資料４－３

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

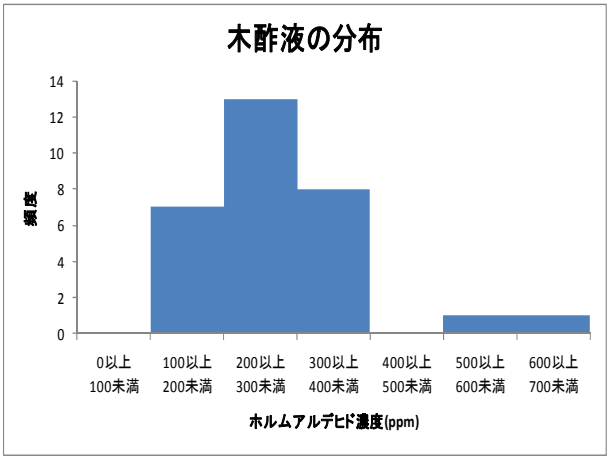
今回、関係団体から提案があったホルムアルデヒド低減化のための製造方法は以下のとおり。

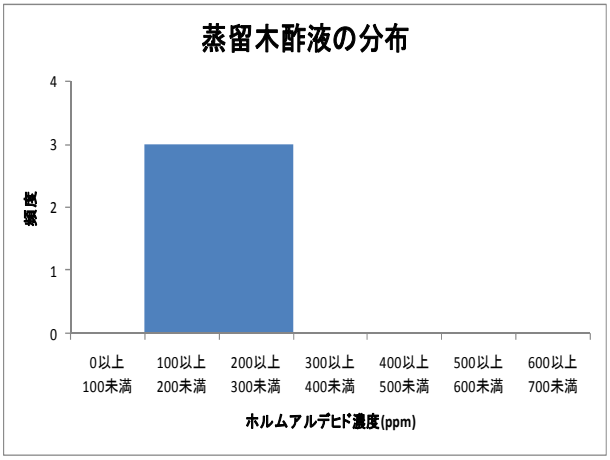
「特定防除資材として指定される木酢液、竹酢液とは、住宅・家具等の廃材でなく、殺虫消毒や防腐処理されていない木質原料を炭化し、排煙口の温度が 80℃以上 150℃未満で排出される排煙を冷却し、得られた液体を 90 日以上静置した後、上層の軽質油と下層の沈降タールを除去した中層部分の精製した液体とする。」

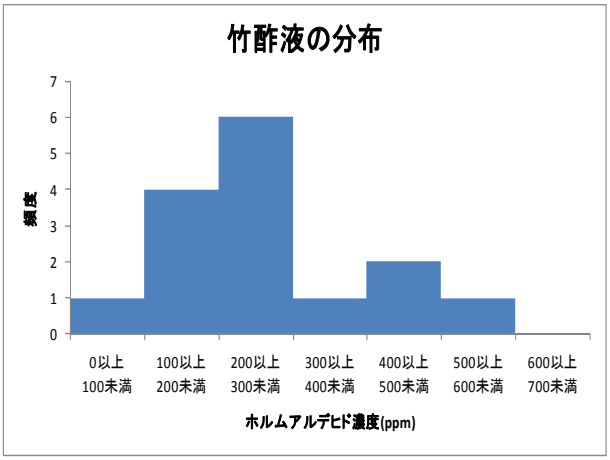
（第６回合同会合提出資料から新たにアンダーライン部分を追加）

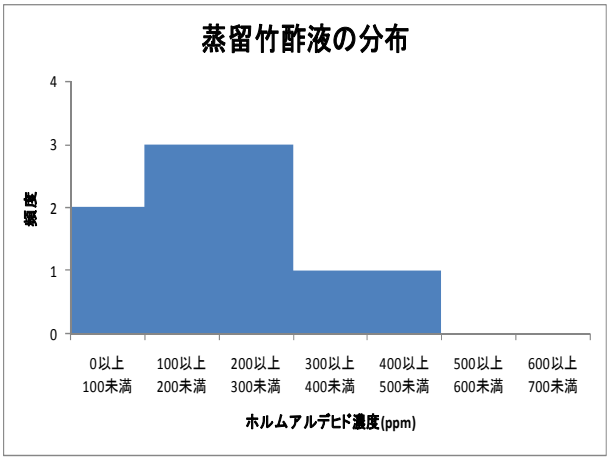
上記製造方法に基づき製造された木酢液 61 サンプル（木竹酢液認証協議会の認証を受けた業者が製造した市販品）のホルムアルデヒド含有量（詳細は別紙１Table2、別紙２）

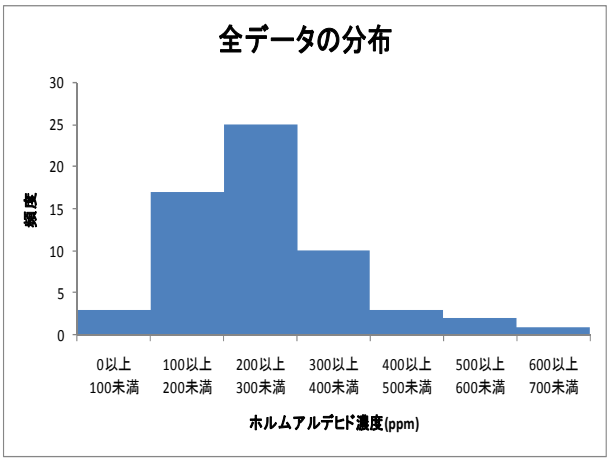
種類	木酢液	蒸留木酢液	竹酢液	蒸留竹酢液	全データ
データ数	30	6	15	10	61
平均	274.5ppm	213.3ppm	260.4ppm	219.1ppm	255.9ppm
標準偏差	112.4	66.5	135.2	123.3	116.7
変動係数	41%	31%	52%	56%	46%
最大値	602.4ppm	278.0ppm	501.5ppm	476.0ppm	602.4ppm
最小値	107.4ppm	116.8ppm	79.6ppm	89.1ppm	79.6ppm


