアルデヒド類

Fig 5 に木酢液 A から放散するアルデヒド類の測定結果を示した。同定された物質は、formaldehyde, acetaldehyde, acetone, propionaldehyde, furfural, butylaldehyde, isovaleraldehyde, o, m, p-tolualdehyde 等が主な物質であり、特に acetaldehyde の割合が高かった。試料中で検出された各物質の検出割合のパターン (Fig 2) と異なっているが、これはアルデヒド類の水溶液中での存在形態や揮発性の違い等が要因であると考えている。

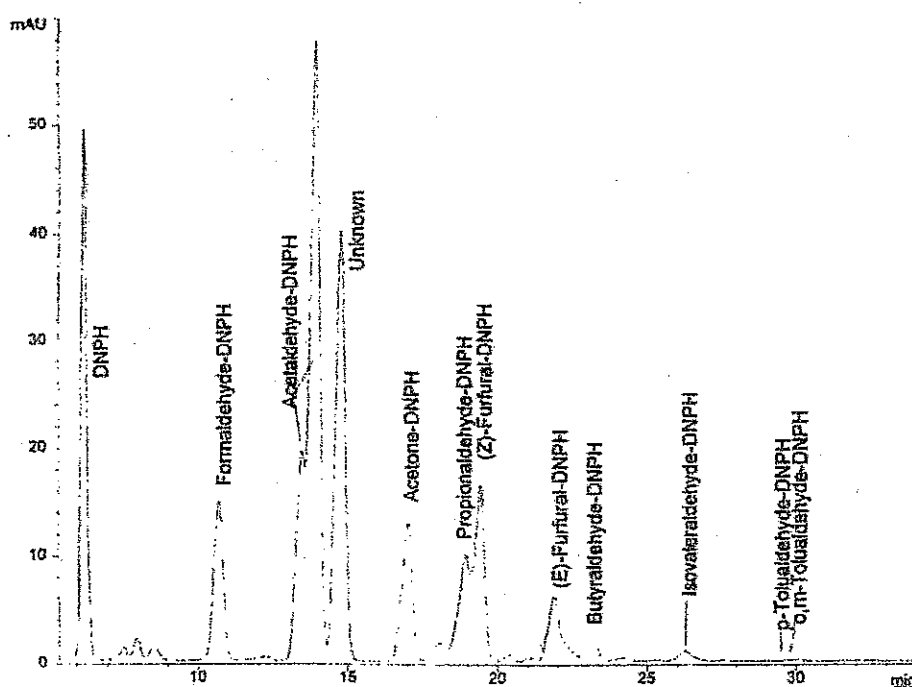


Fig. 5 木酢液 A から放散するアルデヒド類

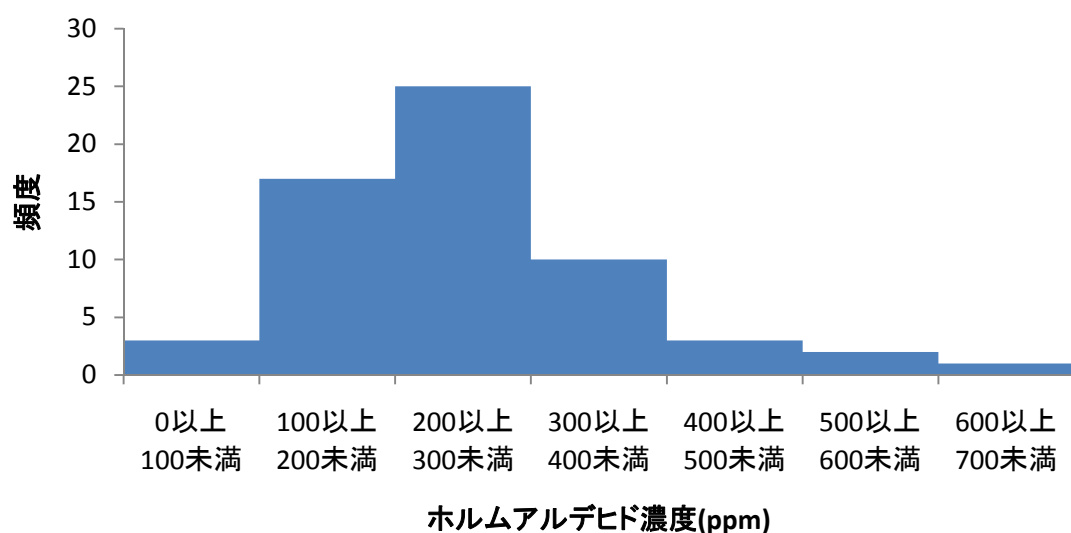
参考文献

- 1) 農業資材審議会農薬分科会資料 <http://www.maff.go.jp/nouvaku/tokutei.htm>
- 2) EPA METHODS 8315A
- 3) Uchiyama, S., Matsushima, E., et al., (2004), *Anal. Chem.*, **76**, 5849-5854

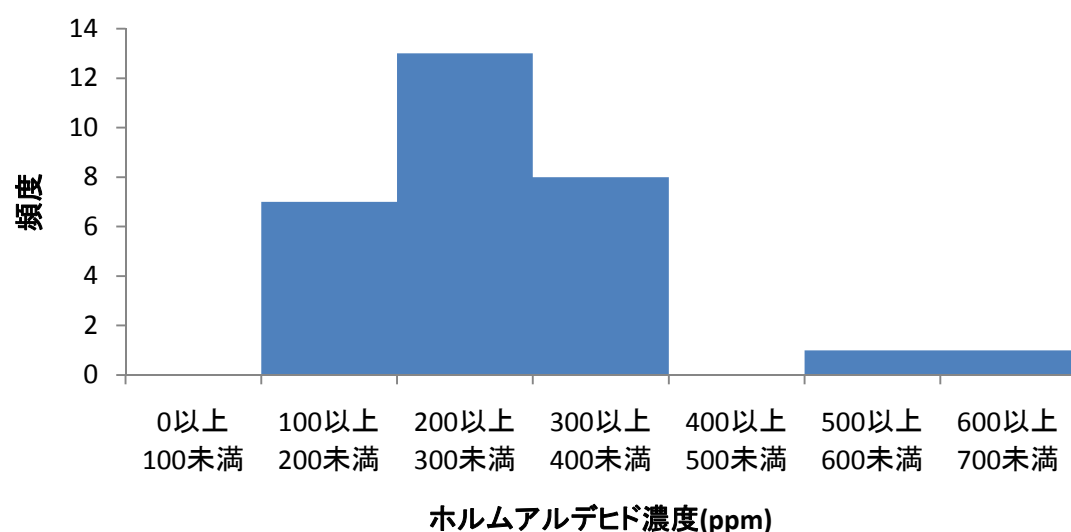
市販木酢液、竹酢液中から検出されたホルムアルデヒド濃度の分布

種類	木酢液	蒸留木酢液	竹酢液	蒸留竹酢液	全データ
データ数	30	6	15	10	61
平均	274.5ppm	213.3ppm	260.4ppm	219.1ppm	255.9ppm
標準偏差	112.4	66.5	135.2	123.3	116.7
変動係数	41%	31%	52%	56%	46%
最大値	602.4ppm	278.0ppm	501.5ppm	476.0ppm	602.4ppm
最小値	107.4ppm	116.8ppm	79.6ppm	89.1ppm	79.6ppm

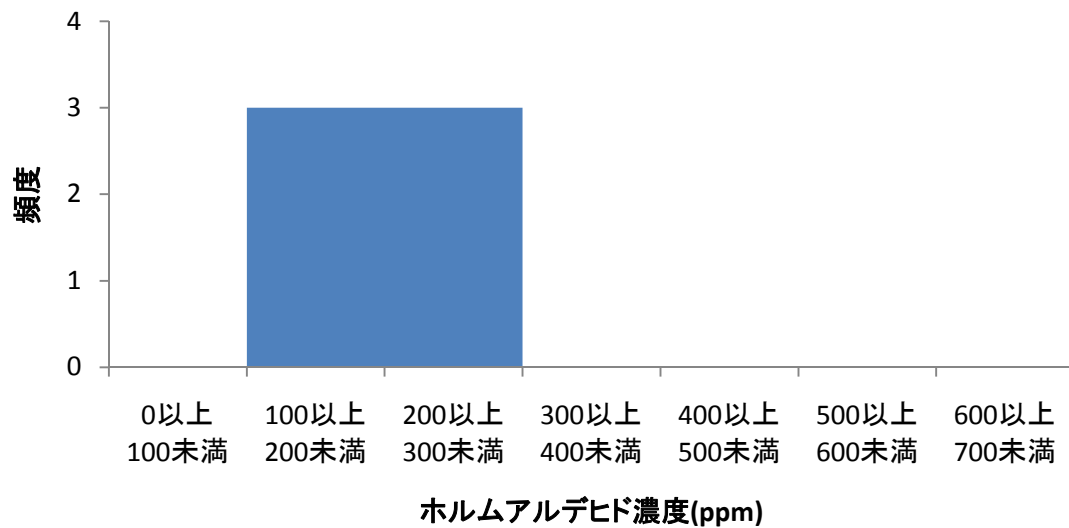
全データの分布



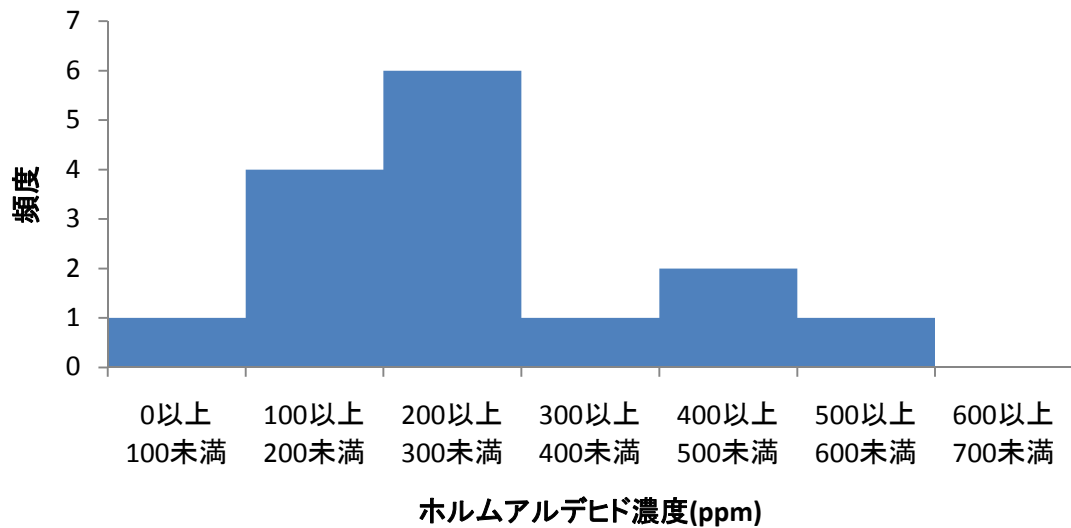
木酢液の分布



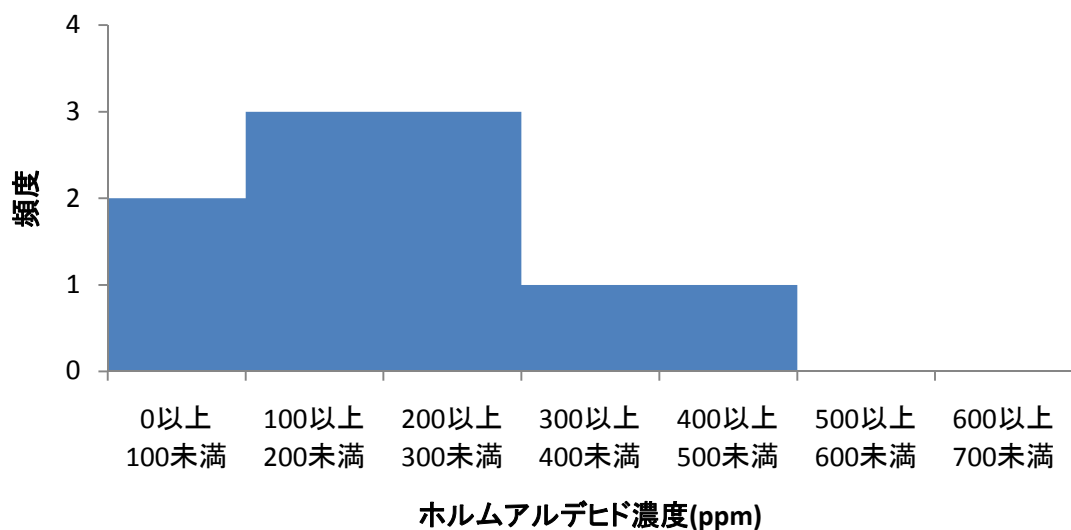
蒸留木酢液の分布



竹酢液の分布



蒸留竹酢液の分布



市販木酢液、竹酢液中から検出されたホルムアルデヒド濃度(ppm)
及び炭化した原料の樹種

No	木酢液(樹種)	No	蒸留木酢液(樹種)	No	竹酢液(樹種)
1	272.0 (コナラ、ミズナラ)	1	277.9 (アカガシ)	1	224.0 (孟宗竹)
2	372.2 (アカガシ)	2	164.4 (コナラ、ミズナラ)	2	494.4 (孟宗竹)
3	262.3 (コナラ、ミズナラ)	3	190.3 (コナラ、ミズナラ)	3	288.0 (孟宗竹)
4	259.6 (コナラ、ミズナラ)	4	278.0 (コナラ、ミズナラ)	4	111.0 (孟宗竹)
5	311.3 (コナラ、ミズナラ)	5	252.2 (コナラ、ミズナラ)	5	501.5 (孟宗竹)
6	221.9 (コナラ、ミズナラ)	6	116.8 (コナラ、クヌギ)	6	270.2 (孟宗竹)
7	240.9 (コナラ、ミズナラ)			7	462.3 (孟宗竹)
8	271.9 (コナラ、ミズナラ)			8	169.4 (孟宗竹)
9	133.2 (コナラ、ミズナラ)			9	245.2 (孟宗竹)
10	379.4 (アカガシ、コナラ)			10	79.6 (孟宗竹)
11	370.3 (コナラ、ミズナラ)			11	313.7 (孟宗竹)
12	232.3 (コナラ、クヌギ)			12	217.8 (孟宗竹)
13	348.3 (コナラ、クヌギ)			13	153.1 (孟宗竹)
14	388.6 (ウバメカシ)			14	259.1 (孟宗竹)
15	178.1 (コナラ、ヒバ)			15	117.0 (孟宗竹)
16	210.6 (コナラ、ミズナラ)				
17	360.9 (コナラ、ミズナラ)				
18	280.3 (コナラ、ミズナラ)			No	蒸留竹酢液(樹種)
19	110.9 (コナラ、クヌギ)			1	95.0 (孟宗竹)
20	123.1 (コナラ、クヌギ)			2	195.7 (孟宗竹)
21	107.4 (コナラ、ミズナラ)			3	145.6 (孟宗竹)
22	179.5 (コナラ、クヌギ)			4	476.0 (孟宗竹)
23	247.1 (コナラ、ミズナラ)			5	120.4 (孟宗竹)
24	225.9 (ウバメカシ)			6	364.1 (孟宗竹)
25	273.9 (アカガシ)			7	254.0 (孟宗竹)
26	172.3 (コナラ、クヌギ)			8	211.2 (孟宗竹)
27	261.7 (アカガシ)			9	240.0 (孟宗竹)
28	602.4(ヒノキ)			10	89.1 (孟宗竹)
29	520.6 (コナラ、ミズナラ)				
30	314.9(ヒノキ、コナラ)				

	ホルムアルデヒド 濃度(ppm)	添加回収率
1	413	92%
2	412	92%
3	401	89%
4	405	90%
5	405	90%
平均	407.2	90%
変動係数		0.01

接着剤の 適用法規概説

①消 防 法

昭和63年5月の消防法の改正により、各製品ごとに消防庁の認定を受けることになり、消防法第2条危険物第4類第1石油類(引火点21℃未満)、または第2石油類(引火点21℃以上、70℃未満)、第3石油類(引火点70℃以上、200℃未満)、第4石油類(引火点200℃以上)のいずれかに指定される。

②労働安全衛生法

引火点65℃未満の液体品は、施行令別表第1危険物(引火性の物)に該当する。

③その他の適用法規

国連番号 1133(接着剤, 引火点が-18℃未満のもの) IMDG(P.3102)クラス3.1等級I, II
旅禁 ICAO/IATAクラス3等級I PAT 302 CAO303

危規則 第3条危険物告示別表第5引火性液体類(H-上・下/禁止等級1, 2)。

航空法 施行規則第194条危険物告示別表第3引火性液体(G-等級1)。

港則法 施行規則第12条危険物(引火性液体類)。

国連番号 1133(接着剤, 引火点が-18℃以上23℃未満のもの) IMDG(P.3174)クラス3.2等級I, II ICAO/IATAクラス3等級II PAT 305 Y305 CAO307

危規則 第3条危険物告示別表第5引火性液体類(H-上・下/上等級1, 2)。

航空法 施行規則第194条危険物告示別表第3引火性液体(G-等級2)。

港則法 施行規則第12条危険物(引火性液体類)。

国連番号 1133(接着剤, 引火点が23℃以上61℃以下のもの) IMDG(P.3302)クラス3.3等級III ICAO/IATAクラス3等級III PAT 309 Y309 CAO310

