

シアン化合物について

はじめに

2017年10月、佐賀県はある茶業メーカーが製造した「ビワの種の粉末」からシアン化合物が検出されたとして、食品衛生法に基づき、回収を命じました。東京都が実施した食品の安全性に関する調査でシアン化合物が検出され、その後の県の調査でも1gあたり610 μ gのシアン化合物が検出されたのです。

これを受け、農林水産省は「ビワの種子の粉末は食べないようにしましょう」という記事をホームページ¹⁾に掲載しました。その主旨は次の通りです。

- ・ビワの種子や未熟な果実には、天然の有害物質（シアン化合物）が含まれている。
- ・上記回収以降もビワの種子を粉末にした食品からシアン化合物が高濃度検出され、製品が回収される事案が複数あった。
- ・ビワの種子が健康に良いという噂（うわさ）を信用し、シアン化合物を高濃度に含む食品を多量に摂取すると健康を害する可能性がある。
- ・ビワの熟した果肉は、安全に食べることができる。

厚生労働省は検疫所に天然にシアン化合物を含む食品（検査命令対象品を除く）について自主検査等の強化を指示していますが、その該当品目に「ビワの種子」を追加しました²⁾。さらに保健所に対し国内流通食品について関係事業者への指導の徹底を指示³⁾したところ、いくつかの違反事例が判明し、製品の回収が命じられました。

シアン化合物とは何か

シアン化合物でよく知られているのは、シアン化水素（HCN）です。常温で気体（青酸ガス）であり、強い急性毒性を示します⁴⁾。毒性の発現はシアンイオン（CN⁻）が肺、皮膚、消化器から吸収されることによって起こります。

シアンイオンは細胞内の電子伝達系の酵素反応を阻害し、細胞の呼吸作用が停止します。ヒトでは空気中濃度25 mg/m³から中毒症状が現れ、2500 mg/m³で致死的となります。

青酸カリとも呼ばれるシアン化カリウム（KCN）は白色の粉末で、その経口致死量はヒトで0.15~0.3gとされています。

シアン化水素は、輸入果実のくん蒸消毒、船舶、倉庫のくん蒸による殺虫、殺そに利用されています。また、シアン化カリウム、シアン化ナトリウム（NaCN）は金、銀、カドミウム、コバルト、銅、鉄、水銀などの金属と錯塩を形成することから、メッキ、冶金、鋼の casting に用います。



このようにシアン化合物は、工業的な利用価値は高いのですが、危険性も高いため、取扱いには最大限の注意が必要です。シアン化水素は労働安全衛生法では特定化学物質（第2類物質）に指定され、労働環境内のシアン化水素濃度が 3 mg/m^3 (もしくは $3 \text{ cm}^3/\text{m}^3$) を超えるときは、作業者を立ち入らせてはいけません。シアン化カリウム、シアン化ナトリウムを保有する場合、毒物及び劇物取締法上、極めて厳しい管理が求められます。

天然物に含まれるシアン化合物

天然に存在するシアン化合物を表-1 に示しました。これらのシアン化合物は一般にシアン配糖体と呼ばれる物質⁴⁾で、たとえばアミグダリンはマンデロニトリルに2個のグルコース(ブドウ糖)が結合した構造を持っています。アミグダリンは梅やビワなどバラ科の植物に含まれており、その植物自身が持つ酵素によって、マンデロニトリルとグルコースに分解され、マンデロニトリルがさらに分解されると、ベンズアルデヒドとシアン化水素が生成されます。プルナシン、リナマリンからも同様にシアン化水素が生成されます。

表-1 シアン配糖体を含有する植物⁴⁾

シアン配糖体	含有する植物と部位
アミグダリン	梅, 苦扁桃 (ビターアーモンド), アンズの種子 (杏仁) 桃の葉及び種子, ビワの種子, りんごの種子
プルナシン	ばくちのきの葉, せいようばくちのきの葉
リナマリン (ファゼオルナチン)	ライマ豆, バター豆, サルタニ豆, ホワイト豆, 亜麻の種子 キャッサバ (根茎), ホワイトクローバー