木酢液の分布
頻度
14
12
10
8
6
4
2
0
0以上 100未満
100以上 200未満
200以上 300未満
300以上 400未満
400以上 500未満
500以上 600未満
600以上 700未満
ホルムアルデヒド濃度(ppm)


蒸留木酢液の分布
頻度
4
3
2
1
0
0以上 100未満
100以上 200未満
200以上 300未満
300以上 400未満
400以上 500未満
500以上 600未満
600以上 700未満
ホルムアルデヒド濃度(ppm)


竹酢液の分布
頻度
7
6
5
4
3
2
1
0
0以上 100未満
100以上 200未満
200以上 300未満
300以上 400未満
400以上 500未満
500以上 600未満
600以上 700未満
ホルムアルデヒド濃度(ppm)


蒸留竹酢液の分布
頻度
4
3
2
1
0
0以上 100未満
100以上 200未満
200以上 300未満
300以上 400未満
400以上 500未満
500以上 600未満
600以上 700未満
ホルムアルデヒド濃度(ppm)


全データの分布
頻度
30
25
20
15
10
5
0
0以上 100未満
100以上 200未満
200以上 300未満
300以上 400未満
400以上 500未満
500以上 600未満
600以上 700未満
ホルムアルデヒド濃度(ppm)

＜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）。

参考

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るべき（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（コールタール、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。

参　考

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
ﾍﾞｲﾂｶﾞ・ｽｷﾞ・ﾋﾉｷ木酢液 （排煙口温度指定）	3000ppm	―	（Ames試験） 平成15年実施	―	―
ﾍﾞｲﾂｶﾞ・ｽｷﾞ・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

別　紙　1

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、これらの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、焼却炉を用い、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、精留木酢液：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Table1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(H_3PO_4)、過塩素酸($HClO_4$)）、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。

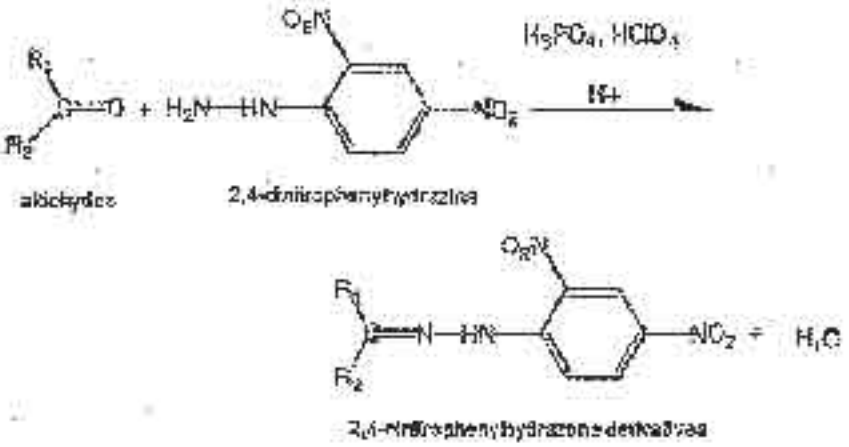


Fig.1　アルデヒド類のDNPH誘導体化反応

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_3CN/H_2O=60/40(v/v)、B:CH_3CN/H_2O=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。

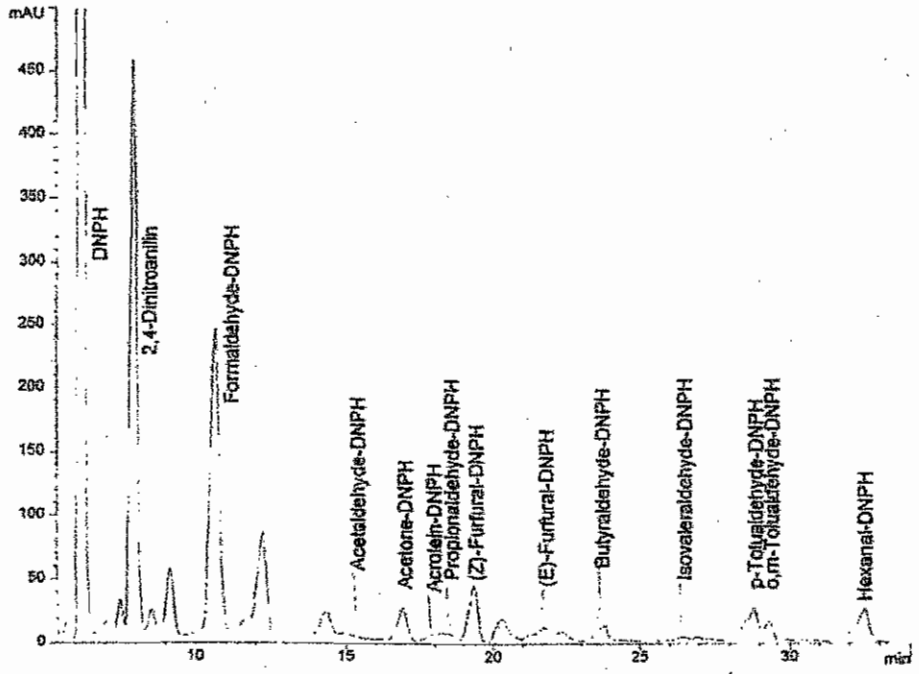


Fig.2 木酢液Aの DNPH反応溶液の HPLCクロマトグラム
(20%リン酸添加、80℃、2分処理)