危規則 第3条危険物告示別表第5引火性液体類(H-上・下/上・下等級3)。

航空法 施行規則第194条危険物告示別表第3引火性液体(G-等級3)。

港則法 施行規則第12条危険物(引火性液体類)。

ユリア樹脂系接着剤

Urea resin adhesives

輸出(入)統計品目 小売用に包装したもので正味
1 kg 以下のもの3506.10-000(3506.10-000)

その他のものでゴムまたはプラスチックをもととしたもの3506.91-000(3506.91-000)

別 名 尿素樹脂系接着剤

概 説 ユリア樹脂系接着剤は全合成系接着剤の生産量のうち約25%を占める、主として合板用の接着剤である。価格が安く、木材汚染が少ないうえに、天然系に比べて耐水性がよい。また使用法が簡便で、作業性もよい。

荷 姿 缶(20kg) ドラム缶(200kg)

性 状 ユリア1に対してホルムアルデヒド1.75~2と少量のアンモニアを加え、70~80℃で縮合反応させると粘稠なシロップ状のものができる。これを真空蒸発させ、樹脂分を60%くらいにしたものを濃縮型といい、40~50%の樹脂分を有する低粘度のものは未濃縮型である。

使用法 濃縮型は増量剤として、小麦粉などを少量の接着剤で練り、残りの樹脂、水を添加して粘度を調節する。次に硬化剤を加え、均一に分散するまでかく拌する。常温硬化するが、圧縮圧力は490~1,470kPaで圧縮条件は25℃、4~12時間以上である。

未濃縮の場合は接着剤と、増量剤として小麦粉、大麦粉、粗メラミン、硬化剤として塩化アンモニウムを配合して使用する。圧縮条件は、合板110~120℃、パーティクルボード140℃で1~2分間である。最近は無クランプ法としてポリビニルアルコールなどを添加して、粘度を向上させ、仮接着をよくする方法がとられている。

規 格 ユリア樹脂木材接着剤JIS K 6801-95

用 途 II、III類合板、パーティクルボード、各種木工用

製造業者 三井化学 住友ベークライト 大日本インキ化学 アイカ工業 大鹿振興 松栄化学 ホーネンコーポレーション 東邦理化学 日本化成

生 産 9年 300,640 t

価 格 10年9月 kg当 (80%, 濃縮型, 500 kg) 230~250円

メラミン樹脂系接着剤

Melamine resin adhesives

輸出(入)統計品目 小売用に包装したもので正味
1 kg 以下のもの3506.10-000(3506.10-000)
その他のものでゴムまたはプラスチックをもととしたもの3506.91-000(3506.91-000)

概 説 メラミン樹脂系接着剤はメラミン1に対しホルムアルデヒド2.5~3.5を混合し、pHを8~9にして加熱して得たシロップ状の水溶液である。しかし、これは長時間放置している間に結晶化、あるいは沈殿しやすいので、一般にユリアとの共縮

合型が用いられている。したがって、通常メラミン樹脂系接着剤といった場合には、メラミン・ユリア共縮合接着剤をいう。

【荷 姿】 ドラム缶 (200kg)

【性 状】 ユリアの10~30%をメラミンで代替して共縮合したもので、ユリア樹脂系と類似しているが、室温で硬化しにくいので、少なくとも50~60℃で加熱硬化させる。耐水性、耐熱性がユリア樹脂系より優れているから屋外用の合板に使用される。メラミンの一部をメタノールで反応、エーテル化したものは貯蔵性がよく、繊維や紙の樹脂加工に利用される。

【規 格】 メラミン・ユリア共縮合樹脂木材接着剤 J I S K 6805-92

【用 途】 I類合板、木工、繊維や紙の樹脂加工用

【製造業者】 三井化学 住友ベークライト 大日本インキ化学 アイカ工業 松栄化学 大鹿振興 ホーネンコーポレーション 東邦理化学 日本化成

【生 産】 9年 104,050 t

【価 格】 10年9月 kg当 135~165円

フェノール樹脂系接着剤

Phenolic resin adhesives

輸出(入)統計品目 小売用に包装したもので正味1 kg以下のもの3506.10-000(3506.10-000) その他のものでゴムまたはプラスチックをもととしたもの3506.91-000(3506.91-000) 3909.40-900(3909.40-090)

【概 説】 フェノール樹脂系接着剤にはアルコール溶性、水溶性がある。耐水性、耐候性、耐熱性が優れているが、加熱温度が高く作業性に難があり、接着層が赤褐色になり、価格も比較的高いので、従来あまり使われなかった。しかし最近では船舶、コンクリートパネルなどに耐水・耐熱性の合板が要求されるので需要が伸びている。アルコール溶性型は常温硬化もできるが、2液性で作業性があまりよくない。

【荷 姿】 缶(1、5、20kg) ドラム缶(200kg)

【性 状】 フェノール1に対しホルムアルデヒド2と少量のカ性ソーダを触媒として70~80℃で加熱すると粘稠な樹脂ができ、これは一般にレゾール型と呼ばれる初期縮合物である。樹脂分50~60%のアルコール溶液で市販され、金属用接着剤として重用されている。

フェノールとホルムアルデヒドを縮合させる際、カ性ソーダの量を多くすると水溶性となる。樹脂分40~50%のものが市販され、合板用として最も多く使われる。130~140℃の高温で硬化させるが、最近

110~120℃の比較的低温で硬化できる型も開発されている。

【使用法】 アルコール溶性の熱圧の場合は硬化剤を必要としないが、硬化剤を使えば常温で接着可能である。熱圧は130~150℃、30~60分間が必要である。硬化剤を使用する場合は、圧縮は20℃以上、20~24時間程度である。

水溶性は木材への浸透防止とコスト低下のため、クルミ殻の粉末、木粉などを配合し、粘度調節のため水を加えてミキサーで混合する。130~140℃で熱圧し、圧縮時間は2~10分間である。

【規 格】 フェノール樹脂木材接着剤 J I S K 6802-95

【用 途】 特類、I類合板、木工製品、金属接着

【製造業者】 住友デユレズ 大鹿振興 群栄化学 大日本インキ化学 アイカ工業 三井化学 東邦理化学 ホーネンコーポレーション

【生 産】 9年 23,757 t (木材加工用)

【価 格】 10年9月 kg当 (高濃度品、合板用) 300~350円

α-オレフィン樹脂接着剤

α-Olefin resin adhesives

輸出(入)統計品目 小売用に包装したもので正味1 kg以下のもの3506.10-000(3506.10-000) その他のものでゴムまたはプラスチックをもととしたもの3506.91-000(3506.91-000)

【別 名】 α-オレフィン無水マレイン酸樹脂接着剤; クラック系接着剤

【概 説】 イソブチレンと無水マレイン酸の共重合系の水溶性接着剤で、ホルマリンを含まない木材用接着剤として開発された。接着強さの立ち上がりが早く耐水、耐熱、耐クリープ性がよいなどの特徴がある。

【荷 姿】 缶(1、3、20kg)

【性 状】 イソブチレンを主剤とし、無水マレイン酸と共重合した樹脂に金属酸化物、金属水酸化物、多価金属塩などの充てん剤を配合した接着剤で、架橋剤を添加して使用する。常温接着用には、pH12以上の強アルカリ性で接着強さの立ち上がりのよいものと、立ち上がりはやや劣るが耐水性能とpHを5~9としてアルカリ汚染性を改善した品種がある。加熱接着用は、主として天然木化粧単板の接着用である。

【規 格】 α-オレフィン無水マレイン酸樹脂木材接着剤の日本接着剤工業会規格(J A I-5)。

【用 途】 合板、木工、集成材、無機質板、建築

【製造業者】 大鹿振興 アイカ工業 ホーネンコーポレーション コニシ

食品中に存在するホルムアルデヒドについて

(昭和54年度食品衛生調査研究)

国立衛生試験所食品部

内 山 充, 近 藤 龍 雄

本調査では各種食品中の天然由来のホルムアルデヒドの含量を把握するために、これまでに文献に現われた数値をほとんど集録して整理し、食品衛生行政上の資料とすることを目的とした。

水産動物筋肉中に広く存在するトリメチルアミノオキサイドの含量については詳しい研究^{12), 47), 51)}があり、トリメチルアミノオキサイドの酵素分解⁵¹⁾あるいは還元剤^{13), 15), 40), 53)}の作用など⁵²⁾の原因で水産動物にかなり広範囲にわたってホルムアルデヒドの存在が確認されている。また、生鮮魚介類のトリメチルアミノオキサイドからホルムアルデヒドを生成する酵素はたら類においてのみ存在することが知られていたが、多くの水産動物についての調査の結果、かなりの種類にこの酵素が存在することがわかり、その反応機構について酵素触媒と非酵素触媒を用いた実験が行われ、その転位反応式も推定されている⁵¹⁾。なお、ホルムアルデヒドはすけとうだらなどの魚肉の冷凍変性を促進するという文献^{12), 30)}もある。

ホルムアルデヒド含量の高いしいたけについては生成機構の解明が行われ、レンチニン酸からしいたけ香気成分レンチオニンに至る過程で、グルタミン酸、ピルビン酸、いおう化合物、アセトアルデヒドと共にホルムアルデヒドが酵素反応的に生成し、レンチニン酸より γ -グルタミルトランスペプチダーゼの作用によってグルタミン酸残基を離脱させた des-Glu レンチニン酸から、ホルムアルデヒドの生成を触媒するシステインルホキシドリアーゼ様酵素の性質が検討され、特異的なホルムアルデヒドの生成機構が明らかとなった⁵⁴⁾。そして、既存の文献の中に現われたホルムアルデヒドの食品中含量分析値を食品別に整理し、分析法と文献およびその他の参考事項を付してまとめたものが次表である。

ホルムアルデヒドは細胞原形質の蛋白を凝固または変性させ、すべての細胞機能を抑止、死滅させる作用があるために細胞毒³⁷⁾として知られ、その毒性のため食品への使用は禁止されている。従来 食品衛生法では食品一般の成分規格の第1項で「食品はホルムアルデヒドの検出されるものであってはならない」と規定されていたが、(昭和38年にたらおよびすけとうだらに、昭和43年にはしいたけにホルムアルデヒドが天然に含まれることが判明し、さらに国立衛生試験所等でしいたけ等の食品について調査した結果、しいたけ等一部の食品には天然成分としてホルムアルデヒドを含むことが認められたため、食品衛生調査会で審議され「これら天然に含有するホルムアルデヒドについては、その程度では人の健康を害す恐れがない」との意見にもとづき昭和45年に前記成分規格の第1項は削除された。しかし、ホルムアルデヒドは強い防腐および殺菌作用があるため不法に使用されることもある。

食品中のホルムアルデヒド含有量

() 内は文献番号, ○内の数字は検体数を示す

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
魚 介 類			
た ら(筋肉) (<i>Gadus macrocephalus</i>)		トリクロル酢酸 (TCA) 処理, アセチルアセトン法 (formaldimedoneとして確認)	(26) まだら
"	42	"	" 西カムチャッカ船上で冷凍
"	74	"	" ベーリング海で捕獲, 船上で冷凍
"	81	"	" "
"	56	"	" オリユトルスキー岬沖で捕獲, 船上冷凍
"	66	"	" ベーリング海船上冷凍
"	150	"	" オリユトルスキー岬沖で捕獲, 船上冷凍
"	25	"	" 捕獲海域不明, 冷凍
"	34	"	" 北海道釧路沖で捕獲, 氷づめ
"	51	"	" "
"	61	"	" 塩釜で購入, 氷づめ
"	100	"	" 捕獲海域不明, 塩干品
"	25	"	" オリユトルスキー岬沖で捕獲, 塩干品
た ら(皮)	5	"	(26) まだら 新潟市沖で捕獲
(筋肉表面)	1	"	" 魚獲後冷蔵したものを揚陸後直 ちに各組織に分け -20° 一夜貯 蔵したもの
(筋肉内部)	1	"	"
(肝臓)	9	"	" 皮および筋肉で亜硫酸に対する 反応陰性
(幽門垂)	52	"	"
(胃)	36	"	"
(胃内容物)	9	"	" Nigisu (<i>Argentina semifasciata</i>)
(卵巣)	5	"	" spent
(胆のう)	41	"	"
た ら(筋肉表面)	15	TCA処理, アセチルアセトン法	(27) まだら 新潟越佐海峡で漁獲, 市場に水 揚げしたのに直ちに各組織に分 け, -20° に1夜凍結
(肝臓)	31	"	"
(幽門垂)	40	"	"
(胃)	67	"	"
(胃内容物)	5	"	"
(卵巣)	31	"	" spent
(脾臓)	48	"	"
た ら(皮*)	12	"	(27) まだら 漁獲後直ちにドライアイスで凍 結, -30° で2ヶ月間貯蔵後各 組織に分けた。
(筋肉表面)	3	"	" *血合肉は完全除去
(筋肉内部)	3	"	"

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
た ら		除蛋白後, 直接蒸留したのちクロモトロブ酸法(A)およびアセチルアセトン法(B)	(24) まだら 但し, 留液 20 ml 採取し定量した値
" { 肉	0.4(A), 0.5(B)	"	"
" { 皮	2.9(A), 3.6(B)	"	"
" { 肉	0.5(A), 0.4(B)	"	"
" { 皮	3.4(A), 3.5(B)	"	"
" { 肉	0.4(A), 0.5(B)	"	"
" { 皮	3.2(A), 3.5(B)	"	"
" { 肉	0.3(A), 0.5(B)	"	"
" { 皮	2.8(A), 2.8(B)	"	"
た ら		TCA処理, アセチルアセトン法	(25) まだら アリューシャン列島附近で捕獲 硬直前と解硬後 -20° で冷凍 *除蛋白液を蒸留して定量したもの
{	204	"	"
{	210*	"	"
{	146	"	"
{	147*	"	"
た ら(硬直前)			(25) まだら
背肉	13	"	"
尾肉	45	"	"
腹肉	142	"	"
皮	320	"	"
血合肉	590	"	"
た ら(解硬後)			(25) まだら
背肉	42	"	"
尾肉	65	"	"
腹肉	70	"	"
皮	244	"	"
血合肉	350	"	"
た ら(背肉)			(25) まだら
-20° 冷凍保存			
" { 3ヶ月	20	"	"
" { 5ヶ月	13	"	"
" { 6ヶ月	9	"	"
" { 3ヶ月	34	"	"
" { 5ヶ月	20	"	"
" { 6ヶ月	20	"	"
た ら(背肉)		"	(25) まだら
-20° 冷凍保存			
" { 3ヶ月	48	"	"
" { 5ヶ月	25	"	"
" { 3ヶ月	94	"	"
" { 5ヶ月	42	"	"
" { 3ヶ月	99	"	"
" { 5ヶ月	103	"	"
た ら(背肉)			(25) まだら
-20° 5ヶ月保存後	20.4	"	"

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
た ら	23.2	TCA処理, アセチルアセトン法	(25)まだら
た ら { 2週間保存	32.4	"	"
た ら { 3週間	144.0	"	"
た ら { 4週間	68.2	"	"
た ら { 5週間	25.4	"	"
た ら { -20° 5ヶ月保存後	42.4	"	"
" { 2週間保存	62.4	"	"
" { 3週間	103.0	"	"
" { 4週間	26.4	"	"
" { 5週間		"	"
た ら		蒸留法, クロモトロブ酸法	(25)まだら
背肉	21	"	" 北海道産冷凍
白身	4.6	"	"
肝臓	23	"	"
たら子	4.6	"	"
た ら		TCA 処理	(11)まだら
(Gadus macrocephalus)		3-Methyl-2-benzothiazolone	
-26° 保存		hydrazone(MBTH)法	
た ら(切身, 氷ずめ)			
0 日	14.5	"	"
3 ヶ月	19.8	"	"
6 ヶ月	22.3	"	"
9 ヶ月	23.8	"	"
12 ヶ月	34.8	"	"
" (ひき肉, 氷ずめ)			
0 日	20.5	"	"
3 ヶ月	36.9	"	"
6 ヶ月	36.9	"	"
9 ヶ月	45.4	"	"
12 ヶ月	81.1	"	"
" (切身, 防水フイ)			
イルム包装			
0 日	13.0	"	"
3 ヶ月	14.2	"	"
6 ヶ月	19.0	"	"
9 ヶ月	18.6	"	"
12 ヶ月	23.5	"	"
" (ひき肉, 防水フイ)			
イルム包装			
0 日	20.5	"	"
3 ヶ月	32.0	"	"
6 ヶ月	36.5	"	"
9 ヶ月	48.4	"	"
12 ヶ月	67.5	"	"
た ら		TCA処理, アセチルアセトン法	(50)まだら
1~4° 保存			新潟沖で捕獲, -30° で2ヶ月
0 日	3.3	"	貯蔵したもの
2 日	20	"	"

