

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氣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) (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 (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
{	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	続いて -5° 2週間保存	23.2	TCA処理, アセチルアセトン法 (25)まだら
	3週間	32.4	" "
	4週間	144.0	" "
	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 (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 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
(犖丸)	2	"	" spent
すけとう(肝臓)	36	TCA処理, アセチルアセトン法	(27) 新潟越佐海峡で捕獲, 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	"	"
(犖丸)	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
" 〇 { 0日	3.1	"	"
" 〇 { 7日	23.8	"	"
" 〇 { 75日	62.9	"	"
" 〇 { 0日	3.2	"	"
" 〇 { 7日	23.9	"	"
" 〇 { 75日	116	"	"
" 〇 { 0日	2.7	"	"
" 〇 { 7日	17.5	"	"
" 〇 { 75日	85.4	"	"
" 〇 { 0日	2.9	"	"
" 〇 { 7日	20.2	"	"
" 〇 { 75日	100	"	"
" 〇 { 0日	3.5	"	"
" 〇 { 7日	15.4	"	"
" 〇 { 75日	68.5	"	"
" 〇 { 0日	1.4	"	"
" 〇 { 7日	17.1	"	"
" 〇 { 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	"	"
" { 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	"	"