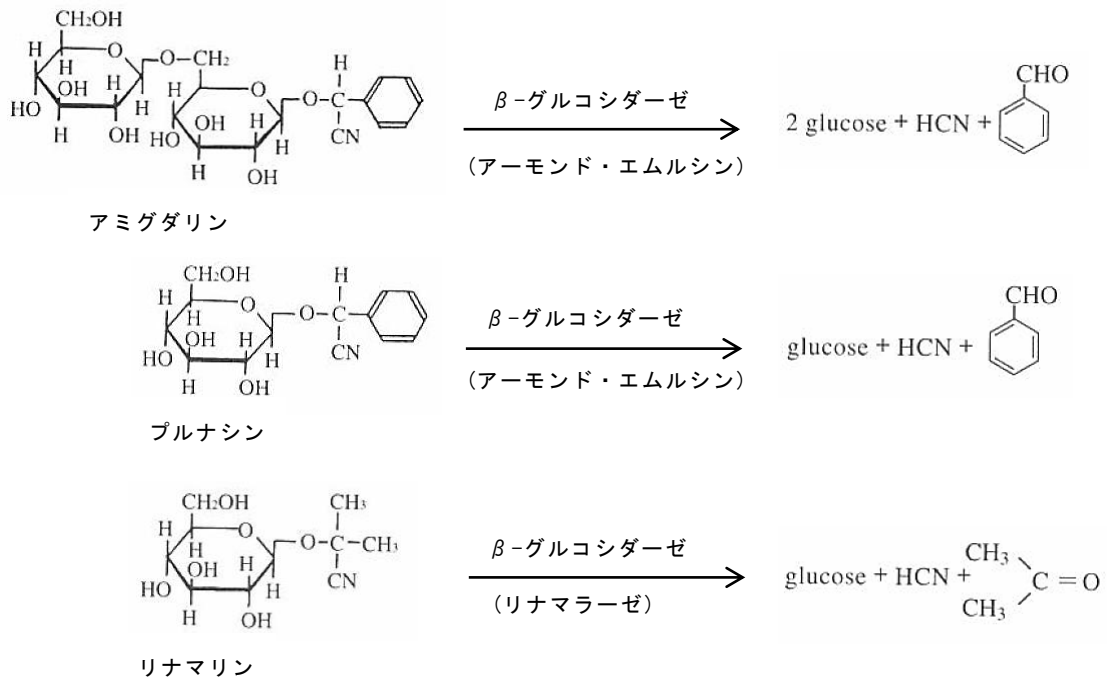


図-1 シアン配糖体とシアン化水素 (HCN) の生成⁴⁾

通常これらのシアン配糖体は、熟した果肉にはわずかしが含まれておらず、果実を食べることによる健康影響は無視できます。青梅の果肉にはシアン配糖体が高濃度に含まれており、そのままでは食べるのに適していませんが、梅干しや梅酒に加工をすることで、シアン化合物が分解し、大幅に減少することが知られています。昔からある「青梅を食べてはいけない」という言い伝えは、シアン化合物により中毒を起こす可能性があることから来ていると考えられます。

食品における法規制

食品における法規制には、食品、添加物等の規格基準（昭和34年厚生省告示第370号）における食品一般の成分規格⁵⁾があります。くん蒸消毒が実施される可能性のある穀類、果実、野菜類について、品目ごとに1～50ppm以上残留しないことが求められます。

また、豆類の成分規格⁶⁾では、大豆、小豆類、えんどう、そら豆、らっかせい及びその他の豆類について、シアン化合物が検出しないこと（ただし、サルタニ豆、サルタピア豆、バター豆、ペギア豆、ホワイト豆及びライマ豆にあつては、シアン化水素として500ppm以下であること）が求められます。

生あんにについても、成分規格⁷⁾でシアン化合物の検出されるものであつてはならないことが規定されています。また、生あんの製造基準では、シアン化合物を含有する豆類を原料として生あんを製造する場合、温湯を用いて4時間以上つけ込みを行うなど、製造工程にシアン化合物を除く手順を入れなければなりません。

タピオカでん粉の原料であるキャッサバはリナマリンを含むことが知られています。平成14年11月21日から、食用に供するタピオカでん粉について、シアン化水素が10mg/kgを超えるものについては、食品衛生法第6条第2号（有毒な、若しくは有害な物質が含まれ、若しくは付着し、又はこれらの疑いがあるもの。）に該当するものとして取り扱われます⁸⁾。

