

## 加工食品中のシアン化合物分析の検討

小西伊久江・柴田祐子

Quantitative Analysis of Cyanide in processed foods

Ikue KONISHI, Yuko SHIBATA

## 1. はじめに

シアン化合物を含有することが知られている天然の食品およびその加工品については、厚生労働省通知により製造所・販売所等に対して自主検査の実施が指導されているが、適切に実施されているかは不明である。シアン化合物は低濃度であっても当該含有食品を大量に摂取することによって健康に被害をもたらすことも危惧される<sup>1), 2)</sup>。

シアン化合物の検査方法は、厚生労働省通知に記載されているタピオカでん粉を対象とした公定法を用いる<sup>3)</sup>。食品中に含有するシアン配糖体には、タピオカでん粉に含まれるリナマリンの他にも、アミグダリン、プルナシンなどがあるため、今回、アミグダリンを含有する杏子やビワの種子を使用した加工食品を試料として、タピオカでん粉を対象とした公定法で検査が可能か検討したので報告する。

## 2. 試験方法

## 2. 1 試料

自主検査の対象のうち4食品(杏子の種子、ビターアーモンド、キャッサバ、ビワ種子)の代用品として、市場に流通する次の食品を試料として用いた。

- ①杏仁霜(きょうにんそう：糖類、甜杏仁、コンスターチ等を含む杏仁豆腐の原材料)
- ②アーモンド粉末(生)(生アーモンドプードル)
- ③タピオカでん粉(球状の乾燥加工品) ※コーヒーマイルを用いて粉碎したもの
- ④ビワ種子粉末(枇杷種粉末)

## 2. 2 機器

分光光度計：日立製作所製 U-1900  
蒸留装置：桐山製 フッ素イオン水蒸気蒸留装置  
恒温水槽：ヤマト科学 BT47

## 2. 3 試薬および標準液の調製

公定法に示す方法に準じて調製した。酵素溶液は、シアン配糖体のリナマリンを分解するリナマラーゼ酵素、およびアミグダリン、プルナシンを分解するエルムシン酵素( $\beta$ -グルコシダーゼ(アーモンド由来))を加え、各10U/mLの混合液を調製した。定量に用いる検量線用標準溶液は、シアン標準溶液(10 $\mu$ g/mL)を0.033%水酸化カリウム溶液で希釈し、0.05、0.1、0.2、0.5、1 $\mu$ g/mLに調製した。

## 2. 4 試験操作方法

公定法に準じて実施した。試験操作方法を図1に示す。

ただし、以下の事項を実施した。試料を500mLフラスコに入れて水蒸気蒸留する際、フラスコ内部での突沸を防ぐため消泡剤としてシリコーン樹脂(食品添加物検査用)

を5、6滴添加した(図2)。また、留液の捕集は、1%水酸化カリウム溶液5mL中で行うため冷却器の先端から吹き込まれたシアン化水素が漏れないように受器と連結する冷却器の隙間をアルミ箔で覆い固定した(図3)。吸光度測定は、ピリジンカルボン酸・ピラゾロン溶液による発色操作後、次第に吸光度が減少することから1時間以内に測定した<sup>4)</sup>。なお、検液が濁った場合は、PTFE製フィルター(0.45 $\mu$ m)でろ過した(図4)。

## 2. 5 添加回収試験

添加回収試験は標準溶液として遊離シアンを用いることから2.4の試験操作方法のうち、リナマラーゼ・エルムシン酵素溶液の添加、および、水浴中で4時間放置する酵素処理を省略し、各試料にシアン標準溶液(10 $\mu$ g/mL)を試料15g(n=5)に10 $\mu$ g/gになるよう添加し、クエン酸緩衝液200mL(pH5.9)と精製水100mLを加えて水蒸気蒸留を開始した。回収率は、遊離シアン添加試料の試験結果から、遊離シアンを添加していない試料を同様に操作して得られた結果を差し引いて計算した。

## 2. 6 試料の測定

各試料の測定は、2.4の試験操作方法のとおり実施した。試料中のシアン化合物の濃度は、試料を加えずリナマラーゼ・エルムシン酵素溶液のみ添加して同様に操作して得られた酵素溶液由来のシアン濃度を差し引いて算出した。

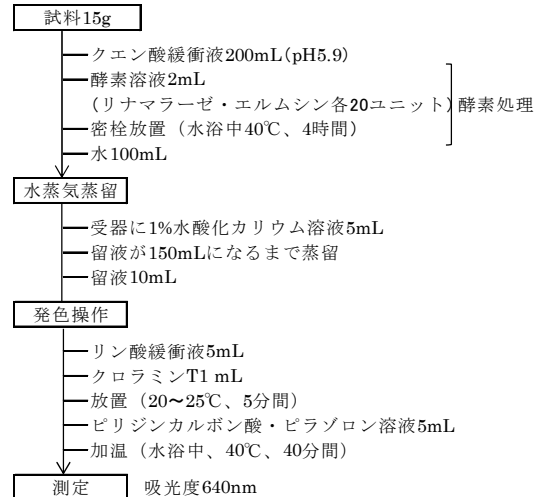


図1 シアン化合物の試験法

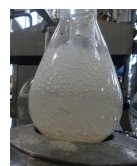


図2



図3

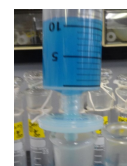


図4

### 3. 結果および考察

#### 3.1 添加回収試験

各試料の回収率の結果は、杏仁霜：90.0±4.7%、アーモンド粉末(生)：100.7±3.9%、タピオカでん粉：83.0±4.1%、ピワ種子粉末：72.7±4.4%であり概ね良好な結果であった(表1)。

