かまぼこ製造工程におけるホルムアルデヒドの消長

城戸 浩三^{*1} 作間 忠道^{*1} 渡辺 忠雄^{*2}

(昭和 55 年 5 月 2 日受理)

Changes in the Amount of Formaldehyde in Fish-paste During the Manufacture of Kamaboko

Kōzō KIDO, Tadamichi SAKUMA and Tadao WATANABE

(*¹The Kitakyushu Municipal Institute of Environmental Health Sciences:
2-1, Shinike 1-chome, Tobata-ku, Kitakyushu;

*²Department of Food Sciences & Technology, Faculty of Agriculture,
Kyushu University: Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka)

The changes in the amount of formaldehyde in fish-paste during the manufacture of kamaboko, and the influence of kamaboko-board on the formaldehyde concentration in the edible part were studied.

The average values of formaldehyde concentration in old and new kamaboko-board were 4.6 ppm and 9.4 ppm, respectively. In the materials of kamaboko, the formaldehyde concentration in lizard fish was 222 ppm and that in mixtures of three species of fishes was 41 ppm. However, the value was greatly decreased after bleaching with water. A comparison of formaldehyde concentrations of raw and steamed fish-paste and the board suggested that the higher formaldehyde concentration observed in the lower part of kamaboko was a result of the vaporization of formaldehyde from the upper part, not the transfer of formaldehyde from the board to the lower part.

(Received May 2, 1980)

食品中にホルムアルデヒドを添加することは食品衛生法で禁止されている。しかしプラスチックの容器包装などからホルムアルデヒドの溶出、移行がしばしば問題になっているし、自然由来として規制をはずされた¹⁾が、シイタケなどのように食品自身ホルムアルデヒドを含んでいるものも見いだされている²⁾。

著者らはさきに繊維および魚肉ねり製品中のホルムアルデヒドを、2,4-ジニトロフェニルヒドラゾンとしてガスクロマトグラフにより定量する方法について検討し、いずれも良好な結果を得た^{3),4)}。

本報ではこの分析法を用いて、かまぼこ製造工場で原料魚から各製造工程におけるホルムアルデヒドの含有量変化およびかまぼこ板から可食部へのホルムアルデヒドの移行の有無などその消長について検討したので報告する。

実験方法

1. 試料

分析に供したかまぼこはA社製品以外はすべて1979年に市販品を購入した。Table 2のかまぼこDのみが焙焼したもので、他はすべて蒸したものである。同一検体を2本ずつ購入して用いた。その製造地は北九州市と山口県である。板付かまぼこの場合はかまぼこを板の付着面に平行に切ってそれぞれ約7mmの厚さに3等分し、板に近い部分から下、中、および上層とした。かまぼこ板でTable 1に用いた古板は、未使用のまま1年近く放置されていたもので、新板は使用中のものである。かまぼこの板の材料はすべて杉であった。

2. かまぼこの製造工程

かまぼこの各製造工程における試料の採取は北九州市のA社に依頼して次の要領で行った。

①原料魚—イシモチ、マエツ、メゴチ。②各魚体から頭、内臓を除き、洗浄後肉を混合してペースト状にする。③肉の5倍量の水(水温約10°)で3~5回水さら

*¹ 北九州市環境衛生研究所: 北九州市 戸畑区 新池 1-2-1

*² 九州大学農学部食糧化学工学科: 福岡市東区箱崎

しを行い、沈殿した肉をスクリュープレスで脱水する。
④スケトウ（水さらし、脱水後冷凍すり身にしたもの、日本水産（株）製）を高周波解凍（11.8メガヘルツ、30分間）し、③に加えてすりつぶす。⑤調味料（食塩、グルタミン酸ナトリウム、みりんなど）を加える。⑥成形し、板にのせる。⑦約90°で30分間蒸して、放冷する。

3. 試 薬

ホルマリンおよび塩酸は市販特級品を用いた。エチルアルコールは残留農薬を用い、酸化メチレンおよびヘキサンは市販一級品を蒸留して用いた。内部標準物質のP, P'-DDTは農薬標準品（純度99%以上）を塩化メチレンに溶解して用いた。2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（2,4-DNP）は市販特級品5gを塩化メチレン500mlで2回、次いでヘキサン500mlで2回振とうして精製し、減圧乾燥した。2,4-DNP溶液は精製した2,4-DNP 1gを2N塩酸250mlに溶解し、ガラスフィルター（G・2）でろ過して調製した。

4. 装 置

1) ガスクロマトグラフィー：（株）島津製作所製GC-5A型を用いて次の条件で行った。

検出後、FID；カラム管、ガラス製（内径3mm、長さ1m）；充てん剤、担体—ユニポートHPS（80~100メッシュ）、固定相液体—4%OV-17；注入口温度—210°、カラム温度—190°；キャリアーガス、N₂ 40ml/min。

2) クデルナ・ダニッシュ濃縮管（KD濃縮管）：500mlのアダプターをつけ、5ml目盛付濃縮管を用いた。

5. 実験操作

5.1 ホルマリンの標定

市販の特級ホルマリン（約37%のホルムアルデヒドを含む）約1gをあらかじめ水を入れた秤量びん中に精密に量り、水で100mlに希釈した後、ヨウ素法⁵⁾により標定した。

