

# ホルムアルデヒド

—その衛生化学—



大 森 光 明<sup>\*1</sup>  
 福 井 弥 生<sup>\*2</sup>  
 山 田 正 三<sup>\*3</sup>

## 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くられているが、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<sup>1)</sup>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<sup>2)</sup>。ラットに対する経口による50%致死量(LD<sub>50</sub>)は800mg/kg、モルモットでは240mg/kgである<sup>2)</sup>。イヌおよびウサギに対する静脈注射の場合には最小致死量は、それぞれ70mg/kg、90mg/kgである<sup>2)</sup>。また柳沢の実験<sup>3)</sup>によれば、20gのマウスに対する皮下注射の場合にLD<sub>50</sub>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<sup>4)</sup>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、鼻咽喉炎、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<sup>5)</sup>。ホルマリンの誤飲<sup>7,8)</sup>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	臭気を感じず
5.0	のどは刺激を感じず
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<sup>9)</sup>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。

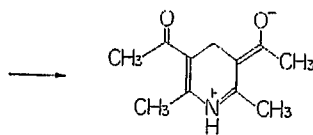
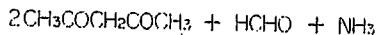
#### 4. ホルムアルデヒドの定量法

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繁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<sup>10,11)</sup> 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應用すると、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<sup>12)</sup>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、Belman<sup>13)</sup>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<sup>14)</sup>はこの方法を食品中の微量ホルムアルデヒドの定量に應用している。

#### 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<sup>15)</sup>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、逆に指定制度に轉換され、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<sup>16)</sup>、藤巻ら<sup>17)</sup>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<sup>18)</sup>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<sup>19)</sup>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<sup>20, 21)</sup>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 <sup>22)</sup>	
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 <sup>14)</sup>	
キ ュ ウ リ	2.3~3.7	〃	
冷 凍 タ ラ	背 肉	21	川 城 ら <sup>23)</sup>
	白 身	4.6	〃
冷 凍 タ ラ (背肉)	13~48	藤 巻 ら <sup>17)</sup>	
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 <sup>19)</sup>	
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 <sup>24)</sup>
〃	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 <sup>16)</sup>
〃	肝 臓	23.0	川城ら <sup>23)</sup>

## 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°C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<sup>25, 26)</sup>。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を買われて量産され、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<sup>27)</sup>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<sup>28, 29)</sup>。

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°C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°Cで10分間加熱して発色させ、吸光度を測定する。