

	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	±	"	"
おひょう (Hippoglossus hippoglossus)	1.5	水蒸気蒸留, クロモトロブ酸法	(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)
あぶらつのはち 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, クロモトロブ酸法	(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, クロモトロブ酸法	(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	"	
さば, 缶詰 (Seasoned)			(16)
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 10 g に水 4 g 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		
" 薫製切身	0.55~1.23	"	" ⑩
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 10 g 水 4 ml 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 (<i>Todarodes sagittatus</i>)	11~30	水蒸気蒸留, クロマトロブ酸法	(9)地中海で捕獲 ⑩
かういか (<i>Sepia fillouxi</i>)	4~20	"	" ⑧
じんどういか (<i>Loligo vulgaris</i>)	3.5~46	"	" ②①
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 ヶ月	2.2	"	"
さざえ, 筋肉 (<i>Batillus cornutus</i>)	検出した	TCA 処理, 2,4-DNPH 誘導体 として TLC	(29)
あさり, 筋肉 (<i>Tapes philippinarum</i>)	検出した	"	"
はまぐり, 筋肉 (<i>Meretrix lusoria</i>)	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 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, 蒸製)	3.5~20.0	"	" "
魚(淡水産, 生)	0.7~0.8	"	" "
魚(淡水産, 蒸製)	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, クロモトロブ酸法	(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)

	ppm	分 析 法	文 献 ほ か
各種甲殻類(缶詰)	12~30		(10)
え び(缶詰)		蒸留(直接), クロモトロブ酸法	(6) Norwegian shrimp
"	8.3	"	" 製造直後
"	177	"	" 製造5ヶ月後
え び(調理)		微量拡散, クロモトロブ酸法	(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
" { (むき身)	104.9	"	" 市販品 SO ₂ 39 ppm
" { (殻)	35.1	"	" 市販品 SO ₂ 2448 ppm
" { (むき身)	27.0	"	" " SO ₂ 0
" { (殻)	49.9	"	" " SO ₂ 173 ppm

	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, メチルビスジメドン 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(否)		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, クロモトロブ酸法	(2)イタリア ⑩
ハ ム(塩づけ調理)	1320~3.04 平均 2.13	"	" " ⑩
薫製豚腹部			
外面	trace	水蒸気蒸留, クロモトロブ酸法	(4)イタリア ⑩
内面	"	"	" " ⑩
筋肉	"	"	" " ⑩
脂肪	"	"	" " ⑩
豚脂身	"	"	" " ⑩
ハム(生)	"	"	" " ⑩
ベーコン	"	"	" " ⑩
ラード	"	"	" " ⑩
イタリアソーセージ	"	"	" " ⑩
薫製ソーセージ(調理)	"	"	" " ⑩
モルタデラ	0.83~1.40 平均 1.18	水蒸気蒸留, クロモトロブ酸法	(2)イタリア ⑩
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 ⑮
外層	3.2~52.0	"	" ⑮
ソーセージ(調理)	0.5~3.6	"	" ②
薫製	0.7~32.2	"	" ⑮

	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イヤー(GC)	(46) 香気成分
蒸製醗酵ソーセージ	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, バターミルク 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	"	" " ⑩
" (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±0.3*	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) *乾燥重量としての ppm
"	12.1±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±1.1*	水抽出, "	" 新鮮品は京都市内市販品
"	15.5±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±0.3*	水抽出, "	"
"	2.1±0.5*	TCA 処理, "	"
にんじん(乾燥)	5.6±1.1*	水抽出, "	"
"	4.2±0.6*	TCA 処理, "	"
なす(新鮮)	1.2±0.2*	水抽出, "	"
"	2.7±0.3*	TCA 処理, "	"
にんにく(新鮮)	1.2±0.6*	水抽出, "	" 鱗茎果肉
"	1.4±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として 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
しいたけ(中)		水蒸気蒸留, アセチルアセトン法	(34)
14日後	33.6(12.0)		
3ヶ月後	108.2(40.0)	"	"
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量が摂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W 4 "
" (乾燥)	312	"	" 明治1303 "
			*静岡で 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n-ブタノールで抽出測定)	(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 (Rubus 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リー粉末

- (1) Ciurlo R., Biino, L., Clabot, E.: Atti. Soc. Peloritana Sci. Fis. Mat. Natur. 15, 149~156(1969)
- (2) Cantoni, C., Renon, P., Castaneo, 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., Cattanes, 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., Willisdroft, 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., Ponce, 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, 谷村頭雄: 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, 安木敦傳, 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
福 井 弥 生
山 田 正 三