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
4 日	7.3	TCA処理, アセチルアセトン法	(50)
7 日	13.3	"	" 7 日後初期腐散
10日	8.0	"	"
14日	5.3	"	"
た ら	30	水蒸気蒸留, アセチルアセトン けい光法	(23)
すけとうたら(筋肉) (Theragra chalcogramma)	5	TCA処理, アセチルアセトン法	(26)越佐海峡で捕獲, 直ちにドライ アイス処理
すけとう(皮)	9	"	(26)新潟市沖で捕獲
(筋肉表面)	2	"	"
(筋肉内部)	2	"	"
(肝臓)	5	"	"
(幽門垂)	75	"	"
(胃)	36	"	"
(胃内容物)	13	"	" 小えび
(卵巣)	5	"	"
(胆のう)	57	"	"
すけとう(卵巣)	1	"	" fully matured
(睪丸)	2	"	" spent
すけとう(肝臓)	36	TCA処理, アセチルアセトン法	(27)新潟越佐海峡で漁獲, 市場に水 揚げ後直ちに各組織に分け -20° で一夜凍結
(幽門垂)	59	"	"
(胃)	88	"	"
(胃内容物)	19	"	"
(卵巣)	33	"	"
(胆のう)	88	"	"
(脾臓)	69	"	"
すけとう(皮)*	41	"	(27)漁獲後直ちにドライアイスで凍 結, -30° で3ヶ月貯蔵したの ち各組織に分けた。
(筋肉表面)	6	"	" *血合肉完全除去した。
(筋肉内部)	4	"	"
(肝臓)	68	"	"
(幽門垂)	72	"	"
(胃)	59	"	"
(睪丸)	36	"	" spent
すけとう		TCA処理, アセチルアセトン法	(25)アリューシャン列島附近で捕獲 硬直前と解硬後 -20° で冷凍
{	123	"	" *除蛋白液を蒸留して定量した もの
{	-130*	"	"
{	90	"	"
{	92*	"	"
すけとう(硬直前)			(25)
(背肉)	57	"	"
(尾肉)	25	"	"

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
すけとう(腹肉)	110	TCA処理, アセチルアセトン法	(25)
(皮)	224	"	"
(血合肉)	310	"	"
すけとう(解硬後)			
(背肉)	39	"	(25)
(尾肉)	34	"	"
(腹肉)	264	"	"
(皮)	176	"	"
(血合肉)	196	"	"
すけとう, 背肉			(25)
-20° 冷凍保存			
{ 3ヶ月	16	"	"
{ 5ヶ月	9	"	"
{ 6ヶ月	8	"	"
すけとう, 背肉			(25)
-20° 冷凍保存			
{ 3ヶ月	38	"	"
{ 5ヶ月	9	"	"
{ 6ヶ月	23	"	"
すけとう, 背肉			(25)
-20° 冷凍保存			
{ 3ヶ月	46	"	"
{ 5ヶ月	29	"	"
{ 3ヶ月	49	"	"
{ 5ヶ月	39	"	"
{ 3ヶ月	127	"	"
{ 5ヶ月	57	"	"
{ 3ヶ月	170	"	"
{ 5ヶ月	82	"	"
すけとう, 背肉			(25)
-20° 5ヶ月保存後	8.5	"	"
続いて -5°			
{ 2週間保存	27	"	"
{ 3週間	22.6	"	"
{ 4週間	28.5	"	"
{ 5週間	51.5	"	"
-20° 5ヶ月保存後	9.4	"	(25)
続いて -5°			
{ 2週間保存	39	"	"
{ 3週間	45.2	"	"
{ 4週間	82.0	"	"
{ 5週間	52.5	"	"
すけとう		TCA処理, アセチルアセトン法	(50)新潟沖越佐海峡で捕獲, -30° で3ヶ月貯蔵したもの
1~4° 保存			
0日	6	"	"
2日	24.3	"	"
4日	30.6	"	"
7日	30.6	"	"

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
10日	28.1	TCA処理, アセチルアセトン法	(50)
14日	16.0	"	"
すけとう, 背肉 ポリエチレン袋に封入 -17~-19° 凍結貯蔵		TCA処理, アセチルアセトン法	(30)
0日	2	"	"
1週間	25	"	"
4週間	53	"	"
3ヶ月	127	"	"
6ヶ月	207	"	"
すけとう, 背肉 -17~-19° 保存			(30) 日本海 余市海岸沖で捕獲ごく新鮮
" 〆 { 0日	3.1	"	"
" 〆 { 7日	23.8	"	"
" 〆 { 75日	62.9	"	"
" 早 { 0日	3.2	"	"
" 早 { 7日	23.9	"	"
" 早 { 75日	116	"	"
" 〆 { 0日	2.7	"	"
" 〆 { 7日	17.5	"	"
" 〆 { 75日	85.4	"	"
" 早 { 0日	2.9	"	"
" 早 { 7日	20.2	"	"
" 早 { 75日	100	"	"
" 早 { 0日	3.5	"	"
" 早 { 7日	15.4	"	"
" 早 { 75日	68.5	"	"
" 早 { 0日	1.4	"	" ホルムアルデヒド生成量凍結期 間の延長とともに増加する。
" 早 { 7日	17.1	"	"
" 早 { 75日	90.2	"	"
すけとう, 背肉 -17~-19° 保存			(30) 日本海雄冬海岸沖で捕獲, ごく 新鮮
" { 0日	2.0	"	" ホルムアルデヒドの生成量多い魚 体では蛋白の不溶化が大きかった。
" { 7日	21.0	"	"
" { 30日	59.2	"	"
" { 0日	2.1	"	"
" { 7日	8.3	"	"
" { 30日	29.0	"	"
" { 0日	1.7	"	"
" { 7日	7.1	"	"
" { 30日	23.4	"	"
" { 0日	2.1	"	"
" { 7日	10.3	"	"
" { 30日	34.5	"	"
" { 0日	1.4	"	"
" { 7日	14.7	"	"
" { 30日	37.5	"	"

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
すけとう, 背肉 -17~-19° 保存		TCA 処理, アセチルアセトン法	(30) 日本海雄冬海岸沖で捕獲, 生きた試料について船上で直ちに分析
" { 0 日	1	"	"
" { 7 日	8.3	"	"
" { 40 日	30	"	"
" { 0 日	1	"	"
" { 7 日	11.3	"	"
" { 40 日	43.0	"	"
" { 0 日	1	"	"
" { 7 日	6.2	"	"
" { 40 日	21.5	"	"
すけとう, 背肉 -17~-19° 保存			(30) オホーツク海で捕獲, 新鮮
" { 0 日	3.7	"	"
" { 7 日	20.5	"	"
" { 30 日	17.2	"	" 凍結貯蔵中に生成してくるホルムアルデヒドが Native の蛋白と結合し, 変性剤として作用していることも考えられる。
" { 0 日	2.5	"	"
" { 7 日	5.2	"	"
" { 30 日	15.4	"	"
" { 0 日	4.0	"	"
" { 7 日	7.6	"	"
" { 30 日	12.4	"	"
" { 0 日	3.5	"	"
" { 7 日	7.2	"	"
" { 30 日	13.9	"	"
" { 0 日	3.5	"	"
" { 7 日	7.8	"	"
" { 30 日	19.6	"	"
すけとう(背肉)		TCA 処理, アセチルアセトン法	(30) 魚体の鮮度はホルムアルデヒドの生成量に著しい影響を与える。
0 日(新鮮)	4.1* ¹ , 11.2* ² , 52* ³ , 131* ⁴	"	*1: ポリエチレン袋に密封 2~4° に 0~10 日保存
4 日(食用適)	4.6* ¹ , 5.2* ² , 39.7* ⁴	"	*2: *1 のものを冷蔵(-17~-19°) 1 週間
7 日(腐敗)	4.2* ¹ (±), 3.2* ² , ±* ³ , 18.3* ⁴	"	*3: *1 のものを冷蔵 3~4 週間
10 日(腐敗激しい)	1.7* ¹ (±), ±* ³ , 5* ⁴	"	*4: *1 のものを冷蔵 20 週間 (±) これらの試液中ににごりが認められたので ±
すけとう(背肉)		TCA 処理, アセチルアセトン法	(39) オホーツク海で漁獲ポリエチレン袋に封入各温度で冷蔵(数値は図から換算)
0 日	4	"	*1: -20~-23° で冷蔵
15 日	10* ¹ , 50* ² , 60* ³	"	*2: -13~-15° で冷蔵
30 日	30* ¹ , 110* ² , 115* ³	"	*3: -2~-3° で冷蔵
45 日	50* ¹ , 140* ² , 150* ³	"	
60 日	85* ¹ , 155* ² , 160* ³	"	
メルルーサ (Merluccius productus) -26° 冷蔵		TCA 処理, MBTH 法	(11) pacific hake

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
" 切身, 氷ずめ		TCA 処理, MBTH 法	(11)
0 日	9.7		
3 ヶ月	19.0	"	"
6 ヶ月	21.6	"	"
9 ヶ月	26.8	"	"
12 ヶ月	31.8	"	"
" ひき肉, 氷ずめ			
0 日	22.0	"	"
3 ヶ月	24.6	"	"
6 ヶ月	26.1	"	"
9 ヶ月	36.9	"	"
12 ヶ月	47.2	"	"
" 切身, 防水フィルム包装			
0 日	15.0	"	"
3 ヶ月	15.2	"	"
6 ヶ月	15.7	"	"
9 ヶ月	16.5	"	"
12 ヶ月	18.6	"	"
" ひき肉, 防水フィルム包装			
0 日	16.4	"	"
3 ヶ月	33.2	"	"
6 ヶ月	44.3	"	"
9 ヶ月	58.8	"	"
12 ヶ月	66.4	"	"
メルルーサ (Merluccius productus)		TCA 処理, MBTH 法	(48) pacific hake
-20° 冷蔵			図から換算した。
" 切身, ポリエチレン袋真空シール			
0 日	6	"	"
30 日	14	"	"
60 日	15	"	"
85 日	12	"	"
115 日	13	"	"
" ひき肉, ポリエチレン袋真空シール			
0 日	12	"	"
30 日	15	"	"
60 日	22	"	"
85 日	25	"	"
120 日	26	"	"
" 切身, ポリエチレン袋空気シール			
0 日	6	"	"
35 日	17	"	"
65 日	14	"	"
90 日	21	"	"

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
120日	15	TCA 処理, MBTH 法	(48)
" ひき肉, ポリエチレン袋空気シール			
0 日	12	"	"
35日	23	"	"
65日	21	"	"
90日	35	"	"
120日	27	"	"
" 切身, ポリエチレン包装			
0 日	6	"	"
40日	17	"	"
70日	19	"	"
82日	10	"	"
120日	16	"	"
" ひき肉, ポリエチレン包装			
0 日	12	"	"
40日	19	"	"
70日	24	"	"
82日	25	"	"
120日	25	"	"
メルルーサ (<i>Merluccius merluccius</i>)	17.6~22.2	水蒸気蒸留, クロモトロプ酸法	(9)地中海で捕獲
こまい(背肉) (<i>Eloginus gracilis</i>)	2.4	TCA 処理, アセチルアセトン法	(30) ポリエチレン袋に封入 -17°~-19° で6ヶ月凍結貯蔵したもの.
かつたぼうひげ (<i>Lepidion oidema</i>)		TCA 処理, アセチルアセトン法	(28) 早, 千葉沖で捕獲 東京市場で購入
" 皮	31	"	"
" 筋肉	7	"	"
" 目	7	"	"
" 肝臓	13	"	"
" 幽門垂	160	"	"
" 胃および胃内容物	62	"	"
" 腸	81	"	"
" 生殖腺	45	"	"
" 胆のう	35	"	"
" 脾臓	53	"	"
いそあいなめ (<i>Lotella phycis</i>)			(28) まなずるで捕獲 -20° 冷凍で数日おき, 実験室 でドライアイスにつめ -80° で 9ヶ月貯蔵したもの
" { 皮	107	"	"
" { 筋肉	40	"	"
" { 内臓	52	"	"
" { 皮	123	"	"
" { 筋肉	25	"	"
" { 内臓	79	"	"
えぞあいなめ (<i>Hexagrammos stelleri</i>)		TCA 処理, アセチルアセトン法	(50) 鮫子沖で捕獲 -30° で1ヶ月貯蔵したもの

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
1~4° 保存			
0 日	13.3	TCA 処理, アセチルアセトン法	(50)
2 日	40.7	"	"
4 日	50	"	"
7 日	53.9	"	"
10 日	15.3	"	" 10日後に腐敗
14 日	8	"	"
えぞいそあいなめ (<i>Lotella maximowiczii</i>)		TCA 処理, アセチルアセトン法	(27) 銚子沖で捕獲 -30° で1ヶ月貯蔵したもの
皮	39	"	"
筋肉	15	"	"
肝臓	59	"	"
卵巣	90	"	" 未熟のもの
他の内臓組織	81	"	"
ほ っ け		除蛋白後, 直接蒸留したのちクロモトロフ酸法(A)およびアセチルアセトン法(B)	(24) 但し留液 20 ml 採取し定量した値
" { 肉	0.4(A), 0.5(B)	"	"
" { 皮	0.5(A), 0.5(B)	"	"
" { 肉	0.4(A), 0.4(B)	"	"
" { 皮	0.5(A), 0.6(B)	"	"
ほ っ け (<i>Atba macherel</i>)		TCA 処理, アセチルアセトン法	(30) -17~-19° で貯蔵
0 日	±	"	"
1.5ヶ月	±	"	"
わらずか (<i>Northern blenny</i>)		TCA 処理, アセチルアセトン法	(30) -17~-19° で貯蔵
6ヶ月	0	"	"
か れ い		除蛋白後, 直接蒸留したのちクロモトロフ酸法(A)およびアセチルアセトン法(B)	(24) 但し留液 20 ml 採取し定量した値
" { 肉	0.3(A), 0.3(B)	"	"
" { 皮	0.4(A), 0.6(B)	"	"
" { 肉	0.3(A), 0.4(B)	"	"
" { 皮	0.4(A), 0.5(B)	"	"
いしがれい (<i>Kareius bicoloratus</i>)		TCA 処理, アセチルアセトン法	(40) 鮮度非常に良好のもの 筋肉 30 g に水 3 ml 混合, 乳鉢ですりつぶしたものを凍結貯蔵
-10~-12° 保存			
0 日	0	"	"
10 日	0	"	"
35 日	4.2	"	"
78 日	7.2	"	"
くろがれい (<i>Liopsetta obscura</i>)		"	(40)
-10~-12° 保存			
26 日	7	"	"
58 日	7	"	"
か れ い	0	TCA 処理, アセチルアセトン法	(25)

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
いしがれい (Stony flounder)		TCA 処理, アセチルアセトン法	(30)-17~-19° で貯蔵
0 日	0	"	"
1 週間	0	"	"
4 週間	0	"	"
8 週間	±	"	"
4 ケ月	±	"	"
あかがれい (Japanese flathead)		TCA 処理, アセチルアセトン法	(30)-17~-19° で貯蔵
4 ケ月	0	"	"
ひらめ, 筋肉 (Paralichthys olivaceus)	検出した	TCA 処理, 2,4-ジニトロフェニ ルヒドラジン (2,4-DNPH) 誘 導体として薄層クロマトグラフ イー (TLC)	(29) 最小検出量 0.1 ppm
ひらめ (Bastard halibut)		TCA 処理, アセチルアセトン法	(30)-17~-19° 貯蔵
0 日	0	"	"
1 週間	0	"	"
4 週間	0	"	"
8 週間	±	"	"
4 ケ月	±	"	"
おひよう (Hippoglossus hippoglossus)	1.5	水蒸気蒸留, クロマトロブ酸法	(9) 地中海で捕獲
どちざめ (Mustelus mustelus)	6~21	"	(9) ⑫
Irsurus nasus	4~44	"	(9) さめの 1 種 ⑧
ほしざめ, 筋肉 (Mustelus manazo)	検出した	TCA 処理, 2,4-DNPH 誘導体 として TLC	(29)
あぶらつのさめ 6 ケ月	0	TCA 処理, アセチルアセトン法	(30)-17~-19° で保存
あかえい, 筋肉 (Dasyatis akajei)	検出した	TCA 処理, 2,4-DNPH 誘導体 として TLC	(29)
キャビア	0	水蒸気蒸留, アセチルアセトン けい光法	(23)
Solea solea	2.8	水蒸気蒸留, クロマトロブ酸法	(9) 地中海で捕獲 かれい目ささうしのした科の食 用魚
さば (Scomber scomber)	8.0	水蒸気蒸留, クロマトロブ酸法	(9) 地中海で捕獲
さば		アセチルアセトン法	(16)*1: 肉 10 g に水 4 ml 加え混和 する.
"	±*1	"	" *2: *1 のものを水蒸気蒸留 10 分 間
"	±*2	"	" *3: *1 のものを 113°, 60 分加熱 (オートクレーブ)
"	2.0*3	"	(16)
さば, 缶詰 (Seasoned)			"
身	1.7	"	"
汁	2.2	"	"
さば	0	TCA 処理, アセチルアセトン法	(25)
まさば, 筋肉 (Scomber japonicus)	検出した	TCA 処理, 2,4-DNPH 誘導体 として TLC	(29)
まあじ, 筋肉 (Trachurus japonicus)	検出した	"	(29)