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。

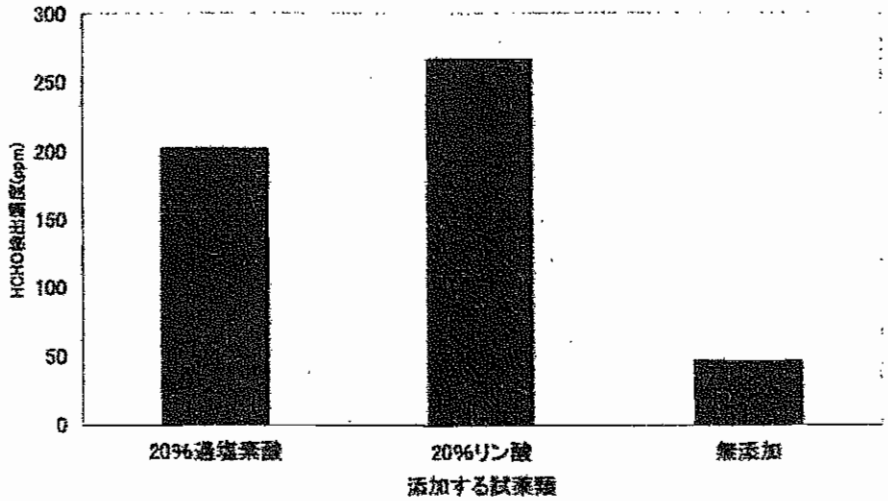


Fig. 3 酸の添加効果
(試料：竹酢液A、80℃、2分処理)

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。

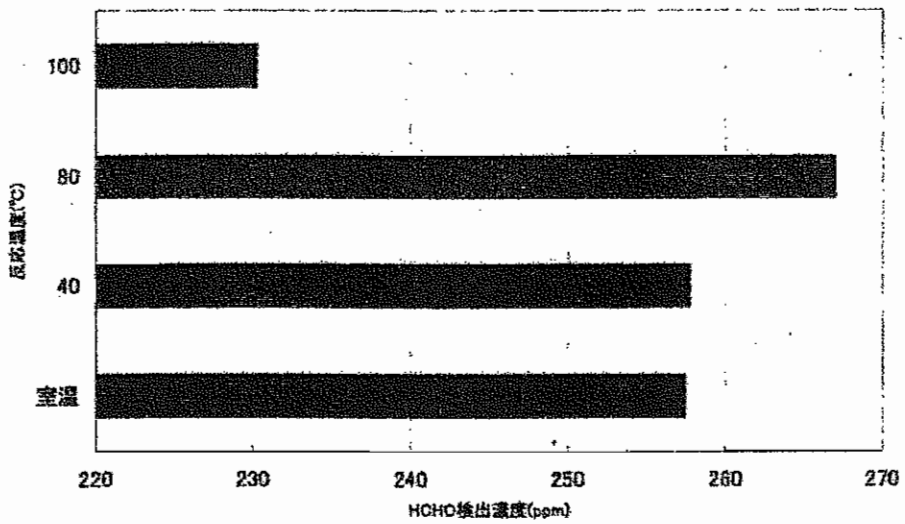


Fig. 4 DNPH誘導体化反応温度
(試料：竹酢液A、20%リン酸添加)

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, isovaleraldehyd, 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。