1. はじめに

最近、この物質を家庭用品の規制が施行され、われわれも銭形中および接着剤中のホルムアルデヒドの検出、定価試験を手がけるようになった。それに伴って、既述する文献や故事が目や通すに及んで、今まで認識していた以上にその性質は多岐性に富んでいることを知った。さらにその分析に對しても、古くから多くの研究者によって数多くの報告、定価法が提出されている。また、その毒性はさらに今日多くの分野での報告が促進され、法律で規制されたり、行政的に平癒になっている。

以上のような側面をもっているホルムアルデヒドは、衛生化学の分野に於け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、さらに規制に對する諸法律などの記憶を整理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必要で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関係衛生、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温では可溶性の無色の液体($\text{bp} = 19.5^\circ\text{C}$)であるが、微量の不純物によって重合を起しやすくなり、水には非常に溶けやすく、その約35%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十分に利用され、工業的にも日常的にも有用な用途がつけられているが、特に食料衛生上われわれと関係深い物質はフェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂である。

* OMOKI Masumi 大阪市立環境科学研究所(衛生化学部)

** FUKUI Yuzo

*** YAMADA Shiro

4冊

詳細な化学的性質については本誌の参考文献を参照されたい。

3. ホルムアルデヒドの毒性

ホルムアルデヒド蒸気は呼吸器刺激から、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。

動物実験においておらゆる動物はくしゃみ、せき、よだれ、鼻液などの刺激作用と呼吸困難、食欲減退を示し、気道粘膜が著しく変質する¹⁾。ラットに對する経口による50%致死量(LD₅₀)は800mg/kg、モルモットでは240mg/kgである²⁾。イスおよびウサギに對する飼育室の場合には最小致死量は、それぞれ70mg/kg、89mg/kgである³⁾。また初期の報告⁴⁾によれば、20日のマウスに對する皮下注射の場合にLD₅₀は4.9mg、鼠に對するものは2.7mgであった。この報告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⁵⁾がホルムアルデヒド蒸気と人間の感覚との関係を示す(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、労働上の被害が事故による以外、品物中毒にかかることはまれである。しかし、信じてこれと接していると過敏性となり、また、結膜炎、鼻咽炎、眼耳鼻皮膚炎が起る。皮膚に直接入ると皮膚炎や湿疹を起すことが多く、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、皮膚を侵された場合はかなり多く発生する⁶⁾。ホルマリンの調剤⁷⁾では、眩、食痛、胃および上部腸管の潰瘍をきたし、大量では吐血、瀉痢、呼吸困難、紫血にさるけい

表1 ホルムアルデヒドの認識濃度

濃度(ppm)	知 覚 状 況
0.5	臭気を感じる
5.0	のどは刺激を感じる
15.0	せきが出る
20.0	呼吸器の刺激に別段を感ずる

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、虚脱を起こし死に至る。

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。

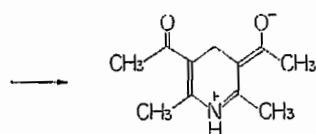
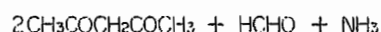
4. ホルムアルデヒドの定量法

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るざるをえないが、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 412~415nm 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モ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な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品を指定する、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¹⁰⁾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¹⁰⁾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⁾
{白身	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 ¹⁰⁾
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⁾、その間に劣化が起こることも考えると、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こり、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、座おとん、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 プ	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、結膜炎および咽喉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) 久保田重幸, 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, 湊敏雄, 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, **18**, 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, 衛生試報, **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, 衛生試報, **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, 新潟衛研年報, **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, 小儀国太郎, 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, 小儀国太郎, 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).

語源ものがたり

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

○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)

添付画像はありません

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、特に人の健康を言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

櫻子

九六〇

◎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條の規定に基き、食品添加物等の規格基準を次のように定め、食品、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（昭和二十三年十二月厚生省告示第六号）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の成分規格、第2 添加物の都のE 各条の項の「イツチオシアン酸アリル」、「エチルパニリン」、「ケイ皮アルデヒド」、「シトラール」、「パニリン」、「ベンジルアルコール」、「ペンズアルデヒド」、「ジメントール」、「ターク」、「亜硫酸水素ナトリウム」、「パントテン酸ナトリウム」、「カルシウム」、「コレカルシウム」、「パントテン酸カルシウム」、「パントテン酸ナトリウム」、「ポリドキシシン塩酸塩」及び「酢酸」の成分規格並びに「カルシウム」及び「レカルシウム」の保存基準について、昭和三十五年十二月三十一日までは、なお従前の例に依る。ことがでできるものと、旧規格基準の一 食品の部、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（四）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方法については、昭和三十五年三月三十一日までは、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。