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
あ じ	0	TCA 処理, アセチルアセトン法	(25)
さ ば		TCA 処理, アセチルアセトン法	(30)-17~-19° 保存
6 ヶ月	0		
まぼら(Mugil cephalus)	8.0	水蒸気蒸留, クロモトロブ酸法	(9)地中海で捕獲
Serranus gigas	1.6	"	(9)はた科の魚
まはた, 筋肉 (Epinephelus septem fasciatus)	検出した	TCA 処理, 2,4-DNPH 誘導体 として TLC	(29)
めだい	0	TCA 処理, アセチルアセトン法	(25)
おおだい	0*1	アセチルアセトン法	(16)*1: 肉 10g に水 4g 加え混和す る.
"	0*2	"	" *2: *1 のものを水蒸気蒸留10分 間
"	1.0*3	"	" *3: *1 のものを 113°, 60 分加熱 (オートクレーブ)
やりだい (Pagellus mormyrus)	2.4~15	水蒸気蒸留, クロモトロブ酸法	(9)
尾長だい	0.6	TCA 処理, アセチルアセトン法	(25)
き す	0	"	"
さより	0	"	"
さけ, 缶詰(Boiled)		アセチルアセトン法	(16)
身	1.2	"	"
汁	1.3	"	"
さ け	8, 9, 8, 7, 8	水蒸気蒸留, cathodic reduction chronopotentiometry	(1)イタリア ⑤
薫製	28, 30, 27, 29, 28	"	"
ぶ り	0	TCA 処理, アセチルアセトン法	(25)
めばち (Parathunnus obesus)	2.0	水蒸気蒸留, クロモトロブ酸法	(9)地中海で捕獲
にしん		水蒸気蒸留, クロモトロブ酸法	(4)イタリア ⑩
薫製	0.3~1.0	"	"
平均	0.65	"	" ⑩
" 薫製切身	0.55~1.23	"	"
平均	1.09	"	"
かずのこ			(17)
新鮮および冷凍	10~12		"
まいわし, 筋肉 (Sardinops melanosticta)	検出した	TCA 処理, 2,4-DNPH 誘導体 として TLC	(29)
いわし	±	アセチルアセトン法	(16)*1: 肉 10g 水 4ml 加え混和す る.
	±	"	" *2: *1 のものを水蒸気蒸留10分 間
	1.5	"	" *3: *1 のものを 113°, 60 分加熱 処理(オートクレーブ)
ふな, 筋肉 (Carassius auratus)	検出しない	TCA 処理, 2,4-DNPH 誘導体 として TLC	(29)最小検出量 0.1 ppm
まだこ, 筋肉 (Octopus vulgaris)	検出した	"	"
するめいか, 筋肉 (Todarodes pacificus)	検出した	"	"
そでいか, 筋肉 (Thysanoteuthis rhombus)	検出した	"	"

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
いか, 缶詰(Seasoned)		アセチルアセトン法	(16)
身	1.5	"	"
汁	1.5	"	"
まついか (Todarodes sagittatus)	11~30	水蒸気蒸留, クロモトロブ酸法	(9)地中海で捕獲 ⑩
かういか (Sepia fillouxi)	4~20	"	" ⑧
じんどういか (Loligo vulgaris)	3.5~46	"	" ②③
じんどういか(腸)	7.2~44	"	" ⑧
じんどういか(腸)		"	(9)
12° 保存			
0 時間	8.00	"	"
1 "	8.00	"	"
2 "	8.00	"	"
5 "	7.20	"	"
7 "	4.80	"	"
24 "	3.20	"	"
30 "	1.60	"	"
48 "	1.60	"	"
55 "	1.50	"	"
やりいか	1.8	TCA 処理, アセチルアセトン法	(25)
するめいか		TCA 処理, アセチルアセトン法	(30)-17~-19° 保存
6 ケ月	2.2	"	"
さざえ, 筋肉 (Batillus cornutus)	検出した	TCA 処理, 2,4-DNPH 誘導体 として TLC	(29)
あさり, 筋肉 (Tapes philippinarum)	検出した	"	"
はまぐり, 筋肉 (Meretrix lusoria)	検出した	"	"
平 貝	0	TCA 処理, アセチルアセトン法	(25)
青 柳	0	"	"
かまぼこ	0~6	水蒸気蒸留, アセチルアセトン法	(38)市販品
ちくわ	30	水蒸気蒸留, アセチルアセトン法	" "
かまぼこ用すり身	16.9~99.5	水蒸気蒸留, アセチルアセトン法	(20)神奈川県産 4/10*2
かまぼこ	11.5	"	" " 1/10*2
かまぼこ	7.6~9.5	"	" 県外産 2/5*2
はんぺん	4.3	"	" " 1/2*2
ちくわ	5.1~8.3	"	" " 2/2*2
			*1: すけとうだらを混合使用し ていたものから検出
			*2: 4/10は10検体中4検体検出 した。を表わす。
魚	6~14	水蒸気蒸留, フェニルヒドラジ ン法	(31)西ドイツ市販品
魚(海水産, 生)	6.4~13.6	"	" "
魚(海水産, 薫製)	3.5~20.0	"	" "
魚(淡水産, 生)	0.7~0.8	"	" "
魚(淡水産, 薫製)	1.5~8.8	"	" "

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
つのながちひろえび (Aristeomorpha foliacea)	9~13.1	水蒸気蒸留, クロマトロブ酸法	(7) イタリア国産品
Aristeus antennatus	5~59.7	"	" "
むついぼえび (Parapenaeus longirostis)	4~53	"	" "
くるまえび (Penaeus kerathurus)	4~28	"	" "
しゃこ (Squilla manthis)	1.6~3	"	" "
いせえび (Palinurus elephas, ヨーロッパ産ロブスター)	1.6~5	"	" "
あかざえび (Nephros norvegicus)	1.3~3	"	" "
えびじゃこ (Crangon crangon)	1.3~6	"	" "
すじえび (Palaemon serratus)	1~2.4	"	" "
あかざえび (Nephros norvegicus)	1~2.6	"	" イタリア輸入品
あかざえび (Nephros norvegicus)		"	" "
筋肉	10~18	"	" "
甲殻	12.6~15	"	" "
むついぼえび (Parapenaeus longirostis)	40~97.6	"	" "
すじえび(缶詰) (Palaemon serratus)	3.3~6.9	"	" "
すじえび(冷凍)	3~6	"	" "
すじえび(缶詰)	40~63.2	"	" "
すじえび (Palaemon serratus)		"	(7)
+5° 保存			TVN (mg/N/100 g)
0 日	3	"	" 筋肉 28
4 日	33	"	" " 44.8
5 日	132	"	" " 49.0
6 日	88	"	" " 変質 70
8 日	46.6	"	" " " 232.4
いせえび (Perullus angulatus)		"	(8)
+10° 保存			
0 日	93.3	"	"
3 日	9.0	"	"
5 日	6.0	"	"
いせえび (Perullus angulatus)	21~25	"	(8)
(煮たもの)	8~12	"	"
(フライにしたもの)	4~6	"	"
いせえび (Perullus angulatus)	0~4	"	(9)
いせえび(缶詰) (Gamberi)		"	(10)
ノルウェー産	4~19	"	"
モロッコ産	95~210	"	" (亜硫酸処理)

(14)

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
各種甲殻類(缶詰)	12~30	蒸留(直接), クロマトロブ酸法	(10)
え び(缶詰)	8.3	"	(6)Norwegian shrimp
"	177	"	" 製造直後
"			" 製造5ヶ月後
え び(調理)		微量拡散, クロマトロブ酸法	(5)ヨーロッパ産小えび
"	5.8	"	" デンマーク産
"	10.4	"	" "
"	2.6	"	" グリーンランド産
"	4.8	"	" "
"	5.3	"	" "
"	7.7	"	" "
"	10.7	"	" "
"	15.4	"	" "
"	32.0	"	" "
"	6.3	"	" スウェーデン産
"	6.4	"	" "
"	14.4	"	" "
"	16.4	"	" "
"	5.3	"	" チリ産
"	4.2	"	" ドイツ産
"	6.5	"	" ドイツ製
え び	2.4	TCA 処理, アセチルアセトン法	(25)
え び(冷凍)		TCA 処理, アセチルアセトン法 (呈色物を <i>n</i> -ブタノールで抽出 測定文献(22)の方法	(13)南米北岸産ピンク NaHSO ₃ 溶液に浸漬後数ヶ月 間冷凍したもの
筋肉	5.9	"	" SO ₂ 14.6 ppm
外殻	6.3	"	" SO ₂ 183.5 ppm
筋肉	4.7	"	" SO ₂ 29.3 ppm
外殻	15.2	"	" SO ₂ 363.6 ppm
くるまえび(筋肉)		"	(13)日本産
"	0	"	" SO ₂ 0
"	0.6	"	" 0.5% NaHSO ₃ 浸漬(5分間) 冷蔵2日後
"	1.5	"	" 0.5% NaHSO ₃ 浸漬(5分間) 冷凍(-20°)2ヶ月後
"	0.8	"	" 5% NaHSO ₃ 浸漬(5分間) 浸漬直後
"	3	"	" 5% NaHSO ₃ 浸漬(5分間) 冷蔵(+3°)6日目
え び		水蒸気蒸留, アセチルアセトン 法, アセチルアセトン呈色物 の TLC, 2,4-DNPH 誘導体の TLC およびメチレンビスジメ ドンとして IR により確認	(14)
"	104.9	"	" 輸入冷凍品 SO ₂ 39 ppm
"	84.9	"	" 市販品
"	0	"	" 生きたもの
"	104.9	"	" 市販品 SO ₂ 39 ppm
" { (むき身)	35.1	"	" 市販品 SO ₂ 2448 ppm
" { (殻)	27.0	"	" " SO ₂ 0
" { (むき身)	49.9	"	" " SO ₂ 173 ppm
" { (殻)			

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
		水蒸気蒸留, アセチルアセトン 法, アセチルアセトン呈色物 の TLC, 2,4-DNPH 誘導体の TLC およびメチレンビスジメ ドンとして IR により確認	(14)
え び { (むき身)	49.3	"	" 市販品 SO ₂ 45 ppm
(殻)	49.7	"	" " SO ₂ 348 ppm
" (むき身)	84.9	"	" " SO ₂ 221 ppm
" (殻付)	0	"	" " SO ₂ 413 ppm
え び(殻付)		水蒸気蒸留, アセチルアセトン 法(2,4-DNPH 誘導体として) (TLC, メチレンビスジメドン として IR にて確認)	(15)市販品
"	28.8	"	" マダガスカル, SO ₂ 123 ppm
"	27.4	"	" インドネシア, SO ₂ 54 ppm
"	13.9	"	" ナイジェリカ, SO ₂ 133 ppm
"	15.1	"	" マダガスカル, SO ₂ 54 ppm
"	0	"	" ナイジェリア, SO ₂ 0
"	47.2	"	" オーストラリア, SO ₂ 147 ppm
"	5.0	"	" マダガスカル, SO ₂ 0
"	1.6	"	(15)市販品, SO ₂ 0
"	19.1	"	" " SO ₂ 22 ppm
"	1.2	"	" " SO ₂ 0
え び(むき身)	3.0	"	" " SO ₂ 0
"	0	"	" " SO ₂ 0
え び(殻付)	4.7	"	(15)小売店収去
"	4.9	"	" "
"	15.7	"	" "
"	1.6	"	" "
"	3.8	"	" "
"	1.8	"	" "
"	0	"	" "
"	7.0	"	" "
え び(むき身)	1.8	"	" "
"	0	"	" "
"	0	"	" "
え び(殻付)	11.2	"	(15)加工所収去 SO ₂ 処理
"	16.2	"	" " (マダガスカル)
"	31.2	"	" " (オーストラリア)
"	18.2	"	" " (モザンビーク)
"	21.6	"	" " (クウェート)
"	34.6	"	" " (キューバ)
え び		TCA 処理, MBTH 法	(49) Pacific shrimp(オレゴン北岸沖 約 40 miles) $\mu\text{g}/16\text{mgN}$ となっ ていたので ppm に換算
" (氷ずめ 1~2° 0 日)	13	"	"
" (" 1 日)	13	"	"
" (" 2 日)	31	"	"
" (" 3 日)	28	"	"
" (" 4 日)	47	"	"

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
え び (" 5 日)	38	TCA 処理, MBTH 法	(49)
" (" 6 日)	38	"	"
" (" 7 日)	44	"	"
" (" 8 日)	36	"	"
え び (調理)*		"	" *沸とう水中2分間処理
" (氷ずめ 1~2° 0 日)	3.2	"	" "
" (" 1 日)	7.5	"	" "
" (" 2 日)	7.4	"	" "
" (" 3 日)	7.5	"	" "
" (" 4 日)	13.2	"	" "
" (" 5 日)	12.2	"	" "
" (" 6 日)	14.4	"	" "
" (" 7 日)	15.6	"	" "
" (" 8 日)	17.5	"	" "
か に	4.47	水蒸気蒸留, アセチルアセトン法 (2,4-DNPH 誘導体の TLC, メ チレンビスジメドンとして確認)	(14)市販品 SO ₂ 1 ppm
"	119.0	"	" " SO ₂ 処理
がざみ(筋肉) (Portunus tribuberculatus)		TCA 処理, アセチルアセトン法	(28)市販品 Blue crab
0~2° 貯蔵 0 日	0	"	"
" 2 日	0	"	"
" 5 日	3	"	"
がざみ(内蔵)		"	"
0~2° 貯蔵 0 日	58	"	"
" 2 日	31	"	"
" 5 日	45	"	"
がざみ(筋肉)	検出した	TCA 処理, 2,4-DNPH 誘導体 として TLC	(29)最小検出量 0.1 ppm
じやのめがざみ(筋肉) (Portunus sanguinolentus)	検出した	"	"
がざみ		TCA 処理, アセチルアセトン法	(28)市販品
検体 A (♀)			
" (筋肉)	0	"	"
" (中腸腺)	45	"	"
" (卵巣)	0	"	"
がざみ		"	"
検体 B (♂)			
" (筋肉)	0	"	"
" (中腸腺)	32	"	"
がざみ		"	"
検体 C (♀)			
" (筋肉)	0	"	"
" (中腸腺)	26	"	"
" (卵巣)	0	"	"
がざみ		"	"
検体 D (♂)			
" (筋肉)	0	"	"
" (中腸腺)	23	"	"

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
ひらつめがに (<i>Ovalipes punctatus</i>) 検体(♂)		TCA 処理, アセチルアセトン法	(28)市販品
" (筋肉)	0, 0	"	"
" (中腸腺)	17, 8	"	"
いせえび (<i>Panulirus japonicus</i>)	0	"	" Spiny lobster
まがき (<i>Crassostrea gigas</i>)	0	"	" Common oyster
えぞあわび (<i>Haliotis kamtschatkana</i>)	0	"	" Abalone
乳 肉 類			
鳥獣肉	0.5~6	水蒸気蒸留, フェニルヒドラジ ン法	(31)西ドイツ市販品
鳥 肉(生)	2.3~5.7	"	"
七面鳥肉(骨ぬき機械処理)		加温(65°), 3-methyl-2-benzo- thiazolinone hydrazone 法, 2,4-DNPH誘導体としてろ紙ク ロマトグラフィーで確認.	(33)アメリカ
-20° 冷凍保存			
0 日	0	"	" 表面, 中心部とも
30, 60 日	0.1 以下	"	" "
120 日	0.3	"	" 中心部
"	0.8	"	" 表面
150 日	0.7	"	" 中心部
"	1.1	"	" 表面
牛, 子牛, 豚, 羊の肉(生)	0.7~3.4	水蒸気蒸留, フェニルヒドラジ ン法	(31)西ドイツ市販品
薫製獣肉製品	3~30	"	" "
豚肩肉(調理)	0.17~3.12 平均 1.96	水蒸気蒸留, クロモトロプ酸法	(2)イタリア
ハ ム(塩づけ調理)	1820~3.04 平均 2.13	"	" "
薫製豚腹部			
外面	trace	水蒸気蒸留, クロモトロプ酸法	(4)イタリア
内面	"	"	" "
筋肉	"	"	" "
脂肪	"	"	" "
豚脂身	"	"	" "
ハム(生)	"	"	" "
ベーコン	"	"	" "
ラード	"	"	" "
イタリアソーセージ	"	"	" "
薫製ソーセージ(調理)	"	"	" "
モルタデラ	0.83~1.40 平均 1.18	水蒸気蒸留, クロモトロプ酸法	(2)イタリア
薫製ハムおよびベーコン			
内層	0.8~11.5	水蒸気蒸留, フェニルヒドラジ ン法	(31)西ドイツ市販品
外層	3.2~52.0	"	"
ソーセージ(調理)	0.5~3.6	"	"
薫製	0.7~32.2	"	"