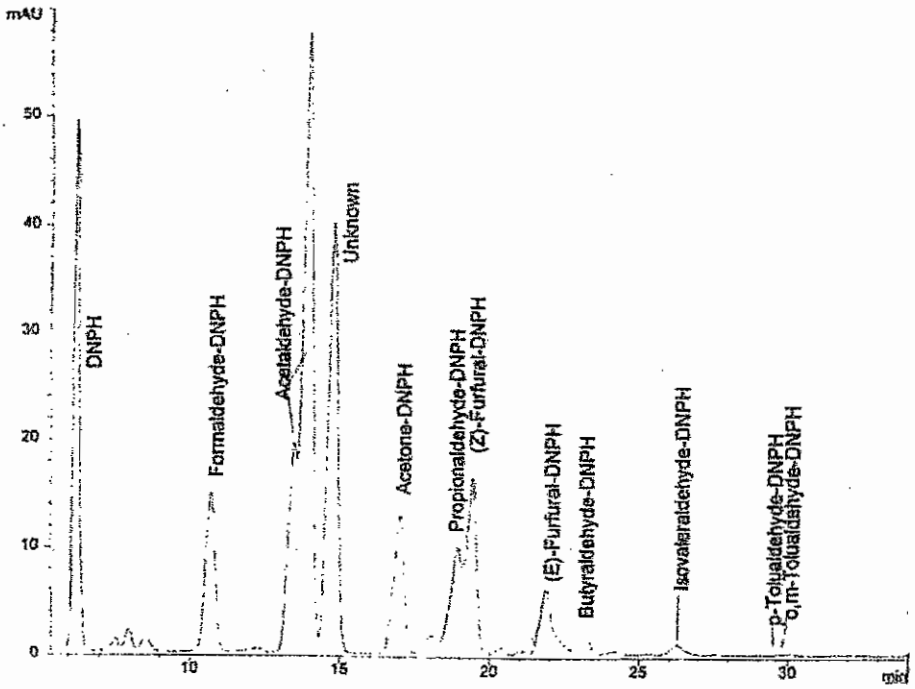


Fig. 5 木酢液 A から放散するアルデヒド類

参考文献

1) 農業資材審議会農薬分科会資料 http://www.maff.go.jp/nouyaku/tokutei.htm

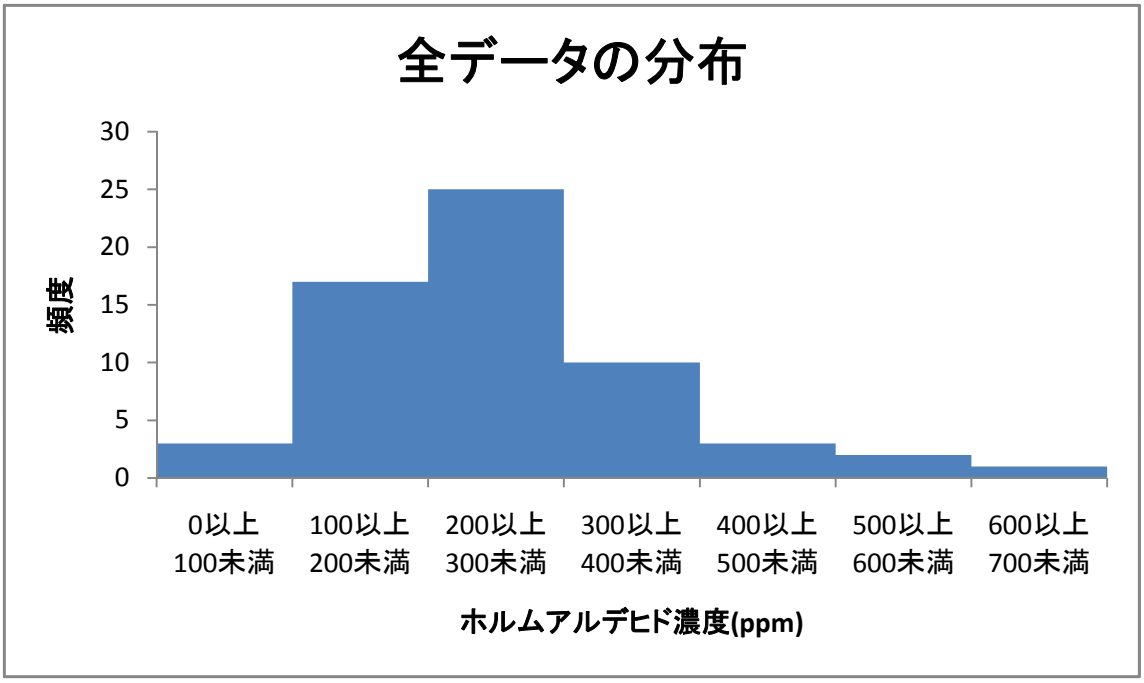
2) EPA METHODS 8315A

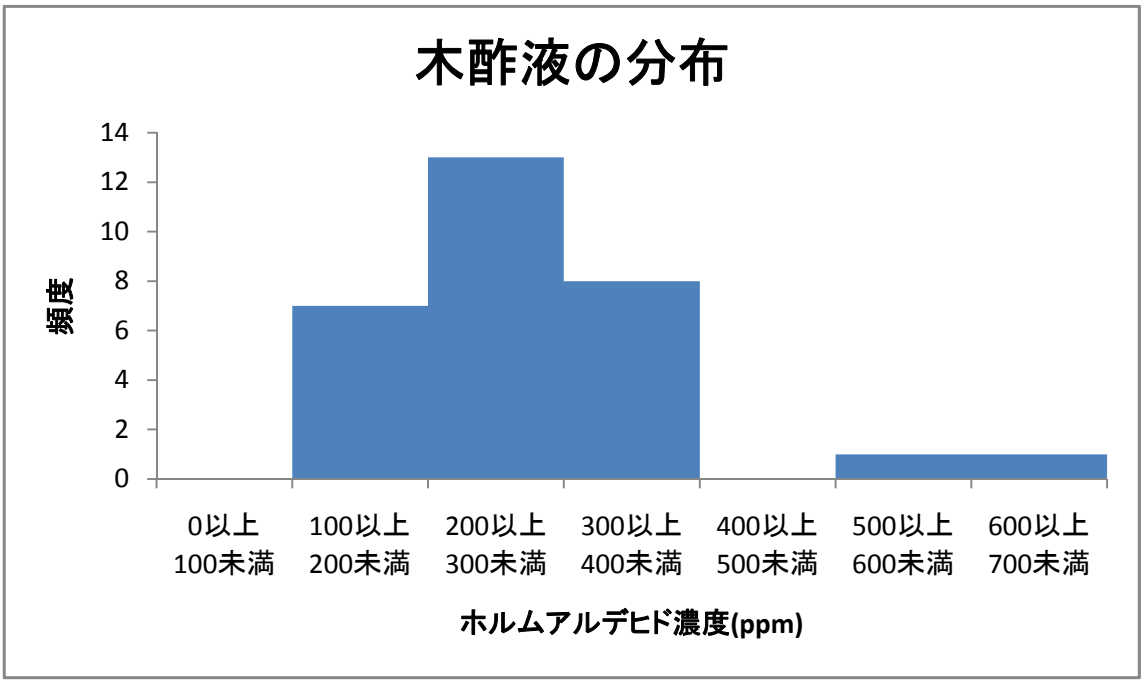
3) Uchiyama, S., Matsushima, E., et al., (2004), *Anal. Chem.*, **76**, 5849-5854

