

# 論文要旨

論文題目 食品保存環境中のガス状物質の放散および挙動に関する環境化学的研究

学位申請者 村田真一郎

「モノを食すこと」はヒトをはじめ、動物の生命を維持するのに必要不可欠な行為であり、安定した食料の確保のため高床式倉庫、氷室、電気式冷蔵庫などが開発されてきた。近年、家庭用の電気式冷蔵庫（以下、家庭用冷蔵庫と略記する）は大型化が進み、食生活の多様化に伴い内容物は種類・量ともに増加する一方、地球温暖化防止の観点から気密性の向上が図られている。このことから、食品に由来するガス状化学物質の庫内空気中濃度（以下、庫内濃度と略記する）が高くなる可能性があり、食品の品質への影響、悪臭および庫内空気の吸入による健康影響の原因になることが懸念される。

アセトアルデヒドおよびアセトンのような低級カルボニル化合物は、食品添加物として使用されるほか、食品の発酵過程、アルコールおよび脂肪酸の酸化により生成し、食品から放散されることが知られている。アセトアルデヒドは食品の品質保持に有効と考えられる一方、ヒトに対する発がん性があり、化学物質過敏症の原因物質であるとの報告がある。しかしながら、冷蔵庫内の空気中低級カルボニル化合物濃度について定性的または定量的に実測した例はなく、食品からの放散、庫内および冷蔵庫が設置されている室内環境における挙動、および食品やヒトへの影響については明らかになっていない。そこで本研究では、家庭用冷蔵庫を「食品保存環境」と捉え、庫内濃度の実態調査、家庭用冷蔵庫の漏気・換気回数の測定、および食品からの放散量の経時測定を通じて、低級カルボニル化合物の放散および挙動を明らかにすることを目的とした。

まず、家庭用冷蔵庫内の低級カルボニル化合物の存在および濃度レベルを把握するため、実際に各家庭で使用されている冷蔵庫 10 台を対象に、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン含浸カートリッジを用いたアクティブ・サンプリング法により低級カルボニル化合物を捕集し、高速液体クロマトグラフィーにより定量した。この結果、庫内からホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよびアセトンをはじめとする 6 種類の低級カルボニル化合物が見いだされた。特にアセトアルデヒド濃度が厚生労働省の定める室内濃度指針値 ( $48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) や公益社団法人におい・かおり環境協会が提示する臭気閾値 ( $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) を上回る冷蔵庫も存在した。またアセトアルデヒドおよびアセトンの庫内濃度は冷蔵庫が設置されている室内の濃度よりも高く、庫内放散源由来である可能性が示唆された。そこで庫内濃度と使用状態（ドアの開閉回数、庫内温度、内容物等）や冷蔵庫の仕様（冷却方式、容積、年式等）の関連性を検討するため、冷蔵庫 25 台を対象にパッシブ・サンプリング法を用いて 24 時間平均の庫内濃度を測定した。その結果、アセトアルデヒドおよびアセトンの庫内濃度は冷蔵庫の仕様や使用状態とは明確な関連はなく、保存されている食品の種類や量に依存する可能性が示唆された。

従来、冷蔵庫の気密性は熱損失により評価されてきたが、化学物質の挙動を把握するためには漏気・換気回数の測定が必要となる。しかし、これらに関する先行研究例はなかった。そこで、本研究では住宅の換気回数測定に用いられているトレーサーガス法の冷蔵庫への適用可能性を検討した。用いた方法は、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) 減衰法およびヘキサフルオロベンゼン (Hexafluorobenzene、以下HxFBと略記する) -パッシブ・サンブラ

ー (Passive sampler、以下PSと略記する) 法であり、モデル冷蔵庫として間冷式、総容積 225 Lの家庭用冷蔵庫を用いた。まずCO<sub>2</sub>減衰法により、ドアの開閉を行わない状態の漏気回数を測定したところ、 $0.18 \pm 0.0078$  回/h ( $n=3$ ) であった。HxFB-PS法を用いて同様に測定した結果、 $0.21 \pm 0.044$  回/h ( $n=3$ ) であり、CO<sub>2</sub>減衰法の測定結果との間に有意差はなかった。なお、HxFBは融点が4~6°Cであるため、冷蔵庫内部での沈着の影響が考えられたが、アセトンを用いたトレーサーガス法による測定結果も同様に  $0.21 \pm 0.0058$  回/h ( $n=3$ ) であったことから、HxFB-PS法は冷蔵庫にも適用できることがわかった。そこでHxFB-PS法を用いて、モデル冷蔵庫において日本工業規格 (JIS) の定める冷蔵庫のドア開閉試験に基づきドアの開閉を行った状態で換気回数を測定した結果、 $0.36 \pm 0.012$  回/h ( $n=3$ ) となった。これらの測定値は、家庭用冷蔵庫における漏気・換気回数の初めての実測例である。

次に漏気・換気回数をあらかじめ測定したモデル冷蔵庫内に、個々の食品サンプルを置き、低級カルボニル化合物の庫内濃度の経時変化を調べた。食品の種類と用量は、実態調査においてボランティアにヒアリングした内容物とその量を参考に、乳製品、肉・魚、果物、野菜および発酵食品から選定した 16 試料を用いて行った。その結果、アセトアルデヒドは7試料から、アセトンは13試料から検出された。また食品が単独で存在するだけで実態調査における庫内濃度の平均値レベルに到達する場合もあることから、放散した成分が庫内のほかの食品に吸着し、移り香の原因となっている可能性も示唆された。一方、庫内濃度の経時変化をみると、メロンから放散されるアセトアルデヒド、納豆から放散されるアセトンのように、測定開始から一定時間経過後に庫内濃度が変化しない定常状態を示すケースが見いだされた。このことは、少なくとも測定期間中は放散速度が一定であり、冷蔵庫の漏気 (換気) 量に応じて庫内濃度が決定されたことを意味する。したがって、漏気・換気回数は個々の冷蔵庫における庫内濃度を決定する一要因であり、放散速度は食品の状態によって変化することから、庫内濃度の経時的なモニタリングによって食品の品質を評価できる可能性がある。

アセトアルデヒドはブロッコリー等の品質保持に効果があることは知られていたが、アセトンの効果については報告がなかった。そこでアセトン蒸気をブロッコリーに曝露したところ、重量損失、呼吸速度の変化からアセトアルデヒド同様の品質保持効果が認められた。また室内空気中のアセトアルデヒドの発生源として、家庭用冷蔵庫がどの程度寄与するかを推定した。その結果、庫内濃度が高い場合には室内濃度が臭気閾値を上回るケースが見いだされ、家庭用冷蔵庫が室内空気の臭気源になる可能性が示唆された。

本研究により、家庭用冷蔵庫の庫内空気中には保存されている食品から放散されるアセトアルデヒドおよびアセトンが存在し、その濃度レベルは内容物の種類や量に依存し、冷蔵庫の漏気・換気の状態によっても変化することがわかった。またアセトンはアセトアルデヒド同様に食品の品質に影響を与え、冷蔵庫から室内環境に漏出するアセトアルデヒドは臭気源になる可能性が示された。以上のことから、家庭用冷蔵庫を食品保存環境と捉え、ガス状化学物質の庫内濃度の監視および制御を行い、ヒトと食品に望ましい食品保存環境の構築を目指すべきである。