

### 13 たらのホルムアルデヒドについて

北海道立衛生研究所 (所長 中村 豊)  
丹川 義彦  
小佐部 快男

#### 緒 言

昭和36年末東京都で行なつた食品一斉検査で冷凍たらからホルムアルデヒド (以下 HCHO と記す) が検出され、これが自然発生によるものか、または人工的に添加されたものであるか色々問題になつた。

魚肉中に HCHO 及び HCHO 類似反応物質が発生するという事はすでに服部<sup>1)</sup>、谷川<sup>2)</sup>等により報告されている。篠野<sup>3)</sup>等は魚肉中の HCHO の定量法として Nash<sup>4)</sup>法が最も適当であり、たらの HCHO 発生量は肉よりも皮の部分に多くかつ時間の経過と共に減少することを報告している。著者等は37年1月以来たらについて HCHO の定量法として公定法と Nash 法の比較検討を行なうと同時に蒸留法の比較及びホルマリン溶液中の浸漬試験など 2, 3 の実験を行なつた。

#### 実験材料並びに方法

実験に供したたらはいずれも全長 1m前後の「まだら」である。

検液の調整並びに比色定量については、公定法の場合は試料 30g をとり水 100ml を加えブレンダーにて細碎し、これを 300ml の共栓つき三角フラスコに移し、1時間放置する。次に 50%硫酸 10ml を加え、ときどきふりまぜながら更に1時間放置したのち濾過し、濾液に 5% の割合に硫酸を含む 20% 燐タングステン酸溶液を加え、除蛋白後吸引濾過する。濾液に水を加えて全量 200ml とし、これを 5 分間約 5ml の留出速度で蒸留し、留液 20ml をとりクロモトロップ酸ナトリウム試薬により比色定量する。

また Nash の方法としては試料 30g をとり水 100ml を加えブレンダーにて細碎し、10% トリクロール酢酸溶液を加え、除蛋白後 1 時間放置し吸引濾過後水を加えて全量 200ml とし、燐酸酸性で 5 分間約 5ml の留出速度で蒸留する。留液 20ml をとり pH を 6.0 に調整し、これにアセチルアセトン試薬 (酢酸アンモニウム 150g, 酢酸 3ml, アセチルアセトン 2ml を混合し水を加えて 1L とする) を同量加え、37°C 40 分加温後比色定量する。

#### 実験結果

1 公定法並びに Nash 法による魚肉中の HCHO 定量値  
細碎せる各試料を夫々 30g 宛とり各方法により定量した

ところ第 1 表のとおりで、公定法ではたら、ほつげ、かれいの肉の部分には 0.03~0.05mg%, 皮の部分ではたらが 0.28~0.34mg%, ほつげ、かれいが 0.04~0.05mg% 定量された。

第 1 表 公定法と Nash 法による魚肉中のホルムアルデヒド定量値

方法 試料	公定法		Nash 法	
	肉 mg%	皮 mg%	肉 mg%	皮 mg%
まだら	0.04	0.29	0.05	0.36
〃	0.05	0.34	0.04	0.35
〃	0.04	0.32	0.05	0.35
〃	0.03	0.28	0.05	0.28
ほつげ	0.04	0.05	0.05	0.05
〃	0.04	0.05	0.04	0.06
かれい	0.03	0.04	0.03	0.06
〃	0.03	0.04	0.04	0.05

しかし Nash 法では肉の部分については 0.03~0.05mg% で同じであつたが、皮の部分についてはたらが 0.28~0.36mg%, ほつげ、かれいは 0.05~0.06mg% で公定法よりもいくぶん多い数値が出た。これは検液の調製法において Nash 法が HCHO の捕獲がよいためと考えられる。

またこの結果からたらの HCHO 含有量はほつげ、かれいと比較して皮の部分に特に多く肉の部分の 5~6 倍も検出された。

#### 2 水蒸気蒸留法と直接蒸留法による HCHO 留出量の比較

HCHO 10.3mg を含有するホルマリン溶液 200ml に 20% 燐酸 5ml を加え、夫々の方法により検液を調整し 5 分間、約 5ml の留出速度で蒸留し留液 20ml づつ 160ml まで採取した。

結果は第 2 表の如くである。水蒸気蒸留法では初留 20ml 中に 1.38mg しか留出されず全体の 14% であつた。さらに留液 100ml では 5mg で約 49.14mg%, 160ml では 6.28mg で約 61.56% の HCHO が留出されたにすぎなかつた。

しかし、直接蒸留法では初留液 20ml 中には 1.82mg で 17.67% 留出された。これは前者と比較すると 3.67% も留出量が多かつた。さらに留液 100ml では 7.4mg で 71.84

第2表 水蒸気蒸留法と直接蒸留法による HCHO 回収率 (アセチルアセトン試薬による比色法)