5.2 ホルムアルデヒド-2, 4-ジニトロフェニルヒドラゾンの調製

前報³⁾に従って調製した。

5.3 試験溶液の調製

かまぼこは細切りにし、その50gに水50mlを加え、ワーリングブレンダーで2分間かくはんした。そのうち50gを1L蒸留フラスコに入れ、水200mlを加えて水蒸気蒸留を行い、留液1Lを集めて試験溶液とした。板については未使用の板はそのまま、かまぼこの付いている板はかまぼこを庖丁で完全に除いた後、それぞれかんで薄く切り、その5gに水200mlを加えて水蒸気蒸留を行い、留液1Lを集めて試験溶液とした。また対照としては水200mlを蒸留フラスコに入れ、同様に1Lの留液を集め試験溶液とした。

5.4 定量法

前報³⁾を応用して次の方法で定量を行った。

試験溶液500mlに塩酸30mlと2,4-DNP溶液20

mlを加え、これに塩化メチレン100mlを加え5分間振とうした後、塩化メチレン層を分離する。さらに塩化メチレン100mlで抽出し、ここに得た前後の塩化メチレン層を合わせ、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、KD濃縮器で4.5ml以下に濃縮し、P, P'-DDT 40ppmを含む内部標準物質の塩化メチレン溶液0.5mlを加え、塩化メチレンで正確に5mlにする。その2μlを実験方法4.1)の条件でGCに注入する。

結果および考察

1. 未使用かまぼこ板中のホルムアルデヒド濃度

かまぼこの古板と新板についてホルムアルデヒド濃度を検討した。その結果をTable 1に示す。古板はよく乾燥されており、3枚の濃度範囲は4.3~4.8ppmであった。新板は製材業者が材木からかまぼこ板に裁断して乾燥した後、かまぼこ業者が仕入れたものである。6枚の濃度範囲は8.0~11.2ppmで、古板よりホルムアルデヒド濃度は高い。板のホルムアルデヒド由来が板自体からのものかあるいは貯木中に防腐の目的で使用されているのか明らかでない。

2. かまぼこおよびかまぼこ板のホルムアルデヒド濃度

板付のかまぼこでは板の香りが可食部に移行することが知られている。また前述のように未使用板にはA社使用の板で平均値9.4ppmのホルムアルデヒドが含まれているので、板から可食部へホルムアルデヒドが移行することも考えられる。市販品3社の板付かまぼこ4種類について、下層、中層および上層に分けた可食部と板のホルムアルデヒド含有量を調査した。その結果をTable 2に示す。板はすべてA社使用板と同じ杉材であるが、A社使用板のホルムアルデヒド濃度より高いものが多い。これは前述の結果から推測すると板の乾燥度の相違によるものと考えられる。かまぼこAでは板のホルムアルデヒド濃度は22.6ppmである。また可食部は下層

Table 1. Analytical Data of Formaldehyde in Kamaboko-board

Kamaboko-board ^{a)}	Formaldehyde found (ppm)	X±S.D. (ppm)
Old Board	1	4.3
	2	4.7
	3	4.8
New Board	1	8.0
	2	8.1
	3	8.7
	4	9.9
	5	10.7
	6	11.2

^{a)} The timbers were cryptmeria.

Table 2. Analytical Data of Formaldehyde in Kamaboko and Kamaboko-board

Kamaboko	Formaldehyde found (ppm)			
	Part ^{a)}			Board ^{b)}
	Upper	Middle	Lower	
A	10.0	10.2	12.8	22.6
B	2.3	2.0	2.1	7.1
C	3.4	4.0	4.4	15.1
D	2.9	4.3	4.5	21.8

^{a)} Each Kamaboko was sliced horizontally to the board and divided into three equal parts by length. One part was about 7 mm in thickness.

^{b)} The timbers were cryptmeria.

12.8 ppm, 上層 10.0 ppm で下層の方がわずかに高い。かまぼこ D では板で 21.8 ppm である。また可食部では下層 4.5 ppm, 上層 2.9 ppm である。これら 4 検体の結果から次のことが推測できる。①板のホルムアルデヒド濃度が高いことと、かまぼこ中のホルムアルデヒド濃度が高いこととの関連性は低く、かまぼこに使用される原料によってかまぼこのホルムアルデヒド濃度が決まると考えられる。②かまぼこ B を除いて下層の方が上層よりもわずかにホルムアルデヒド濃度が高いので、蒸すことによって板から可食部下層へのホルムアルデヒド移行があるのかあるいは上層からのホルムアルデヒドの揮散が考えられ、これを確かめるため次に、製造工場内でのホルムアルデヒドの消長を検討した。