食品添加物の規格基準

第一食品

人 畜品一般の成分規格

1 森品は、ホルムアルデヒドの検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検出の試験法はつぎのとおりとする。

(1) 従価の採収および試料の調査

液体が液状の場合には、液体 100 ml を内容物 500 ml のガラスフラスコにとり、20 秒リンド酸液を加え、溶液の小液片葉面をいす。石粉同様に上にて加熱し、5 分間に約 5 ml 留出する速度で蒸留し、留液 20 ml (フラスコを含有する液体の場合)、初めの留液 20 ml をすて、つぎにえられる留液 20 ml) につき同操作を行う。

シロツブ状の集合または胆筋頸の場合には、検体50gをとり、蒸留水100 mlを加え、液状検体の集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。

固形の割合には、酸液を細かにきき込み、その量をガラスフラスコにとりて蒸留水 100ml を加え、セツをしてきとき取り混ぜながら 1 時間放置し、つぎに 50% 硫酸 10 ml を加え、ときき取り混ぜながら 1 時間放置した後ろ過し、5 滴の割合で硫酸を含む 20% ソルーション・グロブ溶液を加えて 200 ml とし、これを内容約 500 ml のガラスフラスコに入れ、蒸留の外置片状炭をいれ、炭層の高さは留出水 1 分であらうめてこれを試験に供する。

以下試液状体の場合に準じて留出液 20 ml をえて、これにつき試験を行う。ただし、くん炭の場合には、留出 1 分を蒸留水 1 分であらうめてこれを試験に供する。

12) **विशेषण**

1. 置液 5 ml に新たに作製した 1% 塩酸プロモホルムとピラジノ溶液 0.5 ml を加えてよく振り混ぜ、1% ニトロプロホルムとピラトリウム溶液 2 滴を加え、よく混和した後 10% 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および卵白銀溶液7.5 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(卵白熱区に)。

リキニ反応で青色またはらん色を呈し、かつ、卵白凝固反応で紫色を呈するものはホルムズ

ルデヒドを含むものと認めらる。

蛋白鈉溶液 生卵蛋白10gに蒸留水40 mlを加え、よく振り混ぜてえた溶液を30%塩酸20 ml中に徐々に混和した後、攪拌時間30~35分を加熱し、これをろ過し、このろ液を30%塩酸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

精製業に従事する漁船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25年法律第117号）第32条第1項の規定に基く抗生物質製剤残留率（昭和27年厚生省告示第29号）に適合するクロルサトラヤイクロノ0.1ppm以下の含有については、この限りでない。

B 武器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 60° で 30 分間加熱殺菌するか、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。

は加工乳でなければならぬ。

食品一般の保存基準

1 炊釜の用に供する米鹽以外の米鹽を鹽類取扱はせることにより食品を保存する場合は、大腸菌群（グラム陰性の短芽胞性の桿菌であつて、乳脂を分解して、酸とガスを生ずるすべての好気性または通気嫌気性の菌をいう。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試験法はつぎのとおりとする。

(1) 検体の採取および試料の調製

校床を、蒸留蒸留水でよく洗ひよりし、蒸留した容器にいち、室温または40°以下の温湯中で振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1,000倍液を作る。

圖 大腸菌群數測定

1. 指定試験 尿液の 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。発酵管は葡萄糖またはスミス管で, これに加えるプロイオンは B・C・D・加乳糖プロイオンとし, 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35~37°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指定炭酸飲料で、ガスの発生をみたものは指定炭酸飲料
性（大腸菌許容陽性）である。

2. 確定試験 確定試験関係の場合に、これを行う

遠藤啓茶基、E・M・B・培養基またはB・G・L・B・死菌管を用いる。

固定球菌がガスを発生した発酵管をとり、これが多数ある場合は、そのうちの最大発酵管取ものをとり、この1日発酵を遠隔地培養またはH・M・B・培養液に接種培養して、独立した培養をせしめるか、またはH・G・J・B・培養管に移植し、増殖する。24時間後遠隔地培養またはH・M・B・培養液において定量的の培養があらば固定球菌発酵性(大腸菌群特性)とし、非定量的の培養の場合は完全試験を行う。

とする。ただし、各地の色調がかったときには完全調整を行う。

8. 完全脱脂 確定試験にB・G・L・B・F発酵管を使用したものは、さらに逆轉培養またはE・M・B・培養基に移してからの操作を行う。