食品中のシアン化合物をどのように分析するか

食品中のシアン化合物を分析する場合、均質化した試料を緩衝液中で一定時間放置し、遊離したシアン化水素を測定するのが、基本的な流れになります。

豆類、生あんでは、遊離したシアン化水素をピクリン酸紙と反応させます。高濃度のシアン化水素が含まれると、ピクリン酸紙が褐色を呈します。

梅、アンズではアミグダリンの加水分解酵素β-グルコシダーゼ（アーモンド・エムルシン）を、タピオカでん粉ではリナマリンの加水分解酵素β-グルコシダーゼ（リナマラーゼ）を、それぞれ緩衝液中に添加してシアン配糖体を加水分解し、水蒸気蒸留をして遊離したシアン化水素をアルカリに捕集したのち、シアンイオンと反応して発色する試薬（ピリジニピラゾロン試薬）を添加して、比色法で定量します。

加水分解酵素を使わずに、シアン配糖体からすでに遊離しているシアン化水素のみを評価することも可能です。試料にアルカリを添加し、植物自身が持つ加水分解酵素を失活させてから、同様の操作を行います。

シアン化合物の含有量（分析結果）をどう評価するか

前述の通り、食用に供するタピオカでん粉は、シアン化合物がシアン化水素として10mg/kg

(10 ppm) を超えるものについて食品衛生法第 6 条第 2 号に該当するものとして取り扱われます⁸⁾。これは FAO/WHO 合同食品規格委員会で食用キャッサバ粉に関して 10 mg/kg を上限とする基準が示されていることや、10 mg/kg であれば急性毒性との関連性は無いと言われていることによります。よって、タピオカでん粉以外の食品においても、シアン化水素の定量値が 10 mg/kg を超過した場合、その後の加工や喫食方法（煮出して飲む等）により喫食時のシアン化合物が減少する等、特別な事例を除き⁹⁾、食品衛生法第 6 条第 2 号違反と判断される可能性が高くなります。国民生活センターの調査¹⁰⁾では、一部の梅エキスでシアン化合物が 10 ppm を超過した事例を挙げていますが、これらは一日摂取量の目安が 3 g 以下であり、健康影響が現れる可能性は低いとしています。欧州食品安全機関（EFSA）は、ARfD（Acute Reference Dose[急性参照容量]：ヒトの 24 時間又はそれより短時間の経口摂取により健康に悪影響を示さないと推定される一日当たりの摂取量）を体重 1kg あたり 20 μg と設定しています。

おわりに

我々は昔から自然に存在する植物を糧として利用するため、様々な工夫を重ねてきました。梅は梅干しや梅酒などに利用され、日本人には既になじみの深い食品となっており、その加工、調理方法には、シアン化合物を除去するための知恵が詰まっているといえるでしょう。

シアン化合物に対するリスクは最大限に考慮した上で、伝統的な食文化、食生活にも配慮した合理的な製造管理が求められます。食品中のシアン化合物の調査や品質管理の際にはお気軽にご相談ください。

参考資料

- 1) ビワの種子の粉末は食べないようにしましょう：農林水産省ホームページ
http://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/foodpoisoning/naturaltoxin/loquat_kernels.html
- 2) 平成 29 年 11 月 6 日事務連絡「シアン化合物を含有する食品の取扱いについて」医薬・生活衛生局食品監視安全課 輸入食品安全対策室
- 3) 平成 29 年 12 月 20 日事務連絡「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」厚生労働省医薬・生活衛生局食品監視安全課
- 4) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2015, p. 273~276, 金原出版 (2015)
- 5) 食品, 添加物等の規格基準(昭和 34 年厚生省告示第 370 号)第 1 食品 A 食品一般の成分規格
- 6) 食品, 添加物等の規格基準(昭和 34 年厚生省告示第 370 号)第 1 食品 D 各条○穀類, 豆類及び野菜
- 7) 食品, 添加物等の規格基準(昭和 34 年厚生省告示第 370 号)第 1 食品 D 各条○生あん
- 8) 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(平成 14 年 11 月 21 日食基発第 1121001 号, 食監発第 1121001 号)
- 9) シアン化合物を含有する食品の取扱いについて(平成 30 年 6 月 14 日薬生食監発 0614 第 2 号)
- 10) 平成 30 年 6 月 14 日 独立行政法人国民生活センター「ビワの種子を使用した健康茶等に含まれるシアン化合物に関する情報提供 ー体内で分解して青酸を発生するおそれがあるため過剰な摂取に注意！ー」