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
ソーセージ	2.0~30.6	"	"
皮	34.0~214.0	"	"
ハム(乾塩法)	検出した	減圧蒸留(60°C), 2,4-DNPH 誘導体としてガスクロマトグラフィー(GC)	(46) 香気成分
薫製醗酵ソーセージ	2.6, 2.7	水蒸気蒸留, 2,4-DNPH 誘導体として GC-MS	(32) スウェーデン
乾燥ソーセージ			
0 日	trace*	"	"
21 日	trace*	"	" *: ≈ 0.01 ppm
ミルク, パターミルク ヨーグルト	0.3~3.3	水蒸気蒸留, フェニルヒドラジン法	(31) 西ドイツ市販品
チーズ	0.3~1.2	水蒸気蒸留, フェニルヒドラジン法	(31) 西ドイツ市販品
チーズ(Scamorza)	trace	水蒸気蒸留, クロモトロブ酸法	(4) ⑩
チーズ(Formaggifusi)	trace	"	" ⑩
卵	0.2~1.2	水蒸気蒸留, フェニルヒドラジン法	(31) 西ドイツ市販品
ゼラチン	検出しない	アセチルアセトン法	(14)
	"	"	" SO ₂ 処理
一般食品			
小麦(軟質)	0.7~3.3 平均 1.7	クロモトロブ酸法	(3) イタリア ③⑩
" (硬質)	0.6~2.2 平均 1.2	"	" "
" (HCHO 処理したもの)	14.5~33.6 平均 20.9	"	"
小麦粉(市販)	0.8~3.6 平均 2.0	"	"
" (HCHO 処理したもの)	4.9~19.9 平均 10.4	"	"
小麦粉	2 ppm 以下	"	(18) イタリア
にんじん(新鮮)		減圧蒸留(30°C), 2,4-DNPH 誘導体として TLC-GC-MS	(21) フィンランド Age, 直径 cm
"	0.3	"	9 週, 1.6
"	0.4	"	10 週, 2.1
"	0.8	"	13 週, 3.6
"	0.9	"	14 週, 3.9
キャベツ(新鮮)	1.8 $\pm$ 0.3*	水抽出, アセチルアセトン法(呈色物を <i>n</i> -ブタノールで抽出測定)	(22) *乾燥重量としての ppm
"	12.1 $\pm$ 1.0*	TCA 処理, "	" キャベツは外葉を除いた可食部
キャベツ(乾燥)	32.5 $\pm$ 1.1*	水抽出, "	" 新鮮品は京都市内市販品
"	15.5 $\pm$ 0.9*	TCA 処理, "	" 乾燥品は理研化学工業より供与を受けた。
にんじん(新鮮)	0.6 $\pm$ 0.3*	水抽出, "	"
"	2.1 $\pm$ 0.5*	TCA 処理, "	"
にんじん(乾燥)	5.6 $\pm$ 1.1*	水抽出, "	"
"	4.2 $\pm$ 0.6*	TCA 処理, "	"
なす(新鮮)	1.2 $\pm$ 0.2*	水抽出, "	"
"	2.7 $\pm$ 0.3*	TCA 処理, "	"
にんにく(新鮮)	1.2 $\pm$ 0.6*	水抽出, "	" 鱗茎果肉
"	1.4 $\pm$ 0.2*	TCA 処理, "	"

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
にんにく(乾燥)	3.5±0.4*	水抽出, アセチルアセトン法(呈色物をn-ブタノールで抽出測定)	(22)
"	4.5±0.6*	TCA 処理, "	"
たまねぎ(新鮮)	6.4±0.6*	水抽出, "	" 鱗茎果肉
"	1.3±0.5*	TCA 処理, "	"
たまねぎ(乾燥)	18.3±0.5*	水抽出, "	"
"	16.0±0.5*	TCA 処理, "	"
とまと(新鮮)	1.0±0.1*	水抽出, "	"
	2.3±0.4*	TCA 処理, "	"
とまと	0	水蒸気蒸留, アセチルアセトン けい光法	(23)
パセリ	1.7	"	"
きゅうり	3.7	"	"
しいたけ	8.0	水蒸気蒸留, アセチルアセトン 法 (メチレンビスジメドンをし て同定)	(34)市販品
"	12.8	"	" "
"	19.2	"	" "
しいたけ(乾燥)	34.0	"	" "
"	204.0	"	" "
"	192.0	"	" "
"	148.0	"	" "
"	156.0	"	" "
"	171.2	"	" "
"	126.4	"	" "
"	130.4	"	" "
"	104.0	"	" "
しいたけ(中)	24.0	"	" 大阪府農林技術センターで試験 栽培したもの
(大)	20.0	"	" "
(中大混合)	21.6	"	" "
しいたけ(中)			
採取直後	10.0	"	" 大阪府下山林の原木に生えたもの
室温乾燥7日後	48.6(生に換算 して11.2)	"	"
14日後	69.0(15.2)	"	"
3ヶ月後	181.8(40.0)	"	"
しいたけ(小)			
採取直後	11.6	"	"
室温乾燥7日後	67.4(生に換算 して12.8)	"	"
14日後	141.2(24.0)	"	"
3ヶ月後	175.4(27.2)	"	"
しいたけ(大)			
採取直後	6.0	"	"
室温乾燥7日後	50.4(生に換算 して9.6)	水蒸気蒸留, アセチルアセトン法	(34)
14日後	98.0(17.6)	"	"
3ヶ月後	113.0(19.2)	"	"
しいたけ(特大)			
採取直後	8.4	"	"
室温乾燥7日後	33.8(生に換算 して12.0)	"	"

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
14日後	33.6(12.0)	水蒸気蒸留, アセチルアセトン法	(34)
3ヶ月後	108.2(40.0)	"	"
しいたけ(中)			
採取直後	8.8	"	" 市販品(生および乾燥)と似た値を示す。
室温乾燥7日後	90.0(生に換算して14.4)	"	"
14日後	110.4(16.8)	"	"
3ヶ月後	231.2(41.6)	"	"
しいたけ(乾燥)	215.2	"	" 市販品
"	110.4	"	" 上記のものを20分沸とう後ろ過したしいたけ部分約1/2量が餌食状態のものに残る。
しいたけ			
購入直後	6.0	"	" 市販品
室温乾燥14日後	155.4(生に換算して26.4)	"	" "
1ヶ月後	154.8(25.4)	"	" "
2ヶ月後	93.8(15.2)	"	" "
まつたけ			
購入直後	2.0	"	" 市販品
室温乾燥14日後	7.0(生に換算して0.8)	"	" "
1ヶ月後	18.8(1.6)	"	" "
2ヶ月後	21.8(2.4)	"	" "
しめじ			
購入直後	0.8	"	(34)市販品
室温乾燥14日後	1.8(生に換算して0.16)	"	" "
1ヶ月後	2.8(0.24)	"	" "
2ヶ月後	17.8(1.6)	"	" "
えのきたけ			
購入直後	0	"	" "
室温乾燥14日後	0	"	" "
1ヶ月後	0	"	" "
2ヶ月後	8.2(生に換算して0.8)	"	" "
しいたけの原木			
殖菌しない生木(control)	4.8	"	(34)Kunugi 表面から直径、深さ20 mm×20 mm を検体
{ 殖菌部分	12.4	"	" Nara
{ 殖菌部外	7.0	"	" "
{ 殖菌部分	13.6	"	" Kunugi
{ 殖菌部外	9.6	"	" "
{ 殖菌部分	15.2	"	" "
{ 殖菌部外	15.2	"	" "
{ 殖菌部分	16.0	"	" "
{ 殖菌部外	18.4	"	" "
{ 殖菌部分	9.4	"	" "
{ 殖菌部外	11.2	"	" "
{ 殖菌部分	18.2	"	" "
{ 殖菌部外	13.6	"	" "

6~20 ppm の範囲内であったことから原木の各部位と同様しいたけにはこの程度常在すると考えられる。

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
しいたけ(乾燥)		水抽出—アセチルアセトン法 (A法), 水蒸気蒸留—アセチル アセトン法(B法)	(35)
"	147(A), 312(B)	"	" 冬茹, 直火乾燥(宮崎)
"	129(A), 262(B)	"	" 冬茹, 間熱乾燥(宮崎)
"	130(A), 216(B)	"	" 香信, 直火乾燥(宮崎)
"	152(A), 330(B)	"	" 冬茹, 直火乾燥(山口)
"	173(A), 362(B)	"	" 冬茹, 直火乾燥(山口)
"	97(A), 226(B)	"	" 冬茹, 間熱乾燥(山口)
"	245(A), 500(B)	"	" 香信, 直火乾燥(山口)
"	116(A), 254(B)	"	" 香信, 間熱乾燥(山口)
"	178(A), 447(B)	"	" 香信, 間熱乾燥(山口)
"	250(A), 393(B)	"	" 冬茹, 直火乾燥(熊本)
"	133(A), 342(B)	"	" 冬茹, 間熱乾燥(熊本)
"	240(A), 358(B)	"	" 香信, 直火乾燥(熊本)
"	225(A), 498(B)	"	" 香信, 間熱乾燥(熊本)
"	285(A), 615(B)	"	" 冬茹, 直火乾燥(大分)
"	278(A), 623(B)	"	" 冬茹, 間熱乾燥(大分)
"	253(A), 370(B)	"	" 香信, 直火乾燥(大分)
"	217(A), 445(B)	"	" 香信, 間熱乾燥(大分)
"	198(A), 437(B)	"	" 冬茹, 直火乾燥(群馬)
"	174(A), 408(B)	"	" 冬茹, 間熱乾燥(群馬)
"	237(A), 526(B)	"	" 香信, 直火乾燥(群馬)
"	234(A), 566(B)	"	" 香信, 間熱乾燥(群馬)
"	265(A), 414(B)	"	" 冬茹, 直火乾燥(静岡)
"	144(A), 339(B)	"	" 冬茹, 間熱乾燥(静岡)
"	266(A), 433(B)	"	" 香信, 直火乾燥(静岡)
"	202(A), 458(B)	"	" 香信, 間熱乾燥(静岡)
	平均 199(A), 405(B)		
しいたけ	6.8	水蒸気蒸留, アセチルアセトン法	(37) 森127号 静岡県衛生研究所
" (乾燥)*	122	"	" 森127号 "
" (乾燥)	134	"	" 森127号 "
"	56	"	" 森121号 "
" (乾燥)*	312	"	" 森121号 "
"	6	"	" 大貴 "
" (乾燥)*	236	"	" 大貴 "
"	30	"	" 森121号 "
" (乾燥)*	304	"	" 森121号 "
" (乾燥)	360	"	" 森W4 "
" (乾燥)	312	"	" 明治1303 "
			* 静研で 40° 24時間電気乾燥
しいたけ(乾燥, 菌傘)		アセチルアセトン法	(37) 佐伯, 大分県衛生研究所
" (水分9.62%)	45.6	"	" " "
" (0.16)	38.4	"	" " "
" (1.60)	100.0	"	" " "
" (7.67)	118.4	"	" " "
" (7.22)	61.2	"	" " "

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
しいたけ(1.85)	64.0	アセチルアセトン法	(37)佐伯, 大分県衛生研究所
" (1.68)	87.2	"	" 大分 "
" (1.84)	84.0	"	" 月田 "
" (7.64)	48.0	"	" " "
" (6.51)	29.2	"	" 三重 "
" (4.48)	24.0	"	" " "
" (2.39)	93.6	"	" " "
しいたけ(乾燥, 菌傘)		アセチルアセトン法	(37)国東, 大分県衛生研究所
" (水分2.75%)	34.4	"	" " "
" (3.55)	86.4	"	" " "
" (7.89)	22.0	"	" " "
" (2.60)	87.2	"	" " "
" (2.84)	64.8	"	" " "
" (9.00)	31.6	"	" 佐伯, 天日乾燥 "
" (9.61)	118.4(最高)	"	" " "
" (0.16)	22.0(最低)	"	" " "
しいたけ			
" (水分89.53%)	3.00	"	" (菌傘) "
"	3.60	"	" (菌柄) "
" (85.96)	2.8	"	" (菌傘) "
"	5.2	"	" (菌柄) "
" (86.50)	3.4	"	" (菌傘) "
"	6.8	"	" (菌柄) "
" (86.87)	4.12	"	" (菌傘) "
"	14.2	"	" (菌柄) "
" (88.38)	3.32	"	" (菌傘) "
"	9.76	"	" (菌柄) "
" (94.13)	1.68	"	" (菌傘) "
"	5.6	"	" (菌柄) "
" (90.02)	2.6	"	" (菌傘) "
"	6.8	"	" (菌柄) "
なめこ	3.3, 9.1, 10.2 平均 7.5	アセチルアセトン法	(37)森食用菌茸研究所
ひらたけ	26.7, 35.0, 41.8 平均 34.5	"	" "
ならたけ	16.7, 8.3, 14.5 平均 13.2	"	" "
しいたけ(新鮮, 菌傘)	232.0±6.6*	水抽出, アセチルアセトン法 (呈色物をカルボタン ールで抽出測定)	(22) *乾燥重量としての ppm
"	6.0±0.8*	TCA 処理, "	"
しいたけ(乾燥, 菌傘)	222.0±5.9*	水抽出, "	"
"	10.7±0.6*	TCA 処理, "	" 京都市販品
"	71.0±1.8*	水蒸気蒸留, "	"
しいたけ	54.4	水蒸気蒸留, アセチルアセトン法	(36)
しいたけ(乾燥)	244.0	"	"
きくらげ	1.7	"	"

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
しいたけ(乾燥)	320	"	(36) 静岡産, 人工栽培, 人工乾燥
"	100	"	" 岡山産 "
"	406	"	" 大分産 "
"	218	"	" 延岡産 "
"	244	"	" 平井農場農協温室 "
"	286	"	" 赤城山天然 "
"	202	"	" 群馬県川俣天然 "
"	190	"	" 日光天然 "
"	254	"	" 猿ヶ京天然 "
かんぴょう	0	アセチルアセトン法	(14) SO ₂ 1557 ppm
煮 豆	0	"	
"	0	"	SO ₂ 処理
りんご	1.7~2.8	水蒸気蒸留, フェニルヒドラジン法	(31) 西ドイツ市販品
ぶどう	2.9~3.3	"	" "
Arctic brambles		減圧蒸留 (30°), TLC-GC-MS によって 2,4-DNPH 誘導体として分析	(45) 東フィンランドで採取 (Ruhus arcticus L.)
(成熟果)	5	"	"
(未熟果)	1.5	"	"
パイナップル(干)	0	アセチルアセトン法	(14) SO ₂ 235 ppm
あんず(干)	0	"	SO ₂ 39 ppm
濃縮果汁	0	"	SO ₂ 18 ppm
キャンデットチェリー	0	"	
	0	"	SO ₂ 処理
ジャム	0	水蒸気蒸留, アセチルアセトン けい光法	(23)
砂 糖	2.0	"	"
ぶどう酒	0	アセチルアセトン法	(14) SO ₂ 379 ppm
ぶどう酒		GC-TLC 法 2,4-DNPH 誘導体として	(19)
Muscat wine	0.6 mg/l	"	"
その原料	0.38 "	"	"
Port wine	0.4 "	"	"
その原料	0.2 "	"	"
麦 茶	検出した	希メタノール抽出, 減圧濃縮 (40° 以下) して 2,4-DNPH 誘導体として補集 GC(mp, UV, IR, Rf(TLC)) で確認	(41) 香気成分 大麦焙焼し, 焙焼直後のもの使用.
み そ		減圧通気法 (30~32°) により, 2,4-DNPH 誘導体として補集, GC	(42) 越後みそ(赤, からくち米みそ) 工場製品 33.3%(w/v) の懸濁液
みそ汁(未加熱)	検出した	"	" 上記のものを冷却器をつけ沸とう水中に30分保ったもの.
" (加熱)	検出した	"	香気成分
甘 藷(皮層部分)	検出した	水蒸気蒸留, 2,4-DNPH 誘導体として GC	(43) 香気成分 表皮から厚さ約 5 mm の部分をナイフではぎとり試料とした.
チェリー(粉末)	検出した	N ₂ 気流中水蒸気蒸留によるヘッドスペースガスを 2,4-DNPH 誘導体として補集 GC	(44) 香気成分 コーヒー代用物フランス産の焙焼チョコレート粉末