3. 原料魚からかまぼこ各製造工程でのホルムアルデヒド含有量変化

A 社で製造されるかまぼこでの追跡調査を行った結果を Table 3 に示す。原料魚であるマエソのホルムアルデヒド濃度は 222 ppm で非常に高い。次の工程で原料魚イシモチ、メゴチおよびマエソが混合され、その混合すり身は 41 ppm である。しかしその高いホルムアルデヒド含有量も水さらしにすることにより急激に減少する。工程 4. で加えられるスケトウのホルムアルデヒド濃度は 1 ppm である。藤巻⁹⁾はタラ、スケトウのホルムアルデヒド含有量をトリクロロ酢酸で除タンパク後アセチルアセトン法で測定し、タラで 146~204 ppm, スケトウで 90~123 ppm の値を得ている。本報と藤巻らのスケトウ中のホルムアルデヒド濃度の違いは、本報のスケトウはすでに水さらし、脱水後冷凍してかまぼこ製造工場に運び込まれたものである。この水さらしの工程でホルムアルデヒドが十分に除去されたものと考えられる。また石綿⁷⁾は過酸化水素処理によってかまぼこ中のグリンがホルムアルデヒドに変わることを報告しているが、このかまぼこでは過酸化水素は水さらし中には加えられていない。工程 5. で食塩、グルタミン酸

Table 3. Change of Formaldehyde Concentration in Fish-paste on the Manufacturing Process

Process	Formaldehyde found (ppm)
1. Materials	
Dram fish (Ishimochi)	9.4
Flat head (Megochi)	4.6
Lizard fish (Maeso)	222
2. Mixture of 1.	41
3. Fish-paste dehydrate after bleaching with water	0.12
4. Alaska pollack (Suketō) (Bleached with water and added to process 3.)	1.0
5. Fish-paste tasted with salt, sodium glutamate and mirin	3.5
6. Fish-paste with board (Raw)	
Upper	3.4
Middle	3.9
Lower	3.9
Board	6.6
7. Fish-paste product with board (Steamed)	
Upper	2.5
Middle	2.5
Lower	3.7
Board	7.6

ナトリウムやみりんを加えることで少し濃度が高くなっているがこの原因は明らかではない。工程 6. では生のねり魚肉をかまぼこ板にのせたものを、上, 中, 下各層に分けてホルムアルデヒド濃度を検討した。その結果上層だけわずかに低くなっている。最終の工程 7. では、工程 6. の試料を蒸したものである。工程 6. の結果と比べると、上, 中層でホルムアルデヒド濃度が低くなっている。しかし下層ではあまり変化がない。この結果より、上層より下層でホルムアルデヒド濃度が高いのは、板から可食部へホルムアルデヒドが移行するのではなく、蒸すことによって上層のホルムアルデヒドが揮散することによるものと考えられる。

要 約

かまぼこ製造工場において原料魚から各製造工程でのねり魚肉中のホルムアルデヒド含有量変化を調査し、またかまぼこ板から可食部へのホルムアルデヒドの移行の有無について検討し、次の結果を得た。

1. 未使用かまぼこ板で長く放置されていてよく乾燥した古板と現在、使用中の新板のホルムアルデヒド濃度は古板 ($n=3$) で 4.3~4.8 ppm, 新板 ($n=6$) で 8.0~11.2 ppm であった。

2. 市販品板付かまぼこ4種類について、かまぼこを板の付着面に平行に切って上, 中, 下層に分けた試料および板のホルムアルデヒド含有量を調査した。その結果、板の濃度が高ければかまぼこの濃度が高くなるという関連性は低く、かまぼこのホルムアルデヒド濃度が高いのはかまぼこの原料によるものと推定された。

3. 原料魚からかまぼこ各製造工程でのねり魚肉中のホルムアルデヒド含有量を追跡調査した。原料魚であるマエソは222 ppmで非常に濃度が高く、他のイシモチ、メゴチはそれぞれ9.4 ppm, 4.6 ppmであった。3つの混合すり身は41 ppmであり、これを水さらし、脱水するとホルムアルデヒド濃度は急激に減少した。また上層と下層で濃度差ができることの原因を調査するため、生の板付かまぼこを蒸した板付かまぼこの上, 中, 下層のホルムアルデヒド濃度を比較した。その結果、下層の濃度はほぼ同じで、蒸しかまぼこの上, 中層の濃度が減少していた。このことより、板から可食部へのホルムア

ルデヒドの移行はほとんどなく、上層のホルムアルデヒドの揮散によって濃度ができると推定した。

謝 辞

本研究に当たり、御助言御援助をいただいた北九州市環境衛生研究所長園田真人博士をはじめ職員各位に深謝いたします。

文 献

- 1) 厚生省令331号(1970).
- 2) 岡田敏史, 伊賀宗一郎, 伊阪 博: 衛生化学, **18**, 353~357 (1972).
- 3) 城戸浩三, 作間忠道: 同上, **25**, 39~43 (1979).
- 4) 城戸浩三, 作間忠道, 渡辺忠雄: 同上, **26**, 224~228 (1980).
- 5) 厚生省第34号(1974).
- 6) 藤巻昌子, 武見和子, 天野立爾, 川田公平, 川城 巖: 食衛誌, **6**, 510~512 (1965).
- 7) 石綿 肇, 谷村顕雄: 同上, **14**, 249~252 (1973).