

ノート

食品中のシアン化合物含有量と低減方法に関する調査研究

Research for Determination and Mitigation Techniques
of Cyanide Content in Foods山下 清佳 溝脇 直規¹ 篠崎 陽二

1 はじめに

天然にシアン化合物を含有する食品は、数多く存在しており、その中でもよく知られ食用とされてきたものに、青梅、ビターアーモンド、びわの種及びキャッサバなどがある。これらの食品は、シアン化合物をシアン配糖体として含有している。青梅、びわの種及びビターアーモンドのシアン配糖体は「アミグダリン」、キャッサバのシアン配糖体は「リナマリン」である。

2017年に国内でびわの種を使用した食品から10 μ g/g（急性毒性になる目安）を超えるシアン化合物が検出されたことから、調理・加工等せずに（そのまま）喫食する食品について10 μ g/gを超えてシアン化合物が検出された場合、食品衛生法第6条第2号違反に該当する旨が通知¹⁾された。

また同年当県では、キャッサバ芋が原因の食中毒が発生した。

そこで、当センター等で栽培したキャッサバ芋や葉、県産品のびわ、その葉とびわの葉茶、また、当センターで加工した（以下「自家調製品」という。）梅シロップ等のシアン化合物含有量を把握するとともに、キャッサバ芋について、その含有量を低減させる方法を検討したので報告する。

なお、既報²⁾で報告した水蒸気蒸留・ピリジンカルボン酸・ピラゾロン定量法（以下「蒸留法」という。）の方法で検査を実施した。

2 方法

2.1 試料

2.1.1 びわについて

びわは、県内で栽培された個人所有のものと県産流通

品を使用した。一部は冷凍保管していたものを使用した。

びわの葉については、上記個人栽培のものと県内の農園栽培のものを使用した。

2.1.2 青梅について

県産流通品で冷凍保管していたものを使用した。

2.1.3 キャッサバについて

キャッサバ芋は、鹿児島大学で栽培されていた徳之島由来のホワイトとイエローの2種類を、芋及び株それぞれ譲り受けた。それらの株を当センターで3年間栽培したもの、鹿児島県内の個人が栽培したもの及びインターネットにて2022年に徳之島の農園Aから購入したイエロー、2021年に徳之島の農園Bから購入したホワイト及びイエローを使用した。ただし、この農園Bから購入のイ



図1 キャッサバ芋

エローは、鹿児島大学のイエローと比べ、外観等から品種が少し異なるように感じたが確認できなかった。

試験には芋の茶色の外皮を取り除き、外輪部（図1）（以下「外」という。）と喫食部分（以下「中」という。）を用いた。外はシアン化合物含有量が高く、通常喫食する習慣はないと言われている。

なお、中には「芯」があり、これもシアン化合物含有量が高いことが分かっているが、取り除くのが困難な場合が多いため、通常取り除かずに食する習慣があることから、芯がついたまま試験に供与した。

キャッサバの葉については、当センターで栽培していたものを採取して使用した。

なお、鹿児島大学によると、県内にあるキャッサバは、食用を目的に国外から持ち込まれたもので、いずれも甘味種で、一般的にシアン配糖体含有量が少ない品種といわれている。