- (1) Ciurlo R., Biino, L., Clabot, E.: Atti. Soc. Peloritana Sci. Fis. Mat. Natur. 15, 149~156(1969)
- (2) Cantoni, C., Renon, P., Cattaneo, P.: Ind. Aliment. 17(2), 135~137(1978)
- (3) Galassi, S.: Tecnol. Alimenti. 4(3), 171~173(1974) [Chem. Abstr. 85, 107537n(1976)]
- (4) Cantoni, C., Dragoni, I., L'acqua, V.: Ind. Aliment. 12(4), 77~80(1973)
- (5) Hansel, G., Wurziger, J.: Arch. Lebensmittelhyg. 19(6), 126~128(1968)
- (6) Sundsvold, O. C., Uppstad, B., Ferguson, G. W., Feeley, D., McLachlan, T.: J. Ass. pub. Anal. 9(2), 53~59(1971)
- (7) Cantoni, C., Cattaneo, P., Ardemagni, A.: Arch. Vet. Ital. 28(3~4), 59~96(1977)
- (8) Cantoni, C., Renon, P., Comi, G.: Arch. Vet. Ital. 29, 67~68(1978)
- (9) Cantoni, C., Bianchi, M. A., Beretta, G.: Arch. Vet. Ital. 27(5~6), 145~148(1976)
- (10) Soudan, F.: Fish in nutrition page 78(1961) [Cantoni, C. et al.: Arch. Vet. Ital. 27(5~6), 145~148(1976)]
- (11) Crawford, D. L., Law, D. K., Babbitt, J. K., McGill, L. A.: J. Food Sci. 44(2), 363~367(1979)
- (12) 江口祝, 野村正, 芝哲夫, 平野茂博: 化学総説 25, 221(1979)
- (13) 山中英明, 菊池武昭, 天野慶之: 日水誌 43(1), 115~120(1977)
- (14) 吉田綾子, 今井田雅示, 宮野啓一, 住本健夫, 牧野哲三: 全国衛生化学技術協議会年会(1979)
- (15) 牧野哲三, 岡本晃, 殿元正徳, 佐々木寧, 藤本良一: 食品衛生研究 30(2), 85~90(1980)
- (16) 太田冬雄: 日水誌 24(5), 338~341(1958)
- (17) Tsuyuki, H., Willisroft, S. N.: Tech. Rep.-Fish. Mar. Serv. 821, 20pp(1978) [Chem. Abstr. 90, 136387x(1979)]
- (18) Cirilli, Giovanni., Tanga Arduini, Anna M.: Tec. Molitoria 24(6), 133~136(1973) [Chem. Abstr. 79, 114152n(1973)]
- (19) Rodopulo, A. K., Bezzubov, A. A., Egorov, I. A.: Prikl. Biokhim. Microbiol. 6(2), 214~219(1970) [USSR], [Chem. Abstr. 73, 43893t(1970)]
- (20) 長田幸郎, 中岡正吉, 池田陽男: 神奈川衛研年報 27, 44(1977)
- (21) Linko, R. R., Kallio, H., Pyysalo, T., Rainio, K.: Z. Lebensm. Unters.-Forsch. 166, 208~211(1978)
- (22) 安本教伝, 岩見公和, 満田久輝: 環境科学総合研究所年報 2, 46~53(1975); 安本教伝, 岩見公和, 満田久輝: 栄養と食糧 27(8), 387~391(1974)
- (23) 内山貞夫, 岩尾操, 近藤龍雄, 田辺弘也: 食衛誌 11(4), 249~255(1970)
- (24) 丹川義彦, 小佐部快男: 北海道衛研報 14, 83~85(1964)
- (25) 藤巻昌子, 武見和子, 天野立爾, 川田公平, 川城巖: 食衛誌 6(6), 510~512(1965); 川城巖, 川田公平, 細貝祐太郎, 天野立爾, 武見知子: 衛生試報 80, 78~79(1962)
- (26) 天野慶之, 山田金次郎, 尾藤方通: 日水誌 29(7), 695~701(1963)
- (27) 天野慶之, 山田金次郎, 尾藤方通: 日水誌 29(9), 860~864(1963)
- (28) Yamada, K., Amano, K.: 東海水研報 No. 41, 89~96(1965)
- (29) 原田勝彦, 三浦茂司, 篠田義夫, 山田金次郎: 日水誌 36(2), 188~191(1970)
- (30) 徳永俊夫: 北海道水研報 29, 108~122(1964)
- (31) Mohler, K., Denbsky, G.: Z. Lebensmitt.-Untersuch., 142, 109~120(1970)
- (32) Halvarson, H.: J. Chromatogr., 66, 35~42(1972)
- (33) Andrews, S. J., Ponca, C. G., Mendenhall, V. T.: J. Food Sci. 42(5), 1168~1171(1977)
- (34) 矢田光子, 今井田雅示, 小林太郎: 食衛誌 11(3), 171~176(1970)
- (35) 岡田敏史, 伊賀宗一郎, 伊阪博: 衛生化学 18, 353~357(1972)
- (36) 厚生省食品衛生課, 乳肉衛生課, 食品化学課: 食品衛生関係法規集 1, 5755~5759
- (37) 厚生省食品衛生課: 食品衛生研究 20, 34~47(1970)
- (38) 石綿肇, 谷村顯雄: 食衛誌 14(3), 249~252(1973)
- (39) 徳永俊夫: 北海道水研報 30, 90~97(1965)
- (40) 徳永俊夫: 北海道水研報 31, 95~110(1966)
- (41) 清水康夫, 松任茂樹, 伊東保之, 岡田郁之助: 農化 43, 217~223(1969)
- (42) 本間伸夫, 渋谷歌子, 石原和夫, 岡田玲子: 家政学雑誌 24(4), 7~14(1973)
- (43) 永浜伴紀, 井上啓子, 梶吉継, 藤本滋生, 蟹江松雄: 農化 51(10), 597~602(1977)
- (44) 川端省三, 出来三男: 関税中央分析所報 17, 63~71(1977)
- (45) Kallio, H., Linko, R. R.: Z. Lebensm. Unters. Forsch. 153, 23~30(1973)
- (46) Ockerman, H. W., Blumer, T. N., Craig, H. B.: J. Food Sci. 29, 123~129(1964)
- (47) 山田金次郎: 日水誌 33(6), 591~603(1967)

- (48) Babbitt, J. K., Crawford, D. L., Law, D. K.: J. Agr. Food Chem. 20(5), 1052~1054(1972)
- (49) Flores, S. C., Crawford, D. L.: J. Food Sci. 38, 575~578(1973)
- (50) Amano, K., Yamada, K.: 日水誌 30(5), 430~578(1964)
- (51) 原田勝彦: 水産大学校研究報告 23(3), 163~241(1975)
- (52) 山田金次郎: 日水誌 34(6), 541~551(1968)
- (53) Yamada, K., Amano, K.: 日水誌 31(2), 1030~1037(1965)
- (54) 岩見公和, 安木教傳, 満田久輝: 栄養と食糧 27(8), 393~397(1974)

ホルムアルデヒド

—その衛生化学—

大森光明^{*1}福井弥生^{*2}山田正三^{*3}

1. はじめに

最近、有害物質含有家庭用品の規制が施行され、われわれも繊維中および接着剤中のホルムアルデヒドの検出、定量試験を手がけるようになった。それに伴って、関連する文献や成書に目を通すに及んで、今まで認識していた以上にその性質は多様性に富んでいることを知った。さらにその分析に関しても、古くから多くの研究者によって数多くの検出、定量法が提出されている。また、その毒性ゆえに今日多くの分野でこの物質が問題とされ、法律で規制されたり、行政的に問題になっている。

以上のような側面をもっているホルムアルデヒドは、衛生化学の分野に携わるわれわれの立場から見ると重要な物質であり、また興味ある対象物でもある。そのような意味から、この際、ホルムアルデヒドの性質、毒性を再認識し、分析法を整理し、さらに規制に関する諸法律などの現状を把握してホルムアルデヒド全般にわたって見つめ直すことも意義あるように思われる。しかし、紙面の関係上、ここではおもにホルムアルデヒドと環境衛生、食品衛生および家庭用品との関係について述べる。

2. ホルムアルデヒドの化学的性質

純粋なホルムアルデヒドは常態では可燃性の無色の気体(bp -19.5°C)であるが、微量の不純物によって重合を起こしやすい。水には非常に溶けやすく、その約37%水溶液が通常ホルマリンとして市販されている。

ホルムアルデヒドはその重合性や反応性が高いといった化学的性質が大いに利用され、工業的にも日常的にも有用な樹脂がつけられているが、特に食品衛生上われわれと関係深い樹脂はフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂である。

^{*1} OMORI Mitsuaki 大阪市立環境科学研究所(衛生化学課)

^{*2} FUKUI Yayoi //

^{*3} YAMADA Shozo //

理博

詳細な化学的性質については参考書¹⁾を参照されたい。

3. ホルムアルデヒドの毒性

ホルムアルデヒド蒸気は特異な刺激臭をもち、眼を刺激して涙が出ることから、当然、有害作用が予想される。

動物実験においてあらゆる動物はくしゃみ、せき、よだれ、催涙などの刺激作用と呼吸遅緩、食欲減退を示し、気道粘膜が著しく変質する²⁾。ラットに対する経口による50%致死量(LD₅₀)は800mg/kg、モルモットでは240mg/kgである²⁾。イヌおよびウサギに対する静脈注射の場合は最小致死量は、それぞれ70mg/kg、90mg/kgである²⁾。また柳沢の実験³⁾によれば、20gのマウスに対する皮下注射の場合にLD₅₀は4.9mg、腹腔内注射では2.7mgであった。ヒトの経口による致死量はホルムアルデヒドとして約20gと推定されている。久保田⁴⁾がホルムアルデヒド濃度と人間の感覚との関係を表示(表1)しているように、ホルムアルデヒドは低濃度でも刺激を与えるので、労働上の災害か誤飲による以外、急性中毒にかかることはまれである。しかし、常にこれと接していると過敏症となり、また、結膜炎、咽喉炎、頑固な皮膚炎が起こる。皮膚に直接ふれると皮膚炎や湿疹を起こすことが多く、空気中のホルムアルデヒド蒸気の濃度が高いところで長時間作業を続けた場合に、皮膚を侵された例はかなり多く実在する⁵⁾。ホルマリンの誤飲^{7,8)}では口腔、食道、胃および上部腸管の壊死をきたし、大量では吐血、激痛、呼吸困難、窒息によるけいれ

表1 ホルムアルデヒドの認識限界

濃度(ppm)	知覚状況
0.8	臭気を感じる
5.0	のどは刺激を感じる
15.0	せきがでる
20.0	呼吸道の深部に刺激を感じる

ん、腎障害によるタンパク尿、無尿、アチドージス、重症では急速に意識消失、虚脱を起し死に至る。

このようなホルムアルデヒドの生体に対する作用は、生体のタンパク質と結合してこれを破壊するためと考えられる。この作用が殺菌、消毒剤として古くから伝染病予防法による薬剤として指定され、かつ日本薬局方⁹⁾にも収載され、主に室内や器物、家具の消毒に用いられるほか、かつて食品の防腐剤として用いられたことがあった。

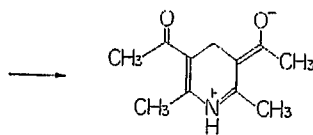
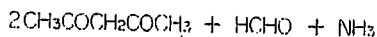
4. ホルムアルデヒドの定量法

ホルムアルデヒドの検出および定量法に関しては、従来より非常に多くの方法がある。

微量のホルムアルデヒドを扱う場合、アルデヒドの分離定量ということになると、ガスクロマトグラフィーにたよらざるをえないが、ホルムアルデヒドのみに限ると、感度、迅速性、操作の容易さなどの点で吸光光度法がすぐれているといえよう。そのうちわれわれが採用しているアセチルアセトン法についてのみ紹介する。

アセチルアセトン法

この方法は Nash^{10,11)} によって提出された方法で、Hantzsch 反応によるものである。その原理は次のようである。ホルムアルデヒドが過剰の酢酸アンモニウムの存在下でアセチルアセトンと定量的に反応して、黄色の 3,5-ジアセチル-1,4-ジヒドロルチジン[DDL]を生成する。このものは 412~415 nm に最大吸収があるのでその強度を測定して定量する。



3,5-ジアセチル-1,4-ジヒドロルチジン[DDL]

従来よく用いられたクロマトロープ酸法を生物試料に応用すると、糖などが濃硫酸と反応して定量を妨害するが、アセチルアセトン法はこのような試料にも適用できる。満田ら¹²⁾は食品一般へのこの方法の応用のために溶媒抽出を用いる改良法を提出している。

また、Belman¹³⁾は DDL の吸光度を測定する代わりにそのけい光強度を測定するけい光定量法を開発し、内山ら¹⁴⁾はこの方法を食品中の微量ホルムアルデヒドの定量に応用している。

5. 環境衛生とホルムアルデヒド

光化学スモッグ生成反応の生成物あるいは中間生成物

の一つとして、ホルムアルデヒドなどのアルデヒド類が検出され、光化学スモッグ生成機序にこれらのアルデヒド類がかかわりをもっているだろうといわれている。さらに自動車排ガス成分中には、真の炭化水素のほかに、燃焼過程における炭化水素の部分酸化生成物としての種々の含酸素化合物を含んでいる。ホルムアルデヒドを主成分とするアルデヒド類もそれらの一部であり、臭気を与えたり、眼に刺激を与えるなど、好ましくない生理作用を示す場合がある。

以上のような観点から、最近、環境汚染の面でホルムアルデヒドが注目されてきている。

大気中の微量ホルムアルデヒドの定量方法について、宗森¹⁵⁾が非常に簡潔に述べている。

現在、大気中のホルムアルデヒドについての環境基準は決められていないが、作業環境中の許容濃度は、昭和 50 年 3 月産業衛生学会の勧告によって、5 ppm から 2 ppm に下げられた。この最高作業場濃度の数値は、皮膚刺激、粘膜刺激が強いなど、もっぱら感覚的な濃度から決められたものである。

6. 食品衛生とホルムアルデヒド

6-1 食品および食品添加物とホルムアルデヒド

わが国では食品衛生に関して、明治 33 年全国的かつ一般的法律が制定されたが、その基本は有害あるいは有毒なものを個々に指摘して食品に使用させないという方針、いわゆる添加物のネガティブ・リスト方式をとってきた。ホルマリンはこのネガティブ・リストに含まれていた。毒性の項で述べたように、ホルマリンは強力な殺菌、防腐効果があるので、ひそかに清酒、しょう油、牛乳、肉製品などに使用された。

昭和 22 年食品衛生法が制定された際、上述の添加物の禁止制度は、逆に指定制度に転換され、食品に使用してもよい化学的合成物を指定する、いわゆるポジティブ・リスト方式となった。しかし、食品一般の成分規格として「食品は、ホルムアルデヒドの検出されるものであってはならない」と厳しく規制された*。ところが、昭和 36 年 12 月東京都で各種食品についてホルムアルデヒド検出試験を行ったところ、タラの粕漬が陽性の反応を示し、冷凍タラに原因があることがわかったのに端を発し、天野ら¹⁶⁾、藤巻ら¹⁷⁾によって検討され、なんら添加物を使

* 昭和 23 年 7 月 13 日 厚生省告示第 54 号「食品、添加物、器具及び容器包装の規格及び基準」。この告示は昭和 23 年 12 月 25 日厚生省告示第 106 号「食品衛生試験法」とともに、昭和 34 年 12 月 28 日厚生省告示第 370 号「食品、添加物等の規格基準」に統一されて廃止されたが、この条項はそのまま踏襲された。

用しない天然のタラからホルムアルデヒドが検出されることが判明した。このことはすでに服部ら¹⁸⁾によって魚介類中のホルムアルデヒドについて報告されている。さらにその後、乾燥シイタケにもホルムアルデヒドが含有されていることが矢田ら¹⁹⁾によって報告されるに至り、昭和45年9月、厚生省は「自然に含まれるホルムアルデヒドは人の健康をそこなうおそれがなく、かつ近時の環境汚染などに由来するものではないので、食品衛生法に基づき画一的に規制することは必ずしも適当でない」として該当条項を削除した。しかし、殺菌あるいは防腐の目的でホルムアルデヒド(ホルマリン)を食品に添加することは許されない。なお、シイタケにおけるホルムアルデヒド生成機構については文献^{20,21)}を参照されたい。

表2に食品中のホルムアルデヒドの含有量を示した。また、動物の臓器、器官にもホルムアルデヒドが存在し、定量されているので、それを表3に示した。

表2 食品中のホルムアルデヒド

食品類の名称	含量(ppm)	分析者
鳥 獣 肉 類	0.5~6	Moehler ら ²²⁾
魚 肉	6~14	"
ク ソ 製 品	3~30	"
果実(リンゴ、ナシ類)	2~8	"
タ ラ	30	内 山 ら ¹⁴⁾
キ ュ ウ リ	2.3~3.7	"
冷 凍 タ ラ { 背 肉	21	川 城 ら ²³⁾
	4.6	"
冷 凍 タ ラ (背肉)	13~48	藤 巻 ら ¹⁷⁾
冷凍スケソウ (背肉)	37~57	"
エ ビ	2.4	"
長 尾 ダ イ	0.6	"
ヤ リ イ カ	1.8	"
生 シ イ タ ケ	6~24	矢 田 ら ¹⁹⁾
乾 燥 シ イ タ ケ	100~230	"
他のキノコ類 (乾燥)	8~20	"

表3 動物の臓器・器官中のホルムアルデヒド

動物名	臓器・器官	含量 (ppm)	分析者
ラ ッ ト	肝 臓	55.1	小田切 ²⁴⁾
"	大 脳	45.6	"
"	肺 臓	38.9	"
"	腹 膜	49.6	"
"	腹 腔 液	29.8	"
冷凍タラ	組 織 中	25~150	天野ら ¹⁶⁾
"	肝 臓	23.0	川城ら ²³⁾

6-2 合成樹脂とホルムアルデヒド

ホルムアルデヒドはそれを原料にして作った合成樹脂から溶出される可能性があり、その代表的なものはフェノール樹脂、尿素(ユリヤ)樹脂およびメラミン樹脂の3樹脂である。

これらの合成樹脂製の器具および容器包装の規格は、昭和22年「食品衛生法」制定に伴い定められた「食品衛生試験法」により設定された。その内容はフェノールとホルムアルデヒドの限度試験で、ホルムアルデヒドについては試料を4%酢酸で常温、10分間浸出した液についてリミニ反応と卵白鉄反応がともに陽性でないこととされた。