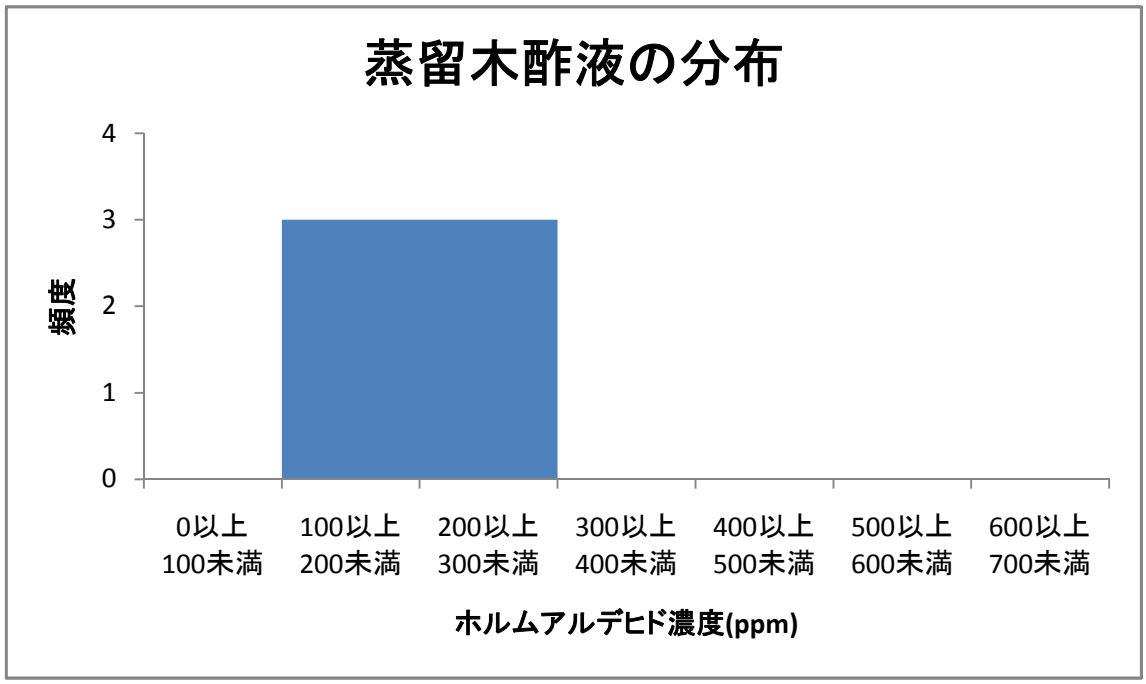
別紙2
（別紙1 P32 Table2の補足）

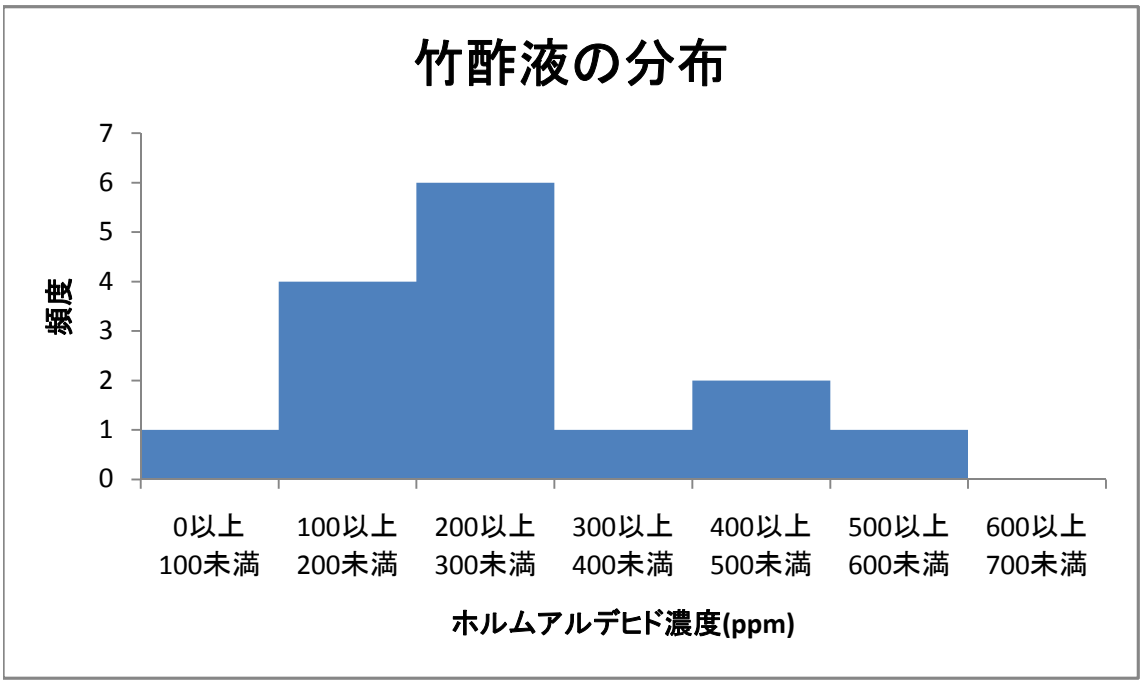
市販木酢液、竹酢液中から検出されたホルムアルデヒド濃度の分布

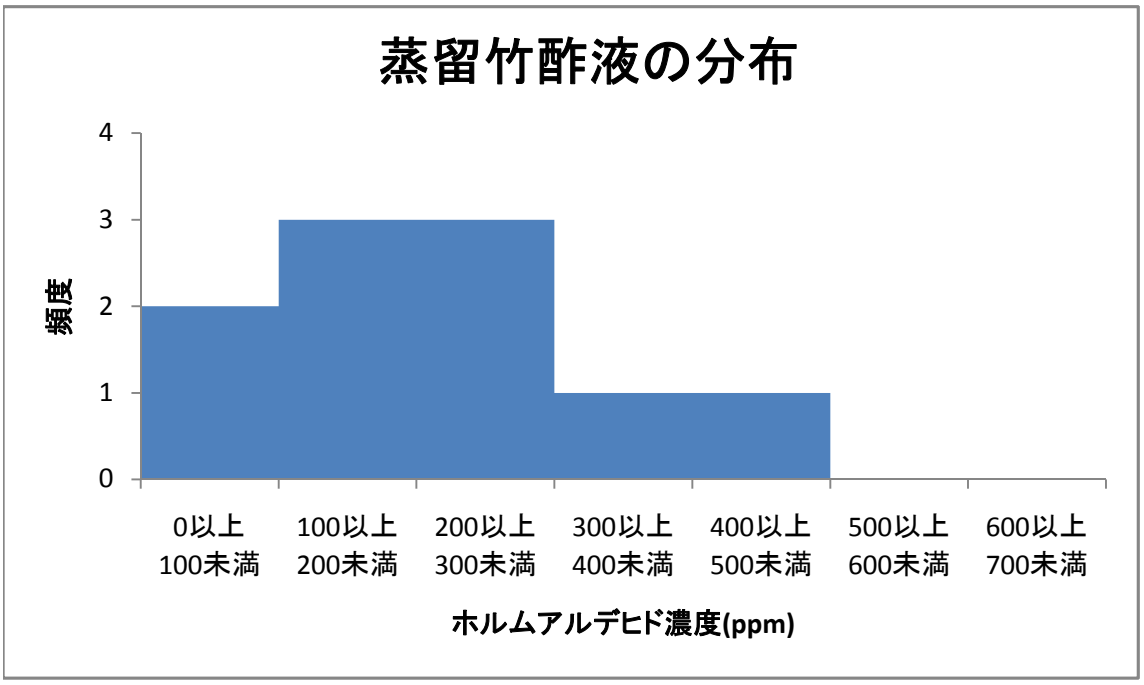
種類	木酢液	蒸留木酢液	竹酢液	蒸留竹酢液	全データ
データ数	30	6	15	10	61
平均	274.5ppm	213.3ppm	260.4ppm	219.1ppm	255.9ppm
標準偏差	112.4	66.5	135.2	123.3	116.7
変動係数	41%	31%	52%	56%	46%
最大値	602.4ppm	278.0ppm	501.5ppm	476.0ppm	602.4ppm
最小値	107.4ppm	116.8ppm	79.6ppm	89.1ppm	79.6ppm






蒸留木酢液の分布
4
3
2
1
0
頻度
0以上
100未満
100以上
200未満
200以上
300未満
300以上
400未満
400以上
500未満
500以上
600未満
600以上
700未満
ホルムアルデヒド濃度(ppm)


竹酢液の分布
7
6
5
4
3
2
1
0
頻度
0以上
100未満
100以上
200未満
200以上
300未満
300以上
400未満
400以上
500未満
500以上
600未満
600以上
700未満
ホルムアルデヒド濃度(ppm)


蒸留竹酢液の分布
4
3
2
1
0
頻度
0以上
100未満
100以上
200未満
200以上
300未満
300以上
400未満
400以上
500未満
500以上
600未満
600以上
700未満
ホルムアルデヒド濃度(ppm)