2. 1. 4 びわ加工品について（市販品）

県産流通品のびわの葉茶を使用した。

2. 1. 5 びわ加工品について（自家調製品）

冷凍保管していた県産品のびわを使用し、当センターで加工した。加工方法及び喫食までの熟成期間はインターネットで検索したものを参照した。

（1）びわの種の蜂蜜漬

びわの実から、びわの種100gを取り出し、種の茶色の皮を剥き、200gの蜂蜜に漬けた。（漬け込み2週間後から喫食可能）

（2）びわの種酒

びわの実から、びわの種150gを取り出し、種の茶色の皮にナイフで切れ目をいれて、ホワイトリカー0.35Lに漬けた。（漬け込み6ヶ月後から喫食可能）

（3）びわの葉酒

びわの葉75gをはさみで細かくカットして、ホワイトリカー0.9Lに漬けた。（漬け込み4ヶ月後から喫食可能）

2. 1. 6 青梅加工品について（自家調製品）

冷凍保管していた県産流通品の青梅を使用し、当センターで加工した。加工方法及び喫食までの漬け込み期間はインターネットで検索したものを参照した。

（1）梅シロップ

青梅400gと氷砂糖400gを熱湯消毒した耐熱容器に入れて常温で漬けた。（漬け込み2週間後から喫食可能）

（2）梅酒

青梅400gと氷砂糖200g、ホワイトリカー0.72Lを熱湯消毒した耐熱容器に入れて常温で漬けた。（漬け込み3ヶ月後から喫食可能）

2. 2 標準品及び試薬等について

標準品のシアンには、関東化学(株)製のシアン化カリウムを用いた。

加水分解酵素は、富士フィルム和光純薬(株)製のリナマラーゼとシグマアルドリッチ製のβ-グルコシダーゼ（アーモンド由来）を用いた。（以下「分解酵素」という。）

シアン配糖体は、富士フィルム和光純薬(株)製のアミグダリン標準品と、Sigma-Aldrich製のリナマリン標準品を用いた。

その他の試薬として、水酸化カリウムは和光純薬工業(株)製を、クエン酸1水和物は林純薬工業(株)製を、水酸化ナトリウム、クロラミンT、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾン、4-ピリジンカルボン酸、N-N-ジメチルホルムアルデヒドは関東化学(株)製を用いた。

2. 3 装置

分光光度計は日本分光(株)製V-560を用いた。

2. 4 試験操作方法

既報²⁾で確立した蒸留法を図2に示す。

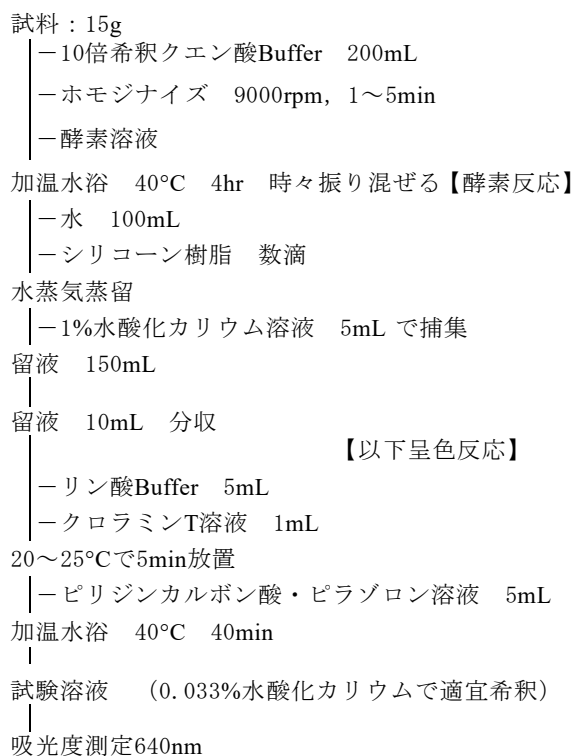


図2 試験方法

算出したシアニオン濃度に1.039を乗じて試料中のシアン化水素濃度を算出する。

なお、以下、食品中のシアン化水素濃度を「シアン含有量」と表現する。

2. 5 びわ、青梅及びキャッサバのシアン含有量調査

びわ及び青梅の果肉、葉及び仁（種の固い殻や皮などを剥いた白い胚乳部分のみ使用）並びにキャッサバは、フードプロセッサー、包丁又はキッチンバサミで大まかにカット後、素早く計量し、10倍希釈クエン酸Bufferを入れてシアン含有量を測定した。

なお、びわの果肉及びその葉については採取した当日～3日以内のものを、びわの仁は採取して3日以内と冷凍保管していたものを、キャッサバ芋は収穫当日及び3日以内と冷凍保管していたものを、キャッサバの葉は採取した当日に試験供与した。