昭和27年以来、新潟県衛生試験所をはじめ各地の衛生試験機関で、上述の試験法により尿素樹脂製品について試験を行ったところ、規格に適合しない製品が数多くあることがわかり、さらに、食器を実際の使用条件、すなわち60~80℃の高い温度で浸出を行うと、不適合の率が増すことがわかった^{25,26)}。尿素樹脂は美しい着色ができ、軽く、われないうえ価格も安いことなどの利点が買われて量産され、比較的粗悪品が市場に出たことや、尿素樹脂そのものの構造からこのような結果となったものと考えられた。そこで業界では製品の改善を試み、厚生省では試験法の改正を検討した。昭和41年8月に至り、主婦連合会はユリヤ樹脂製食器が実際の使用条件下でホルムアルデヒドを高率に溶出するという調査結果²⁷⁾を発表し、ユリヤ樹脂製食器の製造販売の禁止と、さらにプラスチック製品の規格基準の厳格化および品質表示の明示を強く訴え、大きな社会問題となった。同じような調査結果はほかにも報告された^{28,29)}。

これらを契機として、合成樹脂製品の規格基準が改正されることになった*。改正された試験法は従来のリミニ反応と卵白鉄反応の併用からアセチルアセトン法一本に改められ、検出限度も約30 ppm から4 ppm 程度に厳しくなった。

しかし、その後の調査により、ユリヤ樹脂からの溶出物質はホルムアルデヒドだけでなく、アンモニア、尿素、

* 昭和41年10月4日厚生省告示第434号。この試験法はフェノール、ホルムアルデヒド、重金属、蒸発残留物、過マンガン酸カリウム消費量の5項目の溶出試験で、原材料をとわず合成樹脂製品すべてを対象とし適用されたが、昭和48年6月厚生省告示第178号により塩化ビニル樹脂について別に規格試験が定められた。

ホルムアルデヒドに対する試験法の概要は次のとおりである。水を浸出溶液とし、60℃で30分間浸出させ、それを試験溶液とする。次にリン酸酸性下で水蒸気蒸留を行い、その留液の一部にアセチルアセトン試薬を加え、60℃で10分間加熱して発色させ、吸光度を測定する。

モノおよびジメチロール尿素が確認された⁸⁰⁾。そして、茶わん、汁わんなどの食器では、その使用条件下で樹脂自体が分解し上記のような可溶性低分子物質が連続的に溶出することがわかり、また、それら尿素化合物の共存下ではホルムアルデヒドの毒性が増強されるという結果が発表されている^{81~83)}。このようなことから、現在まで事故は起こっていないというものの⁸⁴⁾、ユリヤ樹脂製品は、それを長年月にわたって使用した場合、また、電子レンジ内で使用した場合⁸⁵⁾、その間に劣化が起ることも考えると、食器としては好ましくないといえよう。同じ用途に使われるメラミン樹脂は、衛生面からみると、ホルムアルデヒドの溶出を成形技術によって除くことができるので、食器としてはすぐれている。なお、最近のフェノール樹脂製品からは、樹脂自体の構造の堅牢さもあって、ホルムアルデヒドが検出されることはまずない。

7. 家庭用品とホルムアルデヒド

近年、繊維製品に防しわ性、防縮、型崩れ防止、風合改善の効果をもたせるため、樹脂加工、柔軟加工などの処理がなされ、各種の化学物質が使用される。ところが、衣類によって湿しん、かぶれなどの障害が起り、化学物質による健康被害が社会問題となり、その安全対策が考慮された^{86, 87)}。そこで家庭用品を保健衛生の面から規制し、安心して使えるものにすることを目的として、昭和48年10月に「有害物質を含有する家庭用品の規制に関する法律」(昭和48年法律第112号)が公布された。これをうけてホルムアルデヒドなどの五つの化学物質*が規制され、さらに厚生省令第34号により試験法を含む施行規則が公布された。家庭用品は表4のように分類される。

* ホルムアルデヒド(繊維製品、接着剤)、有機水銀(繊維製品)、塩化ビニル(家庭用エアゾル製品)、塩化水素および硫酸(住宅用洗剤)の5物質

表4 家庭用品の分類

家庭用化学品	合成洗剤、洗剤、みがき剤、クリーニング剤、つや出し剤、ワックス類、染料、接着剤、塗料、消臭剤 など
衣 服	下着、夜着、外衣、和服、靴下(たび)、帽子、手袋、その他
身のまわり品	ハンカチ、えり飾り、ズボン吊り、くつ下止め、アームバンド、衣服用ベルト、ハンドバッグ、袋物、傘、杖、扇子、うちわ、コルセットおよび類似品、衛生衣服付属品 など
は き も の	靴、スリッパ、和風はきもの など
家庭用繊維品	床織物、寝具、クッション、座ぶとん、蚊帳、カーテン、トバリ、テーブル掛け、タオル など
家 具	たんす、戸棚、箱、机、テーブル、椅子、台 など
その他一般消費者の生活の用に供されるもの	かばん、裁縫用小物用具、化粧用具、楽器、玩具、文房具 など

7-1 繊維製品とホルムアルデヒド

ホルムアルデヒドは、毒性の項でも述べたように、身体に接触した場合、皮膚に対して刺激を与え炎症を起こすほか、その強い抗原性のために過敏症になる。青山⁸⁸⁾の調査によると、布に含有するホルムアルデヒドが0.1%を越えると、鼻や眼の刺激を覚えることが多く、皮膚炎も発生しやすい傾向にあると報告され、さらに昭和48年3月の市販繊維製品のホルムアルデヒド残留量調査の結果によると、婦人子供用下着のうちキュプラ製品21点の平均残留量は婦人スリッパ0.16%、パンティー0.13%と高く、子供用もほぼ同様であった。

このようなことから、特に身体に直接、広範囲に長時間接触するものについては75 μ g/1g 試料、また、24か月以下の乳幼児が使用する衣類については吸光度値0.05以下(約15 μ g/1g 試料)という基準が設けられた。表5に規制対象と基準値を示す。

表5 ホルムアルデヒドの規制対象と基準値

規 制 対 象	基 準 値
繊維製品(出生後24か月以内の乳幼児用を除く) 下着、寝衣、手袋、くつした、たび 接着剤 かつら、つけまつげ、つけひげ、くつしたどめ用	75 μ g/1g 試料 (アセチルアセトン法)
繊維製品(出生後24か月以内の乳幼児用) おしめ、おしめカバー、よだれ掛け、下着、 寝衣、手袋、くつした、中衣、外衣、帽子、寝具	吸光度値0.05以下 (約15 μ g/1g 試料) (アセチルアセトン法)

衣類中の遊離ホルムアルデヒドの定量法については、吉原ら^{39,40)}の報告があるほかに、公定法として JIS⁴¹⁾にフロログルシン法とヨウ素法が、衛生試験法⁴²⁾にはクロモトロープ酸法とアセチルアセトン法が採用されていたが、検討すべき点を含んでいるとし、試験法には操作が簡単で、再現性や感度も良好なアセチルアセトン法により、水蒸気蒸留を行わず、直接定量する方法が採用された^{43,44)}。

昭和50年9月より51年3月までに当研究室で試験した繊維製品のホルムアルデヒドの試験結果を表6に示す。法律で規制の対象とされる繊維製品のうち、ホルムアルデヒドを検出したものは一般用で71件中12件(16.9%)、

表6 繊維製品の試験結果

試料品	一般用		乳幼児用	
	試料数	部位別 試験件数	試料数	部位別 試験件数
ショーツ	11	23(1)		
生理用ショーツ	1	1		
パンツ	1	1(1)	1	2
シャツ	2	3		
ブラジャー	3	12		
ブラスリップ	3	9		
スリッパ	3	9		
ペチコート	1	2		
くつした			5	9
パンティストッキング	1	2		
パジャマ	1	3		
ロンパース			1	2
帽子	2	5	2	8(2)
手袋	1	3		
ズボン			1	1
和装肌着*	2	3(2)		
枕			1	5
紙おしめ			3	9

() 内の数字は規制値を上回った件数を示す。

* 印は昭和50年9月(規制施行前)の試験品

表7 規制値を上回る繊維製品のホルムアルデヒド定量値

試料名	用途	部位	材質	ホルムアルデヒド(ppm)
ショーツ	一般用	後部	綿	83.7
パンツ	"	"	ベンベルグ	1066.7
帽子	乳児用	アップリケ	毛糸	60.0
"	"	裏地	綿	33.6
和装肌着*	一般用	裾レース	ナイロン	600.0
"	"	腰部	ベンベルグ	523.8

* 50年9月(規制施行前)の試験品

乳幼児用で27件中4件(14.8%)であったが、このうち規制値(一般用75 ppm, 乳幼児用吸光度値0.05)を上回ったものについての定量値を表7に示した。規制時前後の試料のナイロンおよびベンベルグ製品から相当多量のホルムアルデヒドを検出した。

7-2 住宅用および家具用合板とホルムアルデヒド

昭和40年夏、横浜市の主婦がプレハブ住宅を購入して居住したところ、結膜炎および咽頭炎で通院加療するという事故が起こり、NHKでも「建材に現れた有害物質」として報道され、壁面材の製造が一時中止された。

その後、昭和45年秋頃より各地の消費者センター、百貨店などへ、食器棚の刺激臭についての苦情が持ち込まれるようになり、林野庁長官より日本合板連合会宛に「合板放出ホルムアルデヒドについて」善処するよう通達が出された。これをうけて日合連もユリヤ樹脂接着剤による合板のホルムアルデヒドの減少対策を指示した。それと同時に全国食器戸棚メーカー協議会は、有害物質の放出または含有する材料の使用を禁止する申合せを行っている。

昭和47年5月になって農林省および林野庁連名による通達⁴⁵⁾が出された。通達の内容は、住宅内において使用することを主たる目的として生産される合板については、放散するホルムアルデヒドは出荷時において、デシケータ法⁴⁶⁾による水中濃度で5 ppm以下であること、また無臭合板と呼称または表示するものは1 ppm以下とするものである。

なお、気中濃度と水中濃度の測定値との相関は、正確には把握されていないが、各種の試験結果から気中濃度の測定値は水中濃度の約1/5~1/10と推定されている。

フェノール樹脂、メラミンユリヤ共縮合樹脂、およびユリヤ樹脂を接着剤とした合板は、接着剤の種類、製造工程などにより、合板より放出されるホルムアルデヒド量に著しい差がある。また合板用接着剤もいろいろ研究され、 α -オレフィン系接着剤や、ホルムアルデヒドの吸収剤を混合した新しい接着剤も開発実用化されている。

最近の問題としては、昭和50年暮から、わさび漬、うに、特殊野菜などの木製容器からホルムアルデヒドの溶出が取り上げられた。当研究室でも大阪中央市場から収去したこれらの箱について厚生省告示第434号(容器包装規格試験)による実験を行った。その結果を表8に示す。現在、食器類の容器包装用合板の規格はないが、上記の試験法の準用は妥当と考えられよう。ホルムアルデヒドの溶出はおそらく建材類の端片を使用したためと推定される。

表 8 食品用木箱のホルムアルデヒド溶出量

試 料	ホルムアルデヒド ($\mu\text{g}/25\text{cm}^2$)
生 う に 箱 {底 面(合板)	25.0
生 う に 箱 {側 面(単板)	検出しない
生 う に 箱 {底 面(単板)	検出しない
生 う に 箱 {側 面(〃)	こ ん 跡
木 の 芽 の 箱 {底 面(単板)	検出しない
木 の 芽 の 箱 {側 面(〃)	こ ん 跡
木 の 芽 の 箱 {底 面(単板)	25.5*
木 の 芽 の 箱 {横側面(合板)	161.0
木 の 芽 の 箱 {縦側面(単板)	15.0
プティトマトの箱 {底 面(合板)	51.0
プティトマトの箱 {横側面(〃)	101.5
プティトマトの箱 {縦側面(〃)	74.0
プティトマトの箱 {底 面(単板)	検出しない
プティトマトの箱 {側 面(〃)	検出しない

浸出条件は 40°C, 1 時間, * 移染によるものと思われる。

8. おわりに

酸素を含んだ最も簡単な有機化合物、ホルムアルデヒドがわれわれをとりまく環境——例えば、食卓の上で、また膚に接し、あるいは大気中で演じた、あるいは演じつつある振舞やその毒性とそれに対する対策を、主として衛生化学の立場から眺めてみた。

この小文がなんらかの参考になれば幸いである。

文 献

- 1) 井本稔, 垣内弘, 黄慶雲, 「ホルムアルデヒド——その化学と応用」, 朝倉書店 (1965).
- 2) 堀口博, 「公害と毒・危険物 有機編」, 三共出版 (1971).
- 3) 池田良雄, 「薬物致死量集」, 南山堂 (1961).
- 4) 柳沢運, 名古屋医学, **80**, 615 (1959).
- 5) 久保田重孝, 石油と石油化学, **3**, 105 (1961).
- 6) 「防災指針 31 ホルマリン」, 日本化学会編, 防災指針 IV-9 (1966); 化学と工業, **15**, 196 (1962).
- 7) 木藤寿正, 山崎美表, 沖田頼四郎, 山口医大産業 医学研究所年報, **15**, 70 (1967).
- 8) 小田切裕, 岩永謙, 漢敏雄, 内科, **25**, 257 (1970).
- 9) 第 9 改正日本薬局方解説書, D-819, 広川書店 (1976).
- 10) T. Nash, *Nature*, **170**, 976 (1952).
- 11) T. Nash, *Biochem. J.*, **55**, 416 (1953).
- 12) 岩見公和, 安本教伝, 満田久輝, 栄養と食糧, **27**, 387 (1974).
- 13) S. Belman, *Anal. Chem. Acta*, **29**, 120 (1963).
- 14) 内山貞夫, 岩尾操, 近藤龍雄, 田辺弘也, 食衛誌, **11**, 249 (1970).
- 15) 宗森信, 島津科学器械ニュース, **16**, 1 (1975).
- 16) 天野慶之, 山田金次郎, 尾道方通, 日水産, **29**, 695, 860 (1963).
- 17) 藤巻昌子, 武見和子, 天野立爾, 川田公平, 川城巖, 食衛誌, **6**, 510 (1965).
- 18) 服部安蔵, 長谷川俊彦, 薬誌, **54**, 1081 (1934); **57**, 928 (1937).
- 19) 矢田光子, 今井田雅示, 小林太郎, 食衛誌, **11**, 171 (1970).
- 20) 森田桂, 化学, **22**, 542 (1967).
- 21) 岩見公和, 安本教伝, 満田久輝, 栄養と食糧, **27**, 393 (1974).

- 22) K. Moehler, G. Denlesky, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **142**, 109 (1970).
- 23) 川城巖, 川田公平, 細貝祐太郎, 天野立爾, 武見和子, 衛生試験, **80**, 78 (1962).
- 24) 小田切美文, 生化学, **29**, 515 (1957).
- 25) 関口忠吉, 米谷武士, 新保政美, 新潟県衛生試験所研究報告, 第66輯 (1953), 第81輯 (1956).
- 26) 川城巖, 岡田太郎, 細貝祐太郎, 衛生試験, **75**, 323 (1957).
- 27) 主婦連合会, 主婦連試験室資料「プラスチック製食器調査結果報告書」(1966).
- 28) 伊藤たみ, 富田俊枝, 新潟県研年報, **I**, 37 (1967).
- 29) 藤居瑛上田工, 佐藤弥代子, 松本茂, 東京都衛研年報, **18**, 163 (1967).
- 30) 和田裕, 渡辺重信, 高橋武夫, 食衛誌, **14**, 219 (1973).
- 31) 堀口佳哉, 谷孝之, 岸美智子, 佐藤修二, 清水久世, 宮原智江子, 小俣国太郎, 和田裕, 医学のあゆみ, **85**, 543 (1973).
- 32) 堀口佳哉, 清水久世, 佐藤修二, 小俣国太郎, 宮原智江子, 岸美智子, 谷孝之, 和田裕, 高橋武夫, 食衛誌, **15**, 440 (1974).
- 33) 谷孝之, 佐藤修二, 土屋久世, 堀口佳哉, 和田裕, 高橋武夫, 食衛誌, **17**, 236 (1976).
- 34) 秋山晃一郎, 秋山明基, 菅井まり子, 渡辺文子, 早船房枝, 和田裕, 宮本泰, 小原寧, 新川隆康, 臨床眼科, **25**, 1435 (1971). 児童に発見された視野狭窄症がユリヤ樹脂製食器から溶出されるホルムアルデヒドに起因するのではないかと疑いを投げけている.
- 35) 山中すみへ, 佐藤ひろみ, 塩平真理子, 武藤美保子, 西村正雄, 食衛誌, **15**, 475 (1974).
- 36) 新田進治, 化学と薬学の教室, **41**, 27 (1973).
- 37) 宮沢香, 新田進治, 五十嵐勉, 衛生化学, **20**, 179 (1974).
- 38) 青山光子, 繊維製品消費科学, **11**, 512 (1970); 公衆衛生, **37**, 682 (1973).
- 39) 吉原武俊, 奥本千代美, 福土真知子, 東京都衛研年報, **24**, 117 (1972).
- 40) 吉原武俊, 奥本千代美, 寺島潔, 長嶋真知子, 遠山逸雄, 西川洋一, 東京都衛研年報, **25**, 103 (1974).
- 41) JIS L, 1041 (1960).
- 42) 日本薬学会編, 「衛生試験法注解」, 金原出版 (1973), p. 559.
- 43) 小嶋茂雄, 大場琢磨, 分析化学, **24**, 294 (1975).
- 44) 厚生省令第34号別表第1 (昭和49年9月26日).
- 45) 農林省農林経済局長, 林野庁長官通達林野産第73号 (昭和47年5月8日).
- 46) 日本合板工業組合連合会, 日本特殊合板工業会, 日本合板検査会, ホルムアルデヒド測定実施に関する協定書 (昭和47年9月27日).