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)				

木竹酢液中のホルムアルデヒド濃度の分析について

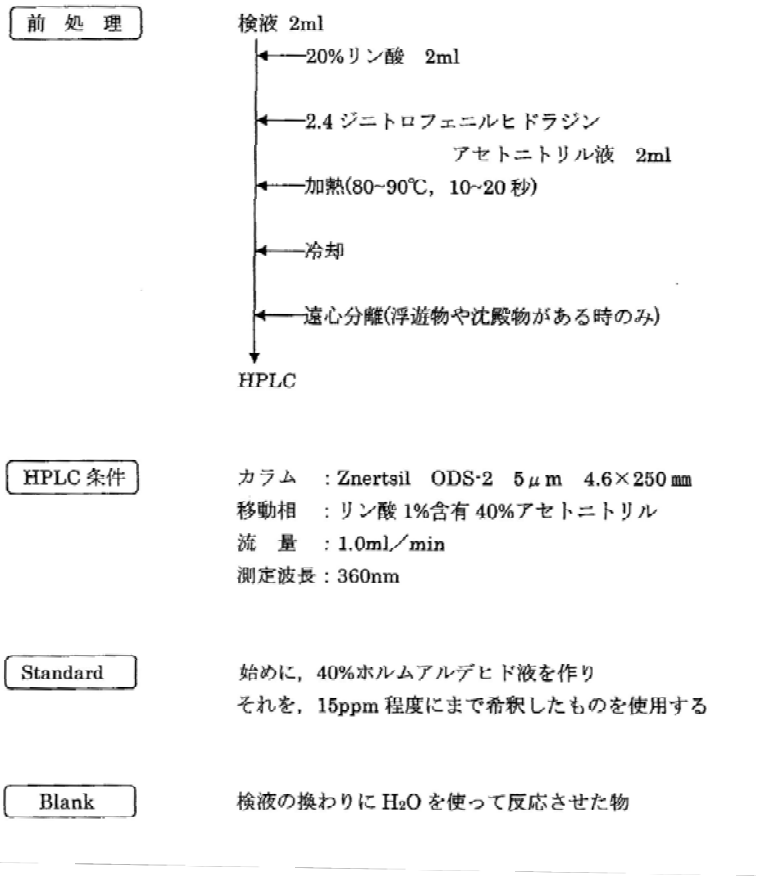
1.　分析方法

アルデヒド類の分析については、2,4−ジニトロフェニルヒドラジン誘導体により発色させ、液体クロマトグラフィーとUV検出器で測定する方法が知られている。

木竹酢液中のホルムアルデヒドについても、その方法を用いて分析を行った。

検液に、2,4−ジニトロフェニルヒドラジンを添加し発色させ、液体クロマトグラフィーを用いて分析した。

検出器はUV検出器を用い、測定波長360nmで測定した。



2.　添加回収試験

分析の妥当性を検討するため、添加回収試験を行った。

木酢液中のホルムアルデヒド濃度が450ppmになるよう調整した検液に、2,4−ジニトロフェニルヒドラジンを添加し発色させ、液体クロマトグラフィーを用いて分析した。

検出器は、UV検出器を用い、測定波長360nmで測定した。

	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

化消 除 法

昭和54年3月の消防法の改正により、合成樹脂と同じ消防法の規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。

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危険物第1次性の物に該当する。

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(IP 3302)クラス3.1等級Ⅰ、IL 航空 ICAO/IATAクラス3等級Ⅰ PAT 352 CAO305