2. 6 加工品のシアン含有量調査

県産流通品のびわの葉茶中及び自家調製の加工品の漬け込み期間中、さらにその期間後におけるシアン含有量の推移について調査した。

自家調製品の詳細について、下記に記す。

2. 6. 1 びわの種の蜂蜜漬

熟成開始から1ヶ月後、2ヶ月後、3ヶ月後、4ヶ月後、5ヶ月後の蜂蜜及び仁を試料とした。

2. 6. 2 びわの種酒

熟成開始から2ヶ月後、3ヶ月後、4ヶ月後、5ヶ月後、6ヶ月後の酒及び仁を試料とした。なお、これらも梅酒同様、アルコール分を除去し試料とした。

2. 6. 3 びわの葉酒

熟成開始から2ヶ月後、3ヶ月後、4ヶ月後、5ヶ月後の酒及び葉を試料とした。なお、これらも梅酒同様、アルコール分を除去し試料とした。

2. 6. 4 梅シロップ

漬け込み開始から1ヶ月後、2ヶ月後、3ヶ月後、4ヶ月後、5ヶ月後のシロップ、果肉及び仁を試料とした。

2. 6. 5 梅酒

熟成開始から2ヶ月後、3ヶ月後、4ヶ月後、5ヶ月後の酒、果肉及び仁を試料とした。なお、これらは、アルコールが酵素反応を阻害するためビーカーにて湯煎をし、

アルコール分を除去し試料とした。

2. 7 キャッサバ芋のシアン含有量の低減化について

安溪³⁾によると、生キャッサバ芋のシアン配糖体は細胞内に、分解酵素は液胞内に別々に保存されており、細切・粉碎等で組織が壊れることで両者が交わり、シアン配糖体からシアン化水素が発生する酵素反応を起こすことが報告されている。既報²⁾でも、試料調製時の均一化の工程で、シアン含有量が減少することが分かっている。

そこで、細切等による芋の形状の変化、加熱方法及びその時間、水さらしの時間を条件として、以下の低減化方法を模索した。

なお、喫食習慣のある中のみを検体とした。

2. 7. 1 加熱による低減化について

調理方法① 丸の芋を沸騰水で10分間ゆでる。

調理方法② 丸の芋を沸騰水で30分間ゆでる。

調理方法③ 短冊切りの芋を沸騰水で5分間ゆでる。

調理方法④ 短冊切りの芋を沸騰水で10分間ゆでる。

調理方法⑤ 短冊切りの芋を油で揚げる。

調理方法⑥ 短冊切りの芋を油で炒める。

※短冊切りとは炒めものなどで芋を食べる大きさ（長さ6～7cm、幅約1cm、厚さ0.5cm）とした。

2. 7. 2 水さらしによる低減化について

方法① 丸の芋を48時間水にさらす。

方法② 短冊切りの芋を2時間水にさらす。

方法③ 短冊切りの芋を24時間水にさらす。

方法④ 細切りの芋を2時間水にさらす。

方法⑤ 細切りの芋を24時間水にさらす。

※細切りとは、短冊切りをさらに約3等分した大きさ（長さ6～7cm、幅約0.3cm、厚さ0.5cm）とした。

3 結果及び考察

3. 1 びわ、青梅及びキャッサバのシアン含有量調査結果

結果については、表1のとおりであった。

3. 1. 1 びわ及び青梅のシアン含有量調査結果についての考察

びわの葉については、11月、2月、収穫時期の4月の3つの時期で採取した葉を用いて検査した結果、4月の葉の値が若干高い傾向があった。

びわ及び青梅の果肉は、それぞれ2検体しか入手できなかったが、青梅については、他の文献⁴⁾と変わらない

結果であった。

びわ及び青梅の仁も同様に検出値に開きがあるのは、冷凍保管することで青梅の種からシアン化水素が発生するとの報告⁵⁾から、このことが影響を与えたと考えられた。

これらの結果から、びわの葉、びわの果肉及び青梅の果肉には、急性毒性になる目安より低い含有量であることがわかった。ただし、青梅の果肉は低濃度ではあったが含有していたので、大量に摂取すると健康被害を起こす可能性も示唆された。

びわと青梅の仁は、通常喫食する習慣はないが、そのまま喫食すれば、確実に健康被害を起こすと考えられた。

表1 びわ、青梅及びキャッサバの実態調査結果

検体名	実施 検体数	シアン含有量 ($\mu\text{g/g}$)
びわの葉	18	N. D. * ~ 3.1
びわの果肉	2	N. D. *
びわの仁	5	990.1 ~ 1653.7
青梅の果肉	2	1.8 ~ 2.3
青梅の仁	3	1104.5 ~ 2574.0
ホワイトキャッサバの葉	6	55.5 ~ 364.5
イエローキャッサバの葉	6	50.3 ~ 375.3
ホワイトキャッサバの中	34	24.2 ~ 164.1
ホワイトキャッサバの外	31	112.6 ~ 794.0
イエローキャッサバの中	28	12.4 ~ 97.4
イエローキャッサバの外	24	66.2 ~ 514.5