試料に遊離シアンを添加しないで同様に操作した試料中の既存シアン化合物の濃度は、アーモンド粉末(生)とピワ種子粉末中の既存シアン化合物が予想より高く検出した(表2)。これは食品由来の酵素によるものと考えられる。

表1 添加回収試験結果

| 試料         | 回収率(%) | 平均(%)     |
|------------|--------|-----------|
| 杏仁霜        | 94.6   | 90.0±4.7  |
|            | 94.3   |           |
|            | 90.2   |           |
|            | 83.5   |           |
|            | 87.6   |           |
| アーモンド粉末(生) | 101.0  | 100.7±3.9 |
|            | 101.7  |           |
|            | 94.6   |           |
|            | 105.6  |           |
|            | 100.8  |           |
| タピオカでん粉    | 82.9   | 83.0±4.1  |
|            | 84.6   |           |
|            | 84.6   |           |
|            | 76.0   |           |
|            | 86.7   |           |
| ピワ種子粉末     | 72.0   | 72.7±4.4  |
|            | 73.0   |           |
|            | 72.5   |           |
|            | 66.7   |           |
|            | 79.2   |           |

表2 試料中の既存シアン化合物

| 試料         | 既存シアン化合物(μg/g) |
|------------|----------------|
| 杏仁霜        | 0.53           |
| アーモンド粉末(生) | 2.14           |
| タピオカでん粉    | 0.56           |
| ピワ種子粉末     | 4.41           |

#### 3.2 試料の測定結果

各試料中に含まれるシアン化合物の濃度は、杏仁霜：1.6μg/g、アーモンド粉末(生)：3.9μg/g、タピオカでん粉：0.5μg/g未満、ピワ種子粉末：24.5μg/gであった(表3)。吸光度測定においてピワ種子粉末の測定値(2.14μg/mL)が検量線上限を超えたため留液を0.033%水酸化カリウム溶液で5倍希釈後、ピリジンカルボン酸・ピラゾロン溶液による発色操作後に再度測定した。

表3 試料の測定結果

タピオカでん粉を対象とした公定法に記載するリナマ

| 試料         | 試料中の濃度(μg/g) |
|------------|--------------|
| 杏仁霜        | 1.6          |
| アーモンド粉末(生) | 3.9          |
| タピオカでん粉    | <0.5         |
| ピワ種子粉末     | 24.5         |

ラーゼ酵素を用いたタピオカでん粉中のシアン化合物は検出限界値未満であったが、エルムシン酵素を加えることで杏子、アーモンド粉末(生)およびピワの種子中のシアン化合物が、既存シアン化合物(表2)より上回って検出したことから、食品中に含まれるアミグダリンなども検査が可能と確認した。

アーモンドの結果について、ビターアーモンドはほとんど流通しておらず、今回代用として一般的に流通しているスイートアーモンドを用いた。スイートアーモンドは自主検査対象食品に含まれていないが、シアン化合物は今回3.9μg/g検出されており、基準値10ppmを超えて検出した事例の報告もあることから製造所・販売所等において自主検査が必要と思われた<sup>6)</sup>。

ピワ種子粉末の結果は、シアン化合物の基準値10ppmを超えた。表示に記載してある1日の摂取量(スプーン1杯程度(約3g))を参考にすると、一般平均体重60kgのヒトの推定経口摂取量は、1.2μg/kg体重(=24.5μg/g×3g÷60kg体重)となる。この値は、欧州食品安全機構(EFSA)が、ヒトが一度に食べたときに影響が生じられるおそれがない摂取量として設定した急性参照量(ARfD)20μg/kg体重(青酸換算量)と比べると17分の1にすぎないが、誤った摂取方法や個人差を考慮すると健康に影響がないとは言い切れないと考える<sup>2)</sup>。

これらのことから、今回の検討を踏まえ食品中のシアン化合物の分析に係る標準実施作業書を作成し、県民の食と安全のために食品の衛生対策に資することは重要であると考えられた。

### 4. まとめ

タピオカでん粉を対象とした公定法を用いて自主検査の対象食品を含めた4食品を対象に添加回収試験を実施したところ、概ね良好な結果であった。また、該当4食品について当センターにおいて検査が可能かについても検討した結果、リナマラーゼ酵素とエルムシン酵素を用いることによって検査が可能であると確認できた。

### 参考文献

- 1) 平成30年6月14日付け薬生食監発0614第2号厚生労働省医薬・生活衛生局食品監視安全課長通知「シアン化合物を含有する食品の取扱いについて」
- 2) 平成29年12月20日付け厚生労働省医薬・生活衛生局食品監視安全課発事務連絡「シアン化合物を含有するびわ種子粉末の取扱いについて」
- 3) 平成14年11月21日付け食基発第1121001号・食監発第1121001号厚生労働省医薬局食品保健部基準課・監視安全課長連名通知「シアン化合物が検出されたタピオカでん粉の取扱いについて」
- 4) 堤智昭 他：食品衛生指針理化学編2015第7章B植物毒2.シアン(青酸)化合物,870-878,公益社団法人日本食品衛生協会,東京(2015)
- 5) 岡尚男 他：衛生試験法.注解2010第2章飲食物試験法2.2天然有害物質試験法,265-271,日本薬学会,東京(2010)
- 6) 厚生労働省 全国食品衛生監視員協議会：全国食品衛生監視員研修会研究発表等抄録(平成30年度)