危規則 第3条危険物告示別表第5引火性液体(ジエーテル類)。

危政令 施行規則第1条危険物号(特殊引火物)。

危則法 施行規則第2条危険等級(引火点21℃以上23℃未満のもの) IMDG(IP 3302)クラス3.2等級Ⅱ、IL ICAO/IATAクラス3等級Ⅱ PAT305 352 CAO307

危規則 第3条危険物告示別表第5引火性液体(ケトン類)(ニトロ下以上等級Ⅱ、Ⅲ)。

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一等級2)。

船舶法 施行規則第12条危険物(引火性液体類)

医薬毒劇 1336(接着剤、引火点が23℃以上65℃未満のもの) IMDG(3.3302)クラス3.3等級Ⅲ ICAO/IATAクラス3等級Ⅲ PAT303 305 CAO310

危規則 第3条危険物告示別表第5引火性液体類(ニトロ下以上等級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)。

船舶法 施行規則第12条危険物(引火性液体類)

第25類―接 着 剤

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3506.9、010(3506.91−000)

【用 途】 広く各種接着剤

【製 造】 ユリア樹脂系接着剤は合成接着剤の生産量のうち約25%を占める、もとで合板用の接着剤である。価格が安く、木の色地が少ないうえに、天然ゴムに比べて耐水性がよい。また生産が簡単で、作業もよい。

【荷 姿】 缶(20kg)、ドラム缶(200kg)

【性 状】 ユリア、ホルムアルデヒド、ポリビニルアルコールなどを原料として、pH 8〜9で縮合させると、無色透明なシロップ状のものができる。これを真空脱水し、樹脂分を60%くらいにしたものを製品といい、40〜50%の固形分を含む低粘度のものは未硬化樹脂である。

【使 方】 接着には増量剤として、小麦粉などを少量の接着剤で練り、残りの樹脂、水を添加して未硬化樹脂とする。次に硬化剤をとかし、均一に分散するまでかく拌する。室温硬化するが、加圧圧力は5〜7kg/cm²で圧締条件は20℃、4〜12時間以上である。

熱硬化の場合は硬化剤と、増量剤として小麦粉、木粉、塩メラミン、硬化剤として塩化アンモニウムを配合して使用する。圧締条件は、合板110〜120℃、パーティクルボードは150℃で、1〜2分間である。最近はノータッチ法として、ポリビニルアルコールなどを添加して、粘度を向上させ、塗布量を少な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 6921 95

【用 途】 コ、三層合板、パーティクルボード、各種木工用

【製造業者】 三井化学、住友バークライト、大日本インキ化学、アイカ工業、大成新薬、松波化学、ネオコーポレーション、積水化学、日本合成

【生 産】 9年 90,840t

【価 格】 10kg当り kg当 (80円、塗布量0.3kg/m²)230〜250円

メラミン樹脂系接着剤

Melamine resin adhesives

輸出(入)統計品目 水溶用に包装したもの(正味1kg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】 メラミン樹脂接着剤はメラミンに対しホルムアルデヒド2.5〜3倍を反応させ、pHを8〜9にして溶解して得たシロップ状の水溶液である。しかし、これは室温放置している間に縮合化、ゲル化が進行しやすいので、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ＪＩＳ 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　日本化成

【生　産】　9年　104,050ｔ

【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1kg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、圧締時間は2～10分間である。

【規　格】　フェノール樹脂木材接着剤ＪＩＳ Ｋ 6802-95

【用　途】　特類、Ⅰ類合板、木工製品、金属接着

【製造業者】　住友デュレズ　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　ホーネンコーポレーション

【生　産】　9年　23,757ｔ(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1kg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；クラタック系接着剤

【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】　イソプレンゴム生産の際の副産物である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(ＪＡＩ-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

別　紙　4

第8会合同会合提出資料

食品中に存在するホルムアルデヒドについて

(昭和56年度食品衛生調査研究)

国立衛生試験所食品部
内山　充，近藤能雄

本試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ンオキサイドの含量については詳しい研究[15),47),61)]があり，トリメチルアミンオキサイドの酵素分解[63)]あるいは還元剤[13),15),40),54)]の作用など[82)]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ン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族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，かなりの範囲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標品と非酵素標品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[82)]．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[20),38)]もある．

ホルムアルデヒド含量が高いしいたけについては生成機構の解明が行われ，リンチン酸からしいたけ香気成分レンテ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スルホキシドリアーゼ様酵素の活性が検討され，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[44)]．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．

ホルムアルデヒドに細胞原形質の蛋白を凝固または変性させ，すべての細胞酵素を抑止，死滅させる作用があるために殺菌剤[83)]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28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う恐れがない」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) (Gadus macrocephalus)		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	〃	〃 オリュ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	〃	〃 オリュ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，氷ずめ
〃	51	〃	〃 〃
〃	61	〃	〃 塩釜で購入，氷づめ
〃	100	〃	〃 捕獲海域不明，塩干品
〃	25	〃	〃 オリュ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 (Argentina semifasciata)
(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ケ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プ酸法(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
	204	〃	〃 *除蛋白液を蒸留して定量したもの
	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ケ月	20	〃	〃
〃 5ケ月	13	〃	〃
〃 6ケ月	9	〃	〃
〃 3ケ月	34	〃	〃
〃 5ケ月	20	〃	〃
〃 6ケ月	20	〃	〃
たら(背肉)		〃	(25)まだら
−20° 冷凍保存			
〃 3ケ月	48	〃	〃
〃 5ケ月	25	〃	〃
〃 3ケ月	94	〃	〃
〃 5ケ月	42	〃	〃
〃 3ケ月	99	〃	〃
〃 5ケ月	103	〃	〃
たら(背肉)			(25)まだら
−20° 5ケ月保存後	20.4	〃	〃