* N. D. : 定量下限値 (0.5 $\mu\text{g/g}$)未満

3. 1. 2 キャッサバについての考察

(1) キャッサバの葉のシアン含有量について

キャッサバの葉は、季節による影響や個体差が原因で幅広い結果となった。これは、以下の3つのことが推察された。

①冬の枯れる直前の葉では50 $\mu\text{g/g}$ 程度であった。

②秋に同じ木の上部と下部の葉を比べたところ、下部(古い固くなってきた葉)は約90 $\mu\text{g/g}$ であったのに対して、上部(比較的柔らかい葉)は、200 $\mu\text{g/g}$ 以上であった。

③夏の葉は350 $\mu\text{g/g}$ 以上であった。

(2) キャッサバの芋のシアン含有量について

キャッサバ芋については、イエローよりホワイトの方がシアン含有量が高い傾向にあった。(表1) 同じホワイトでもシアン含有量の違いがあり、これは、芋の大小や個体差ではなく生育環境に起因するものではないかと考えた。(図3)それは、当センターで3年間同じ圃場にて栽培した中で、2020年のみシアン含有量が高い結果となったのは、この年だけ収穫前に台風による塩害で枯れかけたことが原因と推察されたからである。

なお、インターネットで購入した芋(徳之島)以外は、同じ株分けの品種である。

また、表1のキャッサバ芋の外の検出値の差が大きいのは、分解酵素の影響により、低い検出値となった検体が含まれることが原因と推察された。

3. 2 加工品の実態調査結果

3. 2. 1 市販品(びわの葉茶)の実態調査結果

結果を表2に示す。

表1のとおり、びわの葉のシアン含有量が低い上に細切・加工等でさらに減少していると推察された。

表2 びわの葉茶の実態調査結果

検体名	実施 検体数	シアン含有量 ($\mu\text{g/g}$)
びわの葉 茶	6	N. D. * ~ 0.9

* N. D. : 定量下限値 (0.5 $\mu\text{g/g}$)未満

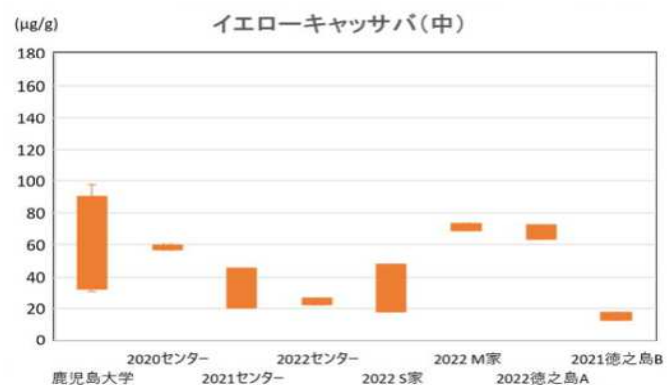
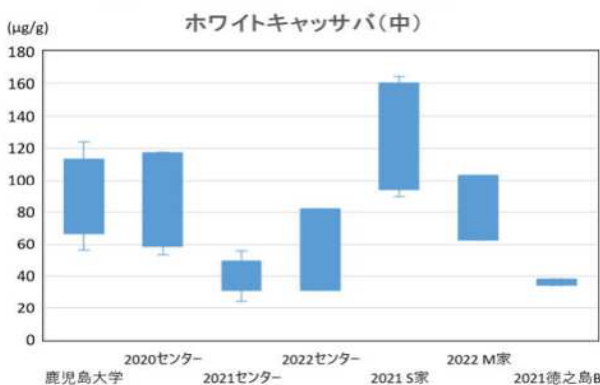


図3 キャッサバ芋の栽培地別のシアン含有量

3. 2. 2 びわ及び青梅加工品の熟成期間中のシアン含有量の推移

この調査は加工後月単位でサンプリングしたことから、びわの種蜂蜜漬及び梅シロップにおいては漬け込み期間中の推移を調査できなかった。また、漬け込み期間が長い酒類については2ヶ月後から調査を行った。なお、それぞれの加工品を複数調製しなかったため、試験供与は1検体ずつであった。