No.	区 分 (ml)	直接蒸留法 (mg)	%	水蒸気蒸留法 (mg)	%
1	0 ~ 20	1.82	17.67	1.38	14.00
2	20 ~ 40	1.64	15.92	1.22	11.84
3	40 ~ 60	1.48	14.37	1.00	9.71
4	60 ~ 80	1.34	13.01	0.82	7.96
5	80 ~ 100	1.12	10.87	0.58	5.63
6	100~120	0.96	9.32	0.48	4.66
7	120~140	0.74	7.18	0.44	4.27
8	140~160	0.56	5.44	0.36	3.49
合 計		9.66	93.78	6.28	61.56

%, 160ml では 9.66mg で 93.78% の留出率であった。

この結果 HCHO の回収率は直接蒸留法による方法が良好であった。しかし初留液 20ml では全体の 17.6% しか捕捉することが出来ず完全に流出させるためには殆んど全量を留出しなければならない。

3 たら肉に HCHO を添加した場合の HCHO 回収率

たら肉の皮を含む厚さ 0.1~0.5cm の部分を 30g 宛とり、これに各種濃度のホルマリン溶液 10ml (HCHO として夫々 2mg, 21.3mg, 181.5mg を含有する) 添加する。この各試料について公定法及び Nash 法で比色定量し夫々の添加量と留液 20ml 中の回収率を対照と比較したところ第3表の如くである。

第3表 まだら肉にホルムアルデヒドを添加した場合の回収率 (アセチルアセトン試薬による比色法)

添 加 量	2mg		21.3mg		181.5mg	
	留液20ml 中の mg	回収率 (%)	留液20ml 中の mg	回収率 (%)	留液20ml 中の mg	回収率 (%)
ホルマリン添加	トリクロール酢酸処理	0.30 15.00	2.42 11.24	30.80 11.83		
	リンタングステン酸処理	0.21 10.50	1.86 8.95	19.60 8.24		
対照	ホルマリン溶液	0.34 17.00	3.66 17.16	32.40 17.61		

HCHO 2mg 添加でトリクロール酢酸処理の場合は初留液 20ml 中に 0.3mg の HCHO が留出し 15% の回収率であった。またリンタングステン酸処理では 0.21mg で 10.5% であった。これは対照と比較すると前者は 2%, 後者は 6.5% も回収率が悪かった。この原因は除蛋白の操作において HCHO が消失するためと考えられる。またトリクロール酢酸処理とリンタングステン酸処理と比較すると前者が 4.5% も回収率が良かった。

さらに 21.3mg 添加のトリクロール酢酸処理では回収率

は対照と比較して 5.92% も悪くなり、リンタングステン酸処理では 8.51% と大きく減少したが、181.5mg 添加では 21.3mg 添加の場合と比較してほとんど差がなかった。

4 たら肉のホルマリン 5,000 倍希釈溶液の浸漬試験

全長約 1m の「まだら」をホルマリンの 5,000 倍希釈溶液 15L 中に (HCHO として 21.39g を含有する) 30分及び 24時間、室温で浸漬後取り出し流速毎分 12L の水道水で 30秒間水洗後、皮及び肉について夫々 30g 宛とり試験したところ結果は第4表の如くである。

第4表 まだら肉のホルマリン 5,000 倍希釈溶液浸漬試験 (アセチルアセトン試薬による比色法)

時 間	方 法	30 分		24 時間	
		HCHO含有量 mg%	増加量 mg%	HCHO含有量 mg%	増加量 mg%
ホルマリン浸漬	トリクロール酢酸処理 {皮	0.36	0.08	0.66	0.41
	{肉	0.06	0.01	0.04	0
	リンタングステン酸処理 {皮	0.24	0.07	0.49	0.34
	{肉	0.06	0	0.04	0
対 照	トリクロール酢酸処理 {皮	0.28		0.25	
	{肉	0.05		0.04	
	リンタングステン酸処理 {皮	0.17		0.15	
	{肉	0.06		0.04	

30分浸漬のトリクロール酢酸処理では HCHO の含有量は対照と比較して、皮の部分に 0.08mg% 増加した。またリンタングステン酸処理の場合の増加については皮の部分で 0.07mg%、肉の部分で 0 という結果でほとんど差がなかった。

しかし 24時間浸漬の場合ではトリクロール酢酸処理で皮の部分に 0.41mg% 増量し、30分浸漬よりも 5 倍の増加を示したが肉の部分には浸透していなかった。

この結果からホルマリンの 5,000 倍希釈溶液の浸漬試験で 30分浸漬では浸透量は皮、肉ともにほとんど変化はなかったが、24時間浸漬で皮の部分が 5 倍量増加した。しかし肉の部分には浸透しないことを知った。

5 たら肉のホルマリン 500 倍希釈溶液の浸漬試験

さらに HCHO の肉までの浸透を知るためにホルマリンの 500 倍希釈溶液を使用して浸漬試験を試みた。

全長 1m の「まだら」をホルマリンの 500 倍希釈溶液 15L 中に (HCHO として 14.9g を含有する) 浸漬し前回と同様に処理して 30分及び 24時間浸漬後の浸透量をしらべた。