語源ものかたり

インフルエンザ

英語, ドイツ語で Influenza と書いて流行性感冒のことを意味し, 日本でも最近ではインフルエンザで通っている。この語はイタリア語であって (過去にイタリアではげしかったためであろうか), 英語の influence, ドイツ語の Einfluß と同じく「影響」が原意であって, 現在のイタリア語ではこの両者の意味を含む単語として知られている。それでは「何の」影響から出た言葉なのだろうか。主な説としては, 古く迷信的な人びとが伝染病の原因を星の並び方にもとめたことから, つまり星の「影響」から生まれたものとしているのが目につく。

(竹本 喜一)

添付一覧

添付画像はありません

○食品、添加物等の規格基準の一部改正について
(昭和四五年一〇月二日)
(環食第四二九号)
(各都道府県知事・各政令市市長あて厚生省環境衛生局長通知)

昭和四十五年九月十一日厚生省告示第三百三十一号をもつて、食品、添加物等の規格基準(昭和三十四年十二月厚生省告示第三百七十号)の一部が別紙のとおり改正されたので通知する。
今回の改正は、しいたけ等の一部の食品中にはホルムアルデヒドを自然に含むものがあるが、特に人の健康を害うおそれがないと思料され、かつ、これらについて画一的に規制することは必ずしも適当でないと判断されたため、ホルムアルデヒドの規制に関する規定を削除したものである。しかしながら、食品衛生法第六条の規定もこれにあり、食品にホルムアルデヒドを添加することが許されたものでないことは勿論今後、添加物として指定される可能性は全くないものであるから十分のご配慮ありたく念のため申し添える。

別紙 略

添付一覧

添付画像はありません

○食品、添加物等の規格基準の一部改正について

(昭和四五年一〇月二日)

(環食第四二九号の二各都道府県衛生主管部(局)長・各政令市衛生主管部(局)長
あて厚生省環境衛生局食品衛生課長通知)

昭和四十五年九月十一日厚生省告示第三百三十一号をもつて、食品、添加物等の規格基準の一部が別紙のとおり改正され、別途、環境衛生局長より各都道府県知事及び各政令市長あて通知されたところであるが、改正点等は左記のとおりであるからご了知の上、遺憾のないようご指導ありたい。

記

1 改正点

食品、添加物等の規格基準の第一 食品の部のA 食品一般の成分規格の一(食品中のホルムアルデヒドに関する規定)が削除されたこと。

2 改正の経緯

- (1) 昭和四十三年十一月しいたけ中のホルムアルデヒドについて大阪府より報告があり、国立衛生試験所等において天然産のしいたけを含め、広くしいたけ等第一次産品たる食品について調査研究を行なつたところ、しいたけ等一部の食品には自然に含まれる成分としてホルムアルデヒドが存在することが判明し、食品衛生調査会(普通食品・毒性合同部会)に意見を求めたところ特に、人の健康を害うおそれがあるとは思料されない旨の意見であつたこと。
- (2) 一般にホルムアルデヒドは化学的合成によつて得られるが化学的合成品たる添加物は食品衛生法第六条の規定による厚生大臣の指定がなされなければ食品に用いることができないこととされており、ホルムアルデヒドは厚生大臣の指定がなされていないので添加物として用いることはできないこと。
- (3) ホルムアルデヒドは食品衛生法第四条第二号にいう有毒又は有害な物質に該当し、添加物として用いられた場合以外の場合であつても排除されているが、自然に含まれるものは、その程度又は処理により、人の健康を害うおそれがない場合は同号ただし書の適用において解除され得ることとされており、しいたけ等一部の食品に自然に含まれるホルムアルデヒドについては、この解除要件に該当し、かつ、近時の環境汚染等に由来するものでもないので、食品衛生法第七条第一項の規定に基づき、画一的に規制することはこの場合、必ずしも適當ではないと判断されたこと。

別紙 略

○厚生省告示第三百三十号
農事法（昭和三十五年法律第四十五号）第四十九条第一項の規定に基づき、昭和三十六年二月厚生省告示第十七号（農事法第四十九号第一項の規定に基づき農産物を指定する等の件）の一部を次のように改正する。

昭和四十五年九月十一日

厚生大臣 内田 常雄

第一号中(148)を(150)とし、(27)から(147)までを二頁ずつ繰り下げ、(25)を(28)とし、同目の前に次の一目を加える。

(27) オキシペルテン

第一号中(25)を(26)とし、(10)から(24)までを二頁ずつ繰り下げ、(9)の次に次の一目を加える。

(10) アルブレノロール

○厚生省告示第三百三十一号

食品衛生法（昭和二十二年法律第二百三十三号）第七十条第一項の規定に基づき、食品、添加物等の規格基準（昭和三十四年十二月厚生省告示第三百七十号）の一部を次のように改正する。

昭和四十五年九月十一日

厚生大臣 内田 常雄

第1 食品の部A 食品一般の成分規格の項中1を削り、2を1とする。

○農林省告示第千三百七十六号

農業機械化促進法（昭和二十八年法律第二百九十五号）第八條の二第一項の規定により、農業機械化研究會から昭和四十四年度において実施した農機具の型式検査に合格した動力散布機（音負型）の型式について次のとおり報告があつたので、同条第二項の規定に基づき公布する。

昭和四十五年九月十一日

農林大臣 森下 忠雄

一 農機具の型式名、合格番号及び依頼者の名称

農機具の型式名

合格番号

依頼者の名称

動力散布機（音負型）

有光式SMD-30

七〇〇一三

有光農機株式会社

有光式SMD-35

七〇〇一四

有光農機株式会社

有光式SMD-8型

七〇〇一五

有光農機株式会社

ガス式FDM-10型

七〇〇一六

富士自動車株式会社

ガス式FDM-10型

七〇〇一七

共立農機株式会社

共立式DM-8型

七〇〇一八

久保田工業株式会社

共立式DM-10型

七〇〇一九

久保田工業株式会社

共立式DM-10型

七〇〇二〇

久保田工業株式会社

共立式DM-10型

七〇〇二一

久保田工業株式会社

共立式DM-10型

七〇〇二二

久保田工業株式会社

共立式DM-10型

七〇〇二三

久保田工業株式会社

共立式DM-10型

七〇〇二四

久保田工業株式会社

共立式DM-10型

七〇〇二五

久保田工業株式会社

共立式DM-10型

七〇〇二六

久保田工業株式会社

二 検査成績の概要

備考

検査成績の概要については、農林省農政局肥料検査部、都道府県庁、地方農政局及び農業機械化研究所において調査に供する。

○通商産業省告示第五百五十二号

中小企業近代化促進法（昭和三十八年法律第六十四号）第四十条第一項の規定に基づき、昭和四十五年年度における（「チューブマッフル」のものを除く。）または「チューブマッフル」の製造業の中小企業近代化実施計画を定めたので、同条第二項の規定に基づき、その要旨を告示する。

昭和四十五年九月十一日

通商産業大臣 宮澤 喜一

昭和四十五年年度における（「チューブマッフル」のものを除く。）または「チューブマッフル」の製造業の中小企業近代化実施計画の要旨

一 昭和四十五年年度における製品の品質は、輸出向け製品にあつては輸出検査法（昭和三十二年法律第九十七号）に基づき検査の合格率を別表第一に掲げるとおり引き上げ、内銷向け製品にあつては輸出向け製品に準じてその検査の合格率を別表第一に掲げるとおり引き上げ、内銷向け製品にあつては製品の生産量に對し、引き上げおよびセールのあつては二パーセント以上引き上げるよう努め、その他の引き上げおよびセールのあつては同水準に抑留するものとする。

二 昭和四十五年年度における生産費は、昭和四十四年度末における製造業と同一の品質を有する製品の生産費に對し、引き上げおよびセールのあつては二パーセント以上引き上げるよう努め、その他の引き上げおよびセールのあつては同水準に抑留するものとする。

三 昭和四十五年年度における生産および輸出の目標は、別表第二に掲げるとおりとする。

四 昭和四十五年年度において設置すべき設備の種類、数量および金額は、別表第三に掲げるとおりとする。

五 別表第三に掲げる設備の設置に要する資金の額は、六億六千六百万円およびその附帯工事に相當する額の合計額とする。

六 経営管理の合理化を図るため、主要産地において経営合理化委員会を開催するものとする。

七 仕上げ工程（「採取、包装」の簡略化のため、商品規格の統一について引き上げ検査するものとする。

八 技術および技術の向上を図るため、国公立試験研究機関の積極的な活用を図るとともに、関連業界と協力して技術の向上を図るため、協同組合、協業組合等の組織を活用して産地の特性に應じた共同事業を合理的かつ積極的に推進するものとする。特にさだにについては、まけ糸の一貫生産または共同生産を行うものとする。

九 競争および取引の正常化を図るため、現行の規則、規程等の遵守助行の徹底を図るとともに、関連業界との協議機関を活用して代金決済における不合理性の是正または不為取引、取引等不健全な取引の改善に努めるものとする。また、輸出向けゴムひもについては品質および出荷数量の制限等を撤廃実施するものとする。

十 需要の増進のため、海外市場調査団を派遣するとともに、日本貿易振興会を通じて海外市場の消費動向を的確に把握し、これに即した生産および輸出体制の整備に努め、さらに海外見本市等に参加するものとする。

別表第一

品 種

ゴムひも

くつひも

その他のゴムひも

その他

ゴムひも

くつひも

その他のゴムひも

その他

ゴムひも

くつひも

その他のゴムひも

その他

ゴムひも

くつひも

その他のゴムひも

その他

ゴムひも

くつひも

（単位 パーセント）
検査合格率
九七・五
九七・〇
九八・〇
九八・〇
九八・〇
九八・〇

11

◎厚生省告示第三百七十号

食品衛生法（昭和二十二年法律第二百三十三号）第七条第一項及び第十条の規定に基き、食塩、添加物等の規格基準を次のように定め、食塩、添加物、器具及び容器包装の規格及び基準（昭和二十三年七月厚生省告示第五十四号）、以下「旧規格基準」といふ。及び食品衛生試験法（昭和二十三年七月厚生省告示第五十六号）は、廃止する。ただし、添加物のうちこの告示により定められた成分規格が旧規格基準に定められた成分規格と異なるもの、成分規格、第2 添加物の都のE 各条の項の「イソチオシアナ酸アシル」、「エチルパニリン」、「ゲイ皮アルデヒド」、「シトラール」、「パニリン」、「ベンジルアルコール」、「ベンズアルデヒド」、「d-メントール」、「d-メントール」、「タルク」、「亜硫酸水素ナトリウム液」、「カルシウムエロール」、「コレカルシウムエロール」、「パントテン酸カルシウム」、「パントテン酸カルシウム」、「ピリドキシン塩酸塩」及び「酢酸」の成分規格並びに「カルシウムエロール」及び「ピリドキシンエロール」の保存基準については、昭和三十五年三月三十一日まででは、なお従前の例によることができるとし、旧規格基準の一 食品の総の清涼飲料水の項の「清涼飲料水の製造」基準の例のただし書又は同項の例の規定により、清涼飲料水の容器包装又は殺菌方法につき、厚生大臣の承認を受けたものの容器包装又は殺菌については、昭和三十五年三月三十一日まででは、なお従前の当該容器包装又は当該殺菌方法によることができるとする。

昭和二十四年十二月二十八日

厚生大臣 渡邊 良夫

第一輯

人 造 品 一 體 の 成 分 報 告

1. 炭素は、ホルムアルデヒドの放出されるものであるであつてはならない。この場合のホルムアルデヒドの放出の削減法はつきのとおりとする。

(1) 媒体の環境および資料の調査

液体は液状の場合には、液体 100 ml を内容物約 300 ml のガラスフラスコにとり、20% リン酸水溶液 5 ml を加え、炭酸の小気泡を発生し、石綿粉を塗料上に加熱し、5 分間約 5 ml 留出する速度で蒸留し、留液 20 ml (アルコールを含有する液体の場合は、初めの留液 20 ml をすて、のちにえられる留液 20 ml) につき試験を行う。

シロツブ状の場合または脂肪頸の場合には、検体50gをとり、蒸留水100 mlを加え、液状試体の場合と同様に処理して留液20 mlをえて、これにつき試験を行う。

固形の懸合には、投料を精ぬききざみ、その30gをガラスフラスコにとつて蒸留水100mm

[illegible]

2. 莊子與孟子

1. 留液 5 ml に新たに秤量した 1% 塩酸アミノルビトリン溶液 0.5 ml を加えてよく振り混ぜ、1% ニトロホルズジフナトリウム溶液 2 滴を加え、よく混和した後 0.5% 水酸化ナトリウム溶液 3 滴を加える (リキニ反応)。

2. 置液 1.5 ml に蒸留水 1 ml および明白熱減減 5 ml を加え、これを沸騰水浴中で 5 分間加熱し、なだちに冷却する（明白熱反応）。

東京で青色きたはらん色を黒し、かつ、服自銀区店で紫色を思するものはホルム

ルテトト合有1.7.602認ある。

報告試液液 生鶏卵白10gに蒸留水40 mlを加え、よく攪り混ぜてえた溶液を2%硝酸液20 ml中に徐々に混和した後、攪拌筒30~35°に加熱し、これをろ過し、このろ液を30%硝酸液55 ml中に加え混ぜながら中和し、つぎに新たに作製した0.5%塩化第二鉄溶液0.75 mlを加えて作製する。

2 食品は

精製業に従事する船舶により採取された魚類であつて魚肉なり製品の原料であるものにおける薬事法（昭和22年法律第177号）第32条第1項の規定に基く抗生物質製剤の添加（昭和27年厚生省告示第29号）に適合するクロルブトラサイクロリブ以下については、この限りでない。

B 食品一般の製造および調製基準

1. 生乳または生山羊乳を使用して食品を製造する場合は、その食品の製造工程において、生乳または生山羊乳を 62℃ で部分加熱殺菌するか、またはこれと同等以上の殺菌効果を有する方法で加熱殺菌しなければならない。

食糧に蒸しまたは食品の調理に使用する乳は、牛乳、特別牛乳、濃縮牛乳、脱脂乳または加工乳でなければならない。

● 食糧一割の供出基準

1 炊食の用に供する米鹽以外の米鹽を直接投棄させることにより食品を汚染する場合は、大腸菌群（*Shigella*）陰性の糞便検出の基準であつて、糞便を分解して、酸とガスを生ずるすべての菌類、気性または還元性気性の菌をいう。以下同じ。）が陰性である米鹽を用いなければならない。この場合の大腸菌群検出の検査法はつぎのとおりとする。

(1) 校体の採取および試料の調整

換体を、減圧蒸留水でよく洗じようし、減留した容器にいれ、室温または40°以下の温湯中でよく攪り動かしながら全部溶解させた後、ただちにこの溶解水の原液、10倍液、100倍液および0.001倍液を作る。

圖 大腸菌試驗法

1. 測定試験 原液の 10 ml および 1 ml, ならびに 10 倍液、100 倍液および 1,000 倍液の各 1 ml を試料とし、それぞれ発酵管にいれる。発酵管はダーラム管またはミヌ管で、これに加えるブイヨンは、 H_2O ・ Ca^{++} ・ Mg^{++} ・加乳糖ブイヨンをし、これは少くとも試料量の 2 倍となるような濃度に調整する。

発芽管を 25~31° で 24 時間 (前後 2 時間の余裕を認める) 培養した後ガス発生をみないときは、さらに培養を続けて 48 時間 (前後 3 時間の余裕を認める) まで観察する。

この場合ガスの発生をみないものは推定弱酸性で、ガスの発生をみただけのものは推定弱酸性性（大腸菌弱酸性性）である。

2. 確定試験 非定試験開始後の場合に、これを行う。

遠藤培養基、E-M-B・培養基またはB-G-L-B・培養基を用いる。

確定領域でカスを発生した発酵管をとり、これが多数ある場合は、そのうちの最大値を採取のものとし、この1白金耳を遠隔培養基またはH・M・R・培養基に傾斜培養して、翌

立した果株を発生せしめるか、または B・G・L・B・発芽槽に移植し、培養する。24時間後選液培養または B・M・B・培養液において定型的果株発生があらば確定試験陽性株(大野苗圃陽性)とし、非定型的果株の発生した場合は完全試験を行う。

$B \cdot G \cdot L \cdot B$ 配座管で4個の開口内にガスを発生があれば、確定試験管座(大崎直樹博士)とする。ただし、塔壁の色調が白つ色になったときは完全試験を行う。

はE・M・B・培養基に移してからつぎの操作を行う。