結果を図4に示す。

調査の結果、びわの種の蜂蜜漬を除き、漬け込み期間が進むにつれてシアン含有量は横ばい又は減少する傾向であった。特に、水分の多い青梅加工品はシアン配糖体が溶出しやすく、生成したシアン化水素も揮発しやすいのではと推察された。

なお、n=1のため、仁については特にバラツキが大きい結果となった。

びわの種酒は、種に切れ目をいれただけに対して、びわの種蜂蜜漬は、種の茶色の皮を剥いて「仁」にしてから熟成しているため、漬け込み期間初期に、仁から蜂蜜に移行しやすいことが考えられた。その上、蜂蜜中に移行したシアン化合物は、水分が少ない状態で溶出しにくい環境であることと、粘度が高い状態でシアン化水素が発生しても揮発しにくい環境であることも推察された。

なお、全体として、びわの葉酒、梅シロップ及び梅酒はシアン含有量が10 $\mu\text{g/g}$ を下回り、安全に喫食できると考えられたが、びわの種を使用した加工品及び梅シロップや梅酒の実の「仁」まで喫食することは、シアン中毒を引き起こす危険性が高いと考えられた。なお、漬け込み期間終了後も仁からの移行が考えられることから、漬け込み期間終了後は速やかに仁を含む実を取り除いた方がよいと考えられた。