結果は第5表の如くである。30分浸漬のトリクロール酢酸では、皮の部分には 0.46mg%、肉の部分で 0.05mg% も対照より増加した。またリンタングステン酸処理の場合では、皮の部分に 0.39mg%、肉の部分で 0.02mg% の増量をみた。

さらに 24時間浸漬ではトリクロール酢酸処理の皮の部分には 4.24mg% 増加し、30分浸漬の場合よりも 9.2 倍という増加であり、肉の部分では 0.84mg% の増量で 30分浸漬

第5表 まだらのホルマリン 500 倍希釈溶液浸漬  
試験 (アセチルアセトン試薬による比色法)

時 間	HCHO含有量	30 分		24 時間	
		mg%	増加量 mg%	mg%	増加量 mg%
ホ ル マ リ ン 浸 漬	トリクロール酢酸処理 {皮	0.67	0.46	4.60	4.24
	{肉	0.09	0.05	0.89	0.84
	リンタンクス酢酸処理 {皮	0.52	0.39	3.73	3.53
	{肉	0.06	0.02	0.79	0.74
対 照	トリクロール酢酸処理 {皮	0.21		0.36	
	{肉	0.04		0.05	
	リンタンクス酢酸処理 {皮	0.13		0.20	
	{肉	0.04		0.05	

よりも16.8倍の増加であつた。リンタンクス酢酸処理の場合では、皮の部分が3.53mg%の増量で30分浸漬よりも9.1倍の増加であり、肉の部分では0.74mg%の増量で30分浸漬よりも37倍という増加を示した。

この結果からホルマリンの500倍希釈溶液の30分浸漬では肉の部分への浸透量はほとんどないが、皮の部分では対照よりいづれも2~3倍のHCHO量があつた。しかし24時間浸漬では、肉の部分で19~22倍、皮の部分で21~22倍も対照より増加しいちじるしい差を示した。

### 考 察

ホルマリンの定量法として公定法及びNash法について比較検討し篠野<sup>3</sup>等と同様Nash法が最も適当と思つた。

また蒸留法については直接蒸留法と水蒸気蒸留法を比較し回収率は直接蒸留法がよいことを知つた。しかし初留液20mlでは約17.7%しか回収することが出来なかつた。

さらにたらの可食部にホルマリンを添加して回収率をしらべたところ、ホルマリン2mg添加で約15%と悪くなり21.3mg, 181.5mg添加では夫々11.24%, 11.83%と減少した。

また「まだら」のホルマリン希釈溶液の浸漬試験では、500倍希釈溶液の30分浸漬で肉まで浸透し、24時間浸漬では対照よりも10倍以上皮及び肉の部分に浸透した。

しかし5,000倍希釈溶液の浸漬の結果は30分浸漬の場合については皮及び肉への浸透量が非常に少なく、検出されるホルマリンが自然発生によるものか、人工的に添加されたものであるかという判定は困難であると思われた。さらに24時間浸漬の場合には肉の部分には変化がなかつたが、皮の部分では約2倍量の差を示した。

### 結 語

- 1 魚肉中のHCHOの定量法としてNash法が適当と考える。
- 2 蒸留法として直接蒸留法が回収率がよい。
- 3 除蛋白はトリクロール酢酸処理がHCHOの消失が少ない。

4 他の魚肉に比較して「まだら」が特にHCHO含有量が多くかつ皮の部分に特に多い。

5 ホルマリンの500倍希釈溶液の浸漬試験により30分浸漬ですでに肉まで浸透した。

6 ホルマリンの5,000倍希釈溶液の浸漬試験により30分浸漬ではほとんど皮及び肉への浸透は認められなかつたが24時間浸漬では約2倍量皮に浸透した。

終りに臨み御指導、御校閲いただいた中根部長に深謝いたします。

### 文 献

- 1) 服部, 長谷部: 厚生省東京衛生試験所彙報, 第45号, 第50号, 昭13
- 2) 谷川: 日本水産学会誌, Vol 14, No. 1, (1948).
- 3) 篠原, 渡辺: 食品衛生研究, Vol 12, No 5, (1962).
- 4) T. Nash, T.,: Biochem. J., Vol 55, P. 416, (1953) (化学の領域, 増刊, 33号, P. 93, (1958))

(受付: 1963年12月10日)

### On the Examination of Formaldehyde in Cod

Yoshihico Tankawa, Yoshio Kosabe  
(Hokkaido Institute of Public Health)

Methods of extraction and determination of formaldehyde in cods were investigated.

Acetylacetone reagent method was recommended. Parts of the skin of cods had formaldehyde contents ranged from 0.28 to 0.36 mg percent and parts of the flesh also had formaldehyde contents ranged from 0.03 to 0.05 mg percent.

Cods were dipped into each concentration of formaldehyde solution for 30 minutes and for 24 hours.

Contents of formaldehyde in cods were very small in the case of dipping in 1/5,000 formaldehyde solution for 30 minutes.

It was found to be very difficult to decide whether formaldehyde in cods were produced spontaneously or derived from artificial addition.