	ppm	分　析　法	文　献　ほ　か
続いて −5°			
たら 2週間保存	23.2	TCA処理，アセチルアセトン法	(25)まだら
たら 3週間	32.4	〃	〃
たら 4週間	144.0	〃	〃
たら 5週間	68.2	〃	〃
−20° 5ヶ月保存後	25.4	〃	〃
続いて −5°			
〃 2週間保存	42.4	〃	〃
〃 3週間	62.4	〃	〃
〃 4週間	103.0	〃	〃
〃 5週間	26.4	〃	〃
たら		蒸留法，クロモトロプ酸法	(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 (Gadus macrocephalus) −26° 保存		TCA 処理 3-Methyl-2-benzothiazolone hydrazone(MBTH)法	(11)まだら
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，防水フィルム包装)			
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，防水フィルム包装)			
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 1〜4° 保存		TCA処理，アセチルアセトン法	(50)まだら 新潟沖で捕獲，−30° で2ヶ月貯蔵したもの
0日	3.3	〃	〃
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日後初期腐敗
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
(睾丸)	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ケ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	〃	〃
(睾丸)	36	〃	〃 spent
すけとう	123	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
	130*	〃	〃 *除蛋白液を蒸留して定量したもの
	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ケ月	16	〃	〃
〃 5ケ月	9	〃	〃
〃 6ケ月	8	〃	〃
すけとう，背肉			(25)
−20° 冷凍保存			
〃 3ケ月	38	〃	〃
〃 5ケ月	9	〃	〃
〃 6ケ月	23	〃	〃
すけとう，背肉			(25)
−20° 冷凍保存			
〃 3ケ月	46	〃	〃
〃 5ケ月	29	〃	〃
〃 3ケ月	49	〃	〃
〃 5ケ月	39	〃	〃
〃 3ケ月	127	〃	〃
〃 5ケ月	57	〃	〃
〃 3ケ月	170	〃	〃
〃 5ケ月	82	〃	〃
すけとう，背肉			(25)
−20° 5ケ月保存後	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ケ月保存後	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ケ月貯蔵したもの
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		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° 凍結貯蔵			
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			(30) 日本海 余市海岸沖で捕獲ごく新鮮
−17～−19° 保存			
〃 ♂ 0日	3.1	〃	〃
〃 ♂ 7日	23.8	〃	〃
〃 ♂ 75日	62.9	〃	〃
〃 ♀ 0日	3.2	〃	〃
〃 ♀ 7日	23.9	〃	〃
〃 ♀ 75日	116	〃	〃
〃 ♂ 0日	2.7	〃	〃
〃 ♂ 7日	17.5	〃	〃
〃 ♂ 75日	85.4	〃	〃
〃 ♀ 0日	2.9	〃	〃
〃 ♀ 7日	20.2	〃	〃
〃 ♀ 75日	100	〃	〃
〃 ♀ 0日	3.5	〃	〃
〃 ♀ 7日	15.4	〃	〃
〃 ♀ 75日	68.5	〃	〃
〃 ♀ 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.
〃 ♀ 7日	17.1	〃	〃
〃 ♀ 75日	90.2	〃	〃
すけとう，背肉			(30) 日本海雄冬海岸沖で捕獲，ごく新鮮
−17～−19° 保存			
〃 0日	2.0	〃	〃 ホル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		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
−17〜−19° 保存			
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			(30)オホーツク海で捕獲，新鮮
−17〜−19° 保存			
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
			*4：*1のものを冷蔵20週間
10日(腐敗激しい)	1.7*1(±), ±*3, 5*4	〃	(±)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	〃	
15日	10*1, 50*2, 60*3	〃	*1：−20〜−23° で冷蔵
30日	30*1, 110*2, 115*3	〃	*2：−13〜−15° で冷蔵
45日	50*1, 140*2, 150*3	〃	*3：−2〜−3° で冷蔵
60日	85*1, 155*2, 160*3	〃	
メルルーサ (Merluccius productus)		TCA処理，MBTH法	(11)pacific hake
−26° 冷蔵			

	ppm	分析法	文献ほか
〃 切身，氷ずめ			
0 日	9.7	TCA処理，MBTH法	(11)
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 図から換算した.
−20° 冷蔵			
〃 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 (Merluccius merluccius)	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) (Eloginus gracilis)	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ケ月凍結貯蔵したもの.
かつたぼうひげ (Lepidion oidema)		TCA処理，アセチルアセトン法	(28)♀，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 (Lotella phycis)			(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
〃 皮	107	〃	〃 9ケ月貯蔵したもの
〃 筋肉	40	〃	〃
〃 内臓	52	〃	〃
〃 皮	123	〃	〃
〃 筋肉	25	〃	〃
〃 内臓	79	〃	〃
えぞあいなめ (Hexagrammos stelleri)		TCA処理，アセチルアセトン法	(50)銚子沖で捕獲 −30° で1ケ月貯蔵したもの

	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 (Lotella maximowiczi)		TCA処理，アセチルアセトン法	(27)銚子沖で捕獲 −30° で1ケ月貯蔵したもの
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プ酸法(A)およびアセチルトン法(B)	(24)但し留液 20 m*l* 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 (Atba macherel)		TCA処理，アセチルアセトン法	(30)−17～−19° で貯蔵
0日	±	〃	〃
1.5ケ月	±	〃	〃
わらずか (Northern blenny)		TCA処理，アセチルアセトン法	(30)−17～−19° で貯蔵
6ケ月	0	〃	〃
かれい		除蛋白後，直接蒸留したのちクロモトロプ酸法(A)およびアセチルアセトン法(B)	(24)但し留液 20 m*l* 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 (Kareius biccloratus)		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 m*l* 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 (Liopsetta obscura)		〃	(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)