これらの結果から、種を使用した加工品は急性毒性になる目安を超える可能性が高く、市販流通品は食品衛生法違反になる可能性が高いと推測された。

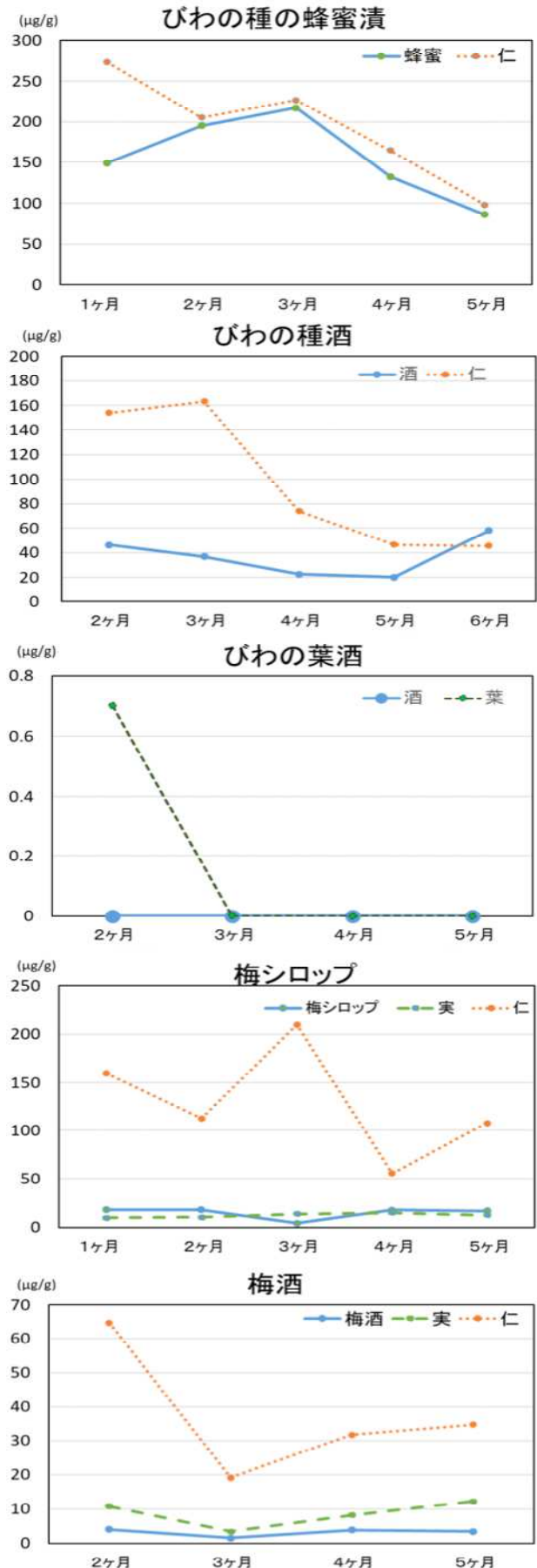


図4 びわ及び青梅加工品の熟成期間中のシアン含有量の推移

3. 3 キャッサバ芋のシアン含有量の低減化について

試験供与したキャッサバ芋はシアン含有量がそれぞれ異なり、もともとのシアン含有量が高いほど減少率は高く、反対にもともとのシアン含有量が低いほど減少率は低い傾向にあった。(実例；当初のシアン含有量が156 $\mu\text{g/g}$ の芋を10分水煮すると52 $\mu\text{g/g}$ まで減少し、減少率は66%だが、当初のシアン含有量が37 $\mu\text{g/g}$ の芋を30分水煮しても16 $\mu\text{g/g}$ までしか減らず、減少率は56%となった。)そのため、図5, 6には、使用した芋そのままのシアン含有量とその芋を加熱等した後のシアン含有量を示した。

なお、結果及び考察は、減少率又は急性中毒の目安まで低減可能かどうかには言及した。

3. 3. 1 加熱による低減化について

結果を図5に示す。

沸騰水中で茹でる(以下「水煮」という。), 炒めるで加熱した場合、50%以上シアン含有量が減少した。

次に、揚げる方法では、高温の油で分解酵素がすぐに失活すると考えられるが、油で細胞がコーティングされることからシアン配糖体の溶出が起こらず、シアン含有量が保持されたと考えられる結果となった。

なお、同じ油調理である炒めた場合は、揚げ物と違い、徐々に加熱が進み、分解酵素の失活に時間がかかり、さらに、油分が少ないため、油で細胞がコーティングされるということが起こらず、芋が持つ水分でシアン配糖体の溶出が起こり、生成されたシアン化水素も同時に揮発していると考えられる結果となった。

これらの結果から、加熱することで細胞破壊が起こると同時に分解酵素も失活するので、水にシアン配糖体が溶出される「水煮」が最も低減化条件として適していた。しかし、丸のままの水煮は、30分以上行う必要があり、水煮を行う場合であっても、細切してから行う方が効率的である。

なお、水煮に使用した水はシアン化合物が残存している可能性があるため、飲食等に用いないこと。

また、水を使用しない油調理に使用した芋については、細切(細胞破壊)しているため、シアン含有量が少しは低減した。しかしながら、水による溶出が一切起こらないので顕著な低減方法とはならなかった。

3. 3. 2 水さらし等による低減化について

結果を図6に示す。

芋を丸のまま48時間水にさらしてもシアン化合物は減少せず、細切して24時間水さらしを行うことで、最もシアン含有量を減少させることができた。これは、細切に

よって細胞が破壊され、シアン配糖体が水に溶出しやすくなることと、分解酵素と反応しうる環境になった結果から推察された。

なお、今回データとして記載していないが、冷凍保存した芋は、冷凍・解凍による細胞破壊が進むことから、水さらしによる低減が顕著であった。

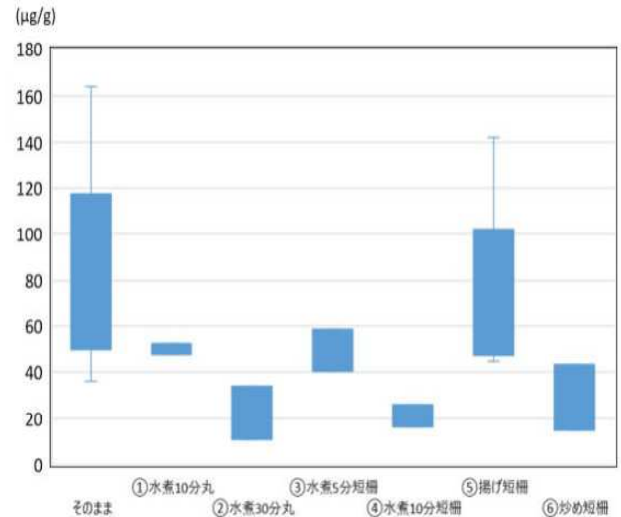


図5 キャッサバ芋の加熱によるシアン含有量の推移

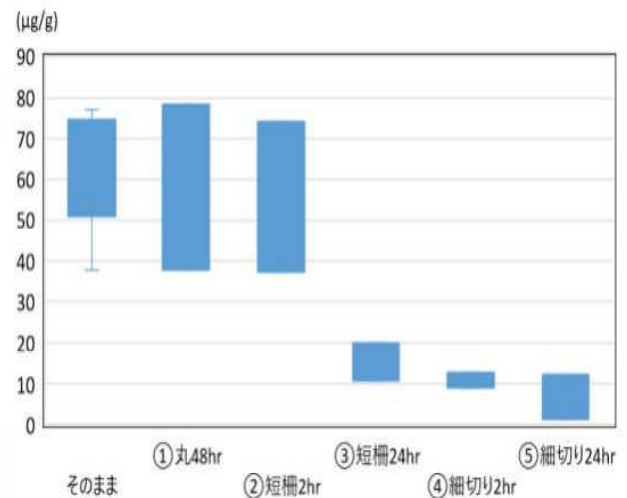


図6 水さらしによるシアン含有量の推移

4 まとめ

1) シアン含有量調査の結果、国内でのデータがあまりなかったびわとキャッサバのシアン含有量を明らかにすることができた。

びわの葉や果肉にはほとんど含まれていないが、びわと青梅の仁は今回実施した加工を行っても食中毒を引き起こす危険性があることが分かった。

キャッサバ芋については、シアン含有量が少ないと

される甘味種で調査したが、栽培条件や生育状況でシアン含有量が変化することが示唆された。

2) キャッサバ芋のシアン化合物の低減化条件は、細胞破壊を行うことと水に溶出させる、この2つの条件が必須であった。

調理加工する方法としては、まず丸のままではなく食べる大きさに切り（細ければ細い方がよい）、それを24時間以上水でさらすこと。また、加熱を行う場合は、「水煮」の効果が高く、次に「炒める」で、「揚げる」は全く効果がなかったことも併せて啓発したい。

3) キャッサバ芋の調理法及び食中毒予防法は「水さらし」と「水煮 (Boil)」が基本である。しかしながら、「Boil」を日本語に翻訳する際、「加熱」と訳しやすく正しい情報が伝達されていない可能性も示唆され、正しい食中毒予防方法の啓発ができていなかったと考えられた。

4) 当県で発生したキャッサバ芋による食中毒事例を改めて検証すると、家庭菜園で栽培していたキャッサバ芋を自宅で炒め物にし、調理途中で味見をした人は発症し、調理完成品を喫食した人は発症していなかった。

この事例と今回実施した「炒め物によるシアン含有量の低減化の結果」を検証すると、調理途中の芋は、加熱によるシアン含有量の低減の途中であり、発症に至る程度の高い濃度のシアンを含有していたと考えられた。調理完成品の芋については、十分な加熱で、ある程度シアン含有量が少なくなっていたことが推察されるが、シアン含有量が急性毒性になる目安 $10\mu\text{g/g}$ 以下になっていたとは考えにくい。しかしながら、食中毒の発症には、個人差や一度に喫食した時の摂取量が関係するため、このことが影響したと考えられた。

そのため、今後、毒素量と喫食量の関係を明らかにするためにも、食中毒（疑い）発生時には、食べた物のシアン含有量とともに喫食量の把握も必要と考えられる。

謝 辞

キャッサバ芋とその苗を提供していただいた鹿児島大学農学部国際食料資源学特別コースの方々と当センターでキャッサバ栽培に尽力していただいた方々に深謝いたします。

参考文献

- 1) 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（薬生食監発0614第2号），平成30年6月14日
- 2) 山下清佳，下堂菌正弘，溝脇直規；食品中のシアン化合物検査法の検討，鹿児島県環境保健センター所報，**23**，35～39，（2022）
- 3) 安溪貴子；アフリカ大陸におけるキャッサバの毒抜き法，熱帯農業，**49**（5），333～337（2005）
- 4) 辻沢広，山東英幸，他；梅の成分に関する研究（第1報），和歌山衛生公害研年報，**32**，57～60（1986）
- 5) 大坪隆之，池田富喜夫；ウメ種子に含まれる青酸配糖体の消長，園藝學會雑誌，**62**（4），